

新型基于烷氧噻吩炔的共轲聚合物受体的设计、合成及光伏性能

刘孝诚¹, 伍世豪¹, 胡志诚^{1,2}, 唐浩然¹, 凌 浩¹, 黄 飞^{1,2*}

(1. 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640; 2. 华南协同创新研究院, 东莞 523808)

摘要:设计合成了两个新型基于烷氧噻吩炔单元的共轲聚合物受体(PTO 和 NTO)。PTO 和 NTO 的给体单元为烷氧基取代的噻吩, 受体单元分别为茱二酰亚胺(PDI)和茱二酰亚胺(NDI), 炔键作为连接桥键。两个共轲聚合物受体都具有较宽的吸收光谱和较浅的最低未占有轨道(LUMO)能级($> -3.80\text{eV}$)。我们采用中等带隙的 PBDB-T 作为给体材料, PTO、NTO 分别作为电子受体材料, 制备了全聚合物太阳电池器件。基于 NTO 的电池器件可以获得 3.7% 的能量转化效率, 高于基于 PTO 的电池器件效率(2.8%)。这主要是因为, 基于 NTO 的电池器件具有更高的开路电压(V_{oc})和载流子迁移率。

关键词:烷氧噻吩炔; 共轲聚合物受体; 全聚合物太阳电池

引言

近年来, 有机太阳电池因其质轻、柔性以及可采用溶液法大面积加工等优点吸引了科学界和工业界的广泛关注^[1~3]。全聚合物太阳电池采用共轲聚合物作为给体和受体, 具有良好的相稳定性、器件稳定性和力学性能, 被视为最有希望工业化的有机太阳电池^[4~12]。近年来, 由于在给受体材料设计、薄膜形貌调控以及器件工程方面的发展, 全聚合物太阳电池的性能得到了极大的提升, 但是相对于采用小分子非富勒烯材料为受体的聚合物太阳电池, 全聚合物太阳电池的性能仍然存在一定的差距。为了获得更加高效的全聚合物太阳电池, 仍然需要对给受体材料的结构、薄膜形貌以及器件性能进行更加深入的研究^[13]。

高效的共轲聚合物受体材料对于全聚合物太阳电池至关重要。近年来, 基于酰亚胺结构的 n 型共轲聚合物引起了研究者的广泛兴趣。例如, 基于茱二酰亚胺(NDI)和茱二酰亚胺(PDI)基团构筑的 n 型共轲聚合物具有较高的电子亲和能以及电子迁移率, 其作为电子受体材料在全聚合物太阳电池中表现出了优良性能^[14~19]。对于 NDI 类的共轲聚合物, N2200^[20]是其中研究最为广泛的聚合物受体材料。Li 等采用宽带隙的聚合物 J51 为给体, 将其与 N2200 进行匹配, 获得了能量转化效率超过 8% 的全聚合物太阳电池^[21]。Huang 等采用硅烷炔侧链修饰的宽带隙给体材料 PTzBI-Si 与 N2200 共混, 制备了效率超过 10% 的全聚合物太阳电池^[22]。除了基于 NDI 的聚合物受体材料, 基于 PDI 的聚合物受体材料也得到了广泛的探究。Zhan 等在 2007 年首次报道了基于 PDI 的聚合物受体材料并将其用于全聚合物太阳电池, 获得了超过 1% 的能量转换效率^[23]。Bao 等报道了给受体材料分别为 P11-2T-PS10 和 PDI-Th 的全聚合物太阳电池, 能量转换效率为 4.4%^[24]。Hou 等报道了受体为聚合物 PPDIOTD 的全聚合物太阳电池, 能量转化效率达到了 6.5%^[25]。Zhao 等通过乙烯基连接 PDI 基团制备了聚合物受体(PDI-V、NDP-V), 基于这两个受体材料的全聚合物太阳电池分别获得了 7.57% 和 8.59% 的能量转化效率^[26,27]。

将 NDI 和 PDI 单元与不同的给体单元进行共聚制备 D-A 型共轲聚合物是调节共轲聚合物受体性能、制备高效受体材料的有效方法^[28~32]。烷氧取代的噻吩基团是一类具有强给电子能力的共轲单元, 将其与 NDI 和 PDI 共聚, 可以提升聚合物受体材料的最低未占有轨道(LUMO)能级, 有利于电池器件获得

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.02.007

收稿: 2018-11-07; 修回: 2018-12-03;

基金项目: 国家自然科学基金(21634004, 51403070);

作者简介: 刘孝诚(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为光电功能材料。E-mail: xiaocheng_scut@163.com;

* 通讯联系人: 黄飞, E-mail: msfhuang@scut.edu.cn.

高的开路电压(V_{oc})。给受体单元间的桥键对于共轭聚合物的空间结构和电子云排布具有重要的影响,能够进一步影响全聚合物太阳能电池性能^[33]。炔基(也称为碳碳叁键)的碳原子采用 sp^1 杂化,将其引入 D-A 共轭共聚物主链,能极大地提高聚合物分子的平面性,并提高共轭聚合物的载流子迁移率^[34~36]。此外,含碳碳叁键的聚合反应可以通过 Sonogashira 偶联反应实现,避免了引入高毒性的有机锡单体,是一种较为绿色的合成方法^[37~39]。

基于上述考虑,我们设计并合成了两个 D-A 型共轭聚合物受体材料(PTO 和 NTO,结构式如图 1 所示)。PTO 和 NTO 是由强给电子基团-烷氧取代噻吩分别与吸电子基团 PDI、NDI 基团共聚而成,碳碳叁键作为连接 D、A 单元的桥键。PTO 和 NTO 的主链均表现出较好的平面性,并具有较浅的 LUMO 能级($>-3.80\text{eV}$),适合作为全聚合物太阳能电池的受体材料。我们采用中等带隙的聚合物 PBDB-T 作为给体材料,以 PTO、NTO 作为受体材料的全聚合物太阳能电池器件分别获得了 2.8% 和 3.7% 的能量转化效率。

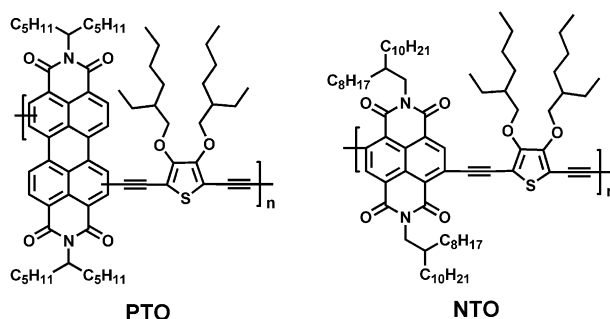


图 1 聚合物受体 PTO、NTO 的结构式

Figure 1 Chemical structures of PTO and NTO

1 实验部分

1.1 原料与试剂

1,7/1,6-二溴-3,4,9,10-萘四羧基双酐(**1**)购自华威锐科公司,为同分异构体的混合物比例为 5 : 1。2,6-二溴-1,4,5,8-萘四甲酸酐(**2**)购自华威锐科公司,直接使用。2,5-双[(三甲基硅烷基)乙炔基]-3,4-双(2-乙基己基)氧基噻吩(**3**)按照已报道的文献合成^[40]。

