

新型给体-受体型聚合物的合成及其在本体异质结聚合物太阳能电池中的应用

邹文武^a 刘颖^b 贾庆明^{a*} 葛子义^{b*}^a昆明理工大学化学工程学院 云南 昆明 650500)^b中国科学院宁波材料技术与工程研究所 浙江宁波 315201)

摘要 本文设计、合成了侧链含有强吸电结构的丙二酸二丁酯受体单元与苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩给体单元交替共聚物 PBDDT, 研究了其热学、光学、电化学性质以及与受体 PC₇₁BM([6,6]-苯基 C₇₁ 丁酸甲酯) 共混作为活性层制备成本体异质结聚合物有机太阳能电池的光伏性质, 考察了 PBDDT 与 PC₇₁BM 不同比例时的光伏性能, 当聚合物 PBDDT 和 PC₇₁BM 质量比为 1:3 制备的器件, 其开路电压达到了 0.82V, 能量转换效率 (PCE) 为 0.90%, 短路电流为: 3.25mA/cm², 填充因子 FF 为 0.338, 同时将其与同等工艺制备的 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 太阳能电池的光伏性能进行比较, 相同工艺下制备的 P3HT 电池的开路电压仅为 0.55V, 由 PBDDT 制备的电池开路电压比 P3HT 电池的开路电压高出 0.29V, 同时分析了 PBDDT 能量转换效率较 P3HT 低的原因。

关键词 丙二酸二丁酯; 交替共聚物; 有机太阳能电池;

* E-mail: jiaqm411@163.com;

Received ; revised ; published online .

Project supported by the National Science Foundation of China (21074144)

基金(No. 21074144)资助项目.

Synthesis of New Donor-acceptor Copolymer and its Application in Organic Bulk Hetero-junction Solar Cells

Zou, Wenwu^a Liu, Ying^b Jia, Qingming^{a*} Ge, Ziyi^{b*}

^a Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan Province, 650500)

^b Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, No. 519 Zhuangshi Road Zhenhai District Ningbo City Zhejiang Province 315201)

Abstract Alternative copolymer (PBDDT) was synthesized from acceptor unit with strong electro-withdrawing structure of dibutyl malonate in branch chain and donor unit based on benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene. And its thermal, optical, electrochemical properties and photovoltaic properties blending with [6, 6]-phenyl-C₇₁ butyric acid methyl ester as the active layer in the bulk hetero-junction devices of organic solar cells were investigated. The influence of different ratio of polymer PBDDT and PC₇₁BM on the photovoltaic properties was also studied. And the Open voltage reached 0.82V, when the weight ratio of PBDDT and PC₇₁BM is 1:3, and its power conversion efficiency (PCE) was 0.90%, with V_{oc} of 0.82V, J_{sc} of 3.25 mA/cm² and FF of 33.8%. Comparing with the poly(3-hexylthiophene) (P3HT) in the same method, the solar cells with P3HT blending with PC₇₁BM as the active layer can only get 0.55V, which can be lower about 0.29V than that of the PBDDT. And the possible factors resulting in low PCE and the higher Open voltage than that of P3HT was analyzed.

Keywords dibutyl malonate; alternative copolymer; organic solar cells;

