

基于 PCPDTBT 复合材料的制备及光致电荷转移^{*}

邓 丹 施敏敏^{**} 陈 飞 李海国 汪 茫 陈红征^{**}

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘 要 合成了 PCPDTBT, 通过 NMR, GPC 等方法对聚合物进行了表征. 研究了聚合物的热学与电化学性质. 采用溶液法将电子给体 PCPDTBT 与两种电子受体 1-(3-甲氧基羰基)丙基-1-苯基[6,6] C_{60} (PCBM) 和 ZnO 纳米粒子分别进行了复合, 通过研究复合前后的荧光变化, 确认了给体-受体两相界面间发生了由分子能级差引发的光致电荷转移. 这些研究结果为探索性能更佳的有机太阳能电池材料体系提供了重要的参考依据.

关键词 PCPDTBT, ZnO 纳米粒子, 电荷转移, 荧光淬灭

近年来, 光电高分子的研究由于其在发光二极管、太阳能电池、光信息材料、传感器等方面的潜在应用而得到了广泛重视^[1]. 有机噻吩类光伏材料包括聚噻吩和齐聚噻吩, 由于具有良好的稳定性和可加工性, 在太阳能电池方面具有良好的应用前景而备受注目. 早期合成的聚噻吩不带取代基, 由于主链结构的刚性导致溶解性差, 加工困难. 提高其溶解性的有效途径是在主链上引入取代基来降低分子间的作用力、增加高分子的主链柔性. 聚(3-己基噻吩)(P3HT)是近年来研究较多也是效果突出的一种, 但 P3HT 能带较宽, 跟太阳光谱的吸收不匹配. 研究最大吸收波长在红外以及近红外的具有窄能隙(< 1.8 eV)的共轭高分子成为有机太阳能电池研究领域的热点之一.

聚[2, 6-(4, 4-双-(2-乙基己基)-4H-环戊[2, 1-b; 3, 4-b']双噻吩)-交替-4, 7-(2, 1, 3-苯并噻二唑)](PCPDTBT)是近期研究较多的一种新型材料, 具有溶解性好、带隙窄(1.75 eV)、迁移率高的优点^[2]. 将这种材料与 1-(3-甲氧基羰基)丙基-1-苯基[6,6] C_{60} (PCBM)制成串连式光伏电池, 光电转换效率达到了 6.5%, 是目前有机太阳能电池效率文献报道的最高值^[3].

材料复合是改善光电性能的有效途径之一, 聚噻吩与无机纳米材料形成的有机-无机复合材料, 不仅由于无机物的引入而改善其原有性能^[4], 更重要的是由于其纳米效应以及聚噻吩与无机物之间的协同作用, 使得复合材料性能优于单一组

分的性能的简单加和, 甚至展示出新的功能^[5]. 纳米氧化锌(ZnO)具有电子亲合势高、电子传输性好、合成工艺简单、成本低、毒性低、稳定性好等优点, 是一种很好的电子受体材料^[6]. 本文制备了 PCPDTBT 与 ZnO 纳米粒子的复合材料, 研究了这种复合材料的光致电荷转移作用, 并与 PCPDTBT 和电子受体 PCBM 间的光致电荷转移作用进行了对比, 为探索性能更佳的有机太阳能电池材料体系提供了重要的参考依据.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

1 mol/L 的三甲基氯化锡四氢呋喃溶液购自 Aldrich 公司, 分析纯; 2-乙基己基溴, 三(二亚苄基丙酮)二钯(0)($Pd_2(dba)_3$)购自 Alfa 公司, 分析纯; 4, 7-二溴-2, 1, 3-苯并噻二唑购自河南省郑州市太平洋化源有限公司, 分析纯; PCBM 购自 FEM Electronics, 分析纯; 纳米 ZnO 粒子由本实验室合成^[7]. 其余试剂均为市售分析纯试剂. 除了二甲基亚砜(DMSO), 四氢呋喃(THF), 甲苯经过严格的无水处理外, 其它试剂使用前未经进一步处理.

