

基于咔唑结构的共轭聚合物太阳能电池材料的合成及表征

缴春明¹, 徐清^{1*}, 周刚明²

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大昌盛博新材料科技有限公司, 浙江 宁波 315021)

摘要: 通过 Suzuki 偶联反应, 分别以 3 种烷基(正辛基、异辛基和十二烷基)咔唑为给体单元, 4,7-二(5-溴-3-己基噻吩-2-基)-5,6-二氟-[2,1,3]苯并噻二唑为受体单元, 合成了一系列共轭聚合物, 并研究了不同烷基链对聚合物光吸收性能和电化学能级的影响。结果表明: 相比于支化的异辛基和较长碳链的十二烷基取代的聚合物, 正辛基取代的聚合物有更广的吸收范围和较窄的光学带隙, 通过 XRD 可知 π - π 堆积的间距为 4.13 Å; 通过理论计算, 其开路电压(V_{OC})可达 1.15 V, 更适合作为聚合物太阳能电池材料。

关键词: 烷基化咔唑; 氟代苯并噻二唑; 共轭聚合物; 聚合物太阳能电池

中图分类号: O635

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2016) 02-0128-05

随着全球能源需求的增加, 能源环境恶化的加剧, 化石能源已经难以满足人类发展的需求, 而太阳能作为一种低廉、清洁、可再生的能源是解决这一问题的最佳途径之一。与无机太阳能电池相比, 聚合物太阳能电池具有质量轻、低廉、易于加工制作大面积柔性器件等优点受到了科学界的广泛关注^[1-6]。近年来, 聚合物太阳能电池的光电转换效率已经达到了 12%^[7], 并在未来的几年里有望达到 15%^[8]。但是相比于硅基太阳能电池和染料敏化太阳能电池, 其效率还相差很多^[9], 因此通过聚合物太阳能电池给体材料的设计来提高光电转换效率尤为重要。

目前, 作为窄带隙太阳能电池给体材料主要有苊-硅苊类、噻吩类、咔唑类, 其中咔唑作为一种给体单元, 由于其分子的共平面性好, 具有良好的空穴迁移率和优异的加工性能而受到重视。由于咔唑环上的 N 原子具有较强的给电子能力, 它可被引入烷基链来增加聚合物的溶解性。然而, 在引入烷基链改变溶解性的同时, 也会对聚合物的光伏性能产生影响。而氟化物具有较好的热氧化稳定性和较高的电荷密度分布^[10], 并且氟原子作

为一种基团引入到受体单元中可增加聚合物太阳能电池的电流密度和器件的耐久性^[11]。因此, 本文以双氟苯并噻二唑为电子受体单元, 以咔唑为给体单元, 制备了一系列不同烷基取代的 D- π -A 结构的共轭聚合物, 并研究了不同烷基链对聚合物的光吸收性能和电化学能级的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,7-二溴咔唑($\geq 98\%$, 质量百分数, 下同)、异丙醇硼酸频哪醇酯($\geq 97\%$)、1-溴正辛烷(99%)、溴代异辛烷(99%)、溴代十二烷(99%)、苯硼酸($\geq 98\%$)、正丁基锂($2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正己烷溶液, 纯度 $\geq 98\%$)均采购于上海安耐吉化学试剂公司, 3-己基噻吩-2-硼酸频哪醇酯($\geq 95\%$)、5,6-二氟-4,7-二溴-[2,1,3]苯并噻二唑($\geq 98\%$)均采购于深圳睿讯光电科技有限公司, 四(三苯基)膦钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\geq 98\%$)购自阿拉丁试剂, 其他通用试剂均采购于国药集团化学试剂有限公司。

德国 Bruker Avance 400 核磁共振波谱仪, 氘代氯仿为溶剂, 四甲基硅烷为内标; 美国 Waters 公

收稿日期: 2014-10-08.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY12B04001); 浙江省科技厅创新团队自主设计项目(2011R50001-08); 宁波市自然科学基金(2014A610045); 宁波市江北区科技计划项目(2013A0125); 刘孔爱菊教育基金。

