

含噻吩窄带隙共轭聚合物类太阳能电池材料的研究进展

卢科蓉, 侯学清, 魏 博, 高 非*

(1. 西北师范大学 生态相关高分子材料教育部重点实验室, 兰州 730070;

2. 西北师范大学 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070;

3. 西北师范大学 化学化工学院, 兰州 730070)

摘要:含噻吩的窄带隙共轭聚合物类太阳能电池材料因其良好的稳定性和可加工性, 已成为新型太阳能电池的研究热点。本论文主要介绍了用于太阳能电池的窄带隙共轭聚合物研究进展, 按其结构特征分为烷基/烷氧基取代聚噻吩、含苯基聚噻吩、基于噻吩并吡嗪的共聚物、基于噻吩并噻唑的共聚物、基于噻吩并吩噻嗪的共聚物、基于烷基苄的共聚物以及其它种类的窄带隙的共轭聚合物, 并对它们的结构特点、光学带隙、合成方法进行了归纳与总结。本文最后简要介绍了该研究领域目前所面临的一些问题, 同时讨论了该类材料在此领域今后的发展趋势。

关键词:窄带隙; 噻吩; 共轭聚合物; 太阳能电池

引言

诺贝尔化学奖获得者 Smalley^[1]报道, 当今世界面临的最大问题是能源问题。而太阳能被视为最有应用前景的可再生能源之一^[2~9], 其主要应用形式为太阳能电池。过去的几十年中, 以硅(Si)、锗(Ge)等为主的无机半导体太阳能电池材料的发展大幅上升, 其光电转化效率从 20 世纪 50 年代的约 6% 发展到如今的约 37.9%, 并在资源与环境、新能源与节能、航空航天等高新技术领域得到了广泛应用^[3~8], 而其苛刻的制备条件以及高昂的成本限制了它的大规模的应用。近年来由于有机太阳能电池材料的种类繁多、制备简单、可以与柔性基底相兼容等优点, 逐渐代替了无机半导体材料。尤其是聚合物太阳能电池材料已成为近年来研究的热点, 主要归咎于其具有如下优势: (1) 共价键的本征性能; (2) 密度低, 机械强度, 制作容易; (3) 设计灵活, 稳定, 抗腐蚀性好; (4) 价格便宜等^[9]。目前研究比较活跃的有聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯、聚喹啉等, 其中聚噻吩及其衍生物由于具有良好的稳定性和可加工性, 在太阳能电池、化学传感、电致发光器件等方面的应用引起了研究者的极大关注。

目前限制聚合物材料的应用的最重要的条件便是它的吸收谱与太阳的发射谱不匹配, 而窄带隙聚合物($E_g < 1.8\text{eV}$)可以拓宽太阳能电池的吸收范围从而提高光电转换效率^[10~14]。因此窄带隙聚合物已成为目前导电聚合物的研究目标^[15], 它被定义为: 导带的最低点和价带的最高点的能量之差, 即聚合物中最高占有分子轨道(HOMO)与分子最低空轨道(LUMO)之间的能级差。带隙可通过不同的方法测量: (1) 光学带隙利用紫外可见光谱学测定; (2) 电子带隙可通过循环伏安法测定。此类聚合物可以吸收波长大于 620nm 的光, 能带隙小于 1.8eV, 典型的例子如聚(3-己基)噻吩的能带隙约为 1.9eV^[16], 能吸收 650nm 以下的太阳光。太阳能电池器件中最常用的电子受体为 C_{60} 的衍生物 PCBM, 与之构成大型异质结太阳能电池器件的共轭聚合物的最佳能带隙范围是 1.3~1.9eV^[17]。

本文简要介绍聚合物太阳能电池的原理, 并对近年来研究较多的窄带隙共轭聚合物类太阳能电池材料的研究进展进行了综述。

收稿: 2011-11-08; 修回: 2011-12-06;

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 21174114), 甘肃省自然科学基金(1010RJZA024), 西北师范大学青年教师基金(NWNU-LKQN-10-12, NWNU-kjcxgc-03-63);

作者简介: 卢科蓉(1987—), 女, 硕士, 主要从事功能高分子(有机合成)方向, E-mail: lkrshj@126.com;

* 通讯联系人, E-mail: cngsgaofei@gmail.com.

2 聚合物太阳能电池的原理

太阳能电池是一种将太阳能转变为电能的器件,其工作原理是基于半导体的光生伏打(Photovoltaic)效应。聚合物太阳能电池器件中光-电转换过程分为四个连续的步骤(见图1所示):(1)给体受体材料吸收适量的光子产生激子;(2)激子的分离;(3)受体材料分离成电子、给体材料分离成空穴对;(4)电子-空穴对的传输。当分离的电荷(电子和空穴)传输到相应的电极(阴极和阳极),电池便开始进行光电转换。光电转换效率是最大输出功率与总的入射光功率的比值。

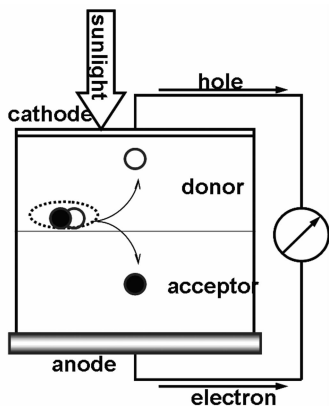


图1 太阳能电池原理示意图

Figure 1 The mechanism of solar cells

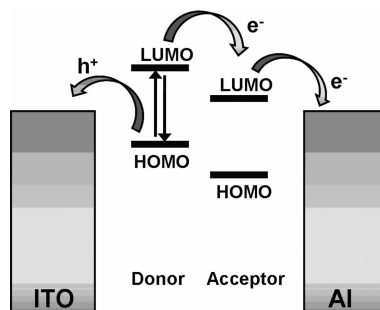


图2 给体受体材料的电子能级示意图

Figure 2 Electron energy level of donor-acceptor materials

就电子能级而言,给体材料的 LUMO 和 HOMO 能级要高于受体材料的 LUMO 和 HOMO 能级,这样才能保证空穴-电子自发地传递到相应的能级上,从而实现电荷的分离^[18],如图2所示。

从微观统计学理论来看,决定聚合物能带隙 E_g 的高低包括以下五种因素,以图3为例来进行说明。

$$E_g = E^{\delta\gamma} + E^{\theta} + E^{Res} + E^{Sub} + E^{Int}$$

公式中 $E^{\delta\gamma}$:与键长交替有关的能量^[19~23]; E^{θ} :与聚合物平面性相关的能量^[24,25]; E^{Res} :芳环共振能^[26~28]; E^{Sub} :与取代效应相关的能量^[29]; E^{Int} :与凝聚态中分子间或链间耦合相关的能量^[30]。

