

聚方酸太阳能电池材料的合成与表征^{*}

霍二福 黄 艳 卢志云 蒋 青^{**}

(四川大学化学学院 成都 610064)

摘 要 通过 Yamamoto 偶联反应,合成了主链含有 1,2-取代方酸和 1,3-取代方酸结构单元的新型共轭聚合物光伏材料 PTST. 其结构经过红外光谱和核磁共振表征得以确证. 热分析、紫外-可见吸收光谱和电化学性质研究表明,所得新型共轭聚合物 PTST 具有良好的热稳定性;在 270 ~ 700 nm 光谱范围内有宽而强的吸收,基本覆盖了整个可见光区域;取代方酸结构单元的引入可使聚合物的最低未占有轨道(LUMO)和能隙(E_g)降低. 当 PTST 仅为 60% 掺混时,即可使聚(3-己基噻吩)的荧光完全淬灭,说明 P3HT 与 PTST 之间存在明显的光电子转移.

关键词 Yamamoto 偶联反应,聚方酸,新型共轭聚合物,聚合物太阳能电池材料,受体材料

将太阳能转化为电能是解决世界能源危机最有效的途径之一. 在探索开发可再生能源——太阳能电池的过程中,聚合物太阳能电池具有价格低廉,质量轻,易于结构的修饰,易于加工——旋涂、丝网印刷、喷墨打印,可制成柔性器件,特别适用于制备低成本大面积柔性器件^[1],因而特别受到人们的关注^[2,3]. 2010 年,国际报道聚合物太阳能电池最高效率可达 7.73%^[4],但是与无机太阳能电池效率相比仍有很大差距. 其原因在于较高转换效率的聚合物太阳能电池器件绝大部分是采用富勒烯的衍生物作为受体材料,而富勒烯的衍生物在可见光范围内几乎没有吸收^[5~7]. 因此合成具有较高的电子亲合势和在可见光范围内有良好吸收的共轭聚合物材料是提高聚合物太阳能电池能量转换效率的有效方法.

具有缺电中心的 1,3-取代方酸衍生物是很好的光、电化学稳定性的材料,且在可见光范围内有很强的吸收^[8],因此在聚合物太阳能电池材料领域受到人们的关注. 2007 年,本课题组报道了以含有 1,3-取代方酸结构单元的聚合物光伏材料 PSQ8 和 PSQ12,其仅在 200 ~ 490 nm 有吸收^[9]. 2010 年, Vlöker 等报道了含 1,3-取代方酸结构单元的聚合物光伏材料,其仅在 600 ~ 775 nm 范围有吸收^[10], LUMO 能级为 -3.6 eV. 然而到目前为止,含 1,2-取代方酸结构的聚合物光伏材料还鲜见报道. 1,2-取代的方酸具有缺电中

心 3-环丁烯-1,2-二酮结构单元,具有很好的光、电化学稳定性^[11];将 3-环丁烯-1,2-二酮结构单元引入到聚 3-烷基噻吩的主链中,有望获得在可见光范围内有良好吸收和有较高的电子亲合势的新型光伏材料.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Bruker AV400 型核磁共振仪(Me_4Si 作为内标,溶剂为 CDCl_3); Perkin-Elmer 2000 型红外光谱仪(KBr 压片); PL-GPC 210 型凝胶渗透色谱仪; Instrument TGA Q500 型热重分析仪; Shimadzu UV 2100 型紫外-可见光谱仪; LK 2006 型电化学工作站; HITACHI F-7000 荧光光谱仪; 二氯甲烷、甲苯和乙腈经无水处理后重蒸使用; N,N -二甲基甲酰胺(DMF)经干燥后减压重蒸. 3-溴噻吩(浙江寿尔福化学有限公司). 方酰氯^[12]、3-己基噻吩、2-溴-3-己基噻吩^[13]、 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 Zn ^[14]根据相关报道文献制备.