用 Bruker Avance DMX 400 MHz 核磁共振仪、Waters1525/2414 型凝胶渗透色谱、Varian CARY Bio 型紫外可见光谱仪、Hitachi F-4500 型荧光光谱仪、CHI 600A 型电化学工作站、JSM-35CF 型扫描电镜、Perkin Elmer Pyris 6 型热重分析仪等仪器对聚合物的化学结构和性质进行了表征. 循环伏安

^{*} 庆祝杨士林先生 90 华诞专稿; 2009-03-02 收稿, 2009-04-24 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50520150165, 50403022, 20774083)、浙江省自然科学基金(基金号 Y407101)和教育部长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT0651)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: minminshi@zju.edu.cn; hzchen@zju.edu.cn

实验中,电解池为三电极体系:工作电极为铂盘,辅助电极为铂丝,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极;电化学实验在无水二氯甲烷溶液中进行;使用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四丁基高氯酸铵(TBAP)作为支持

电解质.

1.2 PCPDTBT 的合成

PCPDTBT 的合成路线见图 1.

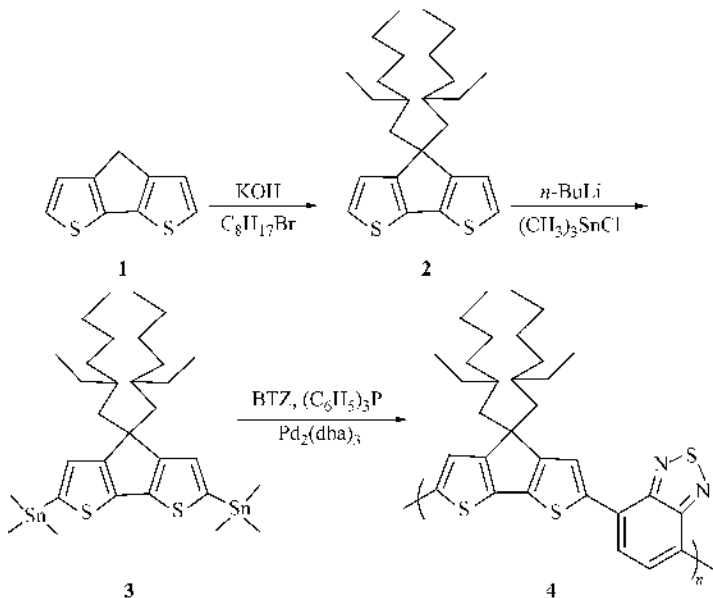


Fig. 1 Synthetic route of PCPDTBT

1.2.1 4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊[2,1-b;3,4-b']双噻吩(2)的合成 化合物 2 通过文献方法^[2]合成.将 4H-环戊[2,1-b;3,4-b']双噻吩^[8](1.5 g, 8.43 mmol)溶于无水 DMSO(50 mL)中,溶液用氮气鼓泡,然后加入粉末状的 KOH (1.89 g, 33.7 mmol)以及碘化钠(50 mg),接着加入 2-乙基己基溴(3.25 g, 16.9 mmol),在氮气保护下搅拌反应约 16 h.加水,然后用甲基叔丁基醚萃取,收集有机相,用硫酸镁干燥.旋蒸掉溶剂,粗产品经过柱色谱分离(正己烷为洗脱剂),得到浅黄色的油状液体 2.64 g,产率 78%. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 7.12 (m, 2H), 6.92 (m, 2H), 1.88 (m, 4H), 0.94 (m, 16H), 0.77 (t, 6.4 Hz, 6H), 0.61 (t, 7.3 Hz, 6H).

1.2.2 4,4-双(2-乙基己基)-2,6-双(三甲基锡)-4H-环戊[2,1-b;3,4-b']双噻吩(3)的合成 化合物 3 通过文献方法^[2]改进合成.将化合物 2(1.5 g, 3.72 mmol)溶于无水 THF(30 mL)中.溶液冷却到 -78℃,逐滴加入叔丁基锂(5.96 mL, 14.9 mmol).在 -78℃下反应 1 h 然后在 3 h 内升到室温,在室温下再反应 1 h.逐滴加入 1 mol/L 的三甲基氯化锡 THF 溶液(18 mL, 18 mmol),在氮气保护下搅拌反应约 20 h 并自然升至室温.加水,然后

用甲基叔丁基醚萃取.分液,有机相用硫酸镁干燥.旋蒸掉溶剂,粗产品经过短硅胶柱(三乙胺预处理)分离(甲苯为洗脱剂),得到浅黄色的油状液体 2.44 g,产率 90%. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 6.98 (m, 2H), 1.85 (m, 4H), 1.30 (m, 2H), 0.92 (m, 16H), 0.78 (t, 6H), 0.62 (t, 6H), 0.38 (m, 18H).