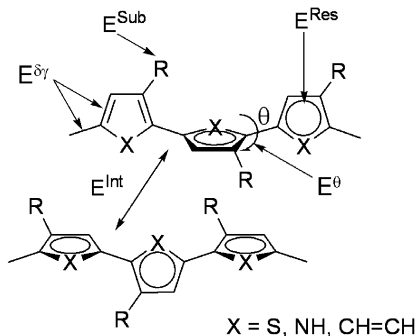


图3 决定聚合物带隙的几个结构参数

Figure 3 Several specific parameters determining the bandgap of polymers

根据此公式,设计合成窄带隙聚合物的主要指导思想,就是通过以上五个方面的结构调控来降低各个参数对带隙的能量贡献,从而降低聚合物的能带隙。

3 窄带隙共轭聚合物的研究概述

3.1 烷基/烷氧基取代聚噻吩

聚噻吩(PTh)由于对光的吸收接近红外区,成为近年来在光电转换领域研究非常热门的一类材

料^[31~33],典型的结构见图4(a)。通过对聚噻吩类化合物主链结构进行取代修饰,可增加溶解性(一般含6个碳原子以上的烷基噻吩可溶解,但10碳以下的烷基取代物有部分为凝胶),提高加工性,改变聚合物的光电性能,使其能隙值更低,吸收红移,从而与太阳光谱更加匹配。仅考虑电子效应,烷基修饰的噻吩虽然不是低带隙材料,但是它可以将聚合物共轭骨架的带隙降低,原因是其供电子基团的内消旋效应可以提高给体的HOMO轨道值。但与此同时它又增大了空间立体效应,降低了聚合物的共平面性使得其有效共轭长度降低,进而带隙又有所上升^[9]。但是值得注意的是3-位取代基的聚噻吩,例如聚3-烷基噻吩(P3AT),它可以同时兼顾电子效应与空间立体效应之间的关系^[9]。据Tourillon等报道不加任何修饰的聚噻吩最大吸收峰在450nm左右,光学能带隙2.1eV^[34],而3-位取代的聚3-己基噻吩(P3HT)最大吸收峰为610nm,光学能带隙降为1.9eV^[9,35]。

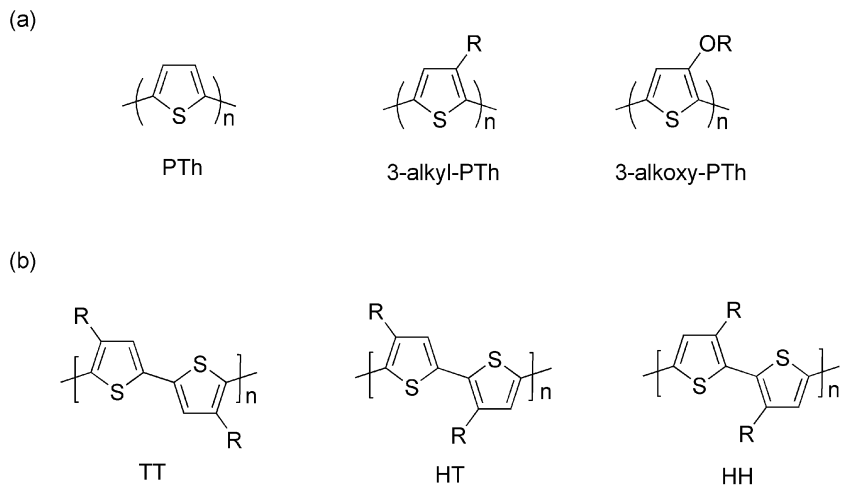


图4 (a)聚噻吩类材料的典型结构;(b)烷基/烷氧基聚噻吩的三种不同的链接方式
Figure 4 (a) Typical Structures of polythiophene; (b) Three different structures of alkyl/alkoxyl thiophene coupled by T-T, H-T and H-H

聚3-烷基噻吩(P3AT)通过电化学聚合和氧化聚合两种方法来合成,由于它的不对称性,可形成三种不同的链接方式:尾-尾(T-T)、头-尾(H-T)和头-头(H-H)[见图4(b)]。不同的链接方式对其物理性能具有非常重要的影响。一般H-H连接易造成环扭转从而降低聚合物的共平面性。紫外-可见光谱证明,其中有序排列的聚合物(H-T)性能最好,原因有三点:(1)更长的共轭链;(2)更高的量子效率;(3)较高的电导率。将其应用于高分子的有机光伏(OPV)器件中具有更高的转换效率^[35~39]。这类聚合物最早由McCullough和Rieke等^[40]在1990年合成。它必须用高纯度的单体才能得到高规整度的聚合物。McCullough法是由镍催化的格氏偶联反应,可以得到区域规整度为100% H-T的聚合物^[9]见图5(a)。Rieke法是利用过渡金属Zn催化的偶联反应,其区域规整度高达97~98%^[16,41](见图5b)。除此之外,区域规整的P3HT同样可以由Stille聚合的方法合成,在1,2-二氯乙烷或者甲苯中得到的H-T规整度为96%^[42],如二苯胺亚乙烯聚噻吩(DPAV-PT)^[43]光学能带隙1.85eV。利用Suzuki偶联聚合的方法也可得到长度可控的低聚物。

尽管烷基/烷氧基修饰的聚噻吩在增加溶解性方面获得了很大的成功,但是在降低聚合物带隙方面还有一定的欠缺,因此可以通过与其它窄带隙化合物共聚来拓宽其应用范围。

3.2 含苯基聚噻吩

一般在设计新窄带隙聚合物时应考虑以下三点因素:(1)主链的电荷转移;(2)取代效应;(3) π -共轭长度^[10]。稠环体系可以降低带隙的原因是在其聚合物共振形式下可以形成稳定的醌型结构(见图6)。其中稠环作为电子受体而噻吩作为电子给体,一般基于电子给体和受体的共聚物具有窄带隙,原因有两点:(1)给体和受体之间的双键;(2)给体高的HOMO值和受体低的LUMO值^[44,45]。

