

一种咔唑-苯并噻二唑共聚物的合成与光伏性能研究

王海侨 李娜 孙冶平 王晓晨 庆飞要 李效玉*
(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029)

摘要:以 N-十二烷基-2,7-咔唑为给体单元、5,6-二辛氧基二噻吩苯并噻二唑为受体单元,通过 Suzuki 偶联反应合成了一种具有给-受体结构的共轭聚合物聚 N-十二烷基-2,7-咔唑-5,6-二辛氧基-4,7-二噻吩-2-基-苯并噻二唑(PC-DODTBT),并研究了该聚合物的光物理与电化学性能。结果表明,以 PC-DODTBT 为电子给体,PCBM 为电子受体,制得的共混体相异质结太阳能电池在 AM1.5、100 mW/cm²模拟太阳光下,开路电压为 0.88 V,短路电流为 2.04 mA/cm²,填充因子为 0.51,能量转换效率为 0.92%。

关键词:共轭聚合物;太阳能电池(PSC);咔唑;苯并噻二唑

中图分类号: O625; O631

引言

聚合物太阳能电池具有制备工艺简单、制造面积大、成本低廉、柔性等优点,已成为当前国内外研究的一大热点^[1-3]。

尽管目前文献报道的聚合物太阳能电池的光电能量转换效率最大已经达到 7% 以上^[4-5],但是与无机半导体太阳能电池相比还有很大的差距。其主要原因是聚合物光伏材料通常具有光吸收能力弱,吸收光谱窄的不足。由于太阳光的最大光子流在 700 nm 左右,所以为了提高聚合物对太阳光的吸收和利用,聚合物的吸收光谱应扩展至 700 nm 以上,即光学带隙要小于 1.7 eV。探索具有窄带隙、宽光谱吸收的高光电转换效率聚合物光伏材料是该领域一个十分具有挑战性的目标。大量的研究结果证实,通过不同的推电子单元(donor, D)和吸电子单元(accepter, A)构筑 D-A 结构是获得窄带隙宽吸收共轭聚合物材料的一种有效方法。

在窄带隙聚合物光伏材料的研究中,含苯并噻二唑单元的 D-A 共聚物引起广泛关注。苯并噻二唑是一个强的吸电子单元,与供电子咔唑衍生物制备的低带隙共轭聚合物表现出良好的光伏特性^[6-7]。咔唑类衍生物含有刚性稠环结构,拥有大

共轭体系,是一类良好的空穴传输材料。2009 年,薄志山等^[7]制备了聚(N-辛烷基-2,7-咔唑-5,6-二辛氧基-4,7-二噻吩-2-基-苯并噻二唑),以该聚合物为给体,PC₇₁BM 为受体制备的光伏器件的能量转换效率为 5.4%,但是,此类聚合物存在溶解性差的缺陷,为后期聚合物的提纯和器件的制备带来了很大的困难。因此,本文为了增加苯并噻二唑-咔唑共聚物的溶解性,在咔唑单元上引入了长链的十二烷基,并以 N-十二烷基-2,7-咔唑为给体单元、5,6-二辛氧基二噻吩苯并噻二唑为受体单元,制备了窄带隙 D-A 型共轭聚合物 PC-DODTBT,研究了该聚合物的光物理与电化学性能,并以该聚合物/富勒烯材料的混合物薄膜为活性层,制备了体相异质结太阳能电池(PSC)。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

四氢呋喃、碳酸氢钠,分析纯,北京化工厂;四三苯基膦钯,纯度 98%,百灵威科技有限公司。

UV-3150 型紫外-可见光光度计,日本 Shimadzu 公司;AV600 型高分辨液体核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;TG209C 型热重分析仪,德国 Netzsch 公司;512-2410 型凝胶渗透色谱仪,美国 Waters 公司,THF 为淋洗液,PS_t 做标样;德国 Zahner IM6e 电化学工作站和三电极体系,铂丝作为对电极,Ag/Ag⁺ (0.01 mol/L) 作为参比电极,把聚合物溶液滴加到铂电极晾干成膜后作为工作电极,六氟磷酸四丁基铵的乙腈溶液(0.1 mol/L)作为电解质溶液。