1.2 中间体的合成

1.2.1 3-己基噻吩的合成

将金属镁(4 g, 167 mmol)、溴代正己烷(25 g, 152 mmol)和 60 mL 无水乙醚加入到 250 mL 三颈瓶中. 在氩气保护下,加热回流至金属镁基本反应完毕,然后加入 110 mg $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 和 3-溴噻吩(19.2 g, 1118 mmol),加热回流 12 h 后,

^{*} 2011-03-25 收稿,2011-05-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 50803040, 20872103)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail:

Jqprof@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11077

冷却至室温. 倒入 400 mL 冰冷的 2 mol/L 盐酸水溶液中, 分液, 用乙醚萃取 (60 mL $\times$ 3). 用无水硫酸镁干燥过夜, 滤除干燥剂、蒸除溶剂, 减压蒸馏即得 3-己基噻吩, 无色油状液体 18.73 g (产率 94%)^[13]. bp 78 ~ 80°C/800 Pa, ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 7.03 (s, 1H), 6.91 ~ 6.94 (dd, 2H), 2.62 (t, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.33 ~ 1.26 (m, 6H), 0.88 (t, 3H).

1.2.2 2-溴-3-己基噻吩的合成

将 90 mL 的 DMF 和 3-己基噻吩 (8.42 g, 50 mmol) 加入到 250 mL 的圆底烧瓶中, 分 3 次加入 8.9 g (50 mmol) NBS, 在室温下搅拌过夜. 将混合物倒入 200 mL 的水中, 分液、三氯甲烷萃取, 用 2 mol/L 的氢氧化钠溶液洗涤, 无水硫酸镁干燥过夜. 滤去干燥剂、蒸除溶剂, 减压蒸馏即得 2-溴-3-己基噻吩无色油状液体 10.5 g (产率 85%)^[13]. bp 110 ~ 112°C/800 Pa, ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 7.16 (d, 1H), 6.76 (d, 1H), 2.56 (t, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.36 (m, 6H), 0.88 (t, 3H).

1.2.3 3,4-二(4'-己基-5'-溴噻吩基)-3-环丁烯-1,2-二酮的合成 (BTSTB)

在 100 mL 的三颈瓶中, 在氩气的保护下加入无水三氯化铝 (4.1 g, 30 mmol) 和 20 mL 的无水二氯甲烷, 用冰盐浴冷却, 在 0°C 下滴加方酰氯 (3.71 g, 15 mmol) 的无水二氯甲烷 (20 mL) 溶液, 15 min 内滴加完毕, 然后滴加 2-溴-3-己基噻吩 (3.71 g, 15 mmol) 的二氯甲烷 (10 mL). 0°C 下搅拌 2 h 后, 将反应液倒入 200 mL 的稀盐酸的溶液中, 室温搅拌 30 min. 二氯甲烷萃取, 稀盐酸洗涤, 再用饱和碳酸氢钠溶液洗涤, 最后用蒸馏水洗涤. 有机相用无水硫酸镁干燥过夜, 滤除干燥剂, 旋除溶剂后得棕黑色固体, 用正己烷重结晶得黄色针状晶体, 产率为 50%^[15]. 熔点为 85 ~ 86°C; IR (KBr): 1765.3 cm⁻¹ (ν C=O); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 8.06 (s, 2H), 2.67 (t, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.38 (m, 6H), 0.90 (t, 6H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ): 192.45, 171.01, 145.20, 134.60, 128.78, 122.28, 31.54, 29.56, 29.38, 28.88, 22.59, 14.09.