聚苯并噻吩(PITN)是环状聚噻吩中最早的一种窄带隙材料,其带隙仅为1.0eV^[46]。它是由1个噻

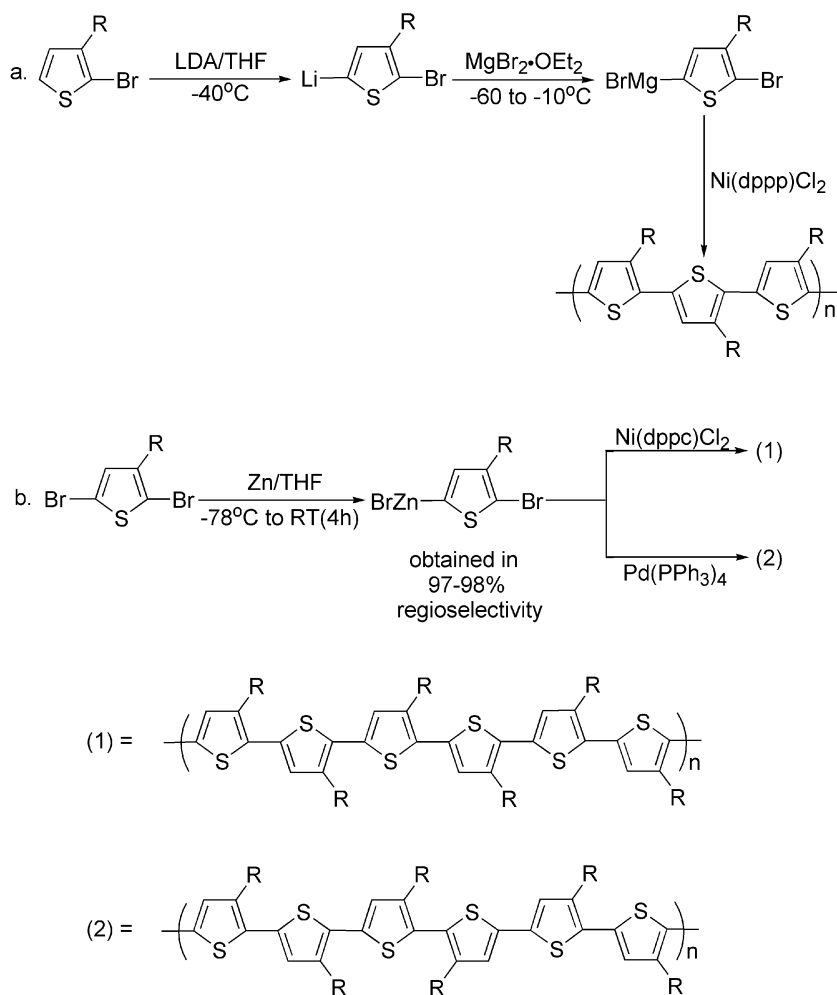
图 5 聚 3-烷基噻吩(P3AT)区域可控合成法^[9,16,41]

Figure 5 Regiocontrolled synthetic approaches to poly(3-alkylthiophene)

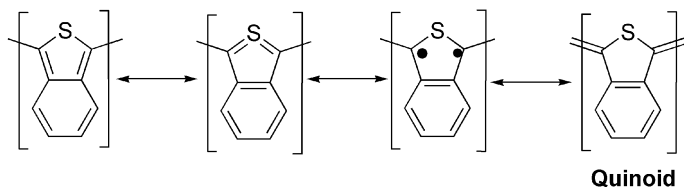


图 6 稠环体系的醌型结构如:PITN

Figure 6 Resonance structures of a fused ring system, polyisothianaphthene(PITN)

吩环在 3,4 位上稠合 1 个苯环而得到(如图 7)。无取代基的 PITN 溶解性极差,导致其可加工性也很差。为了改进其溶解性,POLE 等提供了一种将烷氧基和烷硫基引入到 PITN 的 5,6 位的方法,这种材料的带隙在 1.2~1.3eV 之间^[47,48],但不利的是同时降低了共聚物的共面性使得其共轭长度变短,导致电荷的迁移率比较低^[49]。通过 Lewis 酸催化法聚合得到的共聚物 P(T-ITN-T)(如图 7),在其 5,6 位上引入烷基链或者吸电子基团得到的共聚物光学能带隙分别为 1.5eV^[50]和 1.76eV^[51,52],将其用于 OPV 器件中,光电转换效率大为提高。因此为了提高对太阳光的吸收,Zeng 等采用另外一种新方法,将 5,6-二氯取代的 PITN 采用共聚的方式对聚烷基噻吩的带隙进行调节,得到二者共聚产物 PDTITN(见图 7),其能隙宽度 1.8eV^[8]。将 PDTITN 与 PCBM 共混制备的本体异质结型光伏器件,其白光下能量转化效率为 0.31%,在 400nm 下外量子效率为 24%^[50,53]。研究表明,这类材料对光的响应范围扩大到 900nm 处的近红外光区^[11]。

另外据报道,如果在3,4位连接两个苯环得到一种新型聚合物(BOP-PTV)(见图7)。它是以二硫代氨基甲酸盐(dithiocarbamate)作为先驱体来合成的,其能隙宽度为1.78eV^[54]。将BOP-PTV与PCBM共混制备的本体异质结型光伏器件,其能量转化效率提高到0.80%。

