

臺灣二〇〇六年國際科學展覽會

科 別：化學科

作 品 名 稱：化學光電池之光敏劑的開發與研究

學 校 / 作 者：臺北市立第一女子高級中學 陳禹瑾

目錄

封面	p.1
目錄	p.2
作者簡介與照片	p.3
作品內容	
摘要	p.4
英文摘要	p.4
壹、研究動機	p.5
貳、實驗目的	p.5
參、光敏性太陽能電池的原理	p.6
肆、實驗器材	p.8
伍、實驗部份	
一、合成	p.10
二、Nanocrystalline TiO ₂ films 的製作	p.14
三、Sandwich Solar Cell 的製作	p.18
陸、實驗結果	p.20
柒、討論	p.24
捌、未來展望	p.30
玖、文獻參考	p.30
拾、附錄	p.31

作者簡介與照片



實驗從高二暑假開始自己找教授，自己去實驗室做實驗，當初選擇一個人做，真的是很辛苦的歷程，不過從中學習到的更是如何克服挫折，如何面對問題，不過很感謝張教授的指導，一路陪伴我的學長、學姊、家人，還有每次幫我不少忙的阿佶老師，當然還要謝謝我自己，有勇氣與熱情踏入研究化學的領域，並且努力不懈的做到現在。

摘要

六種自行合成出來的聯吡啶鈦錯合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})$ 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dcbpy}$ 、 $\text{Ru}(\text{phen})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})$ 、 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dcbpy}$ 及商用染料 N3-dye，被成功的做成光敏性太陽能電池。光電流的產生率可由 IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency) 的測量可知。此類鈦錯合物可以物理吸附或化學鍵結於 TiO_2 奈米粒子上。IPCE 的大小可以用來探討不同吸附方式的鈦錯合物轉換光電流的效率。在物理吸附上 $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})$ 的效率最好。化學鍵結的以 N3 Dye 最好，我們合成的錯合物以 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dcbpy}$ 較佳。此種以 TiO_2 奈米結構為承載基材的太陽能光電池(Dye-Sensitized Solar Cell)，染料仍以商用染料 N3-dye 最佳。本研究發現物理吸附的 Ru complexes 也可產生光電流，若能最佳化，將可簡化染料錯合物之合成。

Abstract

Six ruthenium complexes, $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dcbpy}$, $\text{Ru}(\text{phen})_3$, $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})$, and $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dcbpy}$ were synthesized. These Ru complexes and N3 dye have been incorporated into the dye-sensitized solar cell system. The solar energy conversion of the ruthenium complexes were measured and converted to IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency). These complexes were either chemically bonded or physically absorbed onto the nano-sized TiO_2 particles. The IPCE were utilized to compare the photon-to-current efficiency of these Ru complexes. Among the physical-absorbed dyes, $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})$ has the highest IPCE. For chemical-absorbed dyes, the commercial N3 dye is still the best. Among the complexes synthesized in this research that are chemical-absorbed,

Ru(phen)₂dcbpy has the highest IPCE

The commercial N3 dye has the highest IPCE in the dye-sensitized TiO₂ nanoparticle solar cell. We found that physically absorbed dye can convert photon to current. With better solar cell assembly, physically absorbed dye can have the same conversion efficiency as N3 dye.

壹、研究動機

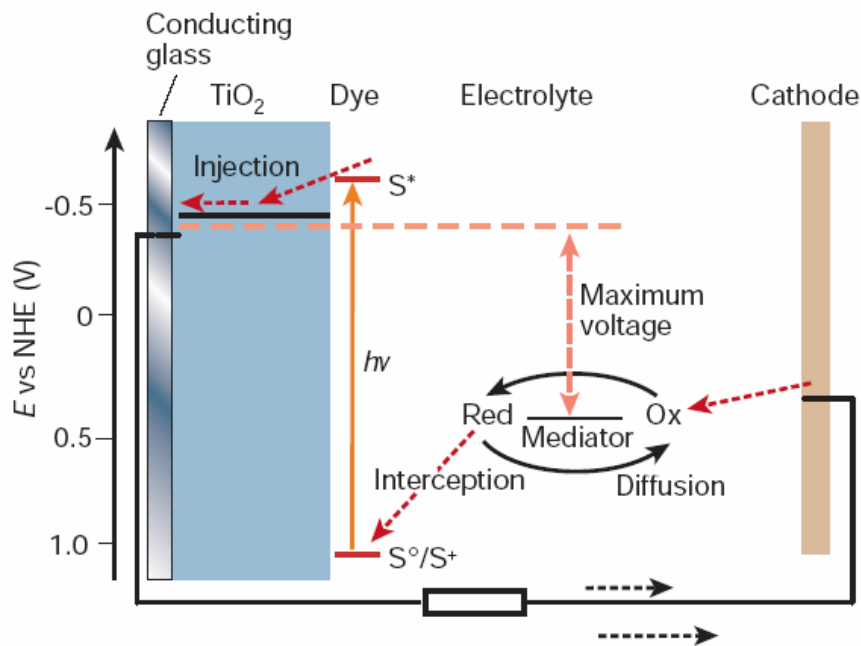
在能源急速消耗的今日，地球上的燃料儲存量預估可能再半世紀即將耗盡，太陽能是地球上最容易得到，也是最乾淨經濟的能源，所以太陽能電池的開發跟研究，一直是科學家所努力的範疇，太陽能電池有現在量產的矽基材料太陽能電池，以及化學性物質為發電基材的光化學太陽能電池，後者在成本上比矽基材料太陽能電池便宜許多，但是光電轉換率一直趕不上矽基材料光電池，直到1991年才由 Brian O' Regan 與 Michael Gratzel 得到重大突破，提出了以奈米大小的光敏性染料為主要架構的太陽能電池，在這之後即是不斷的提升此類光電池的光電轉換效率，除了著重 TiO₂ 本身與結晶層孔洞大小、探討電解液在光電池循環系統的影響，就是改善光敏性染料了，而這類光敏性染料多是以 Ruthenium(II) bipyridine complexes 為基本主軸。在接觸了這麼一個有趣的題材，並在學習如何合成鈦錯合物後，決定朝此方向進行研究。

貳、實驗目的

利用合成的 Ru-complexes，結合光敏性太陽能電池，探討物理吸附以及化學鍵結於 TiO₂ 的差異，並且探討其原因及優劣。

參、光敏性太陽能電池的原理

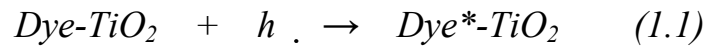
以 TiO_2 為奈米結構電極層為承載基材的太陽能光電池(Dye-Sensitized Solar Cell)，這種光電池會使光敏性染料吸收光能後，造成電荷分離 (Charge-Separation)，再經由 TiO_2 傳導帶向外傳出而形成電流。其中原理如下圖所示：



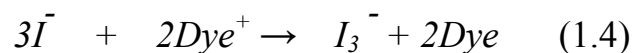
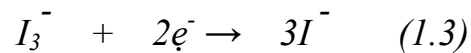
圖一、光敏性染料電池的循環機制

這種光敏性電池主要利用 TiO_2 膠態溶液，經均勻塗佈在一透明的導電玻璃 TCO(Transparent conductive oxide, i.e. SnO_2) 上，經過前置處理與 450°C 高溫鍛燒後， TiO_2 會在導電玻璃上形成奈米級顆粒大小(nano-particle)的結晶層，這個結晶層的厚度約 $10\mu\text{m}$ ，接著將染料吸附在 TiO_2 上。這些奈米結構的 TiO_2 電極層，因為具有多孔洞的特性提高了它的表面積層，比起單層的 TiO_2 電極層，它大大的增加了染料的吸附量。 TiO_2 是一個半導體，它的價帶和傳導帶間的能階差(band gap)約為 3.2eV 。當吸附其上的染料被光激發後，電子會由原先的基態

(ground state)躍遷至激發態(excited state)。此激發態的電子能階，超過 TiO₂ 半導體傳導帶的能階，因此電子就由染料上注入(injection)至 TiO₂ 的傳導帶，並由外電路向外導出：



而向外導出的電子流至陰極 (Cathode) 時，便和電解液中的碘錯離子 (I₃⁻) 產生還原反應形成碘離子 (I⁻)。已變成氧化態的染料分子，會與電解液中的碘離子(I⁻)產生還原反應回到原本基態的分子：



如此一來，整個太陽能電池便會形成一個循環的通路，不會中斷，整個光敏性染料電池也可重複的再運作。其中電解液中的 I⁻/I₃⁻ 更是扮演著重要的平衡電荷之角色，可以使電池吸光後不斷的循環而產生源源不絕的電流。此種電池和 70 年代的太陽能光電池最大的不同點在於使用 nano-sizes 的 TiO₂ 使得吸附的光敏劑大大的增加。

肆、實驗器材

一、藥品

(一) RuCl_3

(二) LiCl

(三) 2,2'-bipyridine (bpy)

(四) 1,10-phenanthroline (phen)

(五) 4-picoline

(六) 10%Pd on Carbon(Pd/C)

(七) C_6H_6

(八) CH_2Cl_2

(九) KMnO_4

(十) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$

(十一) CH_3COCH_3

(十二) $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$

(十三) TiCl_4

(十四) polyethylene glycol 400

(十五) propylene

(十六) LiI

(十七) LiClO_4

(十八) I_2

(十九) $(\text{CH}_3)\text{CHOH}$

(二十) HNO_3

(二十一) H_2SO_4

(二十二) CH_3CN

(二十三) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(二十四) K_2PtCl_6

(二十五) NH_4OH

(二十六) N,N-Dimethylformamid (DMF)

二、實驗儀器與測量方式

(一)電子吸收光譜：

電子吸收光譜是利用紫外線可見光光譜儀(Hewlett-Packard 8453 diode array spectrophotometer)，作紫外可見光吸收度的測量。