1.3 聚合物 PTST 的合成

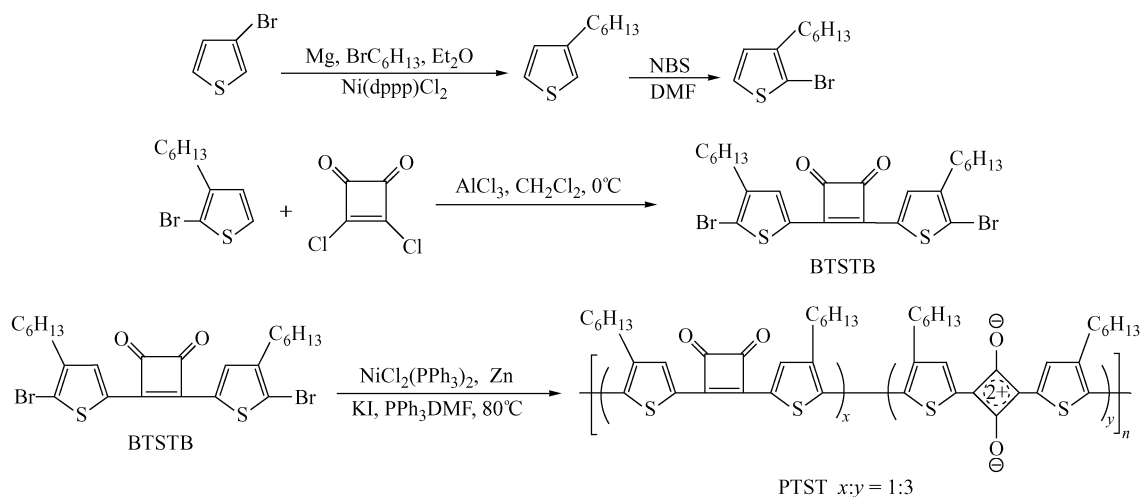
在氩气保护下, 在 25 mL 圆底烧瓶中依次加入 BTSTB (2.2896 g, 4 mmol)、二(三苯基)氯化

镍 (2.6168 g, 4 mmol)、三苯基磷 (2.3082 g, 8.8 mmol)、KI (0.9296 g, 5.6 mmol) 和 32 mL 的 DMF. 加热至 60°C 搅拌 10 min 后, 在氩气的保护下加入 Zn 粉 (0.7848 g, 12 mmol), 加热至 80°C 搅拌 48 h. 反应停止后, 自然冷至室温, 将反应液倒入 1 L 甲醇和 4 mol·L⁻¹ 的盐酸混合液 (V:V=15:1) 中. 有棕黑色沉淀, 过滤, 滤饼依次用 4 mol·L⁻¹ 的盐酸和甲醇洗涤. 将所得的聚合物用索氏提取器提取 24 h, 真空干燥 24 h, 得黑色固体 PTST 800 mg (产率 48.6%)^[14]. IR (KBr): 1763.4 cm⁻¹ (C=O), 1643.6 cm⁻¹ (ν C—O); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 7.83 (br, 1H), 6.89 (br, 3H), 2.51 (br, 8H), 1.53 (br, 8H), 1.25 (br, 24H), 0.85 (br, 12H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 192.36, 164.27, 163.95, 146.56, 144.87, 143.48, 142.41, 134.41, 131.18, 128.41, 127.80, 123.03, 31.59, 30.44, 30.19, 28.96, 22.58, 14.06.

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构的表征

按照 Yamamoto 反应的机理, 所得聚合物应为只含 1,2-取代方酸结构单元的共轭聚合物 (示意图 1 中 PTST 的结构式中 x 部分), 然而波谱解析表明, 所得聚合物的结构与我们所设计的聚合物结构有所不同. 图 1 表明 BTSTB 在 1765.3 cm⁻¹ 的强吸收峰为其 C=O 特征吸收峰; PTST 在 1763.4 cm⁻¹ 处的吸收峰明显变弱, 但在 1643.6 cm⁻¹ 处出现一个很强的吸收峰, 而这个吸收峰为 1,3-取代方酸 (C—O) 的特征吸收峰^[16]. PTST 的 ¹³C-NMR 谱图中同样出现了 1,2-取代方酸和 1,3-取代方酸的对应碳特征峰, 分别为 192.36, 163.95 和 164.27, 146.56^[17]. 由聚合物的红外光谱和 ¹³C-NMR 表明, 在聚合反应的过程中有部分的 1,2-取代方酸转变成 1,3-取代方酸. 1,3-取代方酸是构建很有前景聚合物光伏材料重要的结构单元, 我们尝试直接合成 1,3-二噻吩取代方酸, 但都失败了. 而至今还很少有关于直接合成 1,3-二噻吩取代方酸的文献报道. 因此通过 Yamamoto 偶联反应合成主链含有 1,2-取代方酸和 1,3-取代方酸结构单元的共轭聚合物具有很重要的研究意义. 但其具体反应机理尚不清楚, 不同的反应温度和反应溶剂对反应产物的影响正在进一步研究中.



