

含均苯四甲酸二酰亚胺受体单元的共轭高分子的合成 及其在有机太阳能电池上的应用*

杨 述^{1,2} 张 伟² 沈星星² 刘 莹² 杜晓艳² 陈 珊² 肖 作²
杨震宇^{1**} 左启群³ 丁黎明^{2**}

(¹南昌大学化学系 南昌 330031) (²国家纳米科学中心 北京 100190)

(³苏州佳宏光电有限公司 苏州 215151)

摘 要 通过 Stille 反应合成了一系列含有均苯四甲酸二酰亚胺受体单元的共轭聚合物 **P1** ~ **P7**. 该系列聚合物在常见有机溶剂中溶解性良好, 在 370 ~ 600 nm 范围内有较强吸收. 通过循环伏安法测量其 LUMO 能级范围在 -3.66 ~ -3.90 eV 之间, HOMO 能级在 -5.25 ~ -6.17 eV 之间, 在同类分子中接近最低值. 通过改变主链中噻吩单元的数量和给电子单元, 可以调节分子的能隙, 使其电化学能隙在 2.45 ~ 1.55 eV 范围内变化. 将含均苯四甲酸二酰亚胺受体单元的 **P1** ~ **P7** 应用于有机太阳能电池中, 作为给体材料与 PC₆₁BM 共混制成本体异质结聚合物电池, 器件开路电压普遍较高. 其中基于均苯四甲酸二酰亚胺与二噻吩并噻咯的聚合物 **P7** 的器件, 在 AM 1.5 G, 86 mW/cm² 光照条件下, 开路电压为 0.72 V, 短路电流为 1.22 mA/cm², 能量转换效率为 0.27%.

关键词 均苯四甲酸二酰亚胺, 共轭高分子, 聚合物太阳能电池

随着化石能源危机与日俱增, 人们日益关注太阳能这种清洁能源的利用. 太阳能电池发电是利用太阳能的最直接有效方法. 在各种太阳能电池中, 聚合物太阳能电池由于其轻薄、柔韧、成本低、制作工艺简单等优点, 迅速成为近年国内外研究热点^[1~4]. 1995 年, Heeger 等提出的本体异质结(BHJ)结构^[1], 由于其大幅增大的给受体界面, 极大提高了转化效率, 目前成为聚合物太阳能电池的主流器件结构. 另外, 聚合物材料的多样性, 为光活性层的改进提供了广阔的空间. 通过改变共轭聚合物给体材料的分子结构, 可以进一步优化聚合物材料性能, 如(1)使材料的吸收光谱与太阳光谱更匹配;(2)使其能级与受体材料更匹配;(3)使其具有高空穴迁移率.

目前利用给电子单元(D)、吸电子单元(A)交替共聚得到具有低能隙、较强光吸收的共轭高分子, 是近年来研究热点^[5~7]. Zhou 等认为, 在 D-A 结构给体聚合物中引入强吸电子单元, 可以有效降低给体 LUMO 能级, 从而减小聚合物能隙

和提高材料在可见光区吸收能力^[8]. 在众多吸电子结构中, 酰亚胺结构具有较强的吸电子能力, 又由于其氮原子上可以进行修饰, 从而调节分子的溶解性、平面性等, 是良好的受体单元材料, 已被一些研究者成功应用到聚合物材料的合成中, 如噻吩吡咯二酮^[9~11]、萘酰亚胺^[12]、茱萸酰亚胺^[13]等. 作为上述受体单元类似结构, 均苯四甲酸二酰亚胺, 具有更强的吸电子能力, 然而目前基于均苯四甲酸二酰亚胺受体单元的共轭高分子材料在光电器件中的应用研究尚鲜见报道, 仅有报道发现其与四硫富瓦烯的 D-A 共聚物表现出较高的迁移率^[14]. 基于此, 我们选择均苯四甲酸二酰亚胺作为受体单元, 与给电子单元噻吩、双噻吩、苯并二噻吩、并三噻吩、二噻吩并噻咯单元, 通过 Stille 反应, 合成了系列聚合物 **P1** ~ **P7** (图 1), 通过紫外可见光谱、循环伏安等方法考察了该类聚合物材料的光学、电化学性质, 并且将这类聚合物作为给体材料应用于有机太阳能电池中.

* 2011-11-29 收稿, 2012-02-27 修稿; 中国科学院百人计划择优基金、苏州佳宏光电有限公司合作项目和科技部国际合作专项(项目号 2010DFB63530)资助.