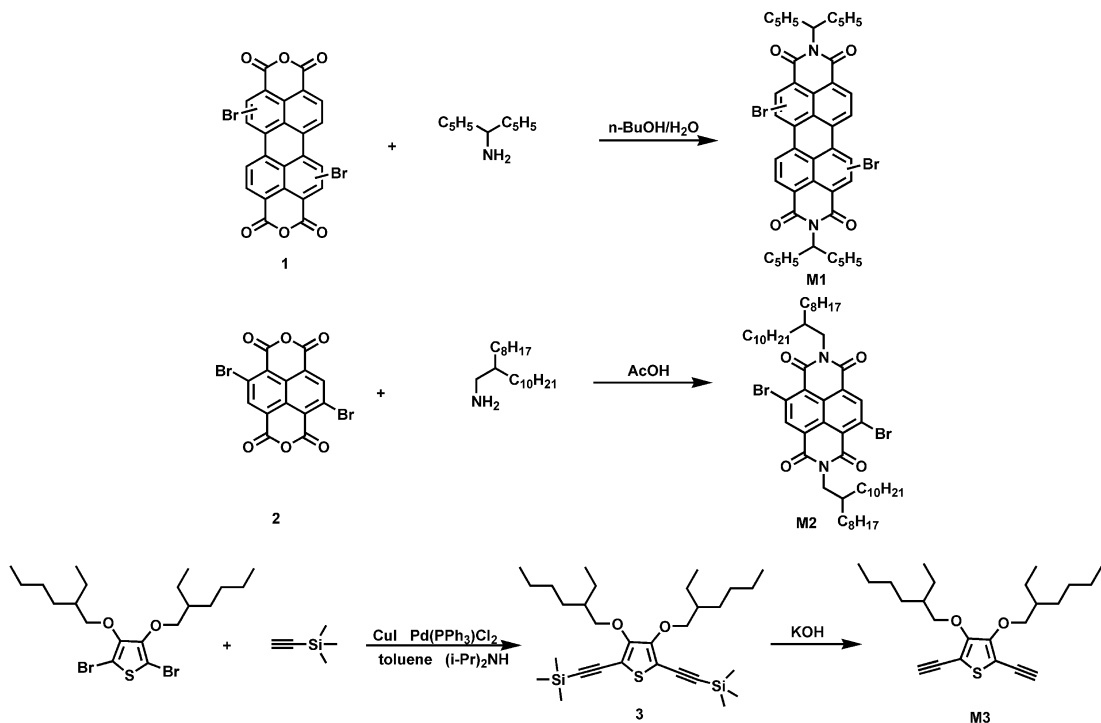
1.2 单体的合成

N,N-二戊基-1,7/1,6-二溴-3,4,9,10-萘四羧基双酐(**M1**)的合成:

将化合物 **1** (5mmol, 2.75g) 分散在 120mL 正丁醇/水(1 : 1, v/v) 中, 超声 10min 使其分散均匀。加入 6-氨基十一烷(20mmol, 3.42g), 抽换气 3 次, 在 80℃ 下搅拌 24h。待反应液降至室温后, 用二氯甲烷(3×90mL)萃取, 水洗(3×180mL), 用无水硫酸镁干燥。通过旋转蒸发除去溶剂, 用二氯甲烷/石油醚(1 : 2)作为洗脱剂通过柱层析分离混合物, 得到橘红色固体(2.61g, 61%)。¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ 9.53~9.47(m, 2H), 9.00~8.80(m, 2H), 8.90~8.60(m, 2H), 5.24~5.12(m, 2H), 2.30~2.18(m, 4H), 1.90~1.78(m, 4H), 1.47~1.22(m, 24H), 1.00~0.75(m, 12H)。¹³C-NMR (126MHz, CDCl₃): δ 138.44, 132.90, 130.41, 129.30, 128.47, 128.06, 127.22, 120.78, 55.00, 32.28, 31.73, 26.58, 22.57, 14.05。

N,N-双(2-辛基十二烷基)-2,6-二溴-1,4,5,8-萘四甲酸酐(**M2**)的合成:

将化合物 **2** (10.73g, 25mmol) 和 2-辛基十二烷-1-胺(22.30g, 75mmol) 置于 500mL 圆底烧瓶中, 再加入 250mL 乙酸。加热至 130℃, 反应 12h。待反应液降至室温后, 用二氯甲烷(3×90mL)萃取, 水洗(3×180mL), 用无水硫酸镁干燥。通过旋转蒸发除去溶剂, 用二氯甲烷/石油醚(1 : 2)作为洗脱剂通过柱



反应式 1 单体的合成路线图

Scheme 1 Synthetic routes of the monomers

层析分离混合物,得到黄色固体(15.28g, 62.2%)。 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ 9.00 (s, 2H), 4.24~4.09 (m, 4H), 2.08~1.85 (m, 2H), 1.47~1.22 (m, 64H), 1.00~0.80 (m, 12H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126MHz, CDCl_3) δ 161.18, 139.16, 128.22, 127.75, 125.29, 124.09, 45.46, 36.47, 31.89, 31.56, 30.03, 29.60, 29.55, 29.31, 26.34, 22.68, 14.13。

2,5-双乙炔基-3,4-双(2-乙基己基)氧基噻吩(**M3**)的合成:

将化合物 **3**(0.53g, 1mmol)置于 50mL 圆底烧瓶中,加入 15mL 四氢呋喃和 10mL 甲醇/水(3:1),加入氢氧化钾(0.17mg, 3mmol)。室温下反应 1h。之后用二氯甲烷(3×90mL)萃取,水洗(3×180mL),用无水硫酸镁干燥。通过旋转蒸发除去溶剂,用石油醚作为洗脱剂通过柱层析分离混合物,得到淡黄色液体(0.33g, 83%)。 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ 4.25~4.17 (m, 4H), 3.39 (s, 2H), 1.70~1.60 (m, 2H), 1.55~1.25 (m, 16H), 1.00~0.80 (m, 12H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126MHz, CDCl_3) δ 151.36, 102.38, 83.89, 75.49, 75.11, 39.99, 30.21, 29.06, 23.54, 23.07, 14.11, 11.10。