(二)IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency)值的測量：

光源來源為使用型號 Aminco-Bowman Serious 2 的光譜儀，其配備為 150W Xe lamp 及單光分光儀(monochromator, 1200 line/mm)。光電流及光電壓的測定是使用 Keithley model 617 Programmable electrometer。

(三)循環伏特安培儀(CV)：

有關氧化還原電位的掃瞄是利用 EG&G Potentials Galvan Model 273 測得。電位的測量是用標準的三電極，三電極的組成隨實驗目的及環境有所不同。

在此使用電鍍鉑於導電玻璃(TCO)上：在單一反應槽 (single cell) 中進行反應，三電極分別為：工作電極(working electrode)是玻璃碳電極 (glass carbon)，輔助電極 (encounter electrode)為鉑絲 (platinum wire)，參考電極(reference electrode)則使用飽和甘汞電極 SCE(saturated calomel Polarography)。

(四)質譜：

所有化合物分子量的鑑定，是使用台灣師範大學北部貴儀中心，型號 Thermo-Finnigan TSQ-700 的質譜儀測量。

(五)迴旋濃縮儀

(六)真空系統

伍、實驗部份

一、合成

(一)合成 dcbpy(dicarboxylicpyridine)

1、合成 dmbpy(dimethylbipyridine)

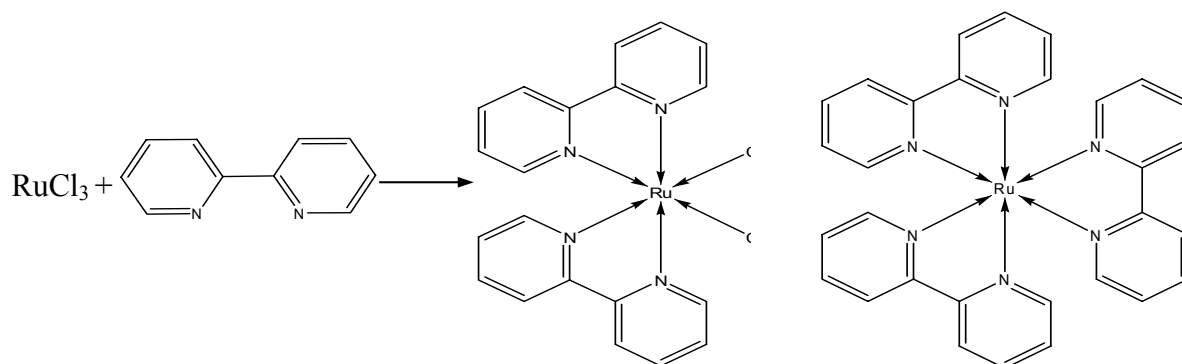
取 20g Pd/C 作催化劑放入 1L 圓底瓶中，再用鋁鉑封口置入 100°C 的烘箱一小時，去除水分後冷卻。加入約 500ml 4-picoline，加熱迴流四天。將迴流四日的 dmbpy 冷卻至室溫加入 100ml 的苯繼續迴流後，趁熱過濾。先迴旋濃縮抽乾溶劑，加入 CH₂Cl₂ 溶去固體粗產物，再以少量丙酮和大量水，使產物再結晶產生白色固體。

2、合成 dcbpy

取 8.754g dmbpy 和 1ml 18M H₂SO₄ 及 300ml 蒸餾水，置入 2L 的雙頸瓶混合，

加入飽和 KMnO_4 後，使用直型迴流管迴流 14 天，若飽和 KMnO_4 用盡(溶液褪色)，續加飽和 KMnO_4 。將此溶液過濾後加入 1M HCl ，因酸鹼中和，析出白色固體即產物。

(二)合成 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$

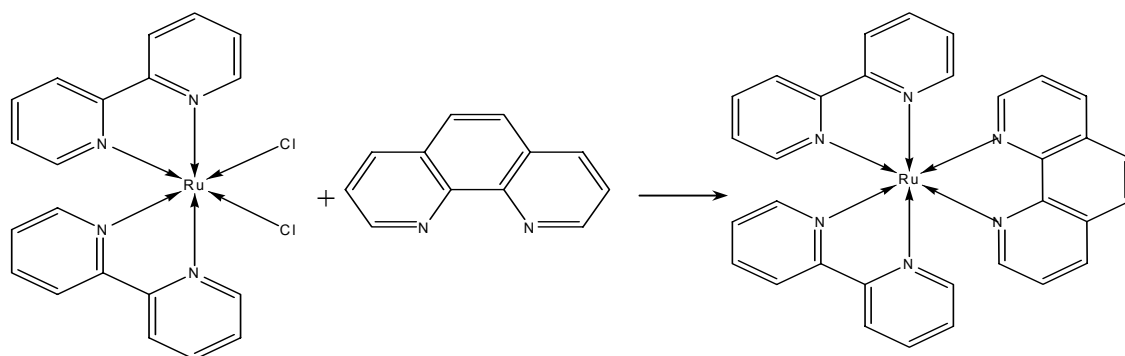


圖二

1、將 10 克的 RuCl_3 (48mmol)溶入 60ml 的 DMF 中，再稱取 15.6 克的 bpy (0.1mol) 和 11 克的 LiCl (0.261mol)溶在其中作為配位劑，整個溶液在氮氣下加熱回流 8 小時、接著冷卻至室溫再將溶液倒入 250ml 的丙酮中，冰箱冷置一天，過濾收集固體再用 $2 \times 25\text{ml}$ 的乙醚清洗可得紫黑色粗產物 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 。利用 ESI MASS 測得質譜見附圖一。

2、將上述濾液再結晶可得 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 。先抽乾溶劑，加水少許，再加丙酮適量，直到將瓶壁上的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}_4$ 溶掉為止。加入大量丙酮，即析出大量橘紅色固體，丙酮加至不再有橘紅色固體析出為止。抽濾得橘紅色產物。產物抽真空以完全去溶劑。利用 ESI MASS 測得質譜見附圖二。

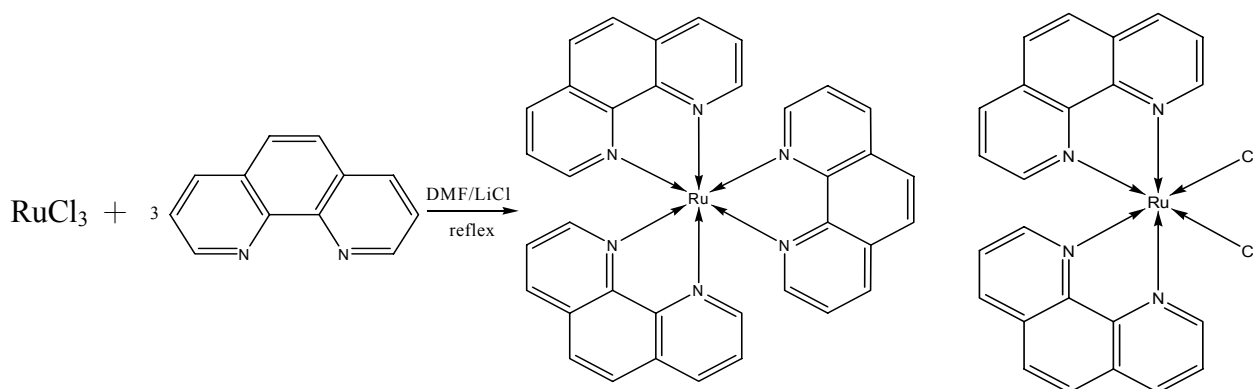
(三)合成 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ru}(\text{phen})_3$



圖三

此錯化合物的合成與 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 相似，產物為黑色固體，充氮氣保存。利用 ESI MASS 測得質譜見附圖三、四。

(四)合成 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})$



圖四

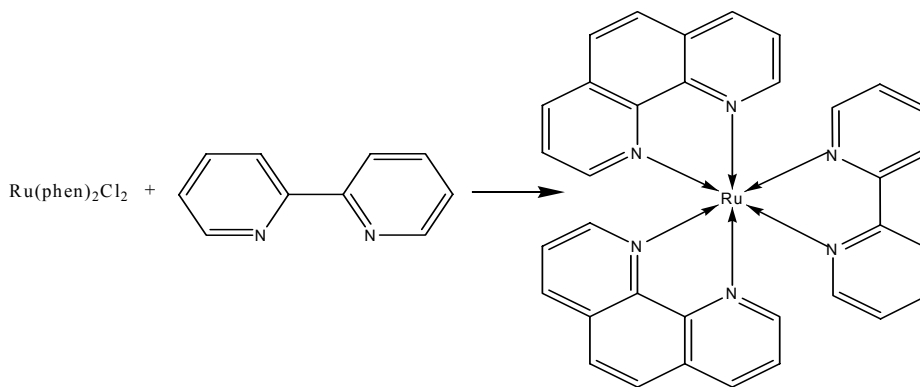
取 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 0.9568 克(1.9769mmol) 與 phen 0.3563g(1.9769mmol)

($\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$: phen = 1 : 1.1) 置於三頸瓶內，溶於適量乙醇(Ethanol : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

約 70ml 中。在氮氣且無光的環境下迴流一天。冷卻至室溫，用毛細管取少量溶液，調配適當水與 Acetonitrile(CH_3CN)的比例作流動相，滴 TLC 片(薄層色層分