收稿日期: 2011-05-04

第一作者: 男,1963 年生,研究员

* 通讯联系人

E-mail: lixy@mail.buct.edu.cn

1.2 器件制备

以氧化铟锡(ITO)为正极,以 Ca/Al 为负极,以聚合物/富勒烯材料的混合物薄膜为活性层,制备光伏器件。在经 UV 处理过的 ITO 玻璃上甩一层聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS),将一定给受体重量比的聚合物/富勒烯组分溶解到邻二氯苯中,按一定的甩膜速度将活性层甩到 PEDOT/PSS 层上,活性层厚度由 Ambios Tech. XP-2 台阶仪进行测定。在活性层上面通过蒸镀方式镀一层 Ca/Al 做负极。

用 500 W 氙灯与 AM 1.5 的滤光片组合作为模拟太阳光的白光光源,在器件测量处的光强为 100 mW/cm²; *I-V* 曲线使用 Keithley 236 进行测量,并通过 Labview 软件由计算机进行控制。外量子效率(EQE)的测量是以 500 W 氙灯作为光源利用精密光栅单色仪输出不同波长的单色光,照射到器件后,用 Keithley DMM 195 数字万用表读出电流值,用标准硅电池作为参比计算出来的。

1.3 单体的合成

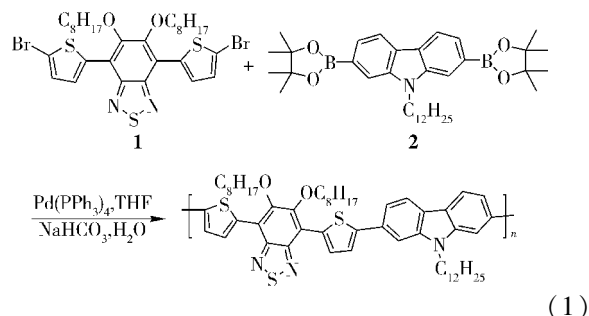
(1) 4,7-二(5-溴-二噻吩基)-5,6-二辛氧基苯并噻二唑(**1**) 参照文献[7]的方法合成。¹H-NMR(CDCl₃, 600 Hz)分析: δ 8.37(d, 2H), 7.18(d, 2H), 4.13(t, 4H), 1.95(m, 4H), 1.44(m, 4H), 1.31(m, 16H), 0.91(t, 6H)。

(2) 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-氮-十二烷基咪唑(**2**) 参照文献[8]的方法合成。¹H-NMR(CDCl₃, 600 Hz)分析: δ 8.11(t, 2H), 8.03(s, 2H), 7.88(s, 2H), 4.69(t, 2H), 1.89(m, 2H), 1.37(s, 24H), 1.25(br, 15H), 0.86(t, 6H)。

1.4 聚合物 PC-DODTBT 的合成

在氮气保护下,将单体 **1** (0.2 mmol), 单体 **2** (0.2 mmol), 40 mL 四氢呋喃, 8 mL 碳酸氢钠的水溶液分别加入到 100 mL 二口烧瓶中,通氮 10 min 后,加入 20 mg 四三苯基磷钯,在氮气保护下回流 90 h,冷却至室温,在真空条件下将混合物中的溶剂浓缩至 10 mL 左右后滴入到 200 mL 甲醇中沉淀,收集沉淀物。在索氏提取器中依次用甲醇、正己烷和氯仿抽提沉淀物,收集氯仿组分,真空浓缩至 10 mL 左右,然后将其滴入到 200 mL 甲醇中沉淀,收集沉淀,真空室温干燥 24 h,即得到黑色颗粒状聚合物($M_w = 36039$, $M_w/M_n = 5.9$)。¹H-NMR(CDCl₃, 600 Hz)分析: δ 8.91(m, 2H), 8.12(m, 2H), 7.72(m,

6H), 4.31(m, 6H), 2.04(m, 4H), 1.72(m, 2H), 1.55~1.25(m, 38H), 0.88(m, 9H)。PC-DODTBT 的合成反应式如下:



2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构设计

优良的聚合物光伏材料,除了要求其带隙窄,宽吸收之外,还必须具有较好的载流子传输能力和良好的成膜加工性能。一般来说,共平面性好、自定向排列能力强的全共轭刚性聚合物材料都具有较好的载流子传输能力,但是这类分子的溶解性能都比较差。为了提高聚合物材料的溶解成膜性能,须在刚性分子上引入一定长度的柔性侧链,而且侧链越长,聚合物的溶解性就越好。但是过长的侧链将会导致聚合物的吸光系数的降低。二噻吩苯并噻二唑基聚合物是一类性能非常优异的光伏材料,具有非常好的共平面性能,但是溶解成膜加工性能很差,所以必须在其噻吩环或苯环上引入长链的烷基或烷氧基,才能解决其溶解成膜性的问题。前期的研究工作发现,将长的柔性侧链引入到其中心苯环上相比于连接在噻吩环上,将会使制备的聚合物分子具有更好的共平面性^[9]。因此本文设计合成了中心苯环上带有较长的柔性侧链的单体 4,7-二(5-溴-二噻吩基)-5,6-二辛氧基苯并噻二唑,同时在咪唑单元上引入了长链的十二烷基。

聚合物 PC-DODTBT 的合成如反应式(1)所示。通过四(三苯基)磷钯为催化的 Suzuki 偶联反应将单体 **1** 和单体 **2** 进行聚合。聚合结束后,混合物依次用甲醇和正己烷抽提,除去小分子和低聚物,获得分子量分布较窄的聚合物。在¹H-NMR 表征中,苯环和噻吩环中的氢原子的化学位移在 8.9~7.7 范围内,与氧原子和氮原子相连的亚甲基上的氢原子的化学位移为 4.31,烷基侧链上氢原子的化学位移在 1.55~0.88 范围内,证实所合成的聚合物即为目标产物。以四氢呋喃为溶剂,聚苯乙烯为标样,凝胶

渗透色谱法(GPC)测得聚合物的重均分子量为36000,分散度为5.9。聚合物PC-DODTBT可溶于四氢呋喃、氯苯、二氯苯等普通有机溶剂,比聚合物HXS-1的溶解性^[7]有所增加,但仍然不够理想,还需要进一步对聚合物的结构进行优化。

2.2 聚合物PC-DODTBT的性能

2.2.1 热性能

热重分析表明(见图1),达到5%质量损失时,聚合物PC-DODTBT的分解温度是309℃,这说明该聚合物具有较好的热稳定性,而聚合物良好的热稳定性是制备高性能聚合物光伏器件的必要条件。

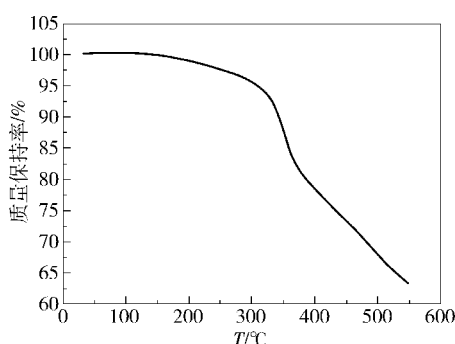


图1 聚合物的TGA曲线

Fig. 1 TGA plot of PC-DODTBT with a heating rate of 10 °C/min under an inert atmosphere

2.2.2 紫外-可见吸收光谱

聚合物PC-DODTBT在氯仿溶液和薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱如图2所示。溶液状态下,聚合物PC-DODTBT有2个独立的吸收峰,分别位于340和481 nm,其吸收边位于600 nm左右;薄膜状态下,其吸收峰分别是344和499 nm,吸收边达到660 nm。与氯仿溶液的吸收峰相比,其薄膜的两个吸收峰以及吸收边均有所红移,其最大吸收峰的红移有18 nm,而其吸收边则红移了约60 nm。PC-DODTBT在膜状态下显示出的更大范围内的吸收以及吸收峰的红移,表明聚合物成膜后其分子间和分子内存在更强的相互作用,同时也说明PC-DODTBT成膜后能够形成更加有序的定向排列结构,这对于有效提高PC-DODTBT的载流子传输速度,从而制备高性能的光伏器件是非常有利的。从其膜的吸收边660 nm,可推算出聚合物PC-DODTBT的光学带隙是1.88 eV。从其光学带隙宽度和吸收边可以看到,通过合理的D-A结构的设计,已经成功地将聚合物PC-DODTBT带隙调节到1.7 eV附近,将其光谱吸收范围扩展到660 nm,从而大大改善了聚合物