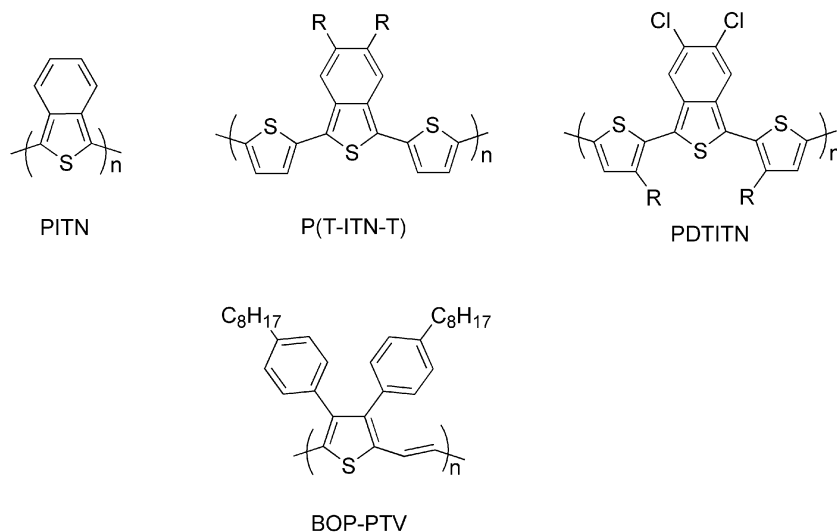


图7 含苯基聚噻吩的典型结构

Figure 7 Typical Structures of copolymers based on thiophene and benzene

综上所述,苯基上引入相应的取代基团对聚合物材料性能的影响是至关重要的。

3.3 含杂环聚噻吩

含杂环聚噻吩主要包括基于噻吩并吡嗪共聚物、基于噻吩并噻唑共聚物、基于噻吩并吩噻嗪共聚物和基于烷基苄的共聚物,下面分别简要概述。

3.3.1 基于噻吩并吡嗪共聚物 基于噻吩并吡嗪和噻吩的共聚物是在噻吩的3,4位置上稠合一个吡嗪环(PTP)(见图8a)。它最初是在氯仿中氧化聚合得到,其带隙为0.95eV^[55],电导率为 $3.6 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 。该类共聚物还可以通过以下两种化学方法来合成:(1)以 Ni(COD)_2 催化二溴化单体通过Yamamoto偶联来聚合^[56](见图8b);(2)三氯化铁氧化聚合^[57](见图8c)。其中,PB3OTP在300~980nm之间具有宽泛的吸收,最大吸收峰是730nm^[57],其能带隙为1.3eV^[57]。PBEHTT的能带隙为1.28eV^[56]。与PBEHTT相比之下,因为具有高共轭性和平面性^[56]PTBEHT具有较低的能带隙,其能带隙为1.20eV^[56]。另外,PTBEHT的AFM显示有更光滑的平面,可以与PCBM以最适当的比例混合,进而光电能量转换效率有所提高^[56,58]。

最近又报道了一种新型噻吩并吡嗪低聚PDTP(poly(2,3-dialkylthieno[3,4-*b*]pyrazine)s)(见图9),该结构中噻吩并吡嗪的数量的不同会导致聚合物具有不同的能带隙,因此,可以通过调节噻吩并吡嗪的数量来调节目标聚合物的能带隙,当噻吩的数量为1时,能带隙为2.21eV,紫外可见最大吸收光谱在479nm;噻吩的数量为2时,能带隙为1.65eV,吸收为620nm;数量为3时,带隙为1.35eV,吸收达到745nm。在此类聚合物的研究中它又是获得窄带隙材料的一种新方法^[59]。

3.3.2 基于噻吩并噻唑共聚物 King等报道了另外一种由噻吩3,4位稠合噻唑的窄带隙共聚物PTT(结构见图10a),它也可以通过Stille偶联聚合、三氯化铁(FeCl_3)氧化聚合、Yamamoto偶联聚合^[60~62]合成。其光学带隙为0.9eV^[63]。但是它的溶解性极差,从而限制了其应用范围。然而引入侧链后解决了其溶解性以及OPV器件中的应用^[64],同时空间效应的增加导致聚合物共平面性降低,进而影响聚合物结构的区域选择性,因此不同位置的取代对聚合物带隙起了相当关键的作用^[65]。例如,基于双噻吩并噻唑的共聚物带隙1.1eV比基于双噻吩并双噻唑共聚物带隙低了0.5eV^[66]。

另外一种共轭聚合物(PTE-DTBT)(见图10b)是利用Pd作催化剂,通过4,7-二(5-溴-2-噻吩基)[2,1,3]苯并噻二唑与2,5-二乙炔基-3-辛基噻吩间的偶联,合成了一种主链带有4,7-二(2-噻吩基)苯并噻二

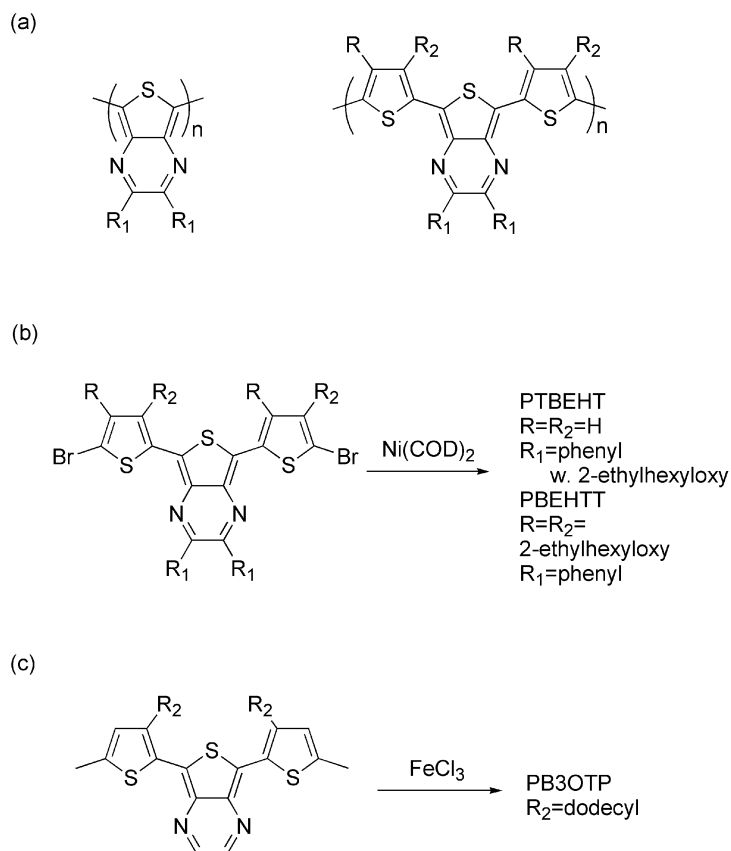
图 8 噻吩并吡嗪类交替的共聚物的合成^[61,62]

Figure 8 Synthesis of thienopyrazine and thiophene copolymer

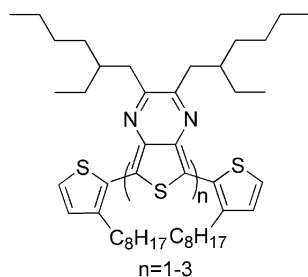


图 9 PDTP 的结构式

Figure 9 Poly(2,3-dialkylthieno[3,4-*b*]pyrazine)s

唑(TBT)、乙炔基及噻吩基的新型聚合物。PTE-DTBT 的合成路线如图示 10b。该聚合物薄膜的荧光发射峰位于 678nm,可作为红光发射材料使用,最大吸收峰为 560nm,光学带隙为 1.71eV,电化学带隙为 1.88eV^[67]。另外其荧光发射容易被电子受体 TiO_2 淬灭,说明其可以作为窄带隙电子给体材料,因此它是一种潜在的聚合物光伏电子活性材料^[67]。

2009 年 Arjan 研究小组报道了另外一种聚合物 PBTTQ(图 10c),它是以 $Ni(COD)_2$ 作催化剂通过 Yamamoto 偶联反应来制备,这种新聚合物可溶于常用的有机溶剂,并且光学能带隙可低至于 0.94eV^[68]。该类聚合物与 PCBM 构成的大型异质结太阳能电池材料,通过改变烷基取代基的位置即从直链到支链,在光伏器件中能量转换效率高达 2.7%。这说明取代基对于聚合物的性能起着关键的作用,如:光的吸收性,电荷的迁移率分子间的相互作用力等^[69]。