随着全球对能源需求增加以及对环境要求的提高, 发展低廉、清洁的能源已迫在眉睫, 充分利用太阳能资源来解决能源危机成为一条切实有效的途径, 与无机太阳能电池相比, 聚合物太阳能电池因其具有制备简单, 成本低, 质量轻, 可制备成柔性器件等优点, 而受到广泛关注^[1,2,3,4]。目前聚 3-己基噻吩 (P3HT), 因其具有良好的溶解性、规整性和成膜性, 已被广泛研究。但由于聚 3-己基噻吩的 HOMO 能级较高, 达到了 -5.17eV^[5], 常见受体 PC₆₁BM 的最低空轨道 (LUMO) 能级较低, 在 P3HT 与 PC₆₁BM 制备的太阳能电池的器件中, 最高开路电压仅能达到 0.58V^[6], 限制了聚 3-己基噻吩太阳能电池的能量转换效率的提高。有机聚合物因对太阳光谱吸收的波谱较窄, 不能与太阳光谱相匹配, 导致所制备太阳能电池的能量转化效率 (PCE) 普遍较低, 通过将吸电子结构引入到受体单元, 与给电子给体单元交替共聚组成 D-A 型聚合物^[7, 8, 9], 达到对太阳光发射光谱吸收红移, 使聚合物的吸收峰尽量与太阳光发射光谱匹配, 亦可通过扩宽对太阳能光谱的吸收^[10, 11], 对活性层进行热退火^[12]以及加入添加剂^[13]来提高电池的能量转化效率。目前聚合物太阳能电池的 PCE 已超过 9%^[4]。本文设计了含有苯并[1, 2-*b*:4, 5-*b'*]二噻吩作为给体单元与丙二酸二丁酯作为侧链的受体单元进行交替共聚制备的新型 D-A 聚合物, 并对该聚合物与 PC₇₁BM 不同质量比制备的太阳能电池进行了优化, 得到最佳条件为聚合物和 PC₇₁BM 质量比为 1:3, 添加剂为体积比 2% 的 1, 8-二碘辛烷。在这种条件下所得器件的开路电压达到了 0.82V, 能量转换效率 (PCE) 为 0.90%, 短路电流为: 3.25mA/cm², 填充因子 FF 为 0.338。

1 结果与讨论

1.1 聚合物的结构表征

1.1.1 聚合物的热学性质

聚合物的数均分子量 (M_n), 质均分子量 (M_w), 聚合物分散指数 (PDI) 以及分解温度 (T_d) 和玻璃化转变温度 (T_g) 列于下表1, 其中聚合物的分解温度是在氮气氛围下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度下进行测量的。而玻璃化转变温度 (T_g) 则是通过差示扫描量热仪进行测试获得的。从下表1中可以看出, 该聚合物的分解温度达到了 368.5°C , 表现出良好的热稳定性。

Table 1 Molecular weight and thermal properties of Polymer

表1 聚合物的分子量与热学性质

	$M_n(\text{kg/mol})$	$M_w(\text{kg/mol})$	PDI	$T_d(^\circ\text{C})$	$T_g(^\circ\text{C})$
PBDTDT	6.808	16.786	2.46	368.5	86.8

1.1.2 聚合物的光学性质

图1为聚合物在氯仿溶液和薄膜中的紫外-可见吸收光谱图, 在薄膜中, 聚合物在 423nm 有较强的吸收, 此为聚合物的 $\pi-\pi$ 共轭重叠引起的吸收, 而 525nm 处有强吸收峰, 应为主链上给体单元与受体单元的分子内的电荷相互作用引起的吸收。薄膜中的紫外可见吸收光谱较溶液中的紫外可见吸收光谱图红移了约 40nm , 但仍与太阳发射光谱不太匹配。

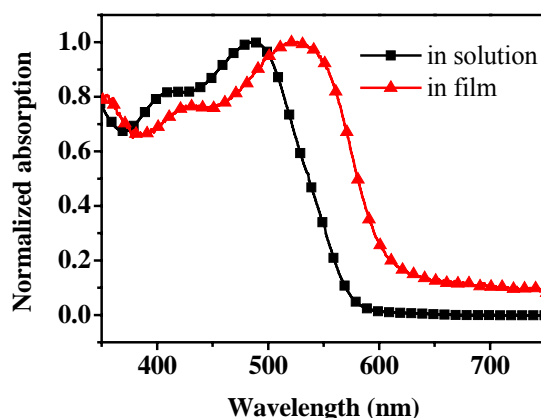


图1 聚合物在氯仿溶液及在薄膜中的归一化紫外-可见吸收光谱图

Fig 1 Normalized UV-vis absorption spectra of polymer in chloroform solution and in thin films.