析)辨別反應是否完全。利用管柱色層分析法，分離出可能的(即會受激發而發出有色光)的部分，再加以純化。

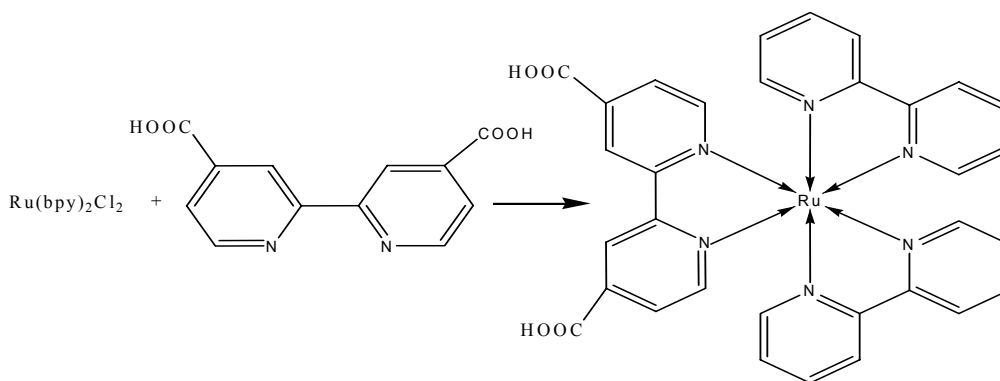
(五)合成 $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})$



圖五

此錯化合物的合成與 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})$ 相似。

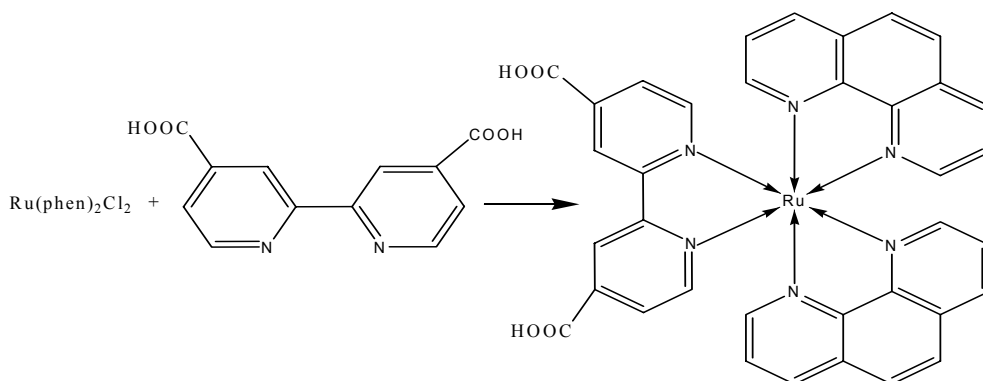
(六)合成 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})$



圖六

此錯化合物的合成與 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})$ 相似。

(七)合成 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dcbpy}$



圖七

此錯化物的合成與 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})$ 相似。

二、Nanocrystalline TiO_2 films 的製作

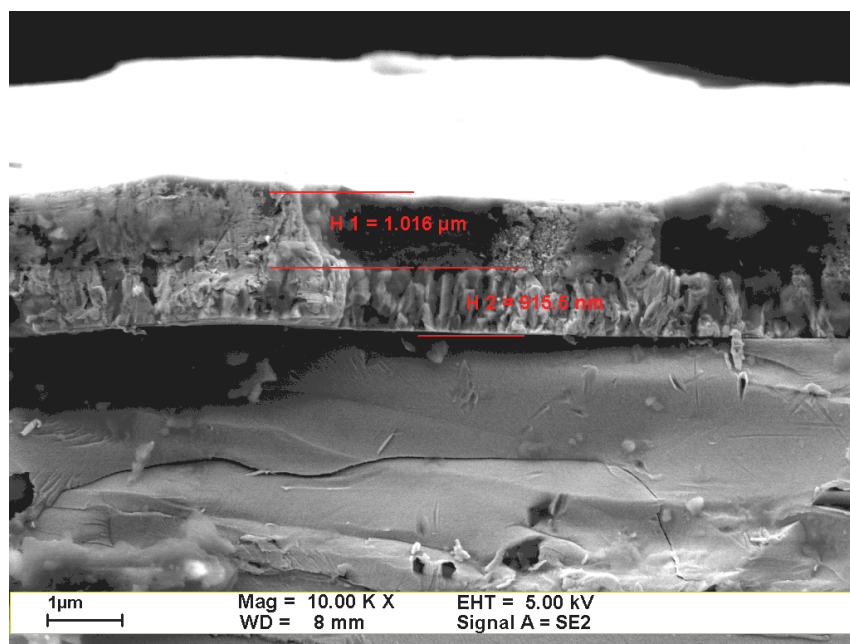
(一) TiO_2 膠態溶液的製備：

在氮氣下將 125ml $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Titanium isopropoxide) 加入 20ml 的異丙醇(isopropanol)中，接著在十分鐘之內將上述的混合物以 dropping funnel 慢慢的滴入 750ml 的去離子水中。同時在此十分鐘之內另滴入 5.3ml 的 70% 的硝酸，在此過程中會產生白色沉澱，所以必須不停的以攪拌子劇烈攪動。接著將異丙醇和水揮發掉一些，最後產生約 700ml 的 TiO_2 膠態懸浮液。

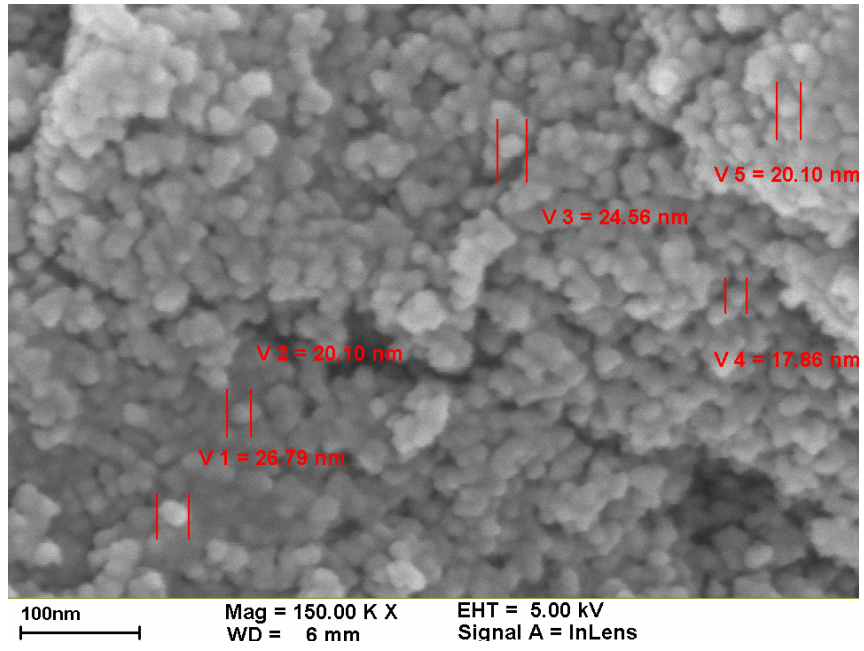
(二) TiO_2 films 的製備：

取一小部分懸浮液真空抽乾至溶液呈現黏稠狀，適度的黏度應為每升溶液中含有 150~200g 的 TiO_2 ，接著加入適量的 polyethylene glycol 400，以增加溶液的黏滯性。將此黏稠液利用 spin coating 方式在導電玻璃(Asahi TCO glass, fluorine-doped SnO_2 , resistance 7-8 Ω /square)

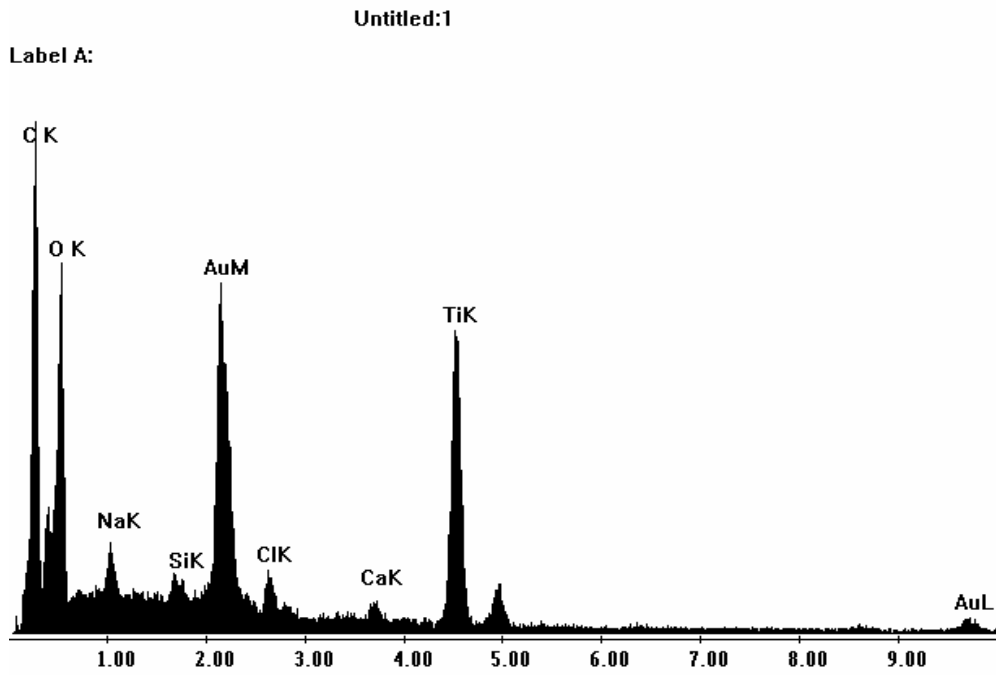
上形成一層均勻薄膜，在 450°C 下燒烤約半小時。經過 12 次重複的 spin coating (4000 r.p.m) 與鍛燒後形成的 TiO₂ 薄膜，其理想厚度應為 10 μm 左右。以 SEM 電子顯微鏡測量，實際厚度結果如圖八，H1 為 TiO₂ 薄膜的厚度，約為 1.016 μm；H2 為 TCO 導電玻璃上原有的導電塗料；H2 以下為 TCO 玻璃。表面顆粒排列為圖九，TiO₂ 在 TCO 上經高溫鍛燒後，形成的 particles 約為 15~25nm。圖十為 SEM 所測得於 TiO₂ film 的表面元素，按元素含量可得知其上確實為 TiO₂ 分子，圖上可見高含量 Au 則是因為測 SEM 前物體表面皆會鍍上一層 Au 或是 Pt，因為如果表面的導電性不好，第一批電子群未反彈回去的會吸附於表面上，使表面帶負電，會嚴重地扭曲第二批電子的路徑，成像會變差。