以上几类类型聚合物的窄带隙都源于它们的醌型结构,以及好的平面性(降低了环与环之间的空间排斥),另外噻吩环中 S 与 N 之间的电子吸引力也起了至关重要的作用^[66]。

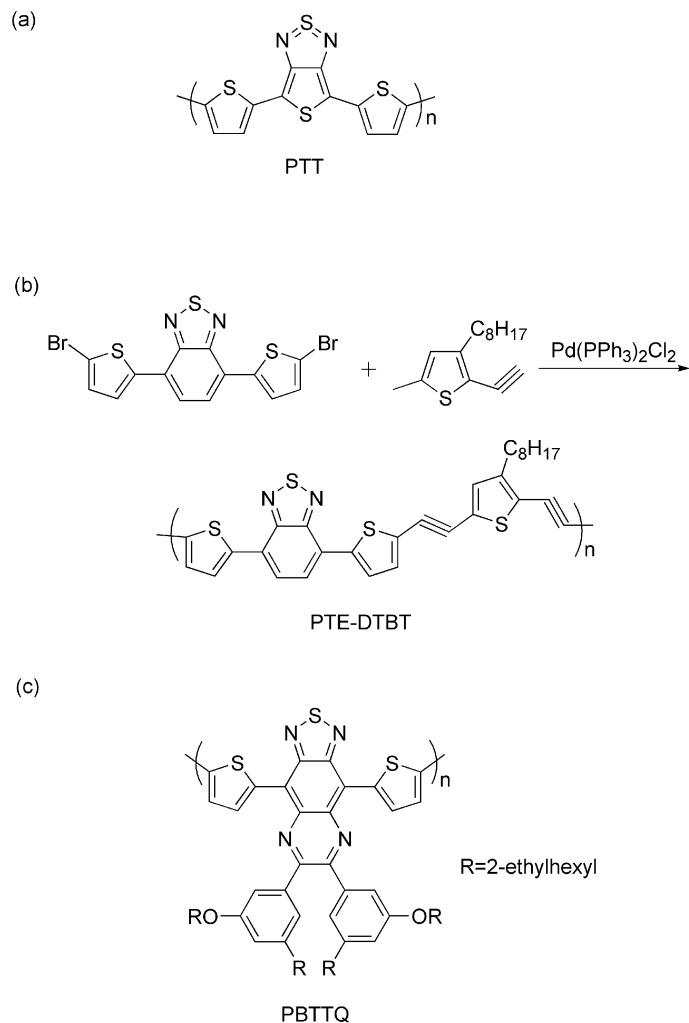


图 10 几种基于噻吩并噻唑的共聚物结构

Figure 10 Structure of copolymer of thienopyrazine and thiophene

3.3.3 基于噻吩并吩噻嗪共聚物 吩噻嗪是因其含有富电子的杂原子 S 和 N 而被人皆知的杂环化合物^[70,71]。噻吩并吩噻嗪是通过 Stille 偶联反应来合成的^[72,73]其结构见图 11a。近期 Sang 研究小组在这方面的有了新的进展,如下图的两种聚合物(见图 11b),在 PTZV-PT 结构式中吩噻嗪扮演着取代基的角色,而在 POPTZ-PT 中它是与噻吩交替共聚的,因其位置的不同导致前者具有比较宽的吸收带,吸收边缘大约在 700nm 左右,通过 SCLC 测量的电荷迁移率 PTZV-PT 是 $4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,而 POPTZ-PT 是 $5.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此类聚合物可用来制备大型异质结聚合物太阳能电池,以 POPTZ-PT 作为电子给体,PCBM 作为电子受体形成的共聚物在光伏器件中的能量转换率可达到 0.09%,光学能带隙 2.26eV,而 PTZV-PT 可上升至 1%,光学能带隙 1.81eV,由此可见吩噻嗪在聚合物中取代的位置不同,使得此类聚合物的性能明显的有所改变^[74]。

3.3.4 基于烷基苄的共聚物 基于苄的聚合物通常具有较大的能带隙(3.68eV),被广泛用作发光二极管的蓝色发光材料^[75~78]。但是通常可以采取在聚合物骨架中引入不同的电子给体和受体单元来调节聚苄的光学能带隙^[79]。最具有代表性的例子便是基于噻吩,苯并噻唑,苄的共聚物(PFO-DTBT)(结构式见图 12a),光学能带隙为 2.01eV^[80]它是通过以钯催化通过 Suzuki 偶联聚合得到。如果噻唑环中的 S 被 Se 取代之后,仍然通过 Suzuki 偶联聚合其光学能带隙降为 1.87eV^[81]。

Rafael^[82]小组最近报道了一种新型共聚物,它将性能较好的 P3HT 也引入到聚合物骨架中,以 P3HT 作为 N 型材料,PFO 作为 P 型材料,这种双嵌段共轭共聚物通常采用 GRIM 和 Suzuki 偶联聚合

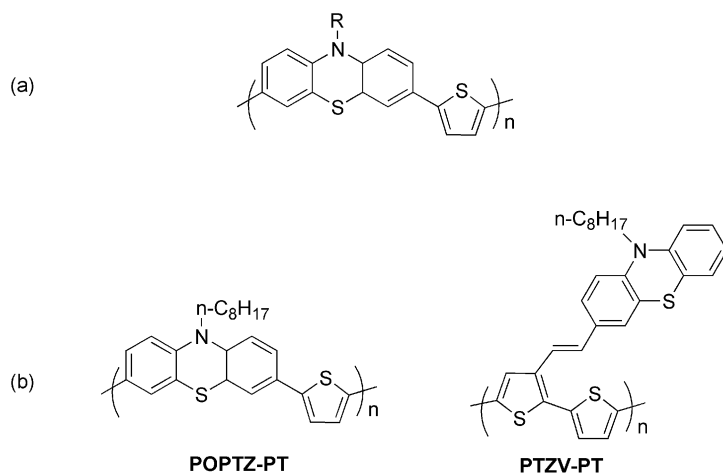


图 11 几种基于噻吩并吩噻嗪共聚物的结构

Figure 11 Structure of copolymer of phenothiazine and thiophene

的方法通过两步法以钯作催化剂实现的(见图 12b),以溶剂萃取或者柱层析法来分离提纯。它类似于 2007 年 Tu 报道的合成法^[83]。紫外吸收峰达到 450nm。研究结果表明,它在有机光伏器件中溶液处理的活性层作用至关重要,并且它的结构证明是最适合应用于发光二极管的材料。