光伏材料对太阳光的吸收利用效率,为制备高性能的光伏器件奠定了良好的基础。

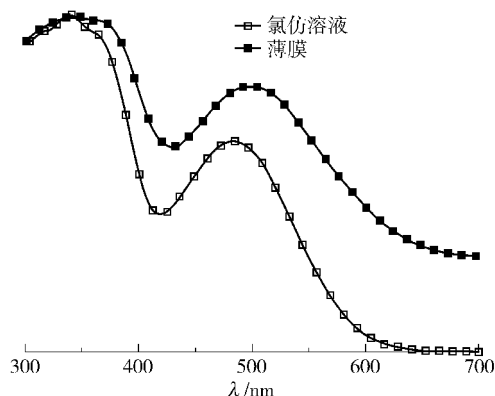


图2 聚合物的紫外吸收光谱

Fig. 2 Normalized UV-Vis absorption spectra of PC-DODTBT in chloroform solution and as a film on quartz plates

2.2.3 电化学性能

为了准确掌握聚合物PC-DODTBT的电子能带结构,实验中采用循环伏安法,测定了PC-DODTBT的电化学性能。图3给出了采用循环伏安法测得的聚合物的电化学曲线。所有测试均在0.1 mol/L四丁基六氟磷酸铵($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$)乙腈溶液中进行,扫描速率为100 mV/s。从图3可以看到,聚合物PC-DODTBT表现出准可逆的还原过程和氧化过程,因此可以由其起始还原电位(E_{red})和起始氧化电位(E_{ox})计算出聚合物的最低未占轨道(LUMO)能量和最高占用轨道(HOMO)能量以及电化学能隙。具体的计算公式^[10]为:

$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{ox}} + 4.71) \quad (2)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -e(E_{\text{red}} + 4.71) \quad (3)$$

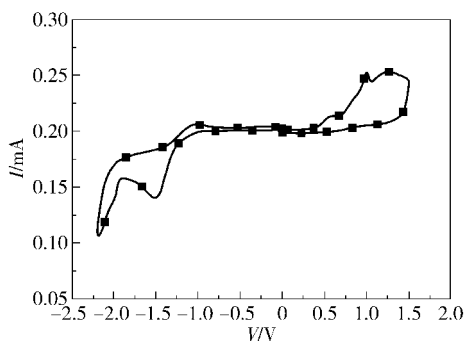


图3 聚合物薄膜的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram of PC-DODTBT on a Pt electrode in 0.1 mol/L Bu_4NPF_6 solution in CH_3CN with a scan rate of 100 mV/s

由此计算得到的聚合物的 LUMO 和 HOMO 能量分别是 -3.59 、 -5.23 eV, 电化学能隙为 1.64 eV。PC-DODTBT 电子能带结构的确定, 对于后期制备太阳能光伏器件的过程中根据能带结构来优化器件的工作是非常重要的。

2.2.4 光伏性能

为了评估聚合物 PC-DODTBT 制备太阳能电池的前景, 实验中以 PC-DODTBT 为给体, PC₇₀BM 为受体, 给受体质量比为 1:1, 制备了体相异质结太阳能电池。器件的 $J-V$ 曲线如图 4 所示。制备的器件的开路电压、短路电流、填充因子和能量转换效率分别是 0.88 V, 2.04 mA/cm², 0.51 和 0.92% 。该器件的外量子效率如图 5 所示。与纯聚合物 PC-DODTBT 的吸收相比, PC₇₀BM 对于光电流的贡献使器件的光谱响应范围更宽, 覆盖了 $350 \sim 700$ nm 的范围。光伏器件在 480 nm 处得到最高外量子效率 (EQE) 为 20% , 与纯聚合物 PC-DODTBT 最大吸收波长的位置相一致。