1.2.3 PCPDTBT(4)的合成 聚合物 4 通过文献方法^[2]改进合成.将合成的 3(0.291 g, 0.399 mmol)以及 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(BTZ)(0.115 g, 0.391 mmol)溶于无水甲苯(30 mL).溶液用氮气鼓泡,然后加入 Pd₂(dba)₃(0.0072 g, 0.0078 mmol)和三苯基磷(0.0164 g, 0.0625 mmol).继续鼓泡 10 min 后加热升温至 120℃,在氮气保护下搅拌反应 48 h.混合物冷却后倒入 500 mL 甲醇中,过滤,真空干燥.固体溶于氯苯中(150 mL),缓慢加入二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液(6.3 g, 84 mL 水),氮气保护下缓慢升温至 80℃,反应搅拌过夜.分离有机相,然后过短硅胶柱(氯苯为洗脱剂),将得到的聚合物溶液(50 mL)倒入甲醇中(500 mL),过滤,真空干燥.固体再用丙酮抽提 8 h 以除去极性杂质,氯仿抽提 2 天,抽提液旋蒸掉溶剂,真空干燥,得深蓝色片状固体 30 mg.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 8.18 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 2.10 (s, 2H), 1.08 (m, 20H), 0.76 (m, 12H). GPC ($M_n = 3812$, $M_w = 6065$, $d = 1.59$). UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} = 686 \text{ nm}$.

1.3 复合材料的制备

保持 PCPDTBT 的浓度不变 ($0.025 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 向溶液中加入不同比例的 PCBM 和新制纳米 ZnO 粒子 (5 nm), 超声分散 20 min, 制得不同比例的复合材料.

2 结果与讨论

2.1 PCPDTBT 的合成与性能表征

本文采用 Stille 耦合反应合成聚合物, 通过 NMR 证实所得聚合物为目标产物. 所得聚合物溶解性好, 能溶于氯仿、四氢呋喃等溶剂. 纵观整个合成过程, 与文献[2]相比, 操作较为方便, 在注射三甲基氯化锡 THF 溶液时温度不用再降温至 -78°C , 改为在常温下进行即可. 提纯方法更为简单, 聚合物进行柱层析提纯时, 省去了聚合物用氧化铝、硅藻土柱层析的步骤, 直接用硅胶进行柱层析. 本文所得聚合物分子量较之文献[2]偏低, 是因为文献[2]中采用了制备 GPC 技术.

图 2 是聚合物 PCPDTBT 的 TGA (热失重分析) 曲线, 发现聚合物失重 5% 和 10% 时的温度分别为 202°C 和 270°C , 相比 P3HT (失重 5% 和 10% 时温度分别为 382°C 和 440°C ^[9]), 聚合物 PCPDTBT 热稳定性不是很好, 这可能与它的分子量低有关 ($M_n = 3812$, $M_w = 6065$).

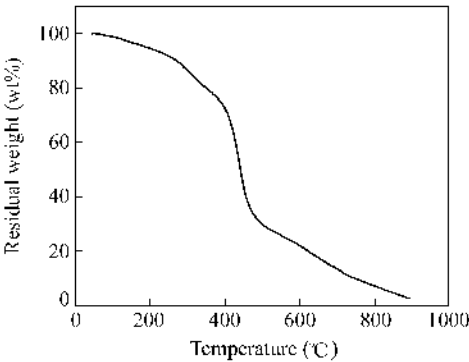


Fig. 2 TGA curve of PCPDTBT under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 K/min

图 3 是 PCPDTBT 的循环伏安图, 其第一组氧化还原半峰电势为 0.52 V (versus SCE), 根据有机物能级与半峰电势关系 $E_{\text{HOMO}} = -|eE_{1/2}| + 4.5 \text{ eV}$

+ E_{SCE} ^[10], 其中 $eE_{1/2}$ 为半波电位, 饱和甘汞电极 $E_{\text{SCE}} = 0.241 \text{ eV}$, 可求得 PCPDTBT 的 $E_{\text{HOMO}} = -5.26 \text{ eV}$.