1.3 共轭聚合物 PTO 和 NTO 的合成

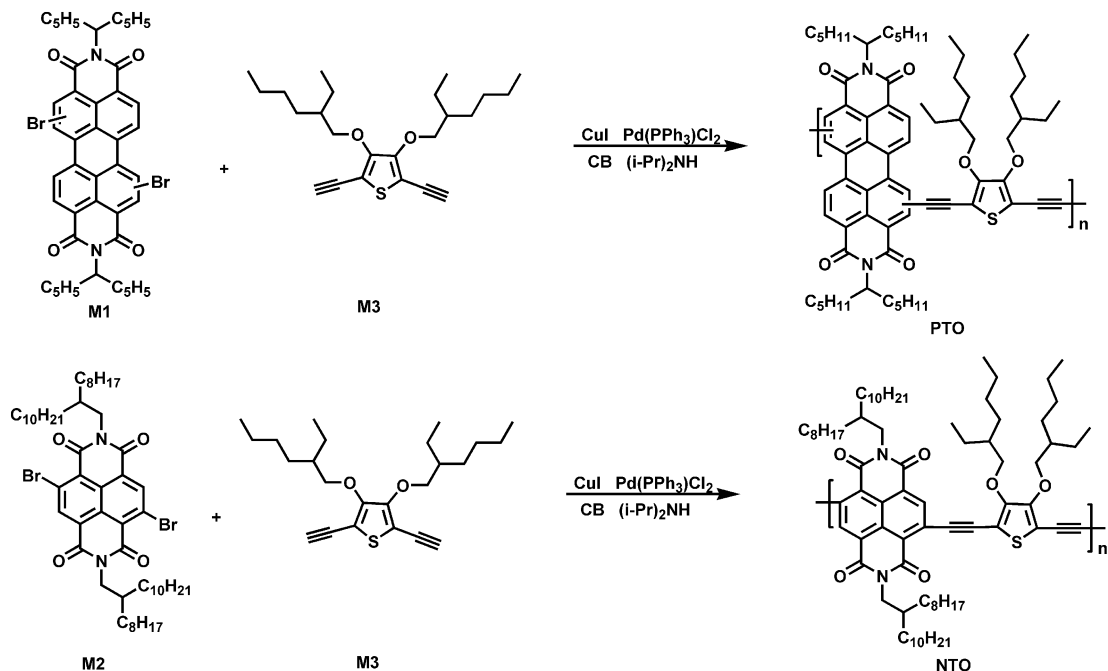
PTO 的合成:

将 0.2mmol **M1** 和 0.2mmol **M3** 置于 25mL 圆底烧瓶中,然后加入 5mL 氯苯和 1.5mL 二异丙胺。将混合溶液脱气三次以除去氧气,加入 7mg 双三苯基磷二氯化钨和 4mg 碘化亚铜,再次将反应液脱气,然后加热至 60℃ 反应 2h,得到聚合物 PTO。然后将聚合物溶液沉淀在甲醇中,收集固体并干燥。然后使用索氏提取器依次采用甲醇、正己烷和氯仿对聚合物进行抽提。然后将氯仿相浓缩并再次沉淀在甲醇中。收集固体并干燥,得到聚合物 PTO,为深绿色固体(183mg, 80%)。 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ 9.90~10.10 (m, 2H), 9.00~8.75 (m, 4H), 5.30~5.12 (m, 2H), 4.50~4.30 (m, 4H), 2.35~2.15 (m, 4H), 1.85~1.70 (m, 6H), 1.45~1.25 (m, 40H), 1.00~0.75 (m, 24H)。

NTO 的合成:

将 0.2mmol **M2** 和 0.2mmol **M3** 置于 25mL 圆底烧瓶中,然后加入 5mL 氯苯和 1.5mL 二异丙胺。

将混合溶液脱气三次以除去氧气,然后加入 7mg 双三苯基磷二氯化钯和 4mg 碘化亚铜,再次将反应液脱气,然后加热至 60℃ 反应 2h,得到聚合物 NTO。然后将聚合物溶液沉淀在甲醇中,收集固体并干燥。然后,使用索氏提取器依次采用甲醇、正己烷和氯苯对聚合物进行抽提。然后将氯苯相浓缩并再次沉淀在甲醇中。收集固体并干燥,得到聚合物 NTO,为深蓝色固体(201mg, 81%)。¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ 9.12 (s, 2H), 4.54~4.12 (m, 8H), 2.10~1.75(m, 4H), 1.47~1.22(m, 80H), 1.00~0.80(m, 24H)。



反应式 2 聚合物的合成路线图

Scheme 2 Synthetic routes of the polymers

1.4 表征设备与仪器

单体及聚合物的¹H-NMR 和¹³C-NMR 测试分别由 500MHz 和 126MHz 的 Bruker AVANCE 数字 NMR 工作站进行,所用溶剂为氘代氯仿,四甲基硅烷作为参比。PTO 和 NTO 的溶液和薄膜 UV-vis 吸收光谱通过 SHIMADZU(岛津)公司的 UV-3600 紫外可见光谱仪测定。溶液浓度为 0.2mg·mL⁻¹ 的氯苯溶液,薄膜采用 10mg·mL⁻¹ 的氯苯溶液旋涂在 ITO 片上来制备。PTO 和 NTO 的氧化还原电位在上海辰华公司的 CHI-660E 电化学工作站上通过循环伏安法测定,使用铂碳电极作为工作电极,铂丝作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,使用 0.1mol·L⁻¹ Bu₄NPF₆ 乙腈溶液为电解质溶液。热重分析通过德国耐驰(NETZSCH)公司 TG 209 测定,使用氮气保护,升温速率为 20℃·min⁻¹。差示扫描量热分析通过德国耐驰(NETZSCH)公司 TG 204 测定,使用氮气保护,升温/降温速率均为 10℃·min⁻¹。聚合物的分子量使用 1,2,4-三氯苯作为溶剂,通过安捷伦科技公司 PL-GPC 220 高温色谱法在 150℃ 下测量。聚合物表面形貌通过 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)和 Digital Instrumental DI Multimode Nanoscope IIIa 原子力显微镜(AFM)观测。

全聚合物太阳能电池器件采用正装结构,器件结构为:ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T:聚合物受体材料/PFN-Br/Ag。首先,将 PEDOT:PSS 溶液旋涂在洁净的 ITO 片上,之后进行活性层的制备。将聚合物给体材料和受体材料(质量比为 2:1)溶解于氯苯中,配置成浓度为 10mg·mL⁻¹ 的溶液,将活性层溶液旋涂在 PEDOT:PSS 层上,厚度为 100nm。活性层制备好之后,将配置好的 PFN-Br 溶液旋涂在活性层之上,作为电子传输层,厚度为 5nm。最后,在真空度为 2.0×10⁻⁴Pa 条件下,在电子传输层上面蒸镀