1.1.3 聚合物的电化学性质

聚合物的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)是在ITO基片上涂上聚合物作为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极以及辅助电极浸在 $0.1\text{M Bu}_4\text{NPF}_6$ 的乙腈溶液中进行测量的, 其中的参比电极是在真空下用 Fc/Fc^+ 还原对进行校

准。聚合物的 HOMO 能级与 LUMO 能级采用经验公式 $E_{\text{HOMO}} = (E_{\text{onset}}^{\text{red}} - E_{\text{onset}}^{\text{ferrocene}}) + 4.80$ (eV), $E_{\text{LUMO}} = (E_{\text{onset}}^{\text{red}} - E_{\text{onset}}^{\text{ferrocene}}) + 4.80$ (eV)^[14] 计算得出的, 其中 4.80eV 是二茂铁在真空下的能级。 $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (eV) and $E_{\text{onset}}^{\text{ferrocene}}$ 为以参比电极作为标准的氧化、还原电位。聚合物的 HOMO 与 LUMO 能级列于表 2。

表2 聚合物的电化学性质

Table 2 Electrochemical energy of polymer

Polymer	$\lambda(\text{nm})$		E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g^{a} (eV)	E_g^{b} (eV)
	Solution	film				
PBDTDT	550	615	5.55	3.69	2.01	1.86

^a Estimated from the onset wavelength absorptions of the solid films.

^b Estimated from the onset of corresponding potential

1.2 聚合物太阳能电池的制备及其性能的测定

聚合物太阳能电池的结构为: IT0/PEDOT: PSS/polymer: PC₇₁BM/LiF/Al. 其中IT0基片依次用去离子水、丙酮、异丙醇超声波清洗20min后, 在氮气的气流中干燥, 备用。PEDOT: PSS过滤后以4000rpm转速旋涂于IT0基片上的。聚合物和PC₇₁BM以不同的质量比分别溶于氯仿与邻二氯苯(1: 3)组成的混合溶剂, 在加热条件下搅拌, 待溶解之后, 在手套箱中通过旋涂仪将以1000rpm的速度旋涂于IT0上, 然后在真空蒸镀室于 1×10^{-4} pa条件下, 将LiF和Al电极依次蒸镀到活性层表面, 两者的厚度分别为1nm和100nm, 制成的电池有效面积为(0.1257)cm², 聚合物太阳能电池能量转换效率则是在模拟太阳光强为1.5 AM的条件下, 通过Keithly 2400 电流电压测试仪进行测定。

聚合物与PC₇₁BM不同质量比例制备的器件所得的PCE如图2所示, 在聚合物与PC₇₁BM质量比为1:3, 添加剂为2%体积比 1, 8-二碘辛烷(DIO)条件下, 所得器件PCE达到0.90%, 开路电压 V_{oc} 为0.82V, 短路电流 J_{sc} 达到3.25 mA/cm², 填充因子FF为0.338, 可能是随着PC₇₁BM的含量增加, 增加了激子分离与传导, 从而提高到了器件的短路电流。图3是聚合物光伏电池活性层形貌的原子力显微镜图, 从图中可以看出, a, b两图出现了聚集, 较为粗糙, 相比a, b图, c图的表面形貌具有更加平滑的表面, 没有出现明显的相分离, 有利于增加电荷的传导, 提高电流, 这与相应器件的电流最高也是一致的。但可能因PC₇₁BM过于均匀分散在聚合物中, 导致聚合物和PC₇₁BM之间的相分离较小, 使所产生的激子不能有效分离, 同时由于传输路径不连续, 使得已经生成的载流子复合的概率增大, 减小了载流子的寿命, 造成了能量的损失^[15, 16], 导致了器件PCE较低。