** 通讯联系人, E-mail: zzyang@ncu.edu.cn; OPV.CHINA@yahoo.com

doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.11375

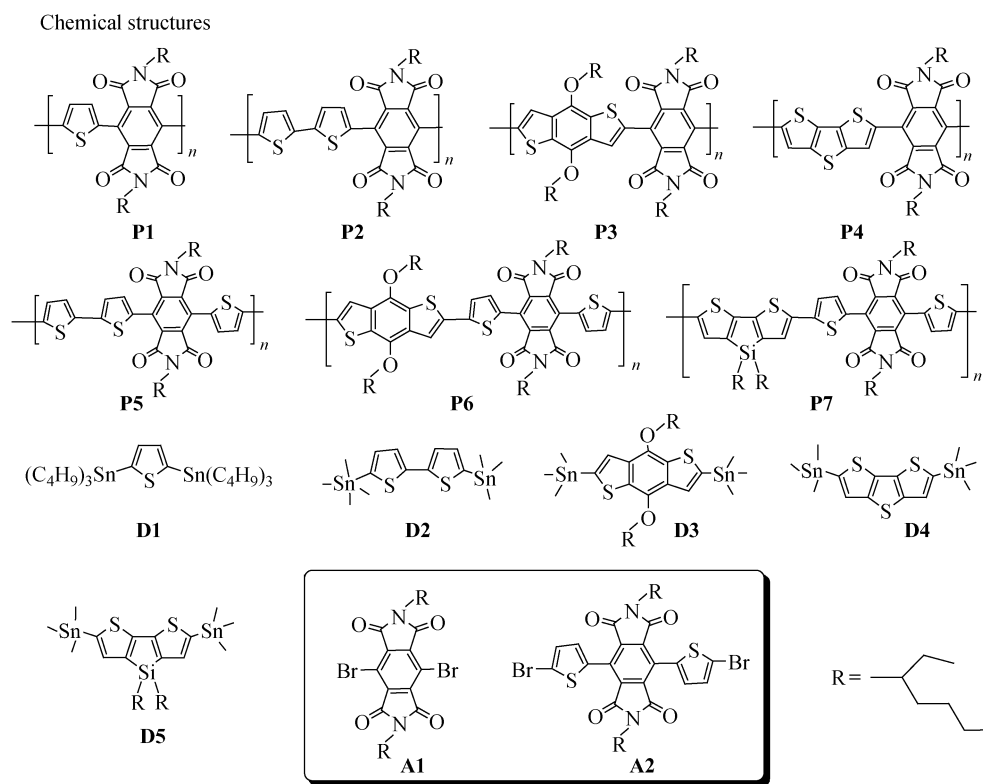


Fig. 1 Chemical structures of the polymers and units

1 实验部分

1.1 化学试剂

本工作所用试剂均购自国药集团化学试剂公司和北京化学试剂公司. 其中四氢呋喃和甲苯采用钠和二苯甲酮混合回流至溶液变成蓝紫色, 常压蒸馏后立即使用. 其它试剂未经进一步提纯, 直接使用. 2-三丁基锡噻吩^[15]和图1中2,5-二(三丁基锡)噻吩(**D1**)^[16], 5,5'-二(三甲基锡)-2,2'-二噻吩(**D2**)^[17], 2,6-二(三甲基锡)-4,8-二(2-乙基己基)苯并[1,2-b:3,4-b']二噻吩(**D3**)^[18], 4,4'-二(2-乙基己基)-5,5'-二(三甲基锡)-二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻咯(**D4**)^[19], 3,6-二溴-1,2,4,5-均四甲苯(**1**)^[20], 3,6-二溴-1,2,4,5-均四苯甲酸(**2**)^[21], 3,6-二溴-1,2,4,5-苯甲酰二酐(**3**)^[20]均以文献报道方法合成, 并通过核磁进行确认.

1.2 仪器与测试

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱通过 Bruker Avance II 400 核磁共振仪测得. 聚合物分子量通过 Waters1515 凝胶渗透色谱仪测得, 使用紫外检测器, 单分散聚苯乙烯做标定. 紫外-可见光谱通过 SHIMADZU UV-1800 型光谱仪测得. 循环伏安测

试使用的是上海晨华 CHI620D 型电化学工作站和三电极体系. 把聚合物溶液滴加到玻碳电极晾干成膜后作为工作电极, 铂丝作对电极, Ag/Ag⁺ (0.01 mol/L) 电极作参比电极, 四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液 (0.1 mol/L) 作为电解质溶液.

1.3 均苯四甲酸二酰亚胺受体单元以及聚合物的合成

1.3.1 N, N'-二(2-乙基己基)-3,6-二溴均苯四甲酸二酰亚胺(**A1**)的合成

在 50 mL 的单口烧瓶中, 加入化合物 (**3**) (2.66 mmol), 2-乙基-己基胺 (8 mmol) 和 30 mL 冰醋酸, 氮气环境下, 加热回流 3 h, 至所有固体溶解. 将得到的溶液浓缩, 并在 100 mL 甲醇中沉淀出来. 过滤后, 用大量甲醇洗涤沉淀物, 将后者真空干燥后, 得到黄色粉末单体 **A1**, 产率 53%. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 3.56 (d, 4H), 1.77 (t, 2H), 1.23 (m, 16H), 0.84 (m, 12H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ): 162.51, 134.88, 112.86, 41.66, 36.98, 29.30, 27.25, 22.67, 21.68, 12.79, 9.12.