第一作者: 缴春明(1988-), 男, 河北廊坊人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 有机光电功能材料。E-mail: jld670541cmgf@163.com

*通信作者: 徐清(1976-), 男, 湖北武汉人, 博士/副教授, 主要研究方向: 有机聚合物光电功能材料。E-mail: xuqing@nbu.edu.cn

司 Water150 凝胶色谱仪, 色谱纯四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为内标, 测试温度为 40℃; 德国 Bruker 公司 Rigaku D/max-120 X 射线粉末衍射仪, 采用 Cu K α ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$)射线, 扫描速度 $3^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; 美国 Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪; 日本日立 TG/DTA 7300 热重分析仪; 日本岛津 UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计; 上海华辰 CHI660b 电化学工作站: 铂电极为工作电极, 铂丝为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 电解质溶液为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四丁基高氯酸铵的乙腈溶液, 扫描速率定为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

1.2 单体的合成

1.2.1 2,7-二溴-N-9-烷基咪唑(1)的合成

按照文献[12]的方法合成. 2,7-二溴-N-9-辛基咪唑(1a)产物为白色针状晶体(1.28 g, 产率 78%). IR (KBr, cm^{-1}): 2914, 2853, 1587, 1451, 1316, 1228, 1124, 1052, 910, 792, 589. 2,7-二溴-N-9-(2-乙基己基)咪唑(1b)产物为白色针状晶体(1.31 g, 产率为 80%); IR (KBr, cm^{-1}): 2927, 2855, 1587, 1450, 1317, 1228, 1131, 1050, 878, 792, 593; 2,7-二溴-N-9-十二烷基咪唑(1c)产物为白色针状晶体(2.11 g, 产率 76%); IR (KBr, cm^{-1}): 2921, 2846, 1587, 1451, 1320, 1228, 1131, 1052, 910, 799, 589.

1.2.2 N-9-烷基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷-2-基)咪唑(2)的合成

按照文献[12]的方法合成. N-9-辛基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷-2-基)咪唑(2a)白色晶体(0.92 g, 产率为 59.3%). IR(KBr, cm^{-1}): 2973, 2925, 2851, 1481, 1338, 1257, 1143, 1074, 963, 859, 685; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, δ ppm): 8.12 (d, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.68 (d, 2H), 4.35 (t, 2H), 1.28 (m, 33H), 0.88 (m, 6H). N-9-(2-乙基己基)-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷-2-基)咪唑(2b)白色晶体(0.85 g, 产率 58%). IR(KBr, cm^{-1}): 2973, 2925, 2851, 1481, 1338, 1257, 1143, 1074, 963, 859, 685; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.12 (d, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.67 (d, 2H), 4.26 (t, 2H), 1.39 (m, 33H), 0.90 (m, 6H); N-9-十二烷基-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷-2-基)咪唑(2c)白色晶体(0.46 g, 产率 31%). IR(KBr, cm^{-1}): 2973, 2925, 2851, 1481, 1338, 1257, 1143, 1074, 963, 859, 685; ^1H NMR (CDCl_3 ,

400 MHz): δ 8.12 (d, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.67 (d, 2H), 4.37 (t, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.57 (m, 37H), 1.24 (m, 2H), 0.88 (m, 6H).

1.2.3 5,6-二氟-4,7-二(3-己基噻吩-2-基)-[2,1,3]苯并噻二唑(3)的合成

按照文献[13]的方法合成, 黄绿色固体 0.75 g, 产率 50%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.56 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 2.51~2.55(t, 4H), 1.58~1.61 (m, 4H), 1.16~1.26 (m, 12H), 0.78~0.82 (t, 6H).