Scheme 1 The synthetic route to the monomer (BTSTB) and polymer (PTST)

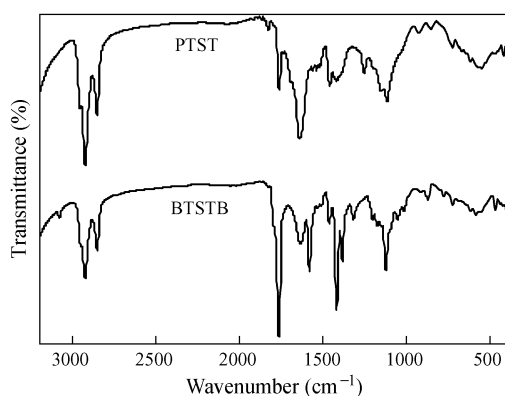


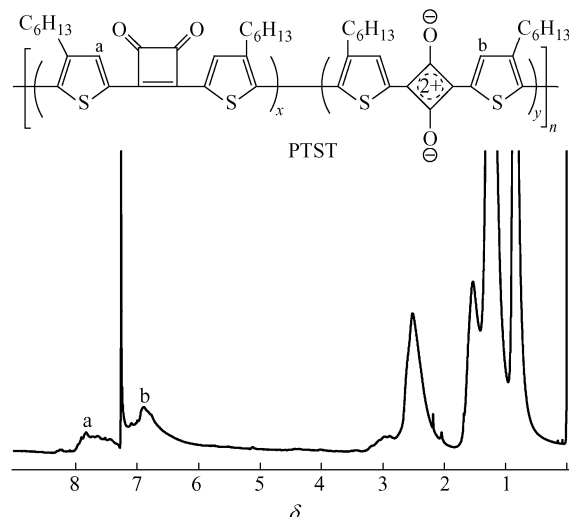
Fig. 1 FTIR spectra of monomer BTSTB and polymer PTST

图2为聚合物的核磁共振氢谱图。化学位移 $\delta = 7.83$ 处的宽峰为聚合物中1,2-取代方酸重复单元中噻吩上的质子(a质子)的共振峰;化学位移 $\delta = 6.89$ 处的宽峰为聚合物中1,3-取代方酸重复单元中噻吩上的质子(b质子)的共振峰。从聚合物的a质子和b质子的核磁氢谱积分比例可以确定聚合物中1,2-取代方酸和1,3-取代方酸的比例为1:3,即 $x:y = 1:3$ 。

聚合物的红外光谱、核磁共振氢谱和核磁共振碳谱结果表明,本次报道的反应条件所得到的聚合物结构为1,3-取代方酸和1,2-取代方酸的无规共聚物PTST(示意图1)。

2.2 聚合物的分子量和热分析

采用GPC测定PTST的重均分子量 M_w ,用聚苯乙烯作标准,四氢呋喃为流动相,聚合物PTST有较高的重均分子量(M_w) 17400,较好的多分散度(PDI) 2.08,这是由于在噻吩单元上引

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ of polymer PTST

入了长链烷基(己基),使得在Yamamoto偶联反应时,单体和初聚物能很好地溶解在DMF溶剂中,从而获得较高分子量和较低多分散度的聚合物。

聚合物的热重分析(TGA)是在氮气的保护下测试的,升温速度为10 K/min. 测定结果(见图3)表明共聚物PTST有很高热分解温度(386℃)。由这些数据看出,主链上含有1,2-取代方酸和1,3-取代方酸结构单元的聚方酸衍生物,具有较高的分子量和热分解温度,完全满足了聚合物太阳能电池材料的加工性能。