1.3.2 N, N'-二(2-乙基己基)-3,6-双(2-噻吩基)均苯四甲酸二酰亚胺(**4**)的合成

将 1 mmol 单体 **A1** 和 2.5 mmol 2-三丁基锡

噻吩溶于 20 mL 预处理过的甲苯, 氮气氛下加入 0.07 mmol 四(三苯基膦)钯. 回流 48 h 后, 将反应物冷至室温, 倾入水中, 并用二氯甲烷萃取有机相. 无水硫酸镁干燥后得到的粗产物, 通过硅胶柱提纯(洗脱剂为 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=1:2$), 得到黄色固体产物 **4**, 产率为 78%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 7.62 (d, 2H), 7.23 (t, 2H), 7.27 (d, 2H), 3.48 (d, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.23 (m, 16H), 0.84 (m, 12H).

1.3.3 N, N' -二(2-乙基己基)-3, 6-双(5-溴-2-噻吩基)均苯四甲酰二胺(**A2**)的合成

将 0.10 mmol 化合物 **4** 溶于三氯甲烷和乙酸 (6 mL/6 mL) 混合溶剂. 于 0°C , 向上述溶液加入 0.3 mmol NBS, 室温避光搅拌过夜. 将反应混合物倾入蒸馏水中, 并用二氯甲烷萃取有机相. 无水硫酸镁干燥后得到的粗产物, 通过硅胶柱提纯(洗脱剂为 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=1:1$), 得到黄色固体单体 **A2**, 产率为 70%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 7.17 (d, 2H), 7.02 (d, 2H), 3.51 (d, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.24 (m, 16H), 0.83 (m, 12H).

1.3.4 聚合物 **P1** 的合成

单体 **D1** (1.0 mmol), **A1** (1.0 mmol), 和 30 mL 甲苯, 加入氩气保护的烧瓶中. 持续通入氩气 15 min 后, 加入四(三苯基膦)钯 0.05 mmol, 再通入氩气 15 min. 然后将反应物升温至 110°C , 在氩气保护下反应 48 h 后停止加热. 待冷至室温, 向反应物中加入 50 mL 甲醇, 生成的沉淀通过过滤收集, 然后依次用甲醇、正己烷、氯仿抽提 24 h 洗去可溶性杂质和分子量较小的聚合物, 剩余固体用氯仿抽提至无色, 将氯仿溶液旋干得聚合物 **P1**, 真空干燥 24 h 后密封保存, 产率为 78%. $^1\text{H-NMR}$ (如图 2 所示) (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 7.42 (s, 2H), 3.59 (s, 4H), 1.92 (m, 2H), 1.30 (m, 16H), 0.87 (m, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ): 165.10, 135.40, 132.78, 129.81, 43.05, 37.88, 30.69, 28.59, 24.02, 23.17, 14.16, 10.46.

其余 6 种聚合物 **P2** ~ **P7** 的合成方法同 **P1**, 单体结构及反应过程如图 1 和图 3 所示. 其产率为 60% ~ 85%.

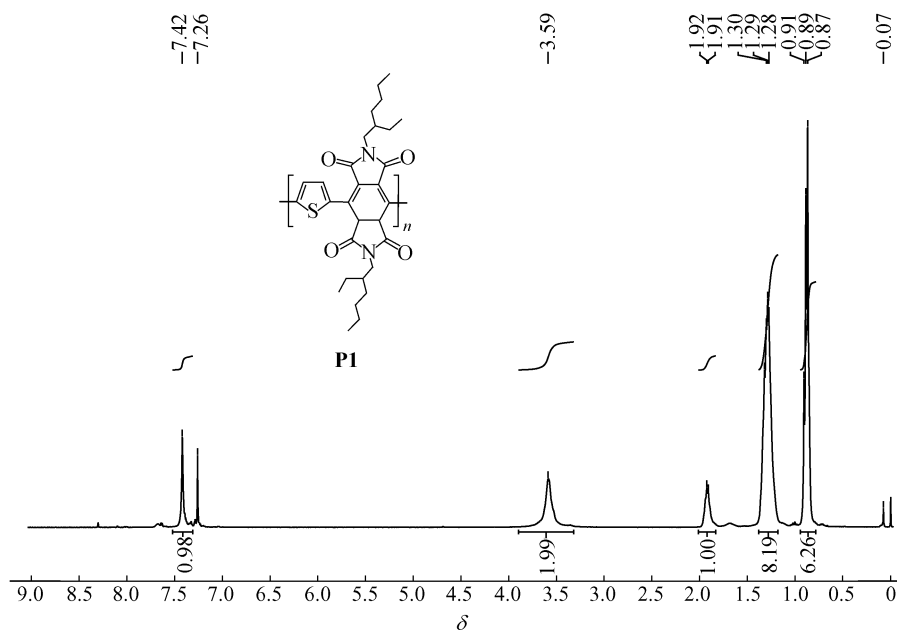


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum for **P1** (CDCl_3)