1.2.4 4,7-二(5-溴-3-己基噻吩-2-基)-5,6-二氟-[2,1,3]苯并噻二唑(4)的合成

按照文献[13]的方法合成, 淡黄色固体 0.32 g, 产率 62%. IR(KBr, cm^{-1}): 2924, 2855, 1426, 832, 736, 514; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.10 (s, 2H), 2.45~2.49(t, 4H), 1.57~1.62(m,4H), 1.18~1.21(m, 12H), 0.78~0.82 (t, 6H).

1.3 聚合物的合成

称取化合物 2 (0.1 mmol)、化合物 4 0.066 g (0.1 mmol)和 NaHCO_3 0.44 g (5.2 mmol)于 25 mL 的三口瓶中, 依次加入 12 mL 四氢呋喃、3.6 mL 甲苯和 3 mL 蒸馏水. 通氩气 30 min 后, 快速加入 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 0.0076 g (6.6 μmol), 85℃反应 3 d 后, 分批加入苯硼酸 2.4 mg(19.7 μmol)、0.5 mL 溴苯封端. 反应完成后冷却至室温, 将反应液过滤、浓缩后在冰甲醇中沉降, 丙酮抽提, 真空干燥得到红棕色固体.

N-9-辛基咪唑-4,7-二(3-己基噻吩-2-基)-5,6-二氟-[2,1,3]苯并噻二唑聚合物 P1: 红棕色固体 0.068 g, 产率 57%. IR (KBr, cm^{-1}): 2923, 2851, 1600, 1458, 1329, 869, 797, 535; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.12, 7.76, 7.44, 4.26, 2.56, 1.50, 1.25, 0.90.

N-9-(2-乙基己基)咪唑-4,7-二(3-己基噻吩-2-基)-5,6-二氟-[2,1,3]苯并噻二唑聚合物 P2: 红棕色固体 0.054 g, 产率 45%. IR (KBr, cm^{-1}): 2923, 2851, 1600, 1458, 1329, 869, 797, 535; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.10, 7.68, 7.44, 4.20, 2.58, 1.61, 1.37, 1.26, 0.88.

N-9-十二烷基咪唑-4,7-二(3-己基噻吩-2-基)-5,6-二氟-[2,1,3]苯并噻二唑聚合物 P3: 红棕色固体 0.060 g, 产率 50%. IR (KBr, cm^{-1}): 2923, 2851, 1600, 1458, 1329, 869, 797, 535; ^1H NM (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.11, 7.67, 7.47, 4.41, 2.63, 1.96, 1.54,

1.25, 0.85.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构表征

采用 Suzuki 偶联反应, 在四(三苯基膦)钯的催化下, 将单体 2 和单体 4 进行聚合, 通过索氏提取获得了分子量分布较窄的共轭聚合物. 在 ^1H NMR 表征中, 苯环和噻吩环上氢的化学位移在 8.1~7.4 之间, 与氮原子相连的亚甲基氢的化学位移在 4.2~4.4 之间, 与噻吩碳原子相连的亚甲基氢的化学位移在 2.6 左右, 烷基链上氢的化学位移在 2.0~0.8 之间, 证实了所合成的聚合物为目标产物. 通过凝胶渗透色谱测得聚合物的分子量及其分布, 其相关数据见表 1.

表 1 共轭聚合物的分子量及热分解温度

聚合物	$M_n / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_w / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	PDI	$T_d / ^\circ\text{C}$
P1	12.8	28.2	2.20	365
P2	8.88	17.4	1.95	356
P3	13.0	26.3	2.03	376

2.2 聚合物的性能表征

2.2.1 聚合物的热稳定性

聚合物的热重分析如图 1 所示. 当聚合物达到 5% 的质量损失时, 3 种聚合物的热分解温度(T_d)依次为 365、356 和 376 $^\circ\text{C}$. 与 P1 和 P3 相比, P2 的热分解温度要低 10~20 $^\circ\text{C}$, 这是由于咪唑氮原子上的

支化烷基侧链影响了分子链的有序排列, 使得聚合物平面分子层状堆积不紧密.