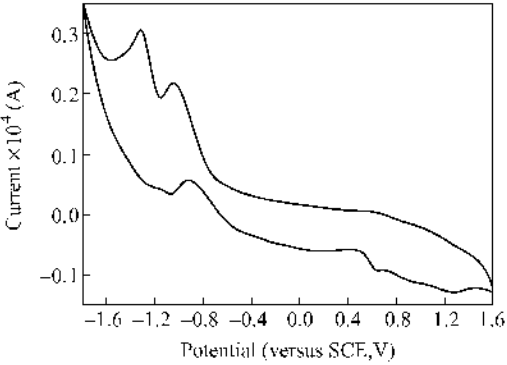


Fig. 3 Cyclic voltammogram of PCPDTBT in chloroform solution. Scanning rate is $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

根据 PCPDTBT 氯仿溶液的紫外吸收光谱 (图 5) 和荧光光谱 (图 6), 可由紫外吸收光谱和荧光光谱交叉点处的波长 ($\lambda = 755 \text{ nm}$) 计算出其带隙 $E_g = hc/\lambda = 1.64 \text{ eV}$, 从而可以确定 PCPDTBT 的 $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g = -3.62 \text{ eV}$.

2.2 复合材料的表面形貌

将 PCPDTBT-PCBM 和 PCPDTBT-ZnO 两种复合材料的溶液均匀滴涂到 ITO 上制得薄膜, 用 SEM 观察其表面形貌. 从图 4 可以看出, PCPDTBT 与 PCBM 在薄膜中分布比较均匀, 复合的较好. 而在 PCPDTBT 与 ZnO 纳米粒子复合薄膜中, 出现了一定程度的团聚现象, 相分离程度大于 PCPDTBT-PCBM 复合薄膜.

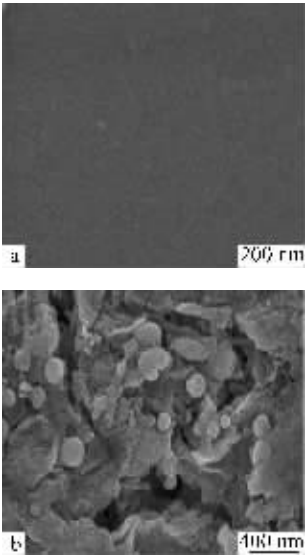


Fig. 4 SEM images of the composites from (a) PCPDTBT-PCBM (1:1 by weight) and (b) PCPDTBT-ZnO nanoparticles (1:1 by weight)

2.3 复合材料的紫外可见吸收

我们对 PCPDTBT-PCBM 和 PCPDTBT-ZnO 纳米粒子两种复合材料在溶液中的紫外可见吸收进行了测定(见图 5),发现与单一材料的吸收谱图相比较,两种复合材料的吸收谱图均明显表现出了光谱响应范围拓宽的互补效应.图 5(A)中,纯 PCPDTBT 有 4 个吸收峰,中心位置分别在 246、279、405 以及 686 nm;纯 PCBM 有两个吸收峰,中心位置位于 259 和 328 nm;两者复合后,材料同时在紫外区、可见光区和近红外区都有良好的光捕获能力,除了小于 300 nm 的吸收峰相互合并成 1 个单峰外,其余吸收峰位置基本不变.图 5(B)中,在 300~800 nm 的范围内,PCPDTBT-ZnO 纳米粒子复合体系有 3 个较为明显的吸收峰.波长 350 nm 处为 ZnO 纳米粒子的特征带边吸收.复合过程中吸收峰的位置没有变化,表明复合后 ZnO 纳米粒子的结构及粒径大小没变化;波长 400 nm 以及 550~750 nm 处,PCPDTBT 吸收峰强度相比复合前有所减弱.