金属银电极。 J - V 曲线在 Keithley 2400 源表上在 AM 1.5G 太阳光谱下测量,AM 1.5G 光谱来自太阳能模拟器(台湾,Enlitech),光强度为 $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在 J - V 测试之前,使用具有 4mm^2 精确面积的孔径的物理掩模来确定器件面积。EQE 光谱在商业 EQE 测量系统(台湾,Enlitech, QE-R3011)上进行。

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

PTO 和 NTO 分别采用单体 **M1**、**M2** 与 **M3** 通过 Sonogashira 聚合反应得到^[41]。PTO 和 NTO 在非极性或低极性有机溶剂(如氯仿、氯苯、邻二氯苯)中具有良好的溶解性,PTO 和 NTO 的数均/重均分子量通过高温 GPC 测定,结果如表 1 所示。PTO 的数均分子量(M_n)为 30.1kDa, NTO 的数均分子量(M_n)为 31.2kDa。我们采用热重分析仪和差示扫描热分析仪对 PTO 和 NTO 的热力学性质进行了表征。如图 2(a)所示,PTO 和 NTO 的热分解温度皆超过 340°C 。差示扫描热分析结果(如图 2(b))所示表明,PTO 和 NTO 聚合物在 $40\sim 300^\circ\text{C}$ 范围内没有明显的玻璃化转变温度。

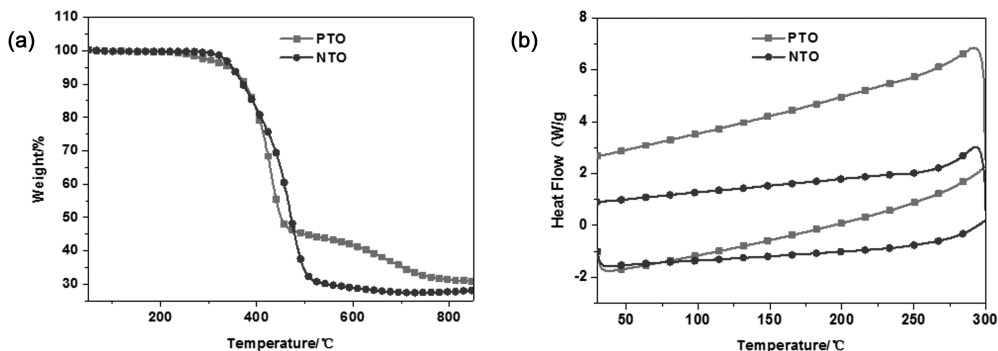


图 2 聚合物 PTO、NTO 的热失重曲线图(a)和差示扫描量热分析图(b)

Figure 2 Thermogravimetric (a) and DSC analysis (b) of PTO and NTO

2.2 密度泛函理论计算

将碳碳叁键引入到共轭聚合物主链中,可以提高共轭主链的刚性,减少主链给受体单元间的扭转角^[42]。我们利用密度泛函理论(DFT)对 PTO 和 NTO 的主链结构进行了理论计算模拟^[43]。为了方便计算,计算过程忽略了侧链长度对聚合物主链的影响,并且采用 PTO 和 NTO 的二聚体结构进行模拟。如图 3 所示,PTO 和 NTO 的主链都具有较好的平面性,这主要归因于碳碳叁键的引入极大地减小了 PDI、NDI 单元与噻吩单元间的扭转角。对比 PTO 和 NTO 可以看出,NDI 单元与噻吩三键平面的扭转角(5.5°)小于 PDI 与噻吩三键平面的扭转角(11.8°)。更加小的扭转角使得 NTO 具有更强的结晶性能以及更高的载流子迁移率。

2.3 光物理特性

PTO 和 NTO 在氯苯溶液和薄膜状态下的吸收光谱通过 UV-vis 吸收光谱仪测定。如图 4 所示,其中(a)、(b)分别为 PTO 和 NTO 在溶液和薄膜状态下的吸收光谱。PTO 的溶液和薄膜吸收光谱覆盖了 $300\sim 700\text{nm}$ 的光谱范围,其中 $300\sim 450\text{nm}$ 处的吸收峰归结于聚合物主链中 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, $500\sim 700\text{nm}$ 处的吸收峰归结于 PDI 单元和噻吩单元之间强的分子内电荷转移(ICT)。除此之外,PTO 的 ICT 峰相比于其它的 PDI 类共轭聚合物更强^[18,23],说明强给电子单元烷氧噻吩的引入极大地提高了 PTO 分子内电荷转移,这对于获得高效的器件效率具有至关重要的作用。PTO 溶液吸收边为 724nm ,薄膜吸收边为 768nm ,相对于溶液吸收边有 44nm 的红移,这主要是由于 PTO 在薄膜状态下具有更加有序的堆积。NTO 在溶液和薄膜状态的吸收光谱相类似,NTO 在 $500\sim 750\text{nm}$ 处具有很强的 ICT 峰,这之前报道的 NDI 类聚合物规律相同^[20]。NTO 的溶液和薄膜吸收边相同,皆为 747nm ,表明聚合物

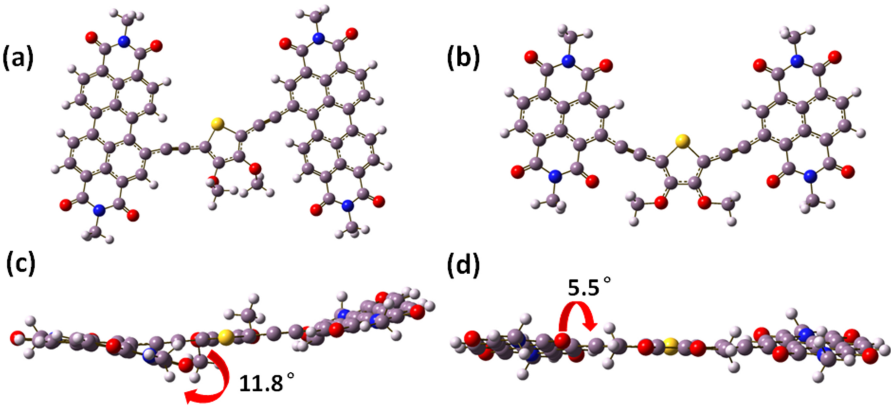


图 3 (a)PTO 二聚体的俯视图;(b)NTO 二聚体的俯视图;(c)PTO 二聚体的侧视图;(d)NTO 二聚体的侧视图
Figure 3 (a) Top view of PTO dimer; (b) Top view of NTO dimer; (c) Side view of PTO dimer;
(d) Side view of NTO dimer