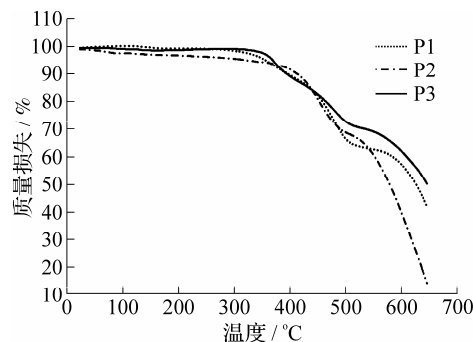


图 1 聚合物的热失重曲线

2.2.2 聚合物的光学性质

3 种聚合物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, 具体数据见表 2. 这 3 种烷基共轭聚合物在溶液和薄膜状态下均有 2 个独立的吸收峰. 与溶液状态下的吸收峰相比, 固体薄膜红移了近 30 nm. 这是由于聚合物在成膜后, 分子间的 π - π 堆积更加紧密, 形成了聚合物链定向有序排列的结构. 3 种聚合物固体薄膜的边缘吸收分别是 636、613 和 622 nm, 通过 $E_g^{\text{opt}} = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$ 可以计算出光学带隙分别为 1.95、2.02 和 1.99 eV. 在 3 种聚合物中, 相比于 P1 而言, P2 和 P3 在高波长区域有了近 10 nm 的蓝移, 这说明在薄膜状态下, 异辛基烷基链和十二烷基链的引入削弱了分子间 π - π 相互作用, 缩短了聚合物链有效的共轭长度,

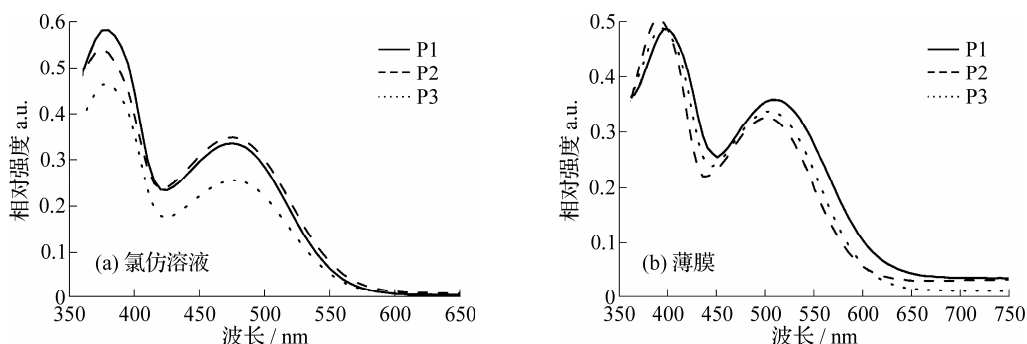


图 2 聚合物的紫外-可见吸收光谱

表 2 聚合物的光吸收性能及其电化学能级

聚合物	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		$\lambda_{\text{onset}}/\text{nm}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}/\text{eV}$	E_{ox}/V	HOMO/eV	LUMO/eV
P1	377/475 ¹⁾	395/508 ²⁾	636 ²⁾	1.95	0.74	-5.45	-3.50
P2	372/472 ¹⁾	388/499 ²⁾	613 ²⁾	2.02	0.66	-5.37	-3.35
P3	376/471 ¹⁾	396/501 ²⁾	622 ²⁾	1.99	0.70	-5.41	-3.42

注: 1) 溶液; 2) 薄膜.

从而降低了聚合物的光谱吸收范围. 从光学带隙也可以看出, 适合长度的烷基链的引入可以调节带隙宽度, 提高对太阳光的吸收利用率.