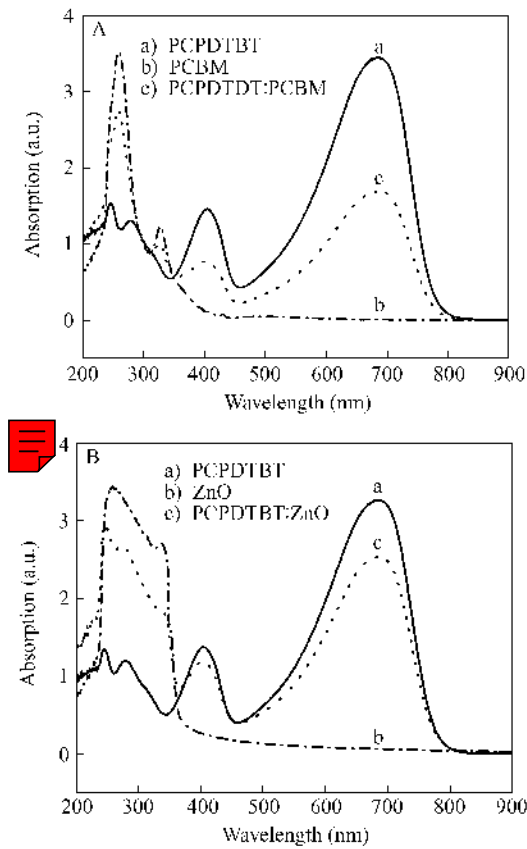


Fig. 5 UV-Vis spectra of the composites from (A) PCPDTBT-PCBM (1:1 by weight) and (B) PCPDTBT-ZnO nanoparticles (1:1 by weight) in chloroform solution

复合体系的吸收峰几乎没有移动,也没有出现明显的峰的裂分.说明复合材料的谱图只是复合基元谱图的叠加,在基态下复合基元之间没有电子相互作用.

2.4 复合材料的荧光与光致电荷转移作用

由于 PCPDTBT 薄膜常温下没有荧光,因此本文只研究其溶液状态下的荧光.图 6 是 PCPDTBT-PCBM 和 PCPDTBT-ZnO 纳米粒子两种复合材料在溶液中的荧光.

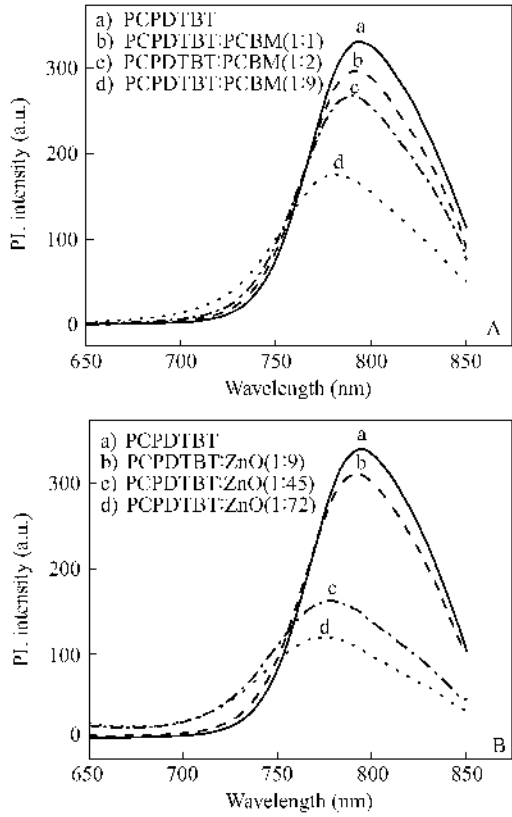


Fig. 6 Fluorescence spectra of (A) PCPDTBT-PCBM composites and (B) PCPDTBT-ZnO nanoparticles composites in chloroform solution

The concentration of PCPDTBT is $0.025\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; The ratio given in the figure is weight ratio, and the excited wavelength is 470 nm.

从图 6 可以看出,当激发波长为 470 nm 时,PCPDTBT 的荧光发射峰 793 nm.在 PCPDTBT 浓度不变的情况下,体系荧光强度随着溶液中受体分子含量的增加出现了明显下降的趋势.当 P 型给体分子 PCPDTBT 与 N 型受体分子 PCBM 和 ZnO 纳米粒子复合时,由于 P-N 异质结的形成将引发强烈的电子相互作用,电荷转移作用的发生将导致相应荧光强度的明显衰减,荧光淬灭现象可以作为复合体系光致电荷转移作用的有力判

据^[11~13]. 这表明 PCPDTBT 与受体分子之间产生了一定的电子相互作用. 当两种受体分子比例增加到一定程度时, 谱线有微小蓝移, 具体原因目前还不是很清楚. 另外由图 6(B)发现, 随着 ZnO 纳米粒子质量分数的增大, 荧光的淬灭作用减弱. 这是因为随着纳米粒子质量分数的增大, 纳米粒子聚集程度增加, 导致相分离程度加大.