1.4 聚合物太阳能电池的制备和测试

所有器件都是在 ITO 玻璃上 (方块电阻为 $15\Omega/\square$) 制备的. 使用前, ITO 玻璃依次在清洗剂、超纯水、丙酮和异丙醇中超声清洗 20 min, 然后用氮气吹干. 在 ITO 玻璃上以 4000 r/min 的转

速旋涂 PEDOT:PSS, 并在大气环境下 140°C 烘干 30 min. 用 ODCB 溶剂分别配制 10 mg/mL 的聚合物和 10 mg/mL 的 PC_{61}BM , 分别抽取一定体积比例的溶液混溶, 放置在手套箱里搅拌过夜. 在 PEDOT:PSS (Clevios™ P Al 4083) 表面上用 1000

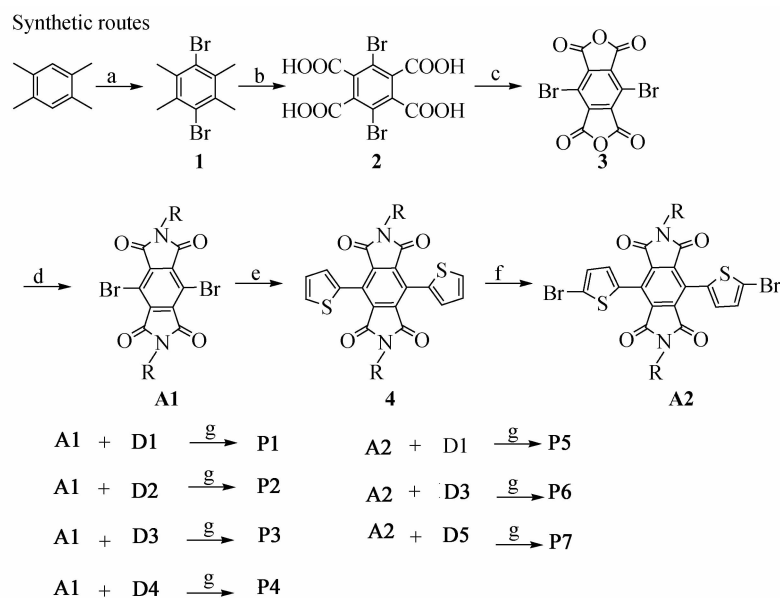


Fig. 3 Chemical structures and synthetic routes for the polymers

Conditions; a) Bromine and iodine, glacial acetic acid, ambient temperature; b) KMnO_4 , pyridine and water, 100°C ; c) Acetic anhydride, acetic acid, reflux, nitrogen; d) 2-Ethyl-hexyl amine, glacial acetic acid, 120°C , nitrogen; e) Tributyl(thiophen-2-yl)stannane, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, toluene, reflux, argon; f) NBS, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$, ambient temperature; g) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, toluene, 110°C , argon

r/min 的转速旋涂聚合物和 PC_{61}BM 的混合物, 旋干后转移到蒸镀机中, 抽真空到 10^{-4} Pa 后, 蒸镀 Al 电极. 蒸镀完电极之后, 将器件放置在热台上退火 (120°C , 10 min). 器件有效面积是 0.0757 cm^2 . 在大气条件下用 AM1.5G $86\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的 Oriel 太阳光模拟器 (Newport 150W Solar Simulator) 对器件进行照射, 然后用 Keithley 2420 源表对器件进行 J - V 电流密度电压特性测试.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成

本文的核心受体单元均苯四甲酸二酰亚胺, 由于其具有极强的吸电子性, 无法将其直接溴化

而得到二溴单体 **A1**. 我们采用了先溴化, 再成酰亚胺结构的方法合成了 **A1**, 其合成过程如图 3 所示. 首先将均四甲苯溴化得到 1,4-二溴-2,3,5,6-四甲基苯(**1**), 之后通过氧化反应得到 1,4-二溴均苯四甲酸(**2**), 然后酸酐化反应得到 1,4-二溴均苯四甲酸二酐(**3**), 最后与 2-乙基己基胺反应, 得到 N, N' -二(2-乙基己基)-3,6-二溴均苯四甲酸二酰亚胺(**A1**).

聚合物 **P1** ~ **P7** 最终均通过 Stille 反应, 成功合成. **P1** ~ **P7** 在常见有机溶剂 (如氯仿、四氢呋喃、邻二氯苯等) 中, 溶解性良好. 其数均分子量 (M_n) 列于表 1 中.