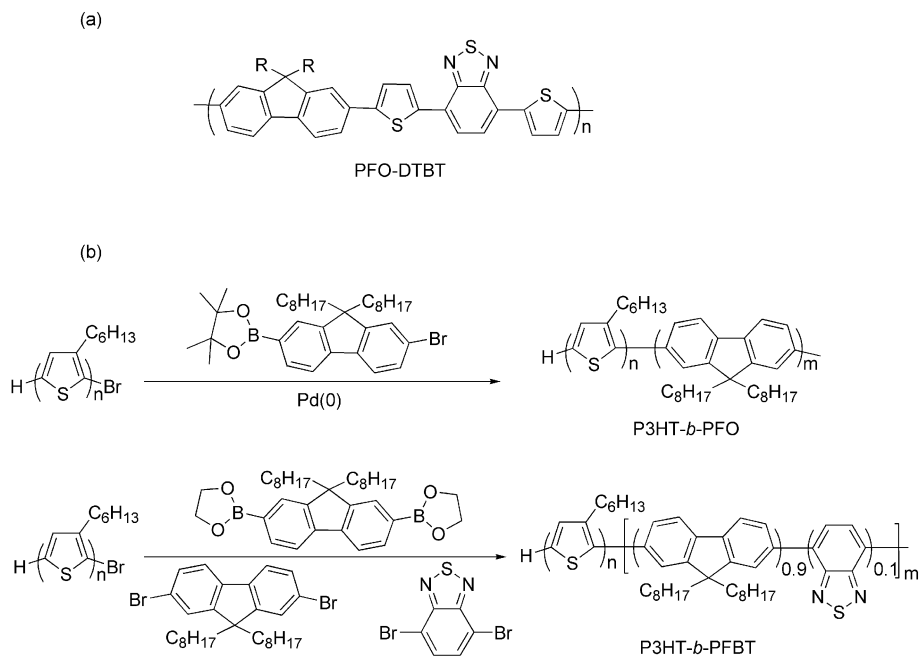


图 12 苯并噻唑,噻吩和芴的交替共聚物及合成策略

Figure 12 Synthesis of copolymers based on benzothiadiazole, thiophene and fluorene

3.4 其它窄带隙共轭聚合物

2005 年 Somez 等报道了一种噻吩并噻唑以共价键的形式与 C_{60} 键合的共聚物(见图 13a),其光学带隙为 0.7eV ^[84]。2006 年,Cremer 和 Baucrlc 报道了一种星型状的聚合物(见图 13b),UV-Vis 吸收光谱估算出该聚合物的能带隙范围为 $1.65\sim 1.72\text{eV}$ ^[85]。

另外,对聚吡咯(PPy)、聚苯胺^[86]等共轭聚合物作为电子给体材料的研究也很广泛,但由于该类聚合物共轭性能较差,其电荷的传输性能受到限制,因此得到的光伏器件的能量转换效率较低。虽然对这类材料的研究尚处于起步阶段,但从发展趋势上来看,其有望成为新一代太阳能电池材料。

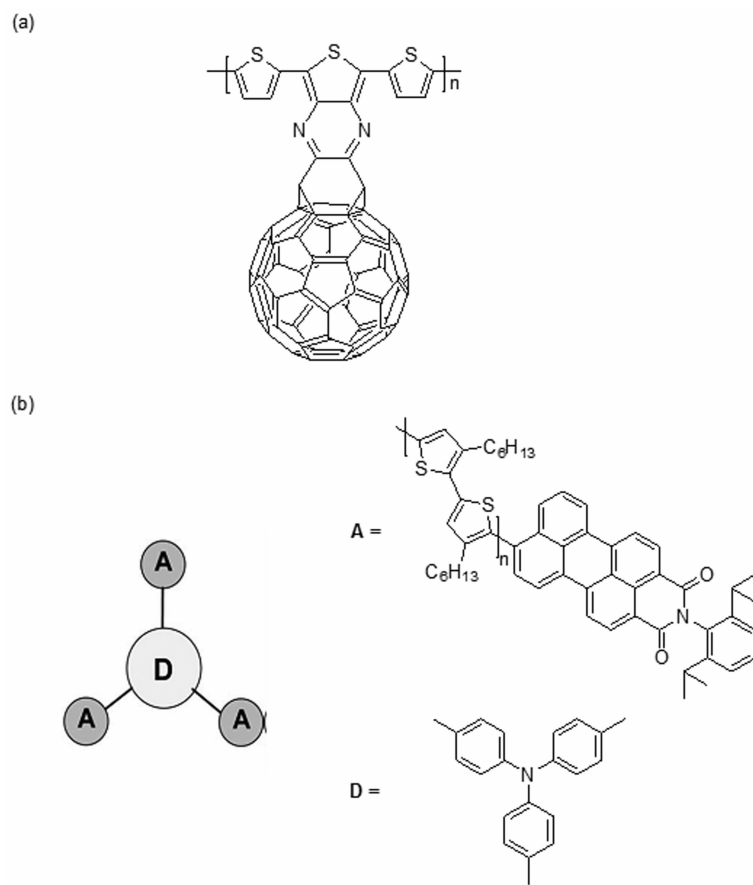
图 13 其它窄带隙聚合物结构式^[84,85]

Figure 13 Structures of other low band gap polymers

4 存在的问题

综上所述,窄带隙聚合物类太阳能电池材料的研究虽然在近几年发展迅速,但从提高聚合物电池的性能方面而言,仍存在一些亟待解决问题。

就材料本身而言,首先,窄带隙聚合物材料本身对太阳光谱的吸收范围还很有限,导致吸光率不高;其次,给体受体材料的激子分离与迁移并不是全部有效,在光电转换过程中存在着大量损耗,直接导致聚合物太阳能电池实际光电转换效率低下;最后,材料本身的稳定性有待提高,从而进一步提高器件寿命。

从器件制备过程而言,制备过程中掺杂的杂质会影响到 OPV 器件的性能。如三氯化铁、钨、镍等金属催化剂以及酸等溶剂的使用^[87],对器件性能具有不良影响;另外,聚合物太阳电池各组分的物性有待优化,使其达到最佳电荷传输效率。如金属电极、高分子材料对太阳光能谱的吸收范围的选择,以及各分散异质结中各组分的相态等。