比较图 6(A)和图 6(B), 发现在相同比例下, 两种受体对于 PCPDTBT 荧光淬灭能力表现为 PCBM > ZnO 纳米粒子. 这是因为 PCBM 与 PCPDTBT 同为有机物, 而且 PCBM 在氯仿中溶解性很好, 因此两者的接触面积与相互作用较之 PCPDTBT-ZnO 复合材料要大(接触面积可以从 SEM 图得到证实), 因而对 PCPDTBT 的淬灭能力要强于 ZnO 纳米粒子.

荧光淬灭的原因是分子间发生了能够和发光过程相竞争的电荷分离、能量转移等物理过程^[11]. 这就涉及到给体和受体的能级相对位置的确定. 为了进一步确认复合体系中的光致电荷转移作用, 我们对复合体系的能级结构进行了研究(图 7).

献报道^[14], 能量转移的先决条件是受体的带隙小于或等于给体的带隙. 而受体 PCBM 和 ZnO 纳米粒子的带隙分别为 1.8 eV^[3]和 3.4 eV^[15], 均大于给体 PCPDTBT 的带隙 1.64 eV. 由此得知本文中复合体系荧光淬灭是源自分子间电荷转移而非能量转移.

另外, 光致电荷转移过程的自由能变化可以用 Weller 公式来计算:

$$\Delta G_{ET} = E(D^+ / D) - E(A^- / A) - E_s$$

式中 $E(D^+ / D)$ 和 $E(A^- / A)$ 分别是给体的氧化电位和受体的还原电位, E_s 是给体第一激发态的激发能. 对于 PCPDTBT 与 PCBM 复合体系来说, $\Delta G_{ET} = 0.52 - (-0.44) - 1.64 = -0.68$; 对于 PCPDTBT 与 ZnO 复合材料来说, $\Delta G_{ET} = 0.52 - (-0.54) - 1.64 = -0.58$. 两种复合材料的自由能变化都小于零, 因此都可以发生光致电荷转移.

所以, 本文中荧光淬灭可以通过图 7 的能级结构图来直观说明. 有机给体材料在受到光激发后产生激子(即电子-空穴对), 电子从 HOMO 能级跃迁到 LUMO 能级上, 因为给体的 LUMO 能级高于受体的 LUMO 能级, 因此从能量角度上分析, 电子向受体的 LUMO 能级转移是有利的, 从而导致激子分离成自由的电子和空穴, 这也正是荧光淬灭的原因. 然而, 激子扩散有一定距离, 超过这个距离激子就会复合掉. 也就是说只有离界面处一定距离内的激子才有可能扩散到界面处实现电荷转移, 而这个距离外的激子则来不及扩散到界面处就已经复合发光了. 这也是复合体系的荧光没有全部淬灭掉的主要原因.

3 结论

通过改进合成方法制备了 PCPDTBT, 采用溶液共混法制备了 PCPDTBT-PCBM 和 PCPDTBT-ZnO 纳米粒子两种复合材料. 在它们的溶液复合体系中均观察到明显的荧光淬灭现象, 发现其物理机制是分子能级差引发的光致电荷转移作用, 该结果为探索性能更佳的有机太阳能电池材料体系提供了重要的参考依据.

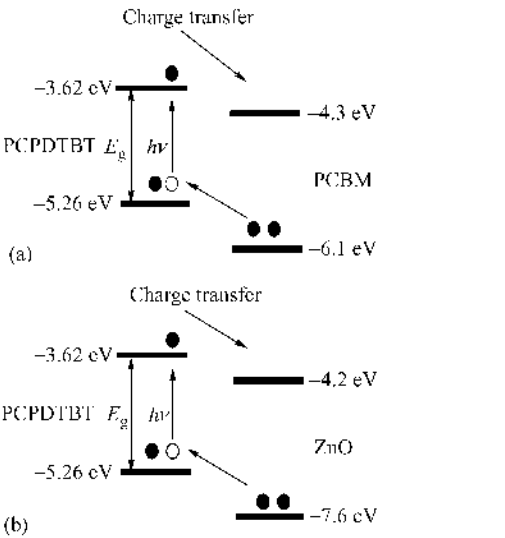


图 7 Energy level diagrams of composites based on PCPDTBT, (a) PCPDTBT-PCBM and (b)PCPDTBT-ZnO nanoparticles