Table 1 Optical properties, electrochemical onset potentials and electronic energy levels of the polymers

Samples	M_n ($\times 10^4$)	PDI	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_{g}^{cv} (eV)	λ_{max} (nm)	$\varepsilon \times 10^{-4}$ [L/(mol $\times$ cm)]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)
P1	1.3	1.6	1.37	-1.08	-6.17	-3.72	2.45	367	2.7	2.53
P2	1.9	1.8	0.94	-0.91	-5.74	-3.89	1.85	420	3.5	2.03
P3	1.1	2.0	1.06	-0.89	-5.86	-3.90	1.96	427	5.3	2.23
P4	1.9	4.9	0.78	-1.00	-5.58	-3.80	1.78	437	7.4	2.16
P5	3.0	1.8	0.51	-1.14	-5.31	-3.66	1.65	461	6.0	2.09
P6	1.9	2.9	1.06	-1.05	-5.86	-3.75	2.11	468	6.2	2.10
P7	0.9	1.3	0.45	-1.09	-5.25	-3.70	1.55	489	5.2	1.94

2.2 光谱吸收

图 4(a) 和 4(b) 分别为聚合物 (**P1** ~ **P7**) 的氯仿溶液和固体薄膜的紫外可见吸收光谱. 各聚合物的吸收峰值, 及由吸收边通过经验公式 ($E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{edge}}$) 计算的光学能隙值 E_g^{opt} 列于表 1 中. 正如吸收光谱图中显示, **P2** 较 **P1** 吸收峰的位置有明显红移, 在膜吸收中红移近 100 nm, 吸收系数也显著增大. 这可以归因为 **P2** 中更多的噻吩单元, 进一步增加了聚合物分子主链的共轭性, 分子能隙变窄, 吸收光谱红移; 同时聚合物分子间的 π - π 堆积增强, 整体共轭性提高, 使固体膜吸收进一步红移. 另外, 较多的噻吩单元, 削弱了分子中均苯四甲酸二酐亚胺单元的侧链烷基间的空

间位阻作用, 增强分子平面性而使分子共轭性增大. 同此原因, 聚合物 **P5**、**P6**、**P7** 的吸收峰值较未引入噻吩桥结构的聚合物 **P1**、**P3**、**P4** 的吸收红移 40 ~ 90 nm. 与 **P5** 相比, **P6** 和 **P7** 由于分别含有给电子能力更强, 其共轭性、平面性都很好的苯并二噻吩单元和二噻吩并噻咯单元, 其吸收位置分别红移约 10 nm 和 30 nm, 吸收覆盖也更宽. 表 1 给出的光学能隙值中, **P1** 的能隙最大, 为 2.53 eV; **P7** 的最小, 为 1.94 eV, 说明对于含有强吸电子单元均苯四甲酸二酐亚胺的聚合物, 通过引入噻吩单元和增强给电子单元的给电子能力, 可以有效降低分子能隙, 而使分子吸收红移.

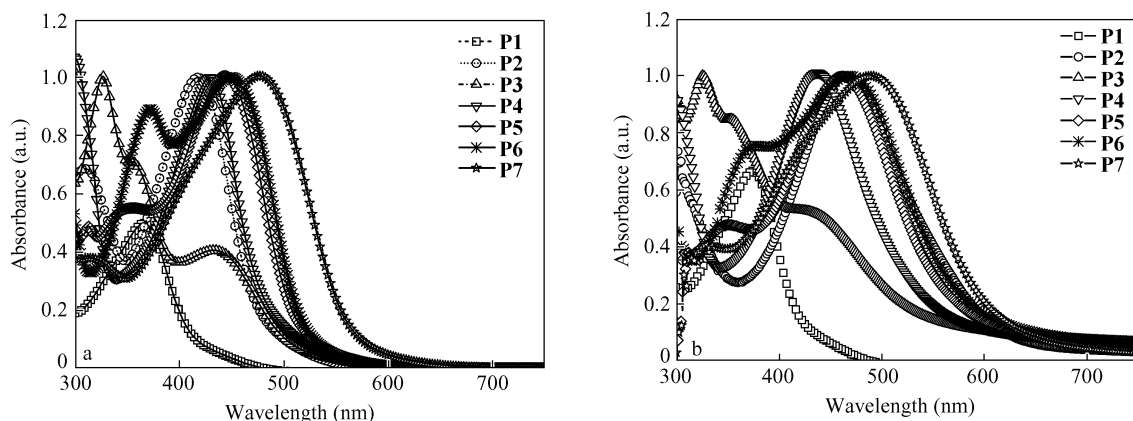


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra for the polymers: (a) CHCl_3 solution and (b) films