圖八



圖九



圖十

(三) TiO₂ films 吸附染料：

當 TiO₂ films 如步驟(三)製作時，最後一次在 450°C 高溫鍛燒後，取出時趁表面溫度還沒降到室溫(此時約為 80°C)，迅速將 films 浸泡入所配製好的染料溶液裡以避免水氣與 TiO₂ 產生附著，經過約 8 小時的浸泡，取出用適當溶劑清洗後在氮氣下吹乾(物理吸附者只需在陰涼處晾乾即可)，可將染上染料的 films 保存於經去水處理的溶劑中(物理吸附者亦不可)。

各種染料溶於去水處理的溶劑中：

染料	配製溶劑	濃度	清洗溶劑
^a Ru(bpy) ₃	CH ₃ CN	3×10 ⁻⁴ M	X
^a Ru(phen) ₃	CH ₃ CN	3×10 ⁻⁴ M	X
^a Ru(bpy) ₂ (phen)	CH ₃ CN	3×10 ⁻⁴ M	X
^a Ru(phen) ₂ (bpy)	CH ₃ CN	3×10 ⁻⁴ M	X
^a Ru(bpy) ₂ dc bpy	CH ₃ CN	3×10 ⁻⁴ M	CH ₃ CN
^a Ru(phen) ₂ dc bpy	CH ₃ CN	3×10 ⁻⁴ M	CH ₃ CN
^b N3 dye	CH ₃ CN	3×10 ⁻⁴ M	CH ₃ CN

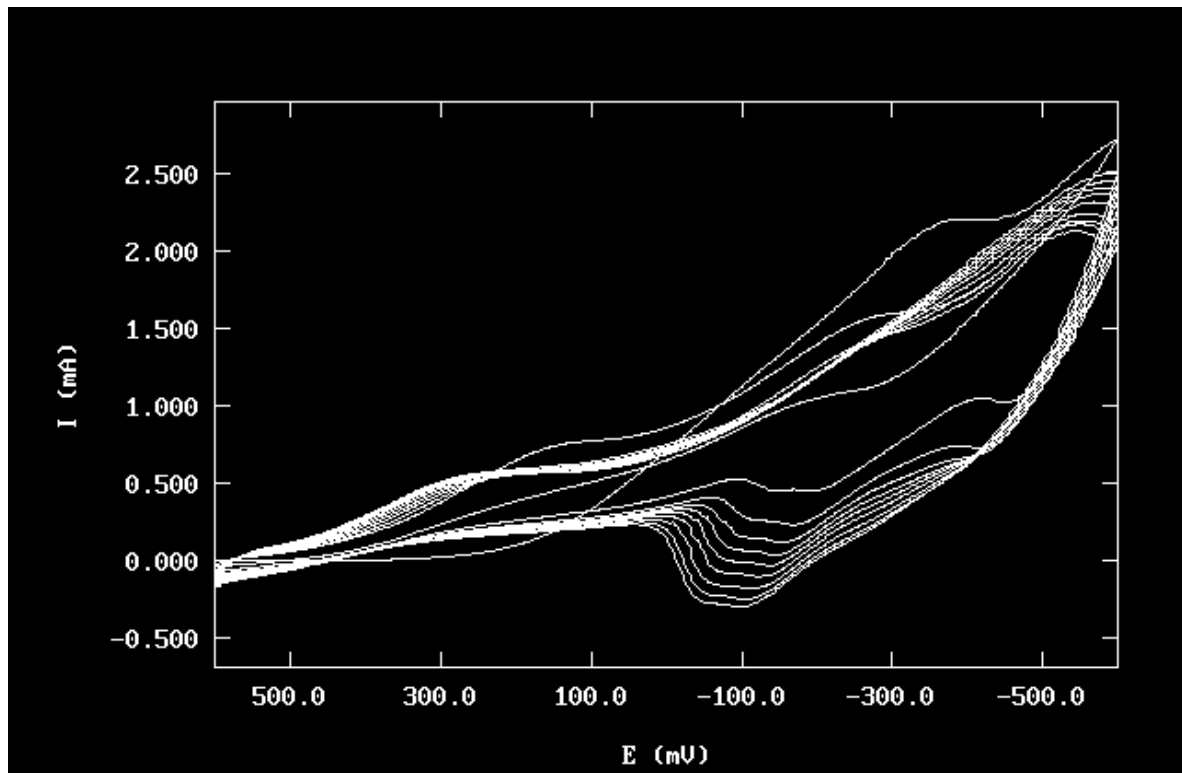
^a 以上各化合物皆為自行在實驗室所製備。^b 向廠商所購得。

三、Sandwich Solar Cell 的製作

(一)陽極(Anode)：即為吸附染料後之 TiO_2 films，製作方法如二中所述。

(二)陰極(Cathode)：

將導電玻璃 TCO 依次以 $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.1\text{M NH}_4\text{OH}$ 以及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 震盪清洗，最後再用去離子水清洗後，放入 $2.5\text{mM K}_2\text{PtCl}_{6(\text{aq})}$ 中進行電鍍，電鍍圖如圖十一所示：



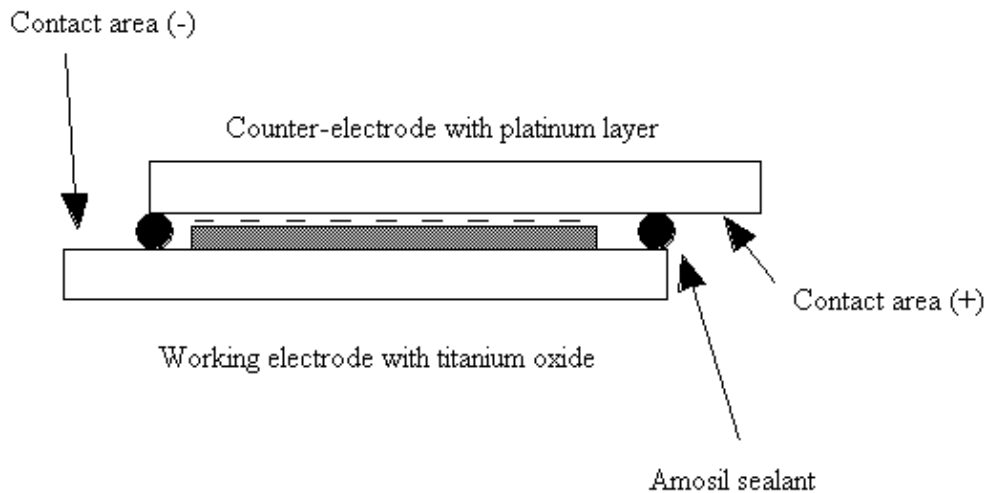
圖十一

(三)封裝：

將陽極與陰極夾好後以環氧樹脂(EPOXI-PATCH)將兩端先封好，放在陰涼處一天待乾，取出後將電解液($0.3\text{M LiI}+0.03\text{M I}_2$ in propylene carbonate)以毛細管

用吸附於兩片電極間，再將剩下的兩端以環氧樹脂封上，在室溫下風乾一天。

此 solar cell 兩端接觸電路的電極面，須塗上一薄層的銀膠之後風乾，以增加其導電性，完成後的 solar cell 大小約為 $1 \times 1 \text{cm}^2$ 。製作成品示意圖如圖十二所示：



圖十二 (From Solaronix)

四、IPCE 值的測量

$$IPCE(\%) = \frac{1240(eV \cdot nm) \times photocurrent\ density(\mu A / cm^2)}{wavelength(nm) \times photon\ flux(W / m^2)}$$

意義為 100 個光子進入，產生多少個電子。

因為製作 TiO_2 的條件較難控制均為一樣，為了能就分子的性質對電流的影響進行探討，因此將轉換而得的 IPCE 值作染料吸附吸收度的歸一化(normalize)處理。實際上因為各種染料吸收度不同，導致光電流效率不同，因此應用光染料電池時須考慮此變因，便不用做歸一化。