2.3 聚合物紫外-可见吸收光谱

图4是BTSTB和PTST的四氢呋喃溶液(10^{-6} mol/L)的UV-Vis吸收光谱图,单体的最大起始吸收波长为500 nm,聚合物的最大起始吸收

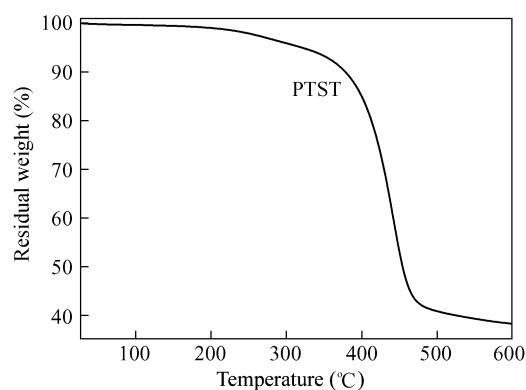


Fig. 3 TGA curve of the polymer PTST

波长为 720 nm, 红移了 220 nm, 这是由于聚合物的有效共轭长度增加和大部分的 1,2-取代方酸转变成 1,3-取代方酸的原因. 由聚合物的最大起始吸收波长, 可以计算出聚合物的光学能隙 (E_g^{opt}) 为 1.72 eV. 与聚噻吩 (P3HT) 的能隙相比, 降低了约 0.3 eV, 因此与太阳光谱有更好的匹配.

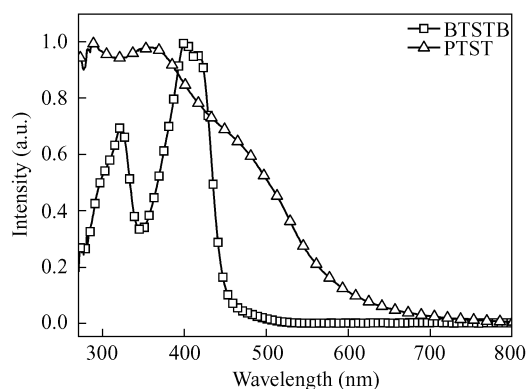


Fig. 4 The UV-Vis absorptions of the polymer PTST

2.4 聚合物的循环伏安测试

用涂有 PTST 薄膜的铂片电极作工作电极, 用铂丝电极作对电极, 用 Ag/AgNO_3 (0.1 mol/L) 作参比电极, 电解质为四丁基高氯酸胺乙腈溶液 (0.1 mol/L), 扫描速度为 50 mV/s. 所有测试都经过内标二茂铁氧化还原体系 (Fc/Fc^+) 进行校正, 本实验中 Fc/Fc^+ 相对于 Ag/AgNO_3 (0.1 mol/L) 的电势为 -0.03 V. 聚合物的循环伏安测试结果如图 5 所示. 通过经验公式^[18] $\text{HOMO} = -e [E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - (-0.03 \text{ V})] - 4.8 \text{ eV}$, $\text{LUMO} = -e [E_{\text{red}}^{\text{onset}} - (-0.03 \text{ V})] - 4.8 \text{ eV}$, 由氧化和还原的起始峰数据 $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ (0.87 V) 和 $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ (-1.06 V), 可以计算出聚合物 PTST 的 HOMO 能级为

-5.70 eV , LUMO 能级为 -3.77 eV . 通过电化学能隙 ($E_g^{\text{ec}} = E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - E_{\text{red}}^{\text{onset}}$) 计算公式可以得到聚合物 PTST 的电化学能隙为 1.93 eV, 这和光学计算方法的结果比较接近. 由循环伏安测试结果表明, 聚合物的 LUMO 能级比 P3HT (-2.9 eV) 的 LUMO 能级低了 0.8 eV, 与聚茱二酰亚胺的 LUMO (-3.8 eV) 能级比较接近^[7], 是比较好的聚合物太阳能电池受体材料.