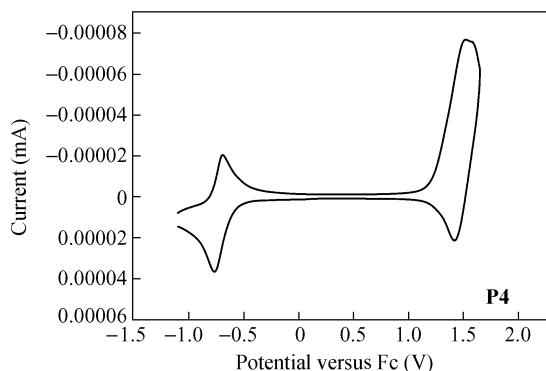


Fig. 5 A typical cyclic voltammogram of **P4** film on platinum electrode in CH_3CN solution containing Bu_4NPF_6 (0.1 mol/L)

2.3 电化学性质

通过对聚合物循环伏安曲线的分析 (如图 5), 我们确定了材料起始氧化电位 $E_{\text{ox}}^{\text{on}}$ 和起始还原电位 $E_{\text{red}}^{\text{on}}$, 利用半经验公式 $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{on}} + 4.8) \text{ eV}$, $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}}^{\text{on}} + 4.8) \text{ eV}^{[21]}$, 计算聚合物的

HOMO, LUMO 能级及电化学带隙 E_g^{cv} , 结果列于表 1 中. 图 6 为聚合物 **P1** ~ **P7** 的能级图.

图 6 中, **P1** ~ **P7** 的 LUMO 能级范围在 -3.66 ~ -3.90 eV 之间, HOMO 能级在 -5.25 ~ -6.17 eV 之间. 其能级与含同类型给体单元的 D-A 共聚物比较, 整体偏低. 如 **P3** 与同类含 BDT 单元、与含酞亚胺结构的单元聚合的分子相比, 接

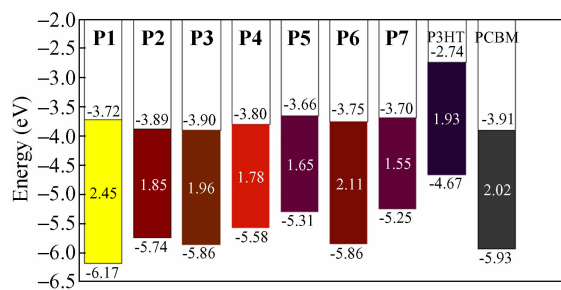


Fig. 6 Energy level diagrams of various donor polymers and PC_{61}BM

近文献报道^[9~13]的最低值. 这说明强吸电子单元均苯四甲酸二酰亚胺的引入,有效降低了材料的分子能级. 较低的 HOMO 能级说明材料具有较好的抗氧化能力、较高的稳定性. 而且在光伏器件中做给体材料,一般情况下,较低的 HOMO 有利于获得较高开路电压.

从表 1 数据还可以发现,随着单体单元中噻吩的增加,聚合物 **P1**、**P2**、**P5** 的电化学能隙依次变窄,从 2.45 eV(**P1**)变至最窄的 1.65 eV(**P5**). 与 **P5** 相比,将给电子单元变为二噻吩并噻咯结构的聚合物 **P7**,其电化学能隙较 **P5** 又减少 0.1 eV. 这说明,对于含有强吸电子结构均苯四甲酸二酰亚胺单元的共聚物,通过适当地引入噻吩单元和强给电子单元,可以有效减小材料能隙. 表 1 数据显示,从 **P1** 到 **P7** 电化学测得能隙与光学能隙变化趋势基本一致.

2.4 太阳能电池性能

基于上述 7 种聚合物,制备结构为 ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PC₆₁BM/Al 的聚合物太阳能电池,器件的给体受体比、短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)和效率(PCE)如表 2 所示. 器件的开路电压主要受给体材料的 HOMO 能级和受体材料的 LUMO 能级能级差影响,图 6 显示 **P6** 的 HOMO 能级与 PC₆₁BM 的 LUMO 能级具有较大的能级差达到 1.9 eV, **P6** 电池开路电压很高,达到 0.86 V.

聚合物太阳能电池的性能优化主要是通过优化给体/受体比例,溶剂和热退火来进行. 例如在对 **P6** 和 **P7** 器件优化中,首先选择不同的给体/受体比例(1:1 和 1:1.5)来研究不同比例对器件性能的影响. **P6**: PC₆₁BM = 1:1 和 1:1.5 条件下器件效率分别为 0.08% 和 0.19%; **P7**: PC₆₁BM = 1:1 和 1:1.5 的器件效率分别为 0.27% 和 0.22%. 然后进一步研究不同溶剂对器件性能的影响. **P6** 在 ODCB 和 CHCl₃ 溶剂中分别得到

0.19% 和 0.08% 的效率,而 **P7** 无法在 ODCB 溶剂中旋涂成膜,只能采用 CHCl₃ 溶剂旋涂成膜. 最后研究了热退火对器件性能的影响, **P6** 和 **P7** 在 120℃ 热退火条件下相对于不退火的器件效率都有所提高, **P6** 效率从 0.13% 提高到 0.19%, **P7** 效率从 0.14% 提高到 0.27%,说明热退火后在活性层中形成有利于激子分离和电荷传输的通道. **P1** ~ **P7** 的最佳器件结果列于表 2 中.