5 前景与展望

跨入 21 世纪之际,随着世界经济和社会发展的挑战,能源危机已成为全世界面临的突出问题。为实现人类可持续发展,大规模开发和利用可再生洁净能源是解决能源危机的重要途径。而太阳能具有独特的优势,太阳能电池的开发和利用必将在今后得到长足发展。

展望未来,窄带隙共轭聚合物太阳能电池材料未来的研究重点及发展趋势将在以下几个方面展开:

- (1) 拓宽活性层的光谱敏化范围;
- (2) 增加光子的吸收效率以提高光电转换效率;

(3) 进一步提高和优化光伏效应的物理过程, 尤其是电荷的分离与传输;

(4) 探索新的器件制备方法, 实现对活性层微观结构的控制。

总之, 在全球科研工作者共同努力下, 我们有理由相信窄带隙共轭有机光伏材料在制备和应用中存在的问题将会逐渐解决, 聚合物太阳能电池在新能源领域将会发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] Smalley R E. MRS Bull, 2005, 30: 412~417.
- [2] Fujishima D, Kanno H, Kinoshita T, Maruyama E, Tanaka M, Shirakawa M, Shibata K. Sol Energ Mat Sol C, 2009, 93: 1029~1032.
- [3] Cho N, Choi H, Kim D, Song K, Kang M S, Kang S O, Ko J. Tetrahedron, 2009, 65(31): 6236~6243.
- [4] 赵玉文. 物理, 2004, 33(2): 99~105.
- [5] Labate M, Foot P J S, Malley H O, Miozzo L, Papagni A, Silvestri L, Spearman P, Tavazzi S. J Phys Chem C, 2008, 112(51): 20149~20153.
- [6] Guo Y B, Li Y L, Xu J J, Liu X F, Xu J L, Lv J, Huang C S, Zhu M, Cui S, Jiang L, Liu H B, Wa S. J Phys Chem C, 2008, 112(22): 8223~8228.
- [7] Shao S Y, Liu F M, Xie Z Y, Wang L X. J Phys Chem C, 2010, 114(19): 9161~9166.
- [8] Rajeshwar K, Chenthamarakshan C R, Goeringer S, Djukic M. J Phys Chem Lett, 2011, 2: 1301~1309.
- [9] Zhang Y, Zou J Y. Chem Mater, 2011, 23: 2289~2291.
- [10] Winder N S, Sariciftci N S. J Mater Chem, 2004, 14: 1077~1086.
- [11] Goris L, Loi M A, Cravino A, Neugebauer H, Sariciftci N S, Polec I, Lutsen L, Andries E, Manca J. Synth Met, 2003, 138: 249~253.
- [12] Colladet K, Nicolas M, Goris L, Lutsen L, Vanderzander D. Thin Solid Films, 2004, 7: 451~452.
- [13] Shaheen S E, Vangeneugden D, Kiebooms R. Synth Met, 2001, 121: 1583~1584.
- [14] Dilien H, Palmaerts A, Lenens M. Macromolecules, 2010, 43(24): 10231~10240.
- [15] 曾望东, 丁 娉, 潘春跃. 广州化工, 2010, 38(7): 43~46.
- [16] Chen T A, Wu X, Rieke R D. J Am Chem Soc, 1995, 117(1): 233~244.
- [17] Kroon R, Lenens M, Hummelen J C. Polym Rev, 2008, 48: 531~582.
- [18] Thompson B C, Kim Y G, McCarley T D, Reynolds J R. J Am Chem Soc, 2006, 128(39): 12714~12725.
- [19] Kertesz M, Koller J, Azman A. J Chem Phys, 1977, 67: 1180~1185.
- [20] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A. J Phys Rev Lett, 1979, 42: 1698~1701.
- [21] Lowe J P, Kafafi S A. J Am Chem Soc, 1984, 106(20): 5837~5841.
- [22] Bredas J L. J Chem Phys, 1985, 82(8): 3808~3812.
- [23] Lee Y S, Kertesz M. J Chem Phys, 1988, 88(4): 2609~2617.
- [24] Mulliken R S, Rieke C A, Brown W G. J Am Chem Soc, 1941, 63(1): 41~56.
- [25] Bredas J L, Street G B, Themans B, Andre J M. J Chem Phys, 1985, 83(3): 1323~1329.
- [26] Hernandez V, Castiglioni C, Zerbi G. Phys Rev B, 1994, 50: 9815~9823.
- [27] Mintmire J W, White C T, Leleert M L. Synth Met, 1987, 16(20): 235~243.
- [28] Kurti J, Surjan P R, Kertesz M. Synth Met, 1993, 55(57): 4338~4340.
- [29] Soos Z G, Hayden G W. Synth Met, 1989, 28: 543~549.
- [30] Grant P M, Batra I P. Solid State Commun, 1979, 29: 225~230.
- [31] Qian G, Dai B, Luo M, Yu D B, Zhan J, Wang Z Y. Chem Mater, 2008, 20: 6208~6216.
- [32] Verma D, Rao A R, Dutta V. Sol Energ Mat Sol C, 2009, 93: 1482~1487.
- [33] Zou Y P, Sang G Y, Wu W P. Synth Met, 2009, 158: 182~187.
- [34] Hardy S O C, Siu C N, Prog Polym Sci, 1998, 23: 1167~1231.
- [35] Koster L J A. Phys Lett, 2006, 88: 493~511.
- [36] Faik K, Cloutier R, Leclerc M. Macromolecules, 1993(10), 26: 2501~2507.
- [37] McCullough R D, Williams S P. J Am Chem Soc, 1993, 115(24): 11608~11609.
- [38] Berson S, Cecioni S, Billon M. Sol Energ Mat Sol C, 2010, 94: 699~708.
- [39] Chung D S, Kong H, Yun W M. Organic Electronics, 2010, 11: 899~904.
- [40] (a) Joke J A, Bea M W L, Joop K. Adv Mater, 2001, 12: 908~911; (b) Corrine M, Phillippe B, David R. Adv Mater, 2002, 14: 283~287.
- [41] Chen T A, Brien R A, Rieke R D. Macromolecules, 1993, 26(13): 3462~3463.
- [42] Krebs F C, Biancardo M. Sol Energ Mat Sol C, 2006, 90: 142~146.