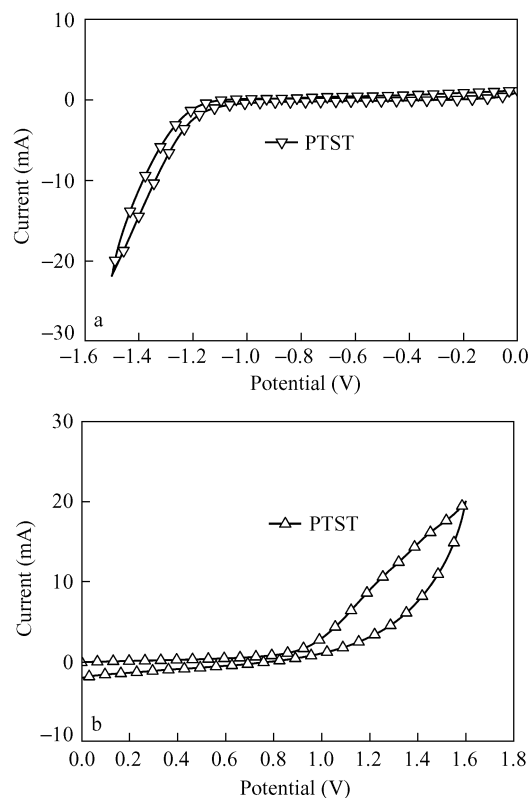


Fig. 5 Cyclic voltammogram of the polymer PTST

2.5 PTST 与 P3HT 的荧光淬灭实验

为了验证 PTST 是很好的聚合物受体材料,

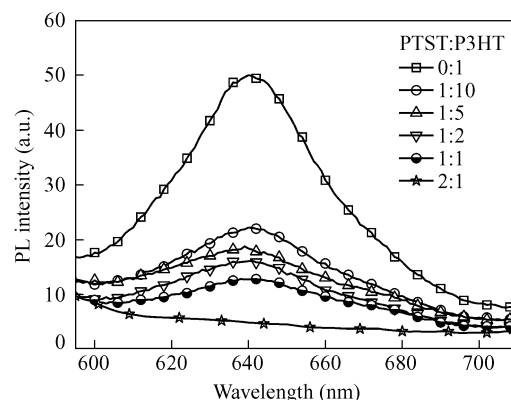


Fig. 6 PL spectra of the blend films of P3HT and PTST

将聚合物与 P3HT 按照不同的比例进行掺混后的氯苯溶液旋转涂膜,用荧光光谱仪测试掺混膜的荧光强度(PL)(图 6)。结果表明,仅当 PTST:P3HT = 1:10 时,P3HT 的荧光被 PTST 淬灭了 50%;比例增加到 1:1 时,P3HT 的荧光几乎被 PTST 完全淬灭,说明光电子从 P3HT 转移到 PTST,同时也说明聚合物 PTST 是很好的电子受体材料。

3 结论

通过 Yamamoto 偶联反应,得到了一种主链

含 1,2-取代方酸和 1,3 取代的方酸的新型的无规共聚物 PTST,此共聚物具有较好的热稳定性、在可见光范围内良好的吸收、较低能隙(1.72 eV),同时还具有较低 LUMO 能级(-3.77 eV);当其含量仅为 60% 掺混时,P3HT 的荧光即被完全被淬灭。这些结果表明,聚合物 PTST 是一种很有发展潜力的聚合物太阳能电池受体材料。