陸、實驗結果

IPCE 值的測量

由於製作出的 TiO₂ films 每片的條件難以控制相同，所以每一種染料皆製作五片再平均每片的 IPCE 值，以獲得更準確的結果。

未歸一化前的 IPCE(%)值如下：

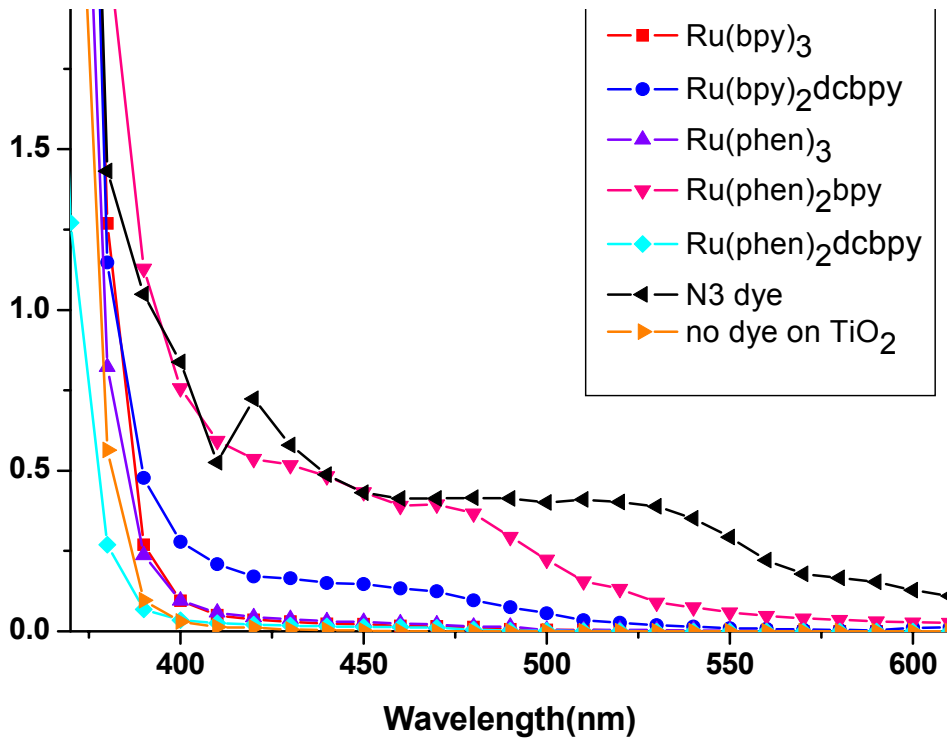
Wavelength (nm)	Ru(bpy) ₃	Ru(bpy) ₂ dcbpy	Ru(phen) ₃	Ru(phen) ₂ bpy	Ru(phen) ₂ dcbpy	N3 Dye	No dye on TiO ₂
350	42.295	20.846	35.142	30.857	12.341	19.808	30.039
360	16.231	9.658	12.596	12.872	4.555	9.084	10.961
370	4.891	5.130	3.737	5.250	1.271	5.067	3.073
380	1.269	1.148	0.822	2.148	0.270	1.432	0.564
390	0.269	0.477	0.237	1.129	0.069	1.049	0.0964
400	0.095	0.279	0.095	0.757	0.035	0.838	0.030
410	0.050	0.209	0.058	0.593	0.026	0.525	0.014
420	0.036	0.171	0.044	0.537	0.021	0.723	0.011
430	0.030	0.165	0.038	0.518	0.018	0.580	0.006
440	0.024	0.150	0.032	0.483	0.016	0.487	0.0046
450	0.022	0.147	0.029	0.434	0.014	0.431	0.002
460	0.017	0.134	0.025	0.391	0.013	0.413	0.0004
470	0.016	0.125	0.021	0.395	0.011	0.413	0.0002
480	0.013	0.097	0.015	0.367	0.006	0.415	0
490	0.007	0.075	0.015	0.294	0.002	0.413	0
500	0.005	0.056	0.005	0.224	0.002	0.401	0
510	0.004	0.035	0.003	0.156	0.001	0.410	0
520	0.003	0.027	0.006	0.133	0.0006	0.402	0
530	0.002	0.019	0.003	0.090	0.0005	0.388	0
540	0.001	0.015	0.003	0.075	0.0003	0.351	0
550	0.0009	0.010	0.0007	0.060	0.0002	0.293	0
560	0.0006	0.008	0.0007	0.048	0.0001	0.221	0
570	0.0005	0.006	0.0006	0.040	0.0001	0.179	0
580	0.0004	0.004	0.0004	0.036	0.0001	0.166	0
590	0.0004	0.003	0.0004	0.031	0.0001	0.154	0
600	0.0004	0.011	0.0004	0.028	0.0001	0.128	0

610	0.0003	0.012	0.0003	0.027	0.0001	0.110	0
-----	--------	-------	--------	-------	--------	-------	---

No dye on TiO₂ 可以看出無染料吸附時，只有紫外光激發 TiO₂，才会有光電流的情況(對照組)。

在未做歸一化前可以發現產生光電流的吸收光範圍最佳者為 N3 Dye。而光電流效率亦是 N3 Dye 最佳。

如圖十三：



圖十三

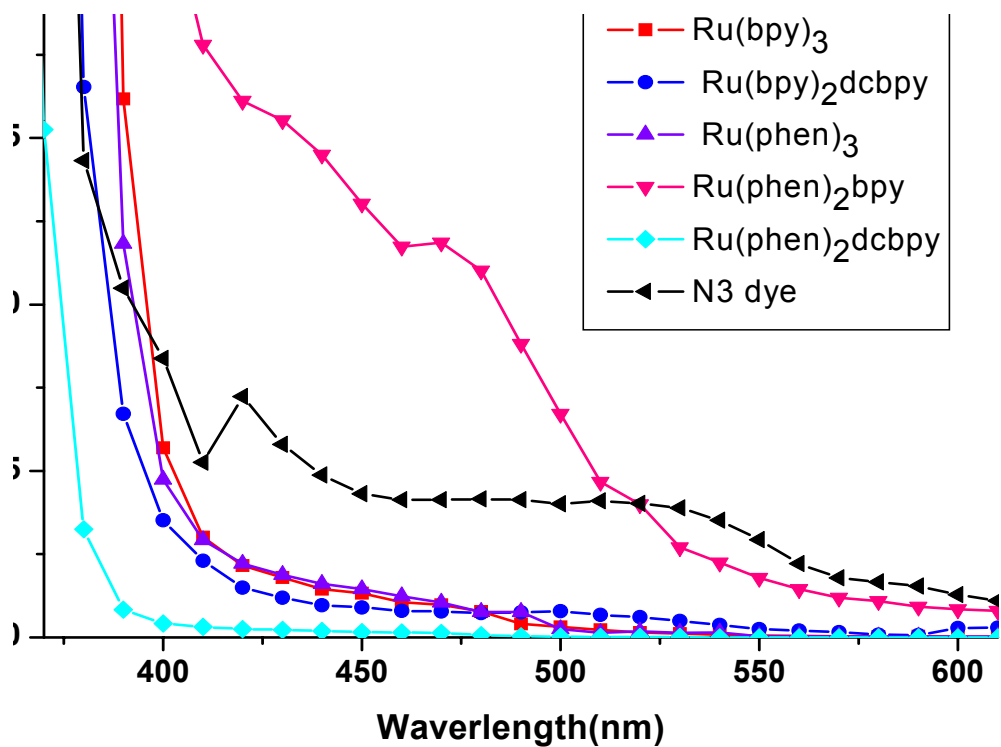
以 N3 Dye 吸收光譜(參見下圖十五)為標準(代表其吸光度)作歸一化，將原數值乘上將 N3 Dye 定為一的相對倍數，歸一化後的 IPCE(%)如下：

Wavelength (nm)	Ru(bpy) ₃	Ru(bpy) ₂ dcbpy	Ru(phen) ₃	Ru(phen) ₂ bpy	Ru(phen) ₂ dcbpy	N3 Dye
350	253.773	18.761	175.711	92.571	14.809	19.808
360	97.392	10.624	62.979	38.615	5.467	9.084
370	29.346	6.669	18.669	15.751	1.525	5.067
380	7.611	1.653	4.109	6.445	0.324	1.432
390	1.617	0.672	1.183	3.386	0.083	1.049
400	0.569	0.352	0.474	2.272	0.042	0.838
410	0.301	0.230	0.292	1.780	0.031	0.525
420	0.216	0.149	0.221	1.611	0.025	0.723
430	0.180	0.119	0.188	1.553	0.022	0.580
440	0.145	0.097	0.161	1.450	0.019	0.487
450	0.132	0.090	0.145	1.303	0.016	0.431
460	0.105	0.08	0.123	1.173	0.015	0.413
470	0.098	0.078	0.104	1.186	0.013	0.413
480	0.077	0.073	0.076	1.102	0.007	0.415
490	0.040	0.075	0.076	0.881	0.003	0.413
500	0.031	0.079	0.025	0.672	0.002	0.401
510	0.022	0.067	0.014	0.467	0.001	0.410
520	0.015	0.061	0.018	0.400	0.001	0.402
530	0.011	0.049	0.014	0.271	0.0008	0.388
540	0.008	0.037	0.015	0.225	0.0005	0.351
550	0.006	0.025	0.003	0.179	0.0003	0.293
560	0.004	0.020	0.003	0.145	0.0002	0.221
570	0.003	0.0158	0.002	0.119	0.0002	0.179
580	0.002	0.008	0.002	0.109	0.0002	0.166
590	0.003	0.007	0.002	0.092	0.0002	0.154
600	0.002	0.028	0.002	0.084	0.0002	0.128
610	0.002	0.029	0.002	0.080	0.0002	0.110