NTO 在溶液状态下就已经具有了很强的聚集^[44]。通过 PTO 和 NTO 的薄膜吸收光谱可以计算出相应的光学带隙,分别为 1.61eV 和 1.66eV。

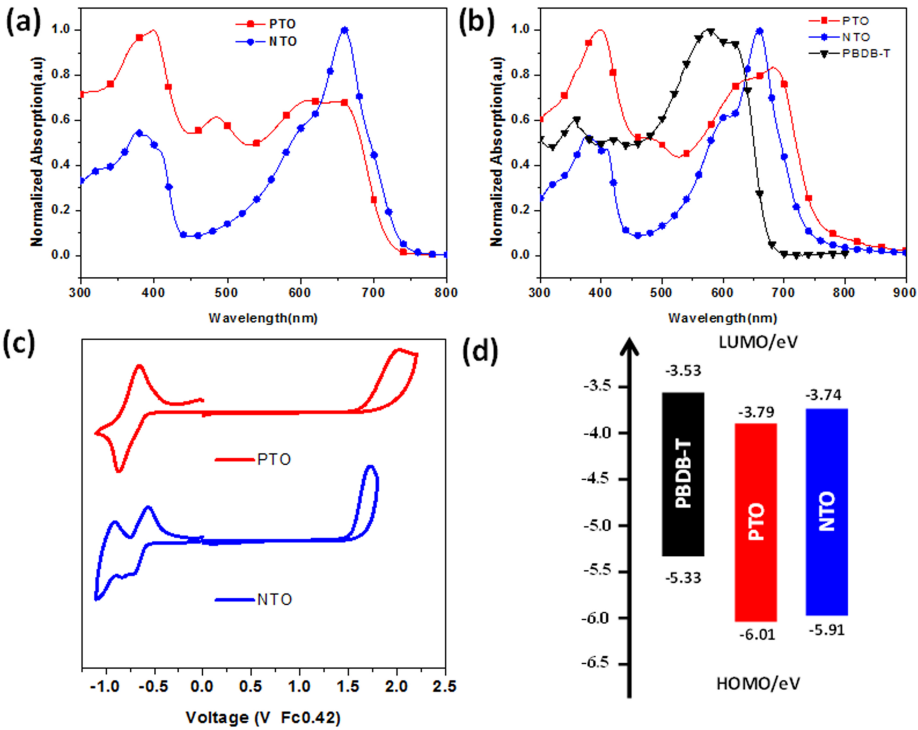


图 4 (a)PTO 和 NTO 的氯苯溶液 UV-vis 吸收光谱;(b)PTO 和 NTO 的薄膜 UV-vis 吸收光谱
(c)PTO 和 NTO 的 CV 曲线(d)PTO 和 NTO 的能级图

Figure 4 The UV-vis absorption spectra of PTO and NTO in CB (a) and as thin films (b); CV curves
(c) and energy level alignment diagram (d) of PTO and NTO.

2.4 电化学特性与电子能级结构

全聚合物太阳能电池器件的开路电压与受体材料的电子亲和势具有密切的关系。一般认为,受体材料较浅的电子亲和势有利于获得更高的开路电压。NTO 和 PTO 的氧化电位和还原电位通过循环伏安法

(CV)进行测定。采用二茂铁的氧化电位作为标定电位, Bu_4NPF_6 乙腈溶液为电解质溶液, 实验条件下二茂铁的氧化电位为 0.42V。聚合物的最高占有轨道 (HOMO) 能级 (E_{HOMO}) 和最低未占有轨道 (LUMO) 能级 (E_{LUMO}) 通过以下计算公式得到:

$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{ox}} + 4.38)(\text{eV}), E_{\text{LUMO}} = -e(E_{\text{red}} + 4.38)(\text{eV})$$

式中 E_{ox} 和 E_{red} 分别为聚合物的氧化电位和还原电位。如图 4(c) 所示, PTO 和 NTO 的氧化电位分别为 1.63eV 和 1.53eV, 还原电位分别为 -0.59eV 和 -0.64eV。通过计算, PTO 的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 -6.01eV 和 -3.79eV, NTO 的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 -5.91eV 和 -3.74eV, 如图 4(d) 所示。NTO 和 PTO 都具有较浅的 LUMO 能级, 有利于电池器件获得高的开路电压 (V_{oc}), 从而获得高的能量转换效率。我们还测定了聚合物给体 PBDB-T 的 HOMO 能级和 LUMO 能级, 分别为 -5.33eV 和 -3.53eV。可以看出, PBDB-T 与 NTO、PTO 的 LUMO 能级差大于 0.2eV, HOMO 能级差大于 0.5eV, 这有利于聚合物给受体界面处有效的激子分离。

表 1 聚合物热分解温度、分子量、吸收边和能级
Table 1 Summary of T_d , M_n , $\bar{M}_w$, absorption edge, HOMO/LUMO energy level of copolymers

聚合物	$T_d/$ ($^{\circ}\text{C}$)	分子量		吸收边/(nm)		HOMO/ (eV)	LUMO/ (eV)	$E_{\text{opt}}/$ (eV)
		$M_n/(\text{kDa})$	$\bar{M}_w$	溶液	薄膜			
				λ 吸收边	λ 吸收边			
PTO	343	30.1	2.85	724	768	-6.01	-3.79	1.61
NTO	349	31.2	2.01	747	747	-5.91	-3.74	1.66

2.5 光伏性能

为了探究基于 PTO 和 NTO 受体的全聚合物太阳电池器件的光伏性能, 我们制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T: 聚合物受体材料/PFN-Br/Ag 的正装结构全聚合物太阳电池。PBDB-T 作为给体材料, PTO、NTO 分别作为受体材料, 给受体质量比为 2:1, 加工溶剂为氯苯。PFN-Br 用作电子传输层, 用于修饰电极及提高器件电荷收集能力^[45~47]。全聚合物太阳电池器件的 J - V 曲线如图 5(c) 所示。基于 PTO 受体的全聚合物太阳电池的能量转化效率为 2.72%, 基于 NTO 的电池器件的能量转换效率为 3.65%。电池器件的详细参数如表 2 所示, 可以发现, 基于 PTO 和 NTO 的全聚合物太阳电池的短路电流 (J_{sc}) 分别为 $6.68\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $7.48\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。为了确认 J_{sc} 的准确性, 我们分别测试了基于 PTO、NTO 的全聚合物太阳电池器件的外量子效率 (EQE)。EQE 曲线如图 5(d) 所示, 从图中可以看到, PTO、NTO 的 EQE 响应范围是 300~750nm, 这与它们的吸收光谱相吻合。从 EQE 曲线上看, PTO、NTO 的 EQE 曲线峰值都小于 35%, 解释了基于两个聚合物受体材料的电池器件具有低 J_{sc} 的原因。基于 PTO、NTO 的全聚合物电池器件都具有较高的开路电压 (V_{oc}), 分别为 0.78V 和 0.87V, 这主要归结于烷氧链取代的噻吩使得聚合物具有较浅的 LUMO 能级, 从而获得较高的 V_{oc} 。