图 4 显示,聚合物 **P6** 具有较宽的吸收光谱, **P7** 的吸收光谱相比其他聚合物具有一定红移, **P6** 和 **P7** 有较好的吸收特性,有利于产生更多激子. **P6** 和 **P7** 器件具有较高 J_{sc} ,分别为 0.82 和 1.22 mA/cm². **P1** ~ **P7** 所有器件的 J_{sc} 较低,导致器件效率普遍偏低,其中最好的是基于 **P7** 的器件,效率为 0.27%.

Brabec 等认为,要使给体材料中的激子分离,并使电子从给体的 LUMO 转移到受体的 LUMO 时需要 0.3 eV 的能级差来提供驱动力^[22,23]. 图 6 显示,给体和受体 LUMO 能级靠近,能级差仅为 0.01 ~ 0.25 eV,这么小能级差不利于激子分离以及电子转移,最终降低器件性能. **P7** 电池呈现出趋于直线的 J - V 特性曲线^[24](图 7). 表明光电流强烈依赖外加电压,这种现象源于较低激子解离

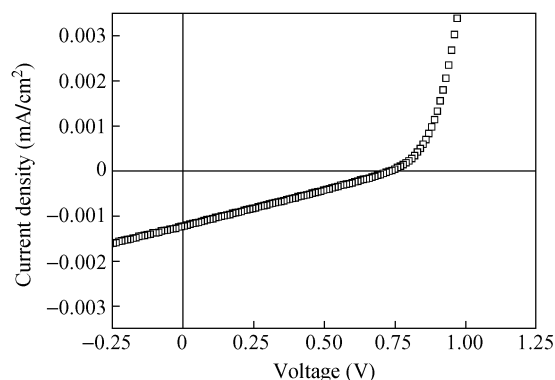


Fig. 7 J - V curve for a **P7** solar cell under illumination

Table 2 Performance for the solar cells based on **P1** ~ **P7**^a

	Polymer/PC ₆₁ BM ratio (W:W)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Solvent
P1	1:1.2	0.59	0.040	36.1	0.0097	ODCB
P2	1:1	0.57	0.011	28.7	0.0021	ODCB
P3	1:1.5	0.69	0.30	26.0	0.064	ODCB
P4	1:2	0.62	0.16	26.1	0.029	ODCB
P5	1:1.5	0.75	0.27	24.0	0.057	CHCl ₃
P6	1:1.5	0.86	0.82	23.0	0.19	ODCB
P7	1:1	0.72	1.22	26.4	0.27	CHCl ₃

^a Device characterization was carried out in air under AM1.5G irradiation (86 mW/cm²) using a xenon-lamp-based solar simulator.

率和较高电子空穴复合几率.

3 结论

通过 Stille 反应合成了均苯四甲酸二酰亚胺作为受体单元,与噻吩、双噻吩、苯并二噻吩、并三噻吩、二噻吩并噻咯共聚的系列共轭高分子 **P1** ~ **P7**. 此系列聚合物 HOMO 能级为 $-5.25 \sim -6.17$ eV, LUMO 能级为 $-3.66 \sim -3.90$ eV, 与结构类似的聚合物相比,能级较低. 强吸电子单元均苯四甲酸二酰亚胺的引入,有效降低了高分子材料的 HOMO 和 LUMO 能级. 降低 HOMO 能级有利于提

高聚合物的稳定性和增大太阳能电池的开路电压,最高开路电压达到 0.86 V. 由于 **P1** ~ **P7** 的 LUMO 能级过低,导致给、受体 LUMO 能级差过小,激子不能有效分裂成载流子,导致器件的 J_{sc} 与 FF 普遍偏低.

致谢 感谢国家纳米科学中心张忠在建实验室初期友情提供实验室空间. 国家纳米科学中心朱劲松友情赞助一台 MBRAUN 手套箱. 中国科学院化学研究所肖卫、国家纳米科学中心唐智勇实验室提供测试帮助.