2.2.3 聚合物的结晶性能

为进一步表征不同烷基链对聚合物光吸收性能的影响, 测定了3种聚合物的XRD谱图. 如图3所示, 聚合物P1、P2、P3的衍射峰分别出现在 21.47° 、 20.45° 和 21.15° , 根据布拉格方程($\lambda = 2d \cdot \sin \theta$)可得 π - π 堆积的间距为4.13、4.20和4.40 Å. 与P1、P3相比, P2的衍射峰比较平缓, 且 π - π 堆积的间距较宽, 说明异辛基烷基链的引入增大了空间的位阻, 致使聚合物的定向取向受到阻碍, 会造成在光伏器件中不利于给体、受体之间的电荷传输. 此外, P3的 π - π 堆积的层间距相比于引入正辛基的P1宽一些, 这也是由于较长烷基链的位阻效应直接影响的结果.

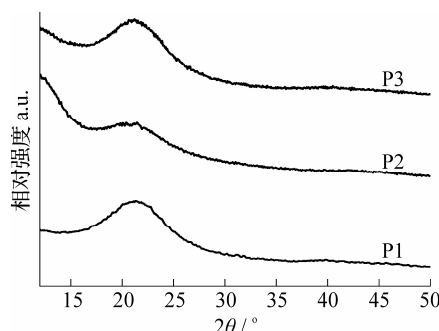


图3 聚合物的XRD曲线

2.2.4 聚合物的电化学性能

最高占有轨道(HOMO 能级)和最低未占有轨道(LUMO 能级)是聚合物太阳能电池的一组重要参数, 它直接影响太阳能电池的电荷传输速率和开路电压^[14]. 笔者通过循环伏安法测得3种聚合物的电化学能级, 其循环伏安曲线如图4所示. 由图可知, 3种聚合物氧化起始电位分别为0.74、0.66和0.70 eV. 通过计算公式^[15]: $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{OX}} + 4.71)$ eV 和 $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, 可得HOMO能级和LUMO能级, 如以PC₇₁BM为电子受体($E_{\text{LUMO}} = -6.1$ eV), 可根据经验公式: $V_{\text{OC}} = (|E_{\text{HOMO,donor}}| - |E_{\text{LUMO,acceptor}}|) / e - 0.3$ V^[16], 计算得出3种聚合物的理论开路电压分别为1.15、1.00和1.11 V. 与P1相比, P2的理论开路电压降低了0.15 V, 而P3则降低了0.04 V. 因此支化烷基链或较长的烷基链的引入在一定程度上会降低开路电压, 从而影响聚合物

太阳能电池的光电转换效率.

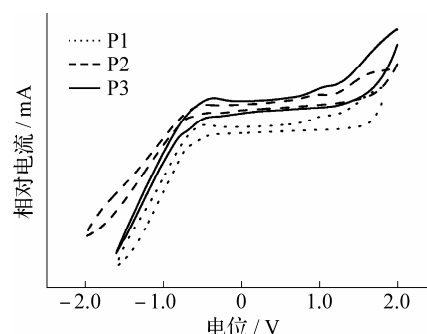


图4 聚合物的循环伏安曲线

3 结论

通过Suzuki偶联反应, 分别以3种烷基化的咪唑为给体单元, 4,7-二(5-溴-3-己基噻吩-2-基)-5,6-二氟-[2,1,3]苯并噻二唑为受体单元, 成功地合成了3种共轭聚合物, 并通过红外、核磁、GPC进行了分子结构的表征. 通过光吸收性能及电化学能级的表征可知, 在固体薄膜状态下, 支化的烷基链和较长的烷基链的引入阻碍了分子间 π - π 结构的有效堆积, 缩短聚合物的光谱吸收范围, 降低了开路电压. 因此在改善聚合物溶解性的过程中, 选择合适的烷基链对于共轭聚合物的性能、电池器件的加工以及光电转换效率的提高有着直接的影响.