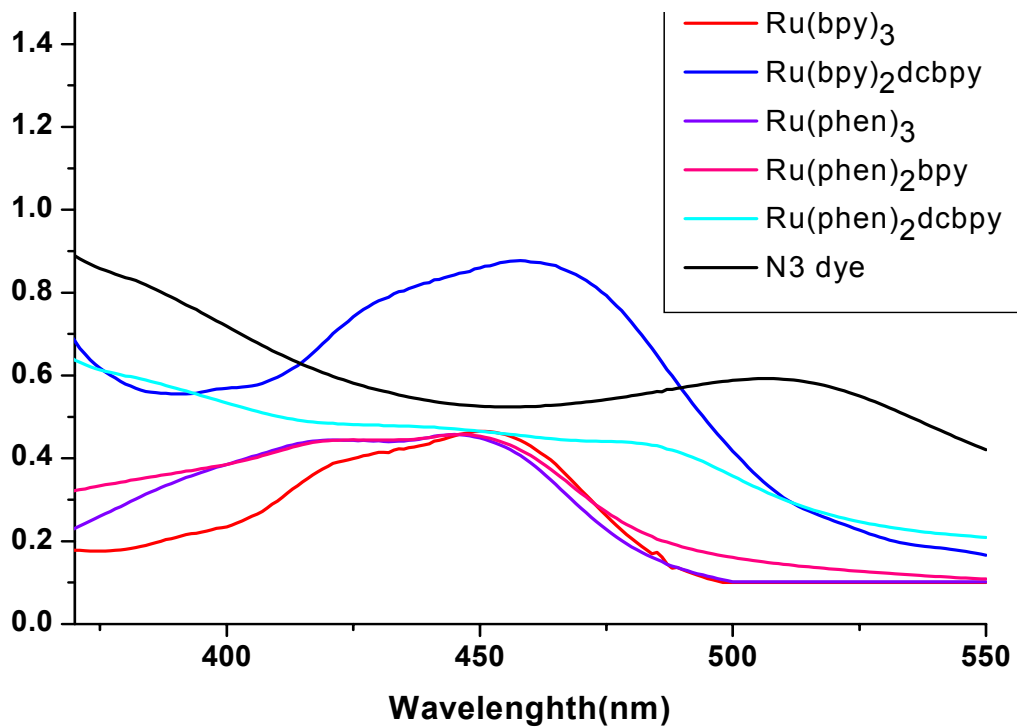
歸一化後可以發現產生光電流的吸收光範圍最佳者仍為 N3 Dye。而光電流效率

最佳者為 Ru(phen)₂bpy。

如圖十四：



圖十四



圖十五

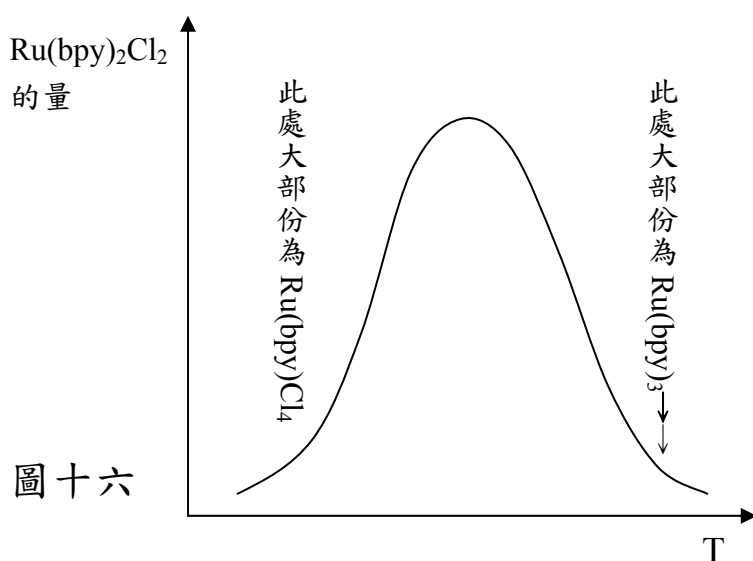
柒、討論

一、合成

在合成過程中，很多小細節需要注意，雖然在合成各染料時所需的步驟大致相似，但是仍有些許不同，在比較過一些差異之後可歸納出一些實驗與合成所必須注意的事項：

(一)因為 RuCl_3 易吸水，在受潮(吸水)過後，即視為在合成物質中含有雜質，則實驗的結果並非是解釋誤差即可解決的問題，所以我們在使用之前必須先用烘箱去水 15 分鐘。

(二)若是要用到 LiCl 與 RuCl_3 合成時，動作要迅速，因為兩者皆易吸水，會造成實驗產率的誤差。因此在加入溶劑時，必須同時用 stir 攪拌器攪拌並加入此兩者，避免在尚未溶完所有反應物時，上層反應物已結塊或黏住，使得所有反應物並非在均勻的狀態下反應，反應速率與結果較差。



(三)在合成 $\text{Ru(bpy)}_2\text{Cl}_2$ 時，會先合成含一個配位基的化合物，再接上第二個、第三個，至於要接上幾個，則是要靠時間來決定(見圖十六)，所以進行此合成時，大約需一至二小時，避免反應過度、也要避免

尚未達到 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 產量的最高點。判定方法為：取反應中少量溶液出來，滴於衛生紙，使用 UV 光照，因為只有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 會被光激發而發出波長約 600nm 的可見光(紅橘色光)，當看到紅橘色光時即表示可結束反應。 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ 亦同。

(四) 每個合成反應，在 N_2 下反應增加其產率，避免合成時產物氧化分解，另外所合成的 Ru complexes 原為一容易受光激發的物質，為增加反應速率需加熱，此時會更怕光，因此反應時要在黑暗中進行。

(五) 在使用迴旋濃縮機去除溶劑時不必去除所有溶劑，例如合成 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 時所用的 DMF，因為 DMF 沸點高達 153°C ，不易完全去除，而且在使用再結晶法逼出產物時，DMF 可與丙酮互溶，不影響其結果。再結晶法：必須使用兩種溶劑 A, B (代號)，兩種可互溶，但是其中 A 不溶所要的產物 C，使用少量可全溶產物的溶劑 B 將產物溶入，再逐次緩緩倒入溶劑 A，產物 C 即析出，直到沒有產物再析出為止。但是仍要注意的一點，通常有些較複雜的產物，產物可能包括產物 C、副產物、未反應完的 ligand 等，亦會析出，只是量較少，所以取在全部析出與部分析出中間的部份，以便使用管柱色層分析法分離。

(六) 在使用管柱層析法時，因所使用的 Silica gel 矽沙在管柱內呈陰電性，容易受到靜電影響，不能以手碰觸管壁。將管柱內的矽沙充實後，緩緩加入海砂於其上的原因是避免屆時將溶液倒入時因衝力太大(矽沙質量與大小非常的小)，導致矽沙被沖起破壞實驗。

(七) 在進行管柱層析法時，例如分離 $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})$ 時，分子常帶正電荷，且矽

沙帶負電，分子則因正負相吸而滯留無法分離，通常會加入 NH_4PF_6 使之成為帶中性電的鹽類，甚至可加入 KNO_3 中和矽沙的負電，加速分層。

二、ESI MASS 測量結果的分析與解釋

由於合成出來的產物，通常都會混雜一些合成過程中曾經添加的物質，但是大致上可以認為此物已屬於很純的物質，並且在純化的過程中也可能再度受到其他物質的汙染，並且損失很多的產物。因為所研究的是無機發光材料，只要在不影響其發光結果，只要適當修正解釋，即可忽略這一部份的誤差。我們實驗皆利用天然同位素含量分佈來預測 ESI MASS 測量的結果。

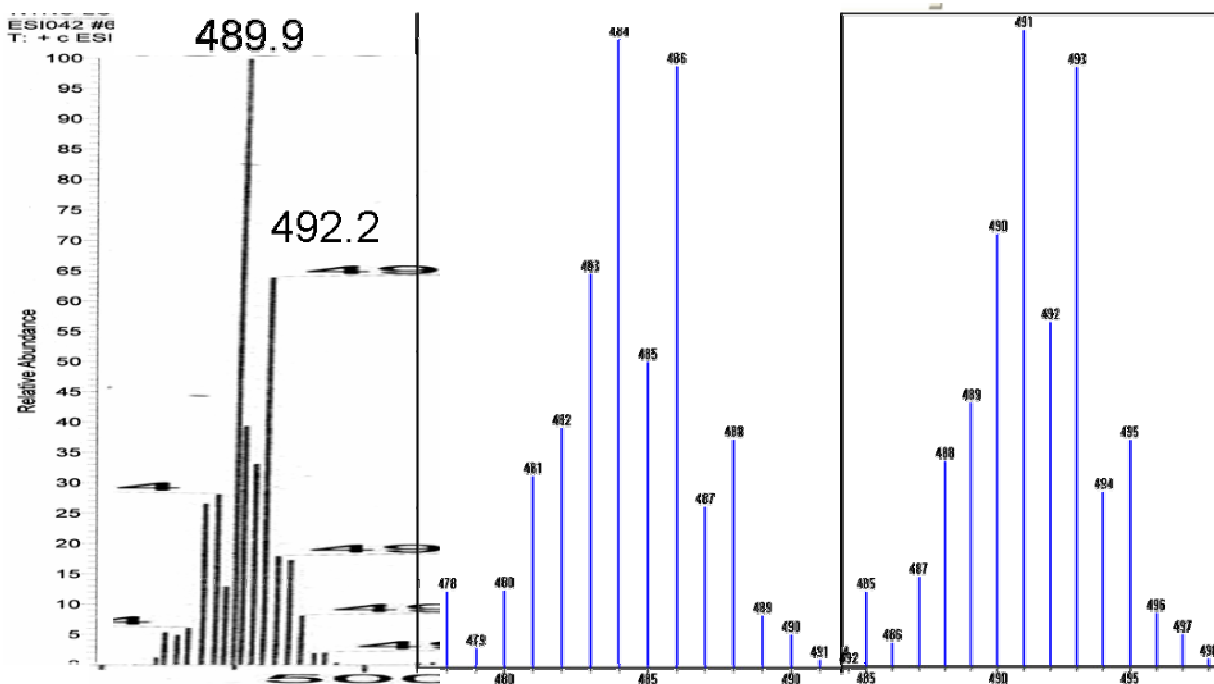
(一) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$

天然同位素含量分佈的預測值(如下圖)與實際 ESI MASS 測量的結果，測量值相差 6，猜測為一個 Li 原子，為之前加入的配位劑 LiCl 的 Li 殘留，與產物一起被測到，再將預估值加入一個 Li，誤差降至小數點以下。

配位劑在反應裡的功能是增加 Cl^- 的游離量，來增加接上兩邊(四個配位鍵)ligand 以及另一邊接上兩個 Cl^- 產物的量，當然仍會有些接上三邊 ligand 或是只接上一邊 ligand 的，但是相較於不加配位劑， $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 的量會較少。