REFERENCES

- 1 Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. *Science*, 1995, 270: 1789 ~ 1791
- 2 Li Y, Zou Y. *Adv Mater*, 2008, 20: 2952 ~ 2958
- 3 Ding L, Jonforsen M, Roman LS, Andersson MR, Inganäs O. *Syn Met*, 2000, 110: 133 ~ 140
- 4 Chen J, Cao Y. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1709 ~ 1718
- 5 Cheng Y, Yang S, Hsu C S. *Chem Rev*, 2009, 109: 5868 ~ 5923
- 6 Liang Y, Yu L. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 1227 ~ 1236
- 7 Huang Y, Huo L, Zhang S, Guo X, Han C, Li Y, Hou J. *Chem Commun*, 2011, 47: 8904 ~ 8906
- 8 Zhou H, Yang L, Stoneking S, You W. *Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(5): 1377 ~ 1383
- 9 Zou Y P, Najari A, Berrouard P, Beaupré S, Aich B R, Tao Y, Leclerc M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5330 ~ 5331
- 10 Zhang G, Fu Y, Zhang Q, Xie Z. *Chem Commun*, 2010, 46: 4997 ~ 4999
- 11 Hong Y, Wong H, Moh L, Tan H, Chen Z. *Chem Commun*, 2011, 47: 4920 ~ 4922
- 12 Zhan X, Tan A, Domercq B, An Z, Zhang X, Barlow S, Li Y, Zhu D, Kippelen B, Marder S. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7246 ~ 7247
- 13 Chen J, Shi M, Hu X, Wang M, Chen H. *Polymer*, 2010, 51: 2897 ~ 2902
- 14 Choi S H, Frisbie C D. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16191 ~ 16201
- 15 Wang H, Shi Q, Lin Y, Fan H, Cheng P, Zhan X, Li Y. *Macromolecules*, 2011, 44: 4213 ~ 4221
- 16 Hou J, Huo L, He C, Yang C, Li Y. *Macromolecules*, 2006, 39: 594 ~ 603
- 17 Hou J, Chen TL, Zhang S, Huo L, Sista S, Yang Y. *Macromolecules*, 2009, 42: 9217 ~ 9219
- 18 Hou J, Chen H, Zhang S, Yang Y. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 21202 ~ 21207
- 19 Hou J, Chen H, Zhang S, Li G, Yang Y. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16144 ~ 16145
- 20 Suh D H, Chung E Y, Hong Y T, Choi K Y. *Die Angew Makromol Chem*, 1998, 254: 33 ~ 38
- 21 Cardona C M, Li W, Kaifer A E, Stockdale D, Bazan G C. *Adv Mater*, 2011, 23: 2367 ~ 2371
- 22 Brabec C J, Winder C, Sariciftci NS, Hummelen J C, Dhanabalan A, Hal P A, Janssen R A J. *Adv Funct Mater*, 2002, 12: 709 ~ 712
- 23 Winder C, Matt G, Hummelen J C, Janssen R A J, Sariciftci N S, Brabec C J. *Thin Solid Films*, 2002, 403-404: 373 ~ 379
- 24 Mandoc M M, Veurman W, Koster LJ A, Boer B, Blom P W M. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 2167 ~ 2173

SYNTHESIS AND APPLICATION OF D-A CONJUGATED POLYMERS CONTAINING PYROMELLITIC DIIMIDE AS THE ACCEPTOR UNIT

Shu Yang^{1,2}, Wei Zhang², Xing-xing Shen², Ying Liu², Xiao-yan Du², Shan Chen²,
Zuo Xiao², Zhen-yu Yang¹, Qi-qun Zuo³, Li-ming Ding²

(¹ Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031)

(² National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190) (³ Jiahong Optoelectronics Inc., Suzhou 215151)

Abstract Seven new conjugated D-A copolymers (**P1** ~ **P7**) containing a strong electron deficient pyromellitic diimide (PMDI) unit and a donor unit such as thiophene, bithiophene, benzo[1,2-b:3,4-b'] dithiophene, and dithieno[3,2-b:2',3'-d] silole were synthesized by the Stille coupling reaction. **P1** ~ **P7** possess good solubility in common organic solvents and exhibit strong absorption in the range of 370 ~ 600 nm. The electrochemical properties of **P1** ~ **P7** were investigated by cyclic voltammetry (CV). The CV results indicate that the LUMO energy levels of **P1** ~ **P7** lie in the range of -3.66 ~ -3.90 eV, while the HOMO energy levels in the range of -5.25 ~ -6.17 eV. The bandgaps of **P1** ~ **P7** are tunable by incorporating of different donor units. The optical bandgaps for **P1** ~ **P7** calculated from the absorption edge are 2.53 ~ 1.94 eV, and the electrochemical bandgaps are 2.45 ~ 1.55 eV. Polymers (**P1** ~ **P7**) containing the PMDI unit were applied to bulk heterojunction polymer solar cells (PSCs). High open circuit voltages (V_{oc}) were obtained for these polymers due to their low HOMO levels. Under AM1.5 G illumination (86 mW/cm²), the PSC based on **P7** with a pyromellitic diimide unit and a silole unit displayed an open-circuit voltage of 0.72 V, a short-circuit current of 1.22 mA/cm² and a power conversion efficiency of 0.27%.

Keywords Pyromellitic diimide, D-A conjugated polymers, Polymer solar cells