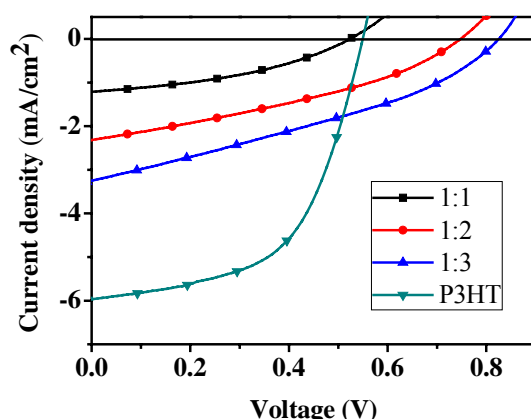


图 2 聚合物与PC₇₁BM质量比为: 1:1, 1:2, 1:3以及P3HT的光伏电池*J-V*曲线

Figure 2 *J-V* curves of photovoltaic cells based on polymer (weight ratio ranging from 1:1 to 1:3 with P₇₁CBM) and the P3HT (weight ratio was 1:1 corresponding to PC₇₁BM), respectively.

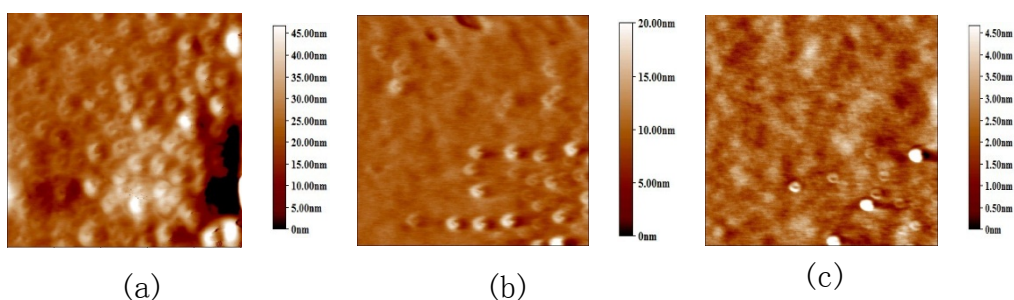


图3 a, b, c分别是聚合物和PC₇₁BM比例为1:1, 1:2, 1:3时的AFM图

Figure 3 The AFM image of weight ratio ranging from 1:1 to 1:3 for polymer and PC₇₁BM, respectively.

相同条件下制备的P3HT聚合物太阳能电池效率达到了1.83%，其中P3HT与PC₇₁BM质量比为1:1添加剂体积比1%的1,8辛二硫醇。聚合物PBDDTD能量转换效率相对较低，可能是因为聚合物自身对太阳光谱的吸收较弱。在聚合物旋涂退火完毕后，所得器件仍较透明，而由P3HT制备的器件则表现出颜色加深的趋势，退火使P3HT主链间规整度增加，增加了 $\pi-\pi$ 堆积，有利于对光谱的吸收，提高聚合物的电流。与P3HT相比，聚合物PBDDTD有着相对较高的开路电压，达到了0.82V，相对应的P3HT则仅仅只有0.55V。可能由于P3HT的HOMO能级为-5.17eV^[5]，而PBDDTD的HOMO能级则是在-5.55eV，在相同受体PC₇₁BM的条件下，则聚合物的HOMO能级与PC₇₁BM的LUMO能级之差大于P3HT的HOMO能级与PC₇₁BM的能级差，根据聚合物太阳能电池的开路电压与聚合物HOMO能级与PC₇₁BM的LUMO能级差是呈正比的^[17,18]，故所得聚合物太阳能电池的开路电压相对P3HT制备的太阳能电池，有着更高的开路电压。相信通过将丙二酸酯结构引入到聚合物太阳能电池中，有助于提高聚合物的开路电压。

2 结论

本文通过简便方法合成了强吸电子受体单元,制备了主链为给-受体结构的共轭聚合物,将聚合物与受体材料 PC₇₁BM 共混后制备的太阳能电池,在聚合物和 PC₇₁BM 混合比为 1:3,以 2% 体积比的 DI0 作为添加剂时,太阳能电池开路电压达到了 0.82V,能量转换效率 (PCE) 为 0.90%,短路电流为: 3.25mA/cm²,填充因子 FF 为 0.338,同时与最具代表性的光伏材料 P3HT 制备的太阳能电池做了比较,聚合物的开路电压比 P3HT 高了 0.29V。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