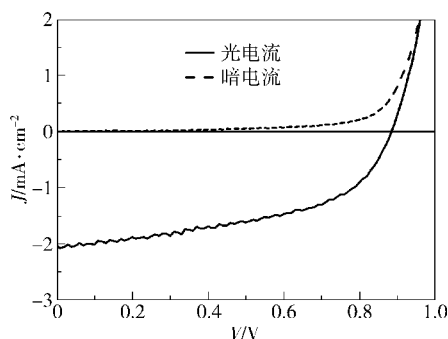


图 4 聚合物太阳能电池 $J-V$ 曲线

Fig. 4 $J-V$ curves of the PSC based on PC-DODTBT

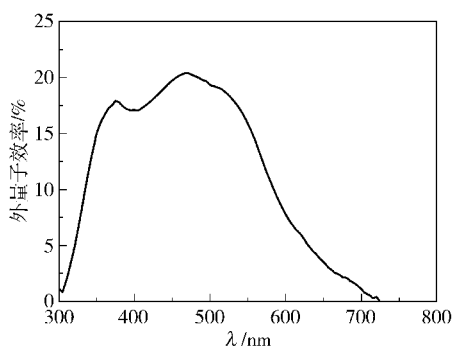


图 5 聚合物太阳能电池 EQE 响应曲线

Fig. 5 External quantum efficiency (EQE) of the PSC device based on PC-DODTBT

该聚合物制备的太阳能光伏器件的能量转换效率和外量子效率比较低的一个重要原因很可能是因

为聚合物溶解性仍不好, 导致其分子量较小, 且其成膜质量不好。因此对上述聚合物进一步进行结构优化, 提高其溶解性和分子量, 将会改善其光伏器件性能。聚合物结构与器件工艺的优化等后续工作还在进行。尽管以 PC-DODTBT 制备的太阳能电池的能量转换效率较低, 但其光伏器件表现出较高的开路电压, 这说明该聚合物作为光伏材料仍然具有一定的优势, 依然具有其潜在的应用前景。

3 结论

(1) 设计并合成了 N-十二烷基-2,7-咪唑与 5,6-二辛氧基二噻吩苯并噻二唑的 D-A 型交替共聚物 PC-DODTBT。

(2) D-A 结构的设计有效地降低了聚合物的带隙, 使其吸收覆盖了 $300 \sim 660$ nm 的范围, 大大提高了聚合物对太阳光的吸收利用率。

(3) 以 PC-DODTBT 为给体, PC₇₀BM 为受体, 制备的本体异质结太阳能电池, 在 AM1.5, 100 mW/cm² 模拟太阳光下, 能量转换效率达到 0.92% 。

致谢: 感谢中国科学院有机固体实验室李永舫教授研究组为本论文中太阳能电池器件表征工作提供的支持和帮助。

参考文献:

- [1] Ma W, Yang C Y, Gong X, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(10): 1617-1622.
- [2] Liang Y E, Feng D Q, Wu Y, et al. Highly efficient solar cell polymers developed via fine-tuning of structural and electronic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(22): 7792-7799.
- [3] Hou J H, Chen H J, Zhang S Q, et al. Synthesis of a low band gap polymer and its application in highly efficient polymer solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(43): 15586-15587.
- [4] Zhou H X, Yang L Q, Stuart A C, et al. Development of fluorinated benzothiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7% efficiency [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(13): 2995-2998.
- [5] Price S C, Stuart A C, Yang L Q, et al. Fluorine substituted conjugated polymer of medium band gap yields 7% efficiency in polymer-fullerene solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(12): 4625-

- 4631.
- [6] Blouin N, Michaud A, Gendron D, et al. Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(2): 732–742.
- [7] Qin R P, Li W W, Li C H, et al. A planar copolymer for high efficiency polymer solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(41): 14612–14613.
- [8] Zhang Z G, Liu Y L, Yang Y, et al. Alternating copolymers of carbazole and triphenylamine with conjugated side chain attaching acceptor groups: synthesis and photovoltaic application [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(22): 9376–9383.
- [9] Qing F Y, Wang X C, Li N, et al. A novel poly(thienylenevinylene) derivative for application in polymer solar cells [J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 9(2): 2102–2106.
- [10] Sun Q J, Wang H Q, Yang C, et al. Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(4): 800–806.

Synthesis and photovoltaic properties of poly(2,7-carbazole-5,6-bis(octyloxy)-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo-[c][1,2,5]-thiadiazole)

WANG HaiQiao LI Na SUN YePing WANG XiaoChen QING FeiYao LI XiaoYu

(State Key Laboratory of Organic – Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A donor-acceptor type conjugated polymer PC-DODTBT comprising 2,7-carbazole and 5,6-bis(octyloxy)-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo-[c][1,2,5]-thiadiazole has been synthesized by Suzuki cross coupling. The photophysical and electrochemical properties of the polymer were investigated. Bulk heterojunction solar cells fabricated from composite films of PC-DODTBT as electron donor and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) as electron acceptor showed power conversion efficiencies of 0.92% with an open-circuit voltage of 0.88 V, a short-circuit current density of 2.04 mA/cm² and a fill factor of 0.51 under an AM 1.5 solar simulator (100 mW/cm²).

Key words: conjugated polymers; solar cells; carbazole; benzothiadiazole