表 2 PBDB-T: 聚合物受体太阳电池的光伏性能参数
Table 2 Photovoltaic parameters of polymer solar cells with PBDB-T: acceptors as active layer

活性层	$V_{\text{oc}}/(\text{V})$	$J_{\text{sc}}/$ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF/(%)	PCE(%)	PCE(max)	$\mu_{\text{h}}/$ ($10^{-4}\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\mu_{\text{e}}/$ ($10^{-4}\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
PBDB-T: PTO	0.78±0.00	6.68±0.06	52.10±0.93	2.72±0.07	2.8	7.84	3.25
PBDB-T: NTO	0.87±0.00	7.48±0.17	55.83±1.17	3.65±0.02	3.7	11.9	5.35

2.6 载流子迁移率

为了进一步研究基于 PTO 和 NTO 的全聚合物太阳电池器件的光伏性能, 单空穴和单电子的器件

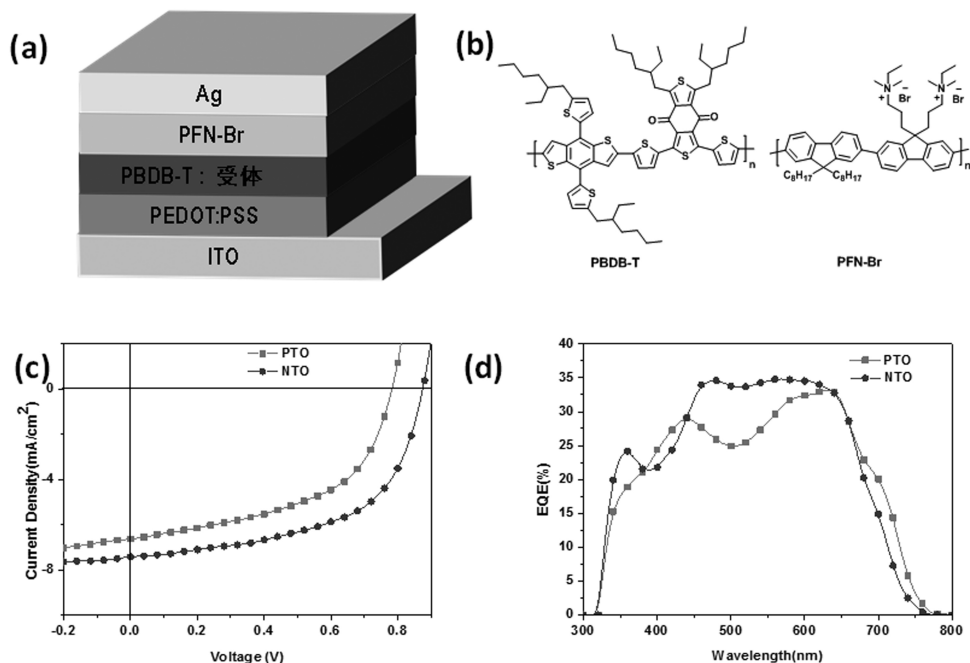


图 5 (a)全聚合物太阳能电池的器件结构;(b)聚合物给体和界面材料的分子式;

(c)全聚合物太阳能电池器件的 J - V 曲线及(d)EQE 曲线

Figure 5 (a) Device structure of all-polymer solar cell; (b) molecular structures of donor and interfacial material; J - V curves (c) and EQE curves (d) of all-polymer solar cells

结构分别为:ITO/PEDOT : PSS/PBDB-T : 聚合物受体/ MoO_3 /Ag, ITO/ZnO/PBDB-T : 聚合物受体/Ca/Ag, PBDB-T 与聚合物受体的质量比为 2 : 1。空穴迁移率(μ_h)和电子迁移率(μ_e)通过以下公式计算得到:

$$J = 9/8\epsilon_0\epsilon_r\mu V^2/d^3$$

式中, J 为电流, μ 为迁移率, ϵ_0 为自由介电常数, ϵ_r 为聚合物的相对介电常数, d 为活性层的厚度, V 为有效电压,迁移率 μ 通过 $J^{1/2}-V$ 曲线的斜率测定。PBDB-T : PTO 共混膜的电子和空穴迁移率分别为 $3.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $7.84 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, PBDB-T : NTO 共混膜的电子和空穴迁移率分别为 $5.35 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $11.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 更高的载流子迁移率使得基于 NTO 的电池器件相对于 PTO 的电池器件具有更加高的能量转化效率。此外, PBDB-T : PTO 和 PBDB-T : NTO 共混膜具有较为匹配的电子和空穴迁移率,其 μ_h/μ_e 值分别为 2.4 和 2.2。更加匹配的电子和空穴迁移率有利于减小双分子复合^[48]。

2.7 薄膜形貌

我们通过原子力显微镜(AFM)和透射电镜(TEM)对全聚合物活性层薄膜的形貌进行了表征。如图 7a-b 所示,从图中可以看出 PBDB-T : PTO 和 PBDB-T : NTO 薄膜都具有相对光滑的表面形貌,粗糙度的均方根(RMS)分别为 2.07nm 和 1.84nm。从共混膜的 TEM 图(图 7c-d)可以看出,两个活性层薄膜都具有类似较为合适的相分离尺寸。尽管如此,在全聚合物太阳能电池器件中,基于 NTO 的电池器件由于具有较高的开路电压和载流子迁移率,所得到的能量转化效率与基于 PTO 的器件相比也更高。

3 结论

综上所述,我们设计合成了两个新型的 n 型共轭聚合物 PTO 和 NTO,共聚合物的给体单元为烷氧链取代的噻吩,受体单元分别为 PDI 和 NDI,碳碳叁键作为 π 桥。强给电子基团的引入使得 PTO 和 NTO

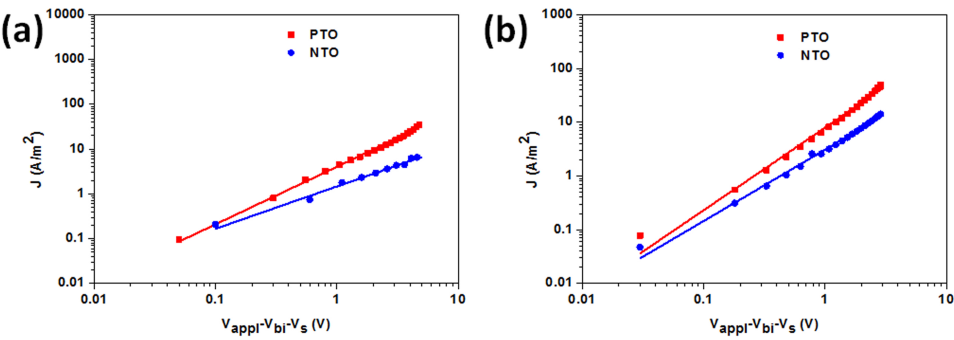


图 6 单电子(a)和单空穴(b)的器件的 SCLC 曲线

Figure 6 SCLC curves of electron-only devices (a) and hole-only devices (b) based on PTO and NTO