试剂均购于Aldrich或者J&K百灵威公司,无水四氢呋喃 (THF) 是在二苯甲酮作为指示剂、钠丝存在下,回流除水。N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 则是在无水硫酸镁干燥后,真空蒸馏得到的。德国Bruker公司DMX400 型核磁共振仪 (¹H NMR, ¹³C NMR), UV-2401PC Shimadzu紫外-可见光谱仪, Waters 2695凝胶渗透色谱仪 (GPC) 以THF作为流动相,线性单分散聚苯乙烯标样。Pyris-1热重分析仪 (氮气流速20 mL/min, 升温速率为10°C/min), 原子力显微镜 (本原纳米仪器有限公司), Dektak 150 stylus surface profiler 膜厚仪。

3.2 实验方法

3.2.1 单体的合成

2,5-二溴噻吩-3-甲醛(1) 根据文献^[19]改进合成。在 250ml 三口瓶中,加入 3-噻吩甲醛基 (4.48g 10mmol), 加入二氯甲烷(100ml), 碳酸氢钠 (4.5g, 53mmol), 在剧烈搅拌下, 溴素(7.5g, 46mmol)通过恒压漏斗逐滴加入到三口瓶中, 反应 24h 后, 加入硫代硫酸钠除去过量的溴素, 直到反应溶液颜色变浅。将反应混合物倒入去离子水中, 用二氯甲烷萃取三次, 无水硫酸镁干燥。硅胶柱层析纯化 (正己烷/乙酸乙酯, 10:1, v/v)。得到棕色固体(4.23g, yield 39.3%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.79 (s, 1H), 7.33 (m, 1H)。

2-(2,5-二溴噻吩-3-乙基)丙二酸二丁酯(2) 根据文献^[20]改进合成的。在 50ml 三口瓶中加入 2,5-二溴 3-噻吩基 (2.69 g, 10mmol), 丙二酸二丁酯(2.16ml, 10mmol), 哌啶 (0.1ml), 在氩气氛围下, 反应回流 5h, 减压旋出乙腈, 用二氯甲烷萃取三次, 无水硫酸镁干燥, 通过硅胶柱层析纯化 (正己烷/乙酸乙酯, 10:1, v/v), 产物为淡黄色液体 (0.85g 产率: 45%) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.58 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 4.30 (m, *J*=12Hz, 2H), 4.25 (m, *J*=16Hz, 2H), 1.68 (m, *J*=36Hz, 4H), 1.40 (m, *J*=44Hz, 4H), 0.94 (m, *J*=12Hz, 6H); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 166.09, 163.81, 134.51, 131.90, 128.54, 126.54, 119.20, 112.69, 77.46, 77.17, 76.82, 65.73, 30.51, 29.67, 19.14, 13.72。

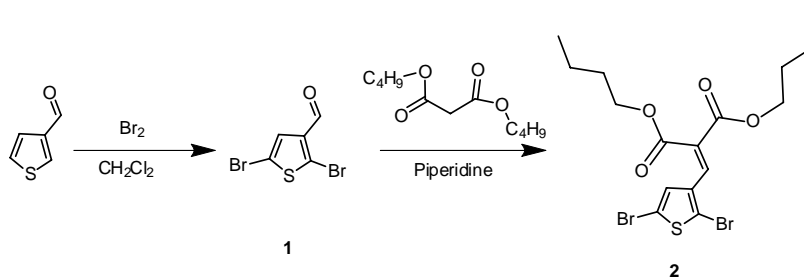


图1 单体2的合成

Scheme 1 synthetic route of monomer 2

化合物4 根据文献^[21]合成, 通过硅胶柱层析纯化(石油醚/三乙胺=100: 5)得到浅黄色粘稠液体1.1g, 产率: 47%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.7 (t, *J*=24Hz, 2H), 7.34 (d, *J*=4Hz, 2H), 6.9 (m, *J*=2Hz, 2H), 2.87 (d, *J*=7Hz, 4H), 1.56 (m, *J*=32Hz, 16H), 1.34 (m, *J*=44Hz, 26H), 1.29~1.40 (m, *J*=16Hz, 10H), 0.87~0.97 (m, *J*=40Hz, 32H).