REFERENCES

- 1 Wang Li(王黎),Xu Miao(徐苗),Ying Lei(应磊),Liu Feng(刘烽),Cao Yong(曹镛). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报),2008,(10):993~997
- 2 Thompson B C,Fréchet J M J. *Angew Chem Int Ed*,2008,47:58~77
- 3 Yu G,Gao J,Hummelen J C,Wudl F,Heeger A J. *Science*,1995,270:1789~1791
- 4 Chen H,Hou J,Zhang S,Liang Y,Yang G,Yang Y,Yu L,Wu Y,Li G. *Nat Photonics*,2009,3:649~653
- 5 Zhan X,Tan Z,Domercq B,An Z,Zhang X,Barlow S,Li Y,Zhu D,Kippelen B,Marder S R. *J Am Chem Soc*,2007,129:7246~7247
- 6 Tan Z,Zhou E,Zhan X,Wang X,Li Y,Barlow S,Marder S R. *Appl Phys Lett*,2008,93:73309
- 7 Zhou Y,Pei J,Dong Q,Sun X,Liu Y,Tian W. *J Phys Chem C*,2009,113:7882~7886
- 8 Fan B,Maniglio Y,Simeunovic M,Kuster S,Geiger T,Hany R,Nüesch F. *Int J Photoenergy*,2009,DOI:10.1155/2009/581068
- 9 Liu Wenji(刘文继),Li Ying(李瑛),Jiang Qing(蒋青),Huang Yan(黄艳),Xie Minggui(谢明贵). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程),2007,23:117~119
- 10 Vlöcker S F,Uemura S,Limpinsel M,Mingebach M,Deibel C,Dyakonov V,Lambert C. *Macromol Chem Phys*,2010,211:1098~1108
- 11 Peng Q,Huang Y,Lu Z Y,Qin S Y,Xie M G,Gao W X,Peng J B,Cao Y. *Chinese J Chem*,2004,22:599~604
- 12 Masatomi O,Yoshihiko Y,Yuhichi S,Shoji E. *J Chem Soc,Perkin Trans 1*,1993,2:263~271
- 13 Bäuerle P,Pfau F,Schlupp H,Würthner F,Gaudl K,Caro M B,Fischer P. *J Chem Soc Perkin Trans 2*,1993,(3):489~494
- 14 Perrin D D,Armarego W L F. *Purification of Laboratory Chemicals*,3rd ed. Oxford, U. K: Pergamon Press,1988. 302~360
- 15 Krayushkin M M,Shirinian V Z,Belen Kii L I,Shadronov A Y. *Russ Chem Bull*,2002,51:1515~1518
- 16 Ajayaghosh A,Chenthamarakshan C R,Das S,George M V. *Chem Mater*,1997,9:644~646
- 17 Silvestri F,Irwin M D,Beverina L,Facchetti A,Pagani G A,Marks T J. *J Am Chem Soc*,2008,130:17640~17641
- 18 Liu M S,Luo J,Jen A K-Y. *Chem Mater*,2003,15:3496~3500

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYSQUARINE FOR SOLAR CELLS MATERIALS

HUO Erfu, HUANG Yan, LU Zhiyun, JIANG Qing

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract A novel polymer PTST bearing substituted squaric acid units in the main chain is synthesized *via* Yamamoto coupling reaction in the presence of $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ as catalyst, and the chemical structure of PTST is confirmed by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and FTIR. The polymer PTST is readily soluble in common organic solvents such as chloroform, tetrahydrofuran, methylene dichloride, chlorobenzene and 1,2-dichlorobenzene, thus uniform thin films can be prepared from these solutions. The result from TGA shows that the polymer has excellent thermostability. The UV-Vis absorption spectrum of the polymer in tetrahydrofuran shows broad and strong absorption bands in the range of 270 ~ 700 nm and low band gap, suggesting that the polymer has good coverage with the solar spectrum. The result of cyclic voltammetry indicates that the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO, -3.77 eV) and band gap (E_g) of the polymer are decreased by incorporation of the 3-cyclobutene-1,2-dione segment, implying that the polymer is nearly similar to that of perylene diimide-based polymers (-3.9 eV), indicating that the polymer PTST is a potential n-type polymer material for fabrication of polymer solar cells. When blend poly(3-hexylthiophene) (P3HT) with the polymer PTST, even under a low doping ratio of 20 wt%, P3HT would lead to the PL quenching of P3HT obviously, while higher doping ratio of 1:1 (W:W) would lead to completely quenching of emission from P3HT, suggesting that there exists efficient photoinduced electron transfer from P3HT to the target macromolecule. All these photophysical and electrochemical properties indicate that the objective copolymer PTST is a potential polymer acceptor material.

Keywords Yamamoto coupling reaction, Polysquaraine, Novel conjugated polymer, Polymer solar cells materials, Acceptor materials