参考文献:

- [1] LI G, ZHU R, YANG Y. Polymer solar cells[J]. Nat Photonics, 2012, 6(3):153-161.
- [2] LI W W, FURLAN A, HENDRIKS K H, et al. Efficient tandem and triple-junction polymer solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(15):5529-5532.
- [3] KREBS F C, FYENBO J, TANENBAUM D M, et al. The OE-A OPV demonstrate anno domini 2011[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(10):4116-4123.
- [4] KREBS F C, GEVORGYAN S A, ALSTRUP J A. Roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: Model studies, manufacture and operational stability studies[J]. J Mater Chem, 2009, 19(30):5442-5451.
- [5] PARK S H, ROY A, BEAUPRÉ S, et al. Bulk hetero-junction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%[J]. Nat Photonics, 2009, 3(5):297-302.
- [6] LIU Q, LI C H, JIN E Q, et al. 9-Arylidene-9H-Fluorene-containing polymers for high efficiency polymer solar cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(3):1601-1607.

- [7] HE Z C, ZHONG C M, SU S J, et al. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure[J]. *Nat Photonics*, 2012, 6(9): 591-595.
- [8] KIM J H, SONG C E, KIM B S, et al. Thieno[3,2-b]thiophene-substituted benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene as a promising building block for low bandgap semi-conducting polymers for high-performance single and tandem organic photovoltaic cells[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(2):1234-1242.
- [9] DENNLER G, SCHARBER M C, BRABEC C J. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(13):1323-1338.
- [10] ZHOU H X, YANG L Q, STUART A C, et al. Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7% efficiency[J]. *Angew Chem*, 2011, 123(13):3051-3054.
- [11] STUART A C, TUMBLESTON J R, ZHOU H X, et al. Fluorine substituents reduce charge recombination and drive structure and morphology development in polymer solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(5):1806-1815.
- [12] BLOUIN N, MICHAUD A, LECLERC M. A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells[J]. *Adv Mater*, 2007, 19(17): 2295-2300.
- [13] JIN E Q, DU C, WANG M, et al. Dibenzothio-phenene-based planar conjugated polymers for high efficiency polymer solar cells[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(19):7843-7854.
- [14] SCHARBER M C, MÜHLBACHER D, KOPPE M, et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(6):789-794.
- [15] KIM J H, KIM H U, KANG I N, et al. Incorporation of pyrene unites to improve hole mobility in conjugated polymers of organic solar cells[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(21):8628-8638.
- [16] SUN J M, ZHU Y X, XU X F, et al. High efficiency and high V_{OC} inverted polymer solar cells based on a low-lying HOMO polycarbazole donor and a hydrophilic polycarbazole interlayer on ITO cathode[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(27):14188-14198.

Synthesis and Characterization of Carbazole Based Conjugated Polymer for Organic Photovoltaics

JIAO Chun-ming¹, XU Qing^{1*}, ZHOU Gang-ming²

(1.The School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Dachang Shengbo Novel Materials Technology Co. Ltd., Ningbo 315021, China)

Abstract: A series of conjugated polymers are synthesized successfully from donor unit with three kinds of alkyls (-octyl, -isooctyl, -dodecyl) carbazole and acceptor unit based on 4,7-bis(5-bromo-3-hexylthiophen-2-yl)-5,6-difluoro-[2,1,3]benzothiadiazole via Suzuki coupling reaction. The influence of optical absorption properties and electrochemical energy levels from different kinds of alkyl chains is investigated. Compared with the copolymers of branching isooctyl chain and dodecyl possessing longer carbon chains, the copolymer replaced with octyl exhibits a wider absorption region and narrower optical band gap. Besides, the spacing of π - π stacking is found to be 4.13 Å via XRD spectra, open circuit voltage calculated by the theoretical formula reaches 1.15 V, which proves to be the suitable material for manufacturing the polymer solar cells.

Key words: alkylcarbazole; fluorinated benzothiadiazole; conjugated polymers; polymer solar cells

(责任编辑 章践立)