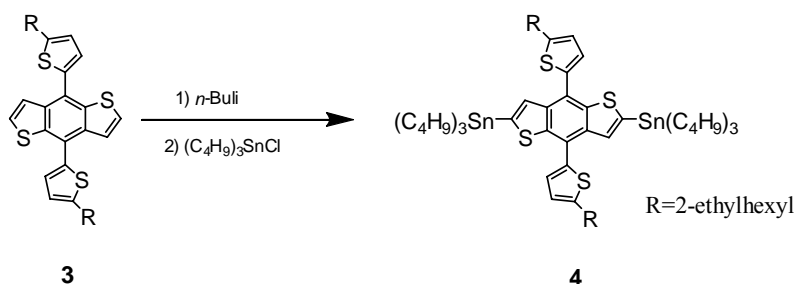
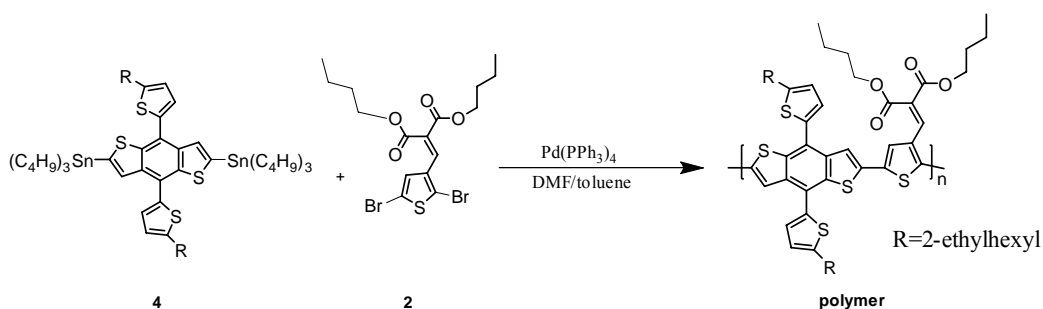


图2 单体4的合成

Scheme 2 synthetic route of monomer 4

3.2.2 聚合物的合成



Scheme 3 synthetic route of polymer

图3 聚合物的聚合反应

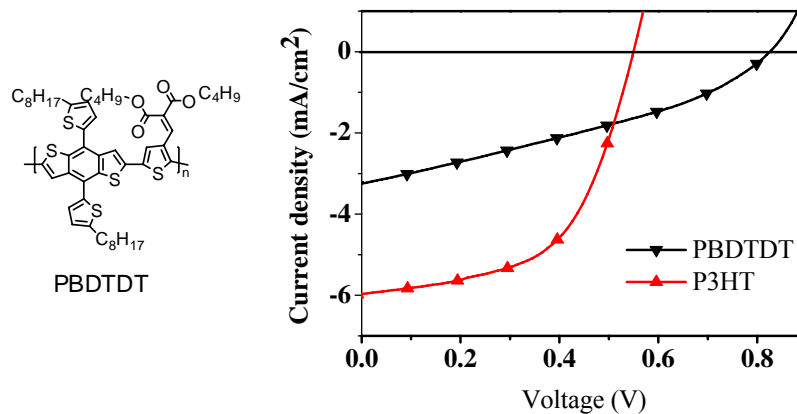
取25ml干燥三口瓶, 加入化合物2 (140mg, 0.3mmol) 和化合物4 (347mg, 0.3mmol), 加入无水甲苯12ml, 无水N,N-二甲基甲酰胺3ml, 在氮气保护下, 加入Pd(PPh₃)₄ (35mg, 30mmol), 反应在120℃下进行48h, 反应结束后, 将反应液逐滴加到甲醇中, 过滤, 依次用甲醇, 正己烷, 氯仿抽提, 将氯仿旋至少量之后, 逐滴滴入

到甲醇中, 过滤, 将产物干燥, 得到深红色固体135.5mg, 产率51%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.98 (broad, 1H), 7.69 (broad, 3H), 7.38 (broad, 1H), 7.31 (broad, 2H), 6.92 (broad, 2H), 4.28 (broad, 4H), 2.88 (broad, 4H), 1.69 (broad, 6H), 1.36 (broad, 20H), 0.928 (broad, 18H).