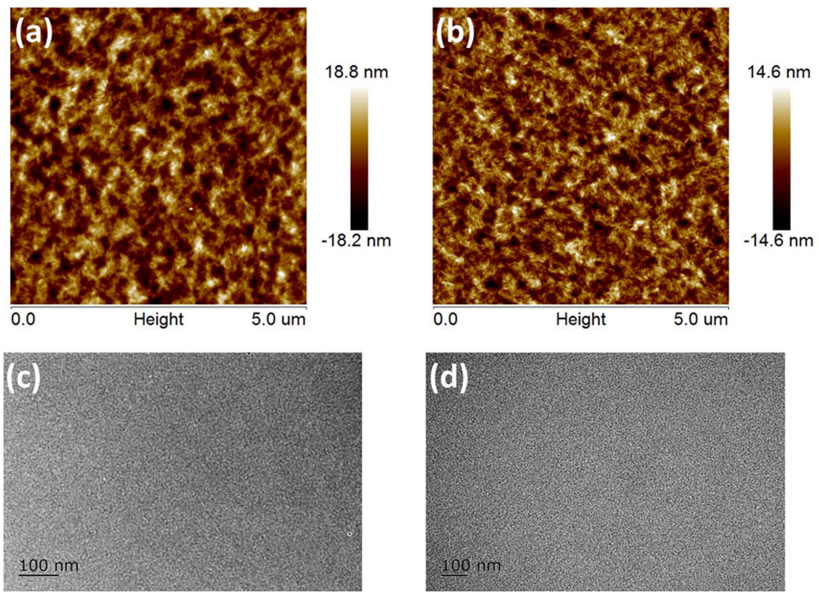


图 7 (a)PBDB-T : PTO 共混膜 AFM 图像;(b)PBDB-T : NTO 共混膜 AFM 图像;
(c)PBDB-T : PTO 共混膜 TEM 图像;(d)PBDB-T : NTO 共混膜 TEM 图像

Figure 7 AFM images of PBDB-T : PTO blend film (a) and PBDB-T : NTO blend film; (b). TEM images of PBDB-T : PTO blend film(c) and PBDB-T : NTO blend film (d).

具有较浅的 LUMO 能级(>-3.80),宽的吸收光谱,使得电池器件获得较高的 V_{oc} 。碳碳叁键的引入使得聚合物主链具有很好的平面性,有利于获得较高的载流子迁移率。我们采用中等带隙的 PBDB-T 作为给体材料,PTO、NTO 分别作为受体材料制备了全聚合物太阳电池器件。基于 NTO 的电池器件相较于基于 PTO 的器件具有更高的能量转化效率(3.7% vs 2.8%),其主要原因是基于 NTO 的电池器件具有更高的开路电压和载流子迁移率。

参考文献:

[1] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. Science, 1995, 270(5243): 1789~1791.
[2] Cheng Y J, Yang S H, Hsu C S. Chem Rev, 2009, 109(11): 5868~5923.
[3] Li Y F. Acta Phys-Chim Sin, 2017, 33 (3): 447~448.
[4] Kim T, Kim J H, Kang T E, Lee C, Kang H, Shin M, Wang C, Ma B, Jeong U, Kim T S, Kim B J. Nat Commun, 2015, 6: 8547.