- [43] Kim J S, Lee Y, Lee J H, Park J H, Kim J K, Cho K. *Adv Mater*, 2010, 22: 1355~1360.
- [44] Kitamura S, Tanaka Y. *Chem Mater*, 1996, 8: 570~578.
- [45] Liu B, Wu W P, Peng B. *Polym Chem*, 2010, 1: 678~684.
- [46] Wudl F, Kobayashi M, Heeger A J. *J Org Chem*, 1984, 49 (18): 3382~3384.
- [47] Kiebooms R, Wudl F. *Synth Met*, 1999, 101(1-3): 40~43.
- [48] Kiebooms R H L, Goto H, Akagi K. *Macromolecules*, 2001, 34 (23): 7989~7998.
- [49] Neugebauer H, Brabec C J, Sariciftci N S. *J Chem Phys*, 1999, 110: 12108~12111.
- [50] Vangeneugden D L, Vanderzande D J M, Salbeck J. *J Phys Chem B*, 2001, 105(45): 11106 ~11113.
- [51] Vangeneugden D L, Kiebooms R H L, Vanderzande D J M, Gelan J M J V. *Synth Met*, 1999, 101(1): 120~121.
- [52] Shaheen S E, Vangeneugden D, Kiebooms R, Vanderzande D. *Synth Met*, 2001, 121(1): 1583~1584.
- [53] Polec I, Goris L, Henckens A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 1034~1045.
- [54] Montalti M, Prodi L, Zaccaroni N, Zattoni A, Reschiglian P, Falini G. *Langmuir*, 2004, 20: 2989~2991.
- [55] Kitamura C, Tanaka S, Yamashita Y. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 1585~1586.
- [56] Wienk M M, Turbiez M G R, Struijk M P. *Appl Phys Lett*, 2006, 88 (123): 153511~153513.
- [57] Campos L M, Tontcheva A, Gunes S, Sonmez G, Neugebauer H, Sariciftci N S, Wudl F. *Chem Mater*, 2005, 17: 4031~4033.
- [58] Wang E G, Hou L T, Wang Z Q, Ma Z F, Andersson M R. *Macromolecules*, 2011, 44(7): 2067~2073.
- [59] Karsten B P, Janssen R A J. *Org Lett*, 2008, 10(16): 3513~3516.
- [60] Bundgaard E, Krebs F C. *Pol Bull*, 2005, 55: 157~164.
- [61] Wienk M M, Struijk M P, Janssen R A J. *Chem Phys Lett*, 2006, 422: 488~491.
- [62] Bundgaard E, Krebs F C. *Macromolecules*, 2006, 39(8): 2823~2831.
- [63] King G, Higgins S J. *J Mater Chem*, 1995, 5: 447~450.
- [64] Jayakannan M, Hal P A, Janssen R A J. *J Pol Sci A Pol Chem*, 2002, 40: 2360~2372.
- [65] Jayakannan M, Hal P A, Janssen R A J. *J Pol Sci A Pol Chem*, 2002, 40: 251~261.
- [66] Karikomi M, Kitamura C, Tanaka S, Yamashita Y. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6791~6792.
- [67] 刘中义, 李彦军, 黄鹏程. *化学学报*, 2008, 66(8): 999~1002.
- [68] Zoombelt A P, Fonrodona M, Wienk M M, Siexal A B. *Org Lett*, 2009, 11(4): 903~906.
- [69] Biniek L, Fall S, Chochos C L, Anokhin D V, Heiser T. *Macromolecules*, 2010, 43(23): 9779~9786.
- [70] Hwang D H, Kim S K, Park M J, Koo B W, Kang I N, Kim S H, Zyung T. *Chem Mater*, 2004, 16: 1298~1303.
- [71] (a) Gomurashvili Z, Crivello J V. *Macromolecules*, 2002, 35(8): 2962~2969; (b) Simokaitiene J, Danilevicius A, Grigalevicius S, Jankauskas V. *Synth Met*, 2006, 156(14): 926~931.
- [72] Sun X, Liu Y, Xu X, Zhu D B. *J Phys Chem B*, 2005, 109(21): 10786~10792.
- [73] Zou Y P, Wu W P, Sang G Y, Yang L, Liu Y Q, Li Y F. *Macromolecules*, 2007, 40(20): 7231~7237.
- [74] Sang G Y, Zou Y P, Li Y F. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 12058~12064.
- [75] Bernius M T, Inbasekaran M, Wu W. *Adv Mater*, 2000, 12 (23): 1737~1750.
- [76] Klaerner G, Miller R D. *Macromolecules*, 1998, 31(6): 2007~2009.
- [77] Hou Q, Xu Y, Yang W, Yuan M, Peng J B, Cao Y. *J Mater Chem*, 2002, 12: 2887~2892.
- [78] Greczynski G, Fahlman M, Salaneck W R. *J Chem Phys*, 2002, 116: 17002~17004.
- [79] Ding P, Zhong C G, Zou Y P, Pan C Y, Wu H B, Cao Y. *J Phys Chem C*, 2011, 115(32): 16211~16219.
- [80] Svensson M, Zhang F, Veenstra S C, Veenstra S. *Adv Mater*, 2003, 15(12): 988~991.
- [81] Yang R Q, Tian R Y, Yan J G, Zhang Y, Yang J, Hou Q, Cao Y. *Macromolecules*, 2005, 38(2): 244~253.
- [82] Verduzco R, Botiz I, Pickel D L, Kilbey S M, Hong K, Darling S B. *Macromolecules*, 2011, 44(3): 530~539.
- [83] Tu G, Li H, Forster M, Scherf, U. *Small* 2007, 6(3): 1001~1006.
- [84] Somez G, Shen G K F, Rubin Y, Wudl F. *Adv Mater*, 2005, 17(7): 897~900.
- [85] Cremer G, Bauerle P. *J Mater Chem*, 2006, 16: 874~884.
- [86] Kwon J, Kim M K, Hong J P. *Organic Electronics*, 2010, 11(7): 1288~1295.
- [87] Krebs F C, Nyberg R B, Jorgensen M. *Chem Mater*, 2004, 16: 1313~1318.

Research Progress of Thiophene-based Narrow Bandgap Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications

LU Ke-rong, HOU Xue-qing, WEI Bo, GAO Fei*

(1. *Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education of China*;

2. *Key Laboratory of Gansu Polymer Materials*; 3. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*)

Abstract: Thiophene-based narrow band gap conjugated polymers with good stability and machinability for Solar cell applications have been the hot topic of new solar cells. This paper mainly introduced research progress of narrow band gap conjugated polymers for solar cells. According to the structure characteristics, the narrow band gap conjugated polymer was divided into alkyl- or alkoxy-substituted polythiophene, polyisothianaphthene, thiophene-based copolymers, pyrazine, thiazole, phenothiazine, fluorene and others. And their structural characteristics, optical band gap, synthesis methods were summarized. In addition, the existing problems and the further trend of this kind of materials in this field have also been discussed in this paper.

Key words: Narrow band gap; Thiophene; Conjugated polymers; Solar cells