References

- [1] Chu, T.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4250.
- [2] Li, W.; Roelofs, W. S. C.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 13787.
- [3] Hou, J.; Chen, H.; Zhang, S.; Chen, R. I.; Yang, Y.; Wu, Y.; Li, G. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 15586.
- [4] Peng, Q.; Huang, Q.; Hou, X.; Chang, P.; Xu, J.; Deng, S. *Chem. Commun.* 2012, 48, 11452.
- [5] Burkhardt, B.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C. *Macromolecules* 2012, 45, 3740.
- [6] He, Y.; Chen, H.; Hou, J.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 1377.
- [7] Zhang, M.; Guo, X.; Li, Y. *Macromolecules* 2011, 44, 8798.
- [8] Huo, L.; Ye, L.; Wu, Y.; Li, Z.; Guo, X.; Zhang, M.; Zhang, S.; Hou, J. *Macromolecules* 2012, 45, 6923.
- [9] Saadeh, H. A.; Lu, L.; He, F.; Bullock, J. E.; Wang, W.; Carsten, B.; Yu, L. *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 361.
- [10] Chen, J.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 1709.
- [11] Qin, R.; Li, W.; Li, C.; Du, C.; Veit, C.; Schleiermacher, H.; Andersson, M.; Bo, Z.; Liu, Z.; Inganäs, O.; Wuerfel, U.; Zhang, F. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 14612.
- [12] Hong, Y.; Wong, H.; Moh, L. C. H. Huei-Shuan. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 4920.
- [13] Wang, B.; Tsang, S.; Zhang, W.; Tao, Y. *Chem. Commun.* 2011, 47, 9471.
- [14] Jiang, Z.; Zhang, W.; Yao, H.; Yang, C.; Cao, Y.; Qin, J.; Yu, G.; Liu, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009, 47, 3651.
- [15] Wang, A.; *Chinese Journal of Materials Research.* 2012, 26(3), 327 (in Chinese)
王爱芬. 材料研究学报. 2012, 26(3), 327
- [16] Cai, W.; Gong, X.; Cao, Y. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 2010, 94, 114.
- [17] Wang, E.; Ma, Z.; Zhang, Z.; Henriksson, P.; Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M. R. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 4908.
- [18] Du, C.; Li, C.; Li, W.; Chen, X.; Bo, Z.; Veit, C.; Ma, Z.; Wuerfel, U.; Zhu, H.; Hu, W.; Zhang, F. *Macromolecules* 2011, 44, 7617.
- [19] Zhang, Y.; Murphy, C. B.; Jones, W. E., Jr. *Macromolecules* 2002, 35, 630.
- [20] Qu, S.; Qin, C.; Islam, A.; Wu, Y.; Zhu, W.; Hua, J.; Tian, H.; Han, L. *Chem. Commun.*, 2012, 48, 6972.
- [21] Huo, L.; Zhang, S.; Guo, X.; Xu, F.; Li, Y.; Hou, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 9697.

Synthesis of New Donor-acceptor Copolymer and its Application in Organic Bulk Hetero-junction Solar Cells

Zou, Wenwu^a Liu, Ying^b Jia, Qingming^{a*} Ge, Ziyi^{b*}

Strong electro-withdrawing group, dibutyl malonate, was easily introduced into the acceptor unit in branch chain, and the polymer solar cells was fabricated from the obtained alternative polymer PBDTDT, resulting from the polymerization of the donor unit and the acceptor unit. The photovoltaic properties of cells were investigated and open voltage of the cells can be higher than that of the P3HT.