- [5] Zhao R Y, Dou C D, Xie Z Y, Liu J, Wang L X. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(17): 5313~5317.
- [6] Li Y H, Yang Y, Bao X C, Qiu M, Liu Z T, Wang N, Zhang G X, Yang R Q, Zhang D Q. *J Mater Chem C*, 2016, 4(1): 185~192.
- [7] Guo Y K, Li Y K, Awartani O, Han H, Zhang G Y, Ade H, Yan H, Zhao D H. *Mater Chem Front*, 2017, 1(7): 1362~1368.
- [8] Zhang Z G, Yang Y K, Yao J, Xue L W, Chen S S, Li X J, Morrison W, Yang C, Li Y F. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 129(43): 13688~13692.
- [9] Dai S X, Huang S, Yu H F, Ling Q D, Zhan X W. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2017, 55(4): 682~689.
- [10] Fan B B, Zhu P, Xin J M, Li N, Ying L, Zhong W K, Li Z Y, Ma W, Huang F, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(14): 1703085.
- [11] Hu Z C, Ying L, Huang F, Cao Y. *Sci China Chem*, 2017, 60(5): 571~582.
- [12] Zhang K, Xia R X, Fan B B, Liu X, Wang Z F, Dong S, Yip H L, Ying L, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2018, 30(36): 1803166.
- [13] Kang H, Lee W, Oh J, Kim T, Lee C, Kim B J. *Acc Chem Res*, 2016, 49(11): 2424~2434.
- [14] Choi J, Kim K H, Yu H, Lee C, Kang H, Song I, Kim Y, Oh J H, Kim B J. *Chem Mater*, 2015, 27(15): 5230~5237.
- [15] Ye L, Jiao X C, Zhao W C, Zhang S Q, Yao H F, Li S S, Ade H, Hou J H. *Chem Mater*, 2016, 28(17): 6178~6185.
- [16] Dai S X, Cheng P, Lin Y Z, Wang Y F, Ma L C, Ling Q D, Zhan X W. *Polym Chem*, 2015, 6(29): 5254~5263.
- [17] Yang J, Chen F, Xiao B, Sun S, Sun X N, Tajima K, Tang A, Zhou E J. *Sol RRL*, 2018, 2(4): 1700230.
- [18] Jung I H, Zhao D L, Jang J, Chen W, Landry E S, Lu L Y, Talapin D V, Yu L P. *Chem Mater*, 2015, 27(17): 5941~5948.
- [19] Zhang Y D, Wan Q, Guo X, Li W B, Guo B, Zhang M J, Li Y F. *J Mater Chem A*, 2015, 3(36): 18442~18449.
- [20] Yan H, Chen Z H, Zheng Y, Newman S, Quinn J R, Dötz F, Kastler M, Facchetti A. *Nature*, 2009, 457(7230): 679.
- [21] Gao L, Zhang Z G, Xue L W, Min J, Zhang J Q, Wei Z X, Li Y F. *Adv Mater*, 2016, 28(9): 1884~1890.
- [22] Fan B B, Ying L, Zhu P, Pan F L, Liu F, Chen J W, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2017, 29(47): 1703906.
- [23] Zhan X W, Tan Z A, Domercq B, An Z S, Zhang X, Barlow S, Li Y F, Zhu D B, Kippelen B, Marder S R. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(23): 7246~7247.
- [24] Zhou Y, Kurosawa T, Ma W, Guo Y K, Fang L, Vandewal K, Diao Y, Wang C G, Yan Q F, Reinspach J, Mei J G, Appleton A L, Koleilat G I, Gao Y L, Mannsfeld S C B, Salleo A, Ade H, Zhao D H, Bao Z N. *Adv Mater*, 2014, 26(22): 3767~3772.
- [25] Li S S, Zhang H, Zhao W C, Ye L, Yao H F, Yang B, Zhang S Q, Hou J H. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(5): 1501991.
- [26] Guo Y K, Li Y K, Awartani O, Zhao J B, Han H, Ade H, Zhao D H, Yan H. *Adv Mater*, 2016, 28(38): 8483~8489.
- [27] Guo Y K, Li Y K, Awartani O, Han H, Zhao J B, Ade H, Yan H, Zhao D H. *Adv Mater*, 2017, 29(26): 1700309.
- [28] Hwang Y J, Courtright B A E, Ferreira A S, Tolbert S H, Jenekh S A. *Adv Mater*, 2015, 27(31): 4578~4584.
- [29] Ye L, Jiao X C, Zhang H, Li S S, Yao H F, Ade H, Hou J H. *Macromolecules*, 2015, 48(19): 7156~7163.
- [30] Chang H, Chen Z M, Yang X Y, Yin Q W, Zhang J, Ying L, Jiang X F, Xu B M, Huang F, Cao Y. *Org Electron*, 2017, 45: 227~233.
- [31] Xiong W T, Meng X Y, Liu T, Cai Y H, Xue X N, Li Z B, Sun X B, Huo L J, Ma W, Sun Y M. *Org Electron*, 2017, 50: 376~383.
- [32] Chen D, Yao J, Chen L, Yin J P, Lv R Z, Huang B, Liu S Q, Zhang Z G, Yang C H, Chen Y W, Li Y F. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(17): 4580~4584.
- [33] Ji C Y, Yin L X, Li K C, Wang L H, Jiang X Y, Sun Y J, Li Y Q. *RSC Adv*, 2015, 5(40): 31606~31614.
- [34] Gao K, Li L S, Lai T Q, Xiao L G, Huang Y, Huang F, Peng J B, Cao Y, Liu F, Russell T P, Janssen R A J, Peng X B. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(23): 7282~7285.
- [35] Niu Q F, Lu Y Q, Sun H J, Li X Y, Tao X T. *Dyes and Pigments*, 2013, 97(1): 184~197.
- [36] Zhang C H, Wang L P, Tan W Y, Wu S P, Liu X P, Yu P P, Huang J, Zhu X H, Wu H B, Zhao C Y, Peng J B, Cao Y. *J Mater Chem C*, 2016, 4(17): 3757~3764.
- [37] Burke D J, Lipomi D J. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(7): 2053~2066.
- [38] Carsten B, He F, Son H J, Xu T, Yu L P. *Chem Rev*, 2011, 111(3): 1493~1528.
- [39] Po R, Bernardi A, Calabrese A, Carbonera C, Corso G, Pellegrino A. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(3): 925~943.
- [40] Zhang W, Tao F, Xi L Y, Meng K G, Wang Z, Li Y, Jiang Q. *J Mater Sci*, 2012, 47(1): 323~331.
- [41] Hahm S G, Rho Y, Jung J, Kim S H, Sajoto T, Kim F S, Barlow S, Park C E, Jenekhe S A, Marder S R, Ree M. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(16): 2060~2071.
- [42] Jia T, Zheng N N, Cai W Q, Zhang J, Ying L, Huang F, Cao Y. *Chinese J of Polym Sci*, 2017, 35(2): 269~281.
- [43] Hu Z C, Chen Z M, Zhang K, Zheng N N, Xie R H, Liu X, Yang X Y, Huang F, Cao Y. *Sol RRL*, 2017, 1(6): 1700055.

- [44] Brown P J, Thomas D S, Köhler A, Wilson J S, Kim J S, Ramsdale C M, Sirringhaus H, Friend R H. *Phys Rev B*, 2003, 67 (6): 064203.
- [45] Hu Z C, Huang F, Cao Y. *Small Methods*, 2017, 1(12): 1700264.
- [46] Liu X, Chen Z M, Xu R G, Zhang R W, Hu Z C, Huang F, Cao Y. *Small Methods*, 2018, 2(4): 1700407.
- [47] Liu S J, Zhang G C, Lu J M, Jia J C, Li W, Huang F, Cao Y. *J Mater Chem C*, 2015, 3(17): 4372~4379.
- [48] Feng S Y, Zhang C E, Liu Y H, Bi Z Z, Zhang Z, Xu X J, Ma W, Bo Z S. *Adv Mater*, 2017, 29(42): 1703527.

Design, Synthesis and Photovoltaic Performance of Novel Conjugated Polymer Acceptors Based on Alkoxy Substituted Diethynylthiophene

LIU Xiao-cheng¹, WU Shi-hao¹, HU Zhi-cheng^{1,2}, TANG Hao-ran¹, LING Hao¹, HUANG Fei^{1,2*}

(1.*State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;*

2.*South China Institute of Collaborative Innovation, Dongguan 523808, China*)

Abstract: Two novel conjugated polymer acceptors (PTO and NTO) were designed and synthesized. PTO and NTO possess alkoxy-substituted thiophene as electron donor moiety and ethynyl moiety as the π -bridge in the conjugated polymer backbone, while perylene diimide (PDI) or naphthdiimide (NDI) moiety are used as electron acceptor moiety in their conjugated polymer backbones. Both PTO and NTO exhibited broad light-absorption spectra and low lowest unoccupied molecular orbital energy levels ($> -3.80\text{eV}$). All-polymer solar cells (all-PSCs) were fabricated using these copolymers as electron acceptors and a medium-bandgap conjugated polymer, PBDB-T, as the electron donor. The resulting all-PSCs based on NTO exhibited a power conversion efficiency of 3.7%, which is higher than that of the devices with PTO as acceptor (2.8%). The performance improvement was attributed to the higher open-circuit voltage, greater charge carrier mobility of the PBDB-T;NTO based devices.

Key words: Alkoxy-substituted thiophene; Conjugated polymer acceptors; All-polymer solar cells