在這裡所使用的配位劑不會影響到其的發光性質，所以予以省略。

$\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ 亦同。



Ru(bpy)₂Cl₂實驗值 Ru(bpy)₂Cl₂理論值 LiRu(bpy)₂Cl₂理論值

(二) Ru(phen)₃

Isotope 的預測值與實際 ESI MASS 測量的結果(見附圖四)測量值分子量相差 35，很自然的就想到 Cl⁻ 的分子量，之前與 Ru(phen)₂Cl₂ 一起合成的過程中，配位劑 LiCl 與一開始所使用的金屬化合物 RuCl₃·ESI MASS 測量圖多的一組值 (321.9)，是因為 ESI MASS 主要是以高能電子撞擊或其他方式，將待測化合物改變成離子或帶電荷碎片後，再依各個離子所具有之質量大小與電荷多寡(質荷比，m/z)，以具有高解析能力之質量分析器分離，則可得到該化合物之特徵質譜圖與精確的質量測量值。所以可能是原來的分子量 642 除以 2 的結果，因為 Ru(phen)₃ 常帶+2 價，而預估分子量的那組值是因為亦有帶正 1 價的，但是以正二價為較穩定，所以較短於 321.9 那組(即量較少)，所以這一組很接近估計值的值，更可以證明這一個樣品已經近乎無雜質了。Ru(bpy)₃ 亦同。

三、Nanocrystalline TiO₂ films 的製作

(一)在製作 TiO₂ films 時，因為厚度不夠，且 spin coating 需時超過一天才能完成，所以我們曾經嘗試使用塗抹法(將接電極處用 3M Scotch 膠帶貼兩層達到 10 μ m 的厚度，均勻滴上 TiO₂ 黏稠液，再用刮刀輕輕塗抹一兩次)，即目前市面上販售光電池所用的方式來代替 spin coating 增加其厚度，但是也許是手工製作時無法控制塗抹的力，或是使用塗抹法有一些訣竅，當所製作的 TiO₂ films 在 450°C 下燒烤約半小時後，便呈魚鱗狀脫落，無法使用。

(二)物理吸附的染料不能用溶劑清洗，因無法以羧基鍵結吸附於上，會因溶於染料導致附著於 TiO₂ 的染料被完全洗掉，所以莫耳吸附度非常的不好，但是由實驗中我們看到 Ru(phen)₂(bpy)最後的光電流效率是十分優良的，若是能讓它的吸附度增加，應用在光電池上，想必可以製作成效率極高的光電池。因此也許可以先將一層薄膠體黏在 TiO₂ 上，再用膠體吸收足量的染料，或是將染料直接作為膠體溶在其中，這樣或許可以增加吸附度，但是膠體在電解質中的保存性、是否能順利將電子傳導至 TCO、以及是否會增加電阻影響導電性，這幾項問題的確是值得實驗研究的，但是以目前的情形還是以化學吸附為優。

(三)封裝時，必須要盡量使內部沒有氣體存在，避免氣泡增加電阻，但是所使用的環氧樹脂(EPOXI-PATCH)，可能是因為樹脂本身的性質以及封裝為人工製作，導致無法完全去除氣泡，其實可以嘗試使用注射法或是直接交予廠商製作，以增加最後的光電流效率。

四、IPCE(%)值的測量

(一) 400nm 前的數值極大是因為紫外光激發 TiO_2 所產生的電流，由此我們可以對照歸一化後的數值，發現 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{phen})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})$ 在 400nm 前的數值極高，便可推之其吸附度不佳，所以 400nm 前的光直接激發 TiO_2 。

(二) 自 620nm 後，因為繞射效應導致 350nm 左右的光進入，數值又再度上升，但無意義，且染料吸收光譜約為 400nm~500nm，所以省略。

(三) 當時在測光電流效率時，發現測量出的數值極低，懷疑是否是 TiO_2 因激發所產生的電流，所以製作一組對照組 No dye on TiO_2 可以看出無染料吸附時光激發 TiO_2 的情形，但經實驗證實 TiO_2 在 400nm 之後幾乎沒有再被激發了，後來更發現可以以此值對照染料吸附的程度，若是吸附度越高的，在 400nm 前被激發所產生的光電流效率越低，因為光無法直接激發到 TiO_2 ，可由此得知化學吸附的 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dcbpy}$ 以及 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dcbpy}$ 吸附度最好，但是前者光電流效率卻是最底的，兩種原因：一是剛好所製作的五片 TiO_2 films 品質皆不佳；二可能是因為本身的結構，所以我們對照 $\text{Ru}(\text{phen})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{bpy}$ 。 $\text{Ru}(\text{phen})_3$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 不論是歸一化前還是歸一化後 IPCE 時皆差不多，沒有特別的突出，UV 吸收光譜也無太大差異，推測是相似結構所造成的結果也相似，唯一的差異是 $\text{Ru}(\text{phen})_3$ 在 450nm 前吸收光度較 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 優異，而 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 則是在 450nm 吸收光度較 $\text{Ru}(\text{phen})_3$ 優異。 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{bpy}$ 光電流效率在歸一化前僅次於 N3 Dye，而歸一化後除了吸收光的範圍沒有 N3 Dye 廣，光電流效率是最好的，原因有二：也許在製作這五片 TiO_2 films 時，品質皆做的不錯；但是最大的可能是其結構與 N3

Dye 較相似，雖然並非化學鍵結於 TiO_2 上，但是本身結構使得傳導帶與價帶間的 E_g 較小，電子激發躍昇較易，產生光電流較大。同樣的我們觀察與 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dcbpy}$ 結構相似的 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dcbpy}$ ，以 UV 吸收光譜和 IPCE 值觀察， $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dcbpy}$ 吸附度更佳，甚至比 N3 Dye 好，但是在歸一化後甚至比物理吸附的 $\text{Ru}(\text{phen})_3$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 光電流效率更差。以上推斷，應是結構所導致的光電流效率差異。

捌、未來展望

- 一、將技術做的更熟練提高光電池效能。
- 二、研發出可應用物理吸附染料的光電池，或以另一種方式應用染料。
- 三、嚐試製作更多不同化學吸附及物理吸附染料的光電池，比較其光電流效率的優劣，以結果推論並研發出更多效能良好且穩定的染料。
- 四、學習更多的理論探討結構對於染料光電流效應的影響。

玖、參考文獻

- 一、2001.6 國立台灣師範大學化學系碩士論文 聯吡啶鈦錯合物的性質 陳喧應
- 二、2004.7 國立台灣師範大學化學系碩士論文 聯吡啶鈦錯合物與的性質與應用 鍾昭國
- 三、2001,123,5138 Pushpan, S. K.; Srinivasan, A.; Anand, V. G.; Venkatraman, S.; Chandrashekar, T. K.; Joshi, B. S.; Roy, R.; Furuta, H. J. Am. Chem. Soc.
- 四、1999,1,1455 Geier, G. R., III; Haynes, D. M.; Lindsey, J. S. Org. Lett.

五、Solaronix : <http://www.solaronix.com/>

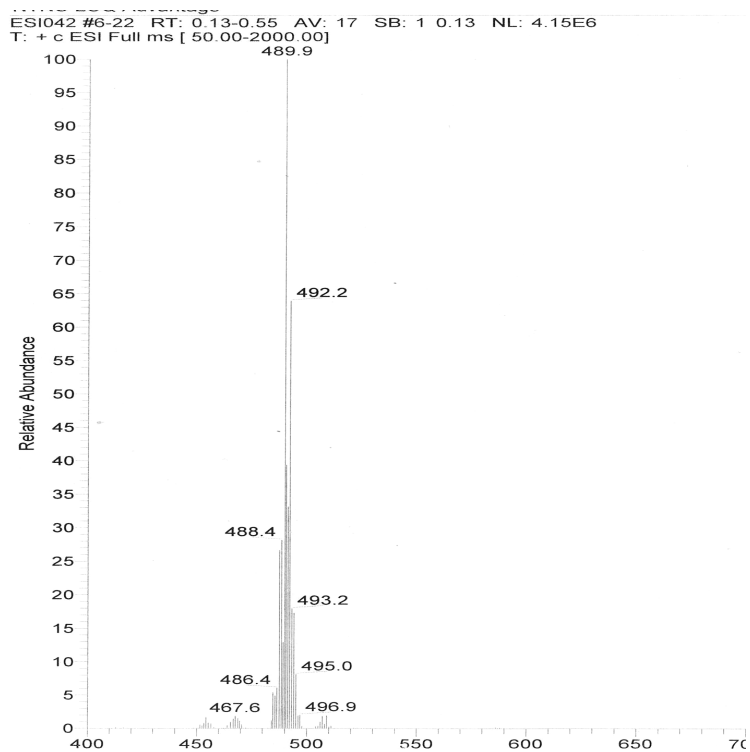
六、Dunford, H. P. *Adv. Inorg. Biochem.* 1982,4,41.

七、Blanke, S. R.; Hager, L. P. *J. Biol. Chem.* 1988, 263, 18739.