图 7(a), (b)显示了 PCPDTBT 分别与受体 PCBM 和 ZnO 纳米粒子界面处的能级图. 根据文

REFERENCES

1 Yu Jiang (于江), Zhang Zhenghua(张正华), Ni Yu(倪宇), Lu Yanbing(卢彦兵), Xiong Yuanqin(熊远钦), Xu Weijian (徐伟箭). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2007, (1): 81 ~ 84

2 Zhu Z G, Waller D, Gaudiana R, Morana M, Mülhbachler D, Scharber M, Brabec C. *Macromolecules*, 2007, 40: 1981 ~ 1986

3 Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguyen T Q, Dante M, Heeger A J. *Science*, 2007, 317: 222 ~ 225

4 Ballav N, Biswas M. *Synth Met*, 2004, 142: 309 ~ 315

5 Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1112 ~ 1116

6 Roest A L, Kelly J J, Vanmaekelbergh D, Meulenkaamp E A. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 036801-1 ~ 4

7 Beek W J E, Wienk M M, Kemerink M, Yang X, Janssen R A J. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 9505 ~ 9516

8 Coppo P, Cupertino D C, Yeates S G, Turner M L. *Macromolecules*, 2003, 36: 2705 ~ 2711

9 Kuila B K, Malik S, Batabyal S K, Nandi A K. *Macromolecules*, 2007, 40: 278 ~ 287

10 Martinez M A, Cuevas G M, Estrada M J, Gonzalez I, Hennesen B L, Ruvalcaba N M. *J Org Chem*, 1999, 64: 3684 ~ 3694

11 Wu Shikang(吴世康). *Introduction to Super Molecule Photochemistry Fundamentals and Applications*(超分子光化学导论: 基础与应用). Beijing (北京): Science Press(科学出版社), 2005. 57 ~ 91

12 Liu Bo(刘波), Shi Minmin(施敏敏), Yang Ligong(杨立功), Chen Hongzheng(陈红征), Wang Mang(汪茫). *Science In China Series B-Chemistry* (中国科学 B), 2008, 51: 152 ~ 157

13 Liu Liwei(刘立维), Shi Minmin(施敏敏), Deng Dan(邓丹), Wang Mang(汪茫), Chen Hongzheng(陈红征). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 2008, 66: 2163 ~ 2169

14 Koeppel R, Sariciftci N S. *Phytochem Photobiol Sci*, 2006, 5: 1122 ~ 1131

15 Moazzami K, Murphy T E, Phillips J D, Cheung M C K, Cartwright A N. *Semicond Sci Technol*, 2006, 21: 717 ~ 723

PREPARATION AND PHOTO-INDUCED CHARGE TRANSFER OF COMPOSITES BASED ON PCPDTBT

DENG Dan, SHI Minmin, CHEN Fei, LI Haiguo, WANG Mang, CHEN Hongzheng
(*Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization of Ministry of Education, State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Poly[2, 6-(4, 4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2, 1-b; 3, 4-b]dithiophene)-*alt*-4, 7-(2, 1, 3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) is a new kind of low band-gap polymers for applications in organic photovoltaic devices. However, PCPDTBT was studied as the donor to form the photoactive composites only with organic acceptors (fullerene derivatives) so far. In this article, PCPDTBT was synthesized, and its chemical structure, thermal stability and energy levels were identified and characterized by NMR, GPC, TGA, and CV, respectively. Furthermore, the composites of PCPDTBT with two electron acceptors of 1-(3-methoxycarbonylpropyl)-1-phenyl[6, 6]C₆₁ (PCBM) and ZnO nanoparticles were prepared by solution-blending. Both composites showed fluorescence quenching, indicating that the photo-induced charge transfer occurred due to the energy level offset between the donor PCPDTBT and the acceptor. Nevertheless, from the SEM images of the two composites, it was disclosed that PCBM molecules were well dispersed all over the PCPDTBT- PCBM composite whereas ZnO nanoparticles aggregated to some extent in the PCPDTBT-ZnO composite, leading to a more effective photo-induced charge transfer between PCPDTBT and PCBM.

Keywords PCPDTBT, ZnO nanoparticles, Charge transfer, Fluorescence quenching