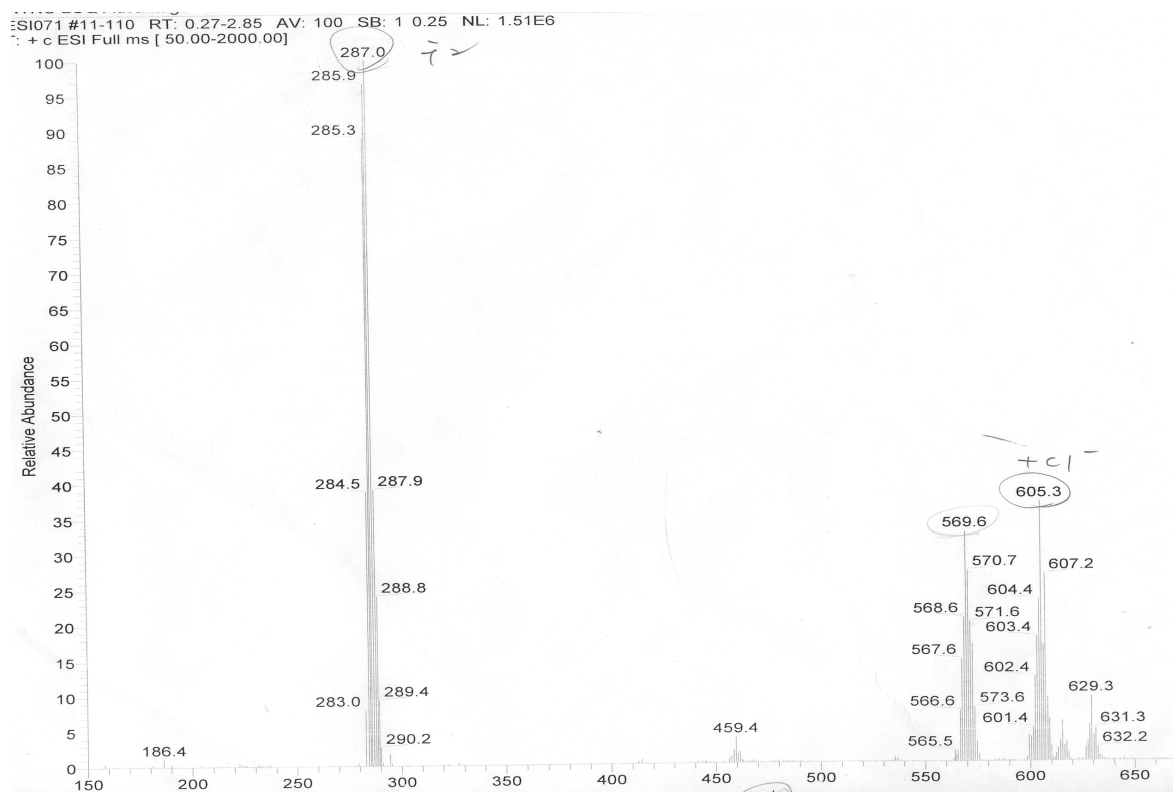
八、Porter, T. D.; Coon, M. J. *J. Biol. Chem.* 1991, 226, 13469.

拾、附錄

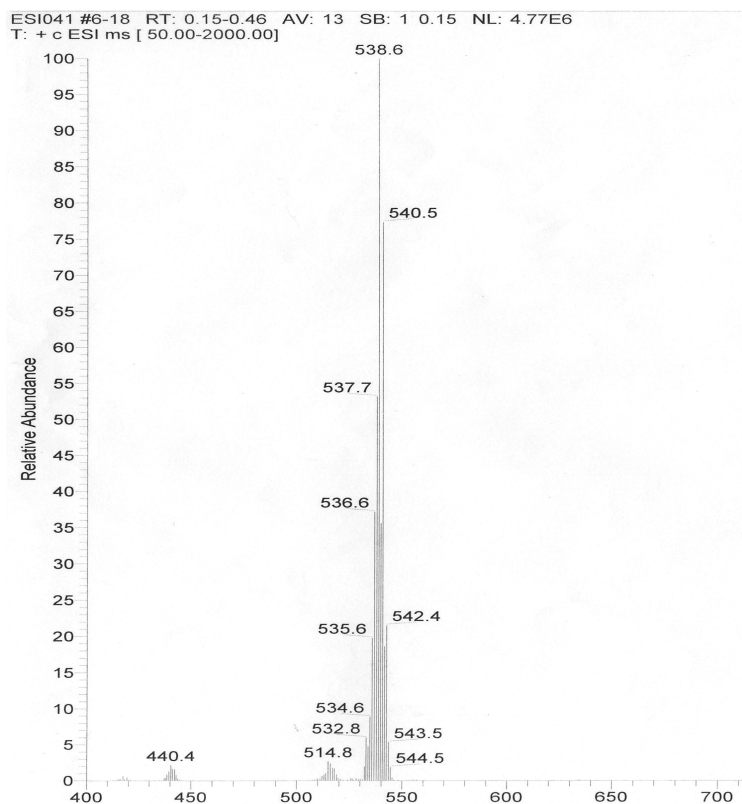
一、附圖



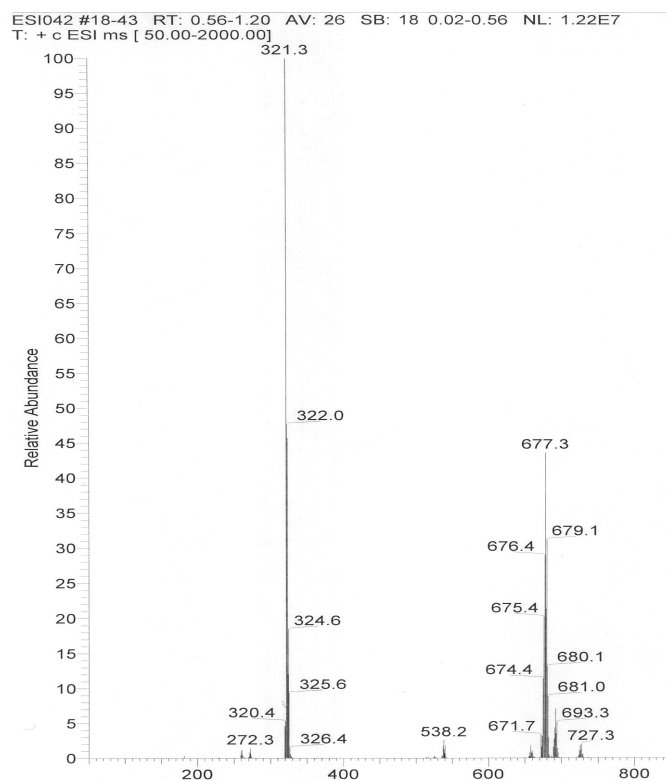
附圖一 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$



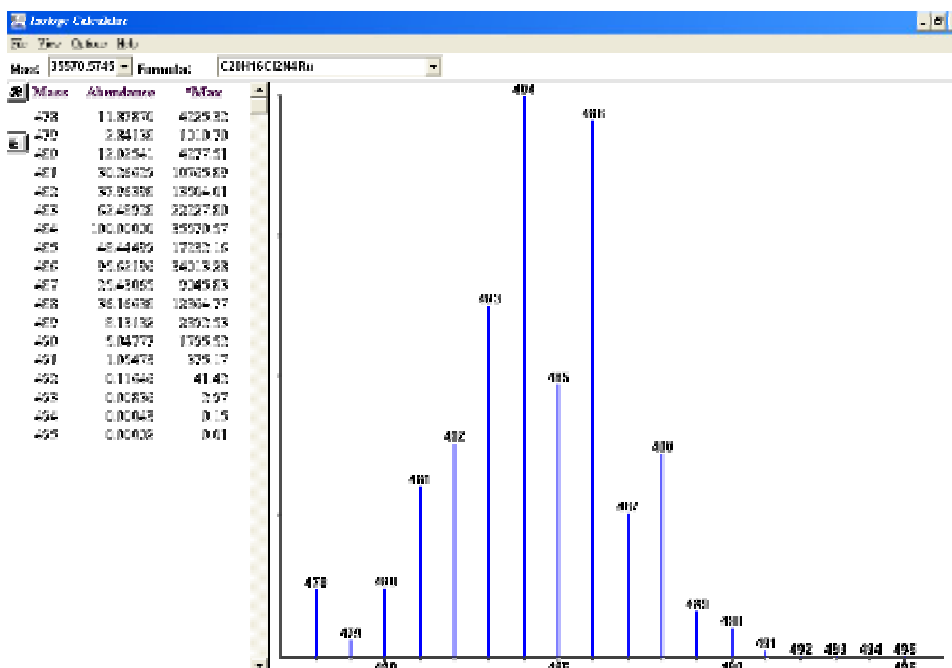
附圖二 Ru(bpy)₃



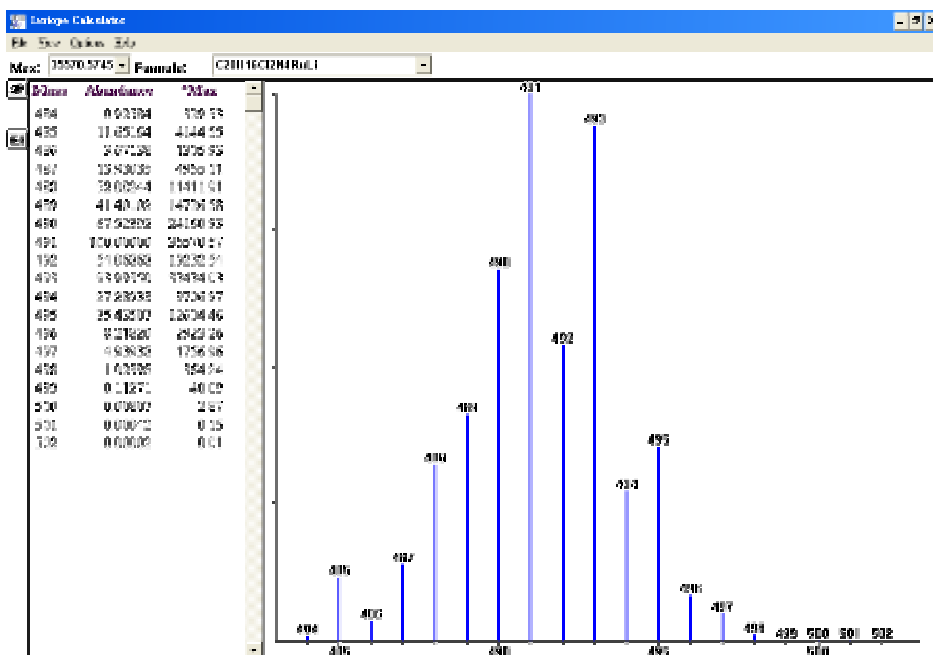
附圖三 Ru(phen)₂Cl₂



附圖四 Ru(phen)₃



附圖五 Ru(bpy)₂Cl₂ Isotope 預測值



附圖六 Ru(bpy)₂Cl₂ 加上 Li 後之 Isotope 預測值

評語

改進光敏劑為含 Ru 複合物，量測其電化學性質，並與 N3 染料之結果作比較。具創意值得探討，但在數據處理方面再加強，以及在 TiO₂ 的化學鍵結與物理吸附以造成電池之電流之優劣勢等略作一些學理的探討。