

## 以蒽醌酰亚胺为电子受体的共轭聚合物的 设计与合成及其在光探测器上的应用\*

罗 敏<sup>1</sup> 周小康<sup>2</sup> 张 洁<sup>1\*\*</sup> 马东阁<sup>2\*\*</sup> 宛新华<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>北京分子科学国家实验室 高分子化学与物理教育部重点实验室

北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871)

<sup>2</sup>高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 100032)

**摘 要** 合成了5,8-二溴蒽醌-2,3-二羧酸,进一步制备出相应的酸酐和一个新的电子受体——*N*-(1-己基庚基)-5,8-二溴蒽醌-2,3-二羧酰亚胺.该化合物的活性很高,可通过钯配合物催化的偶联反应与不同的电子给体进行聚合获得相应的给受体型共轭聚合物.在计算机模拟的辅助下,设计合成了2个聚合物.聚合物 **P1** 选用苯并双噻吩衍生物作为电子给体基元,而 **P2** 在 **P1** 的基础上,选用3,4-乙烯二氧噻吩作为连接基元,两个聚合物的吸收波长覆盖整个可见光区.聚合物的 LUMO(最低未占分子轨道)能级在-3.85 eV 左右,且具有很好的溶解性,可与(6,6)-苯基-C61-丁酸甲酯掺杂制备出体异质结光探测器件.**P2** 制备的光探测器件,在-4 V 的偏压下,505 nm 处 EQE 为 26%,相应的归一化探测率( $D^*$ )为  $2.2 \times 10^{11}$  Jones.

**关键词** 双溴代蒽醌酰亚胺,给受体型聚合物,光探测器,电子受体

有机聚合物光子学材料因在可裁减性、可加工性及可集成性等方面的优势,已经在电致发光、传感器、光伏器件、场效应晶体管、隐身等领域表现出巨大的潜在应用前景,正受到越来越多的关注<sup>[1-4]</sup>.光伏器件首先要求材料吸收光能,因此如何设计、合成具有合适带隙的材料是研究热点,而在有机共轭小分子和聚合物中引入给体和受体基元已被证明是一种调节带隙的有效方法<sup>[5]</sup>.器件结构和活性层形态对器件性能也有重大影响.目前可旋涂制备的聚合物太阳能电池和光探测器器件主要采用体异质结结构,采用的受体材料主要是富勒烯衍生物<sup>[6-10]</sup>.为了获得高效率的器件,在材料设计上不仅要考虑成膜性、带宽、还要考虑材料的能级与电极及受体材料的匹配.近期报道的性能优异的旋涂制备的有机光伏器件主要基于给受体型共轭聚合物,其中给体基元主要是噻吩及其衍生物,受体基元主要有苯并噻二唑类及吡咯并吡咯烷酮等<sup>[11-15]</sup>.设计、合成新型电子受体并与合适的电子给体结合制备共轭聚合物,具有重要意义.

蒽醌酰亚胺是一种缺电子基元,在6-位引入不

同的取代基,可以很好地调节中性分子的带隙和自由基阴离子的吸收波长<sup>[16-19]</sup>.我们以前的研究发现,以6-溴蒽醌酰亚胺为电子受体的小分子和聚合物的 LUMO(最低未占分子轨道)能级在-3.1至-4.0 eV 之间,与光伏器件中常用的受体材料的能级比较匹配,应该有利于光诱导电荷转移.因此,含蒽醌酰亚胺电子受体的聚合物有可能成为一类有潜力的光伏材料.最近,我们改进了蒽醌酰亚胺的合成方法<sup>[20]</sup>,为设计、合成以蒽醌酰亚胺为电子受体的新型共轭聚合物提供了方便.

在此工作中,首先合成了5,8-二溴蒽醌-2,3-二羧酸及相应酸酐,然后与1-己基庚胺反应获得了一个新型的缺电子单体,*N*-(1-己基庚基)-5,8-二溴蒽醌-2,3-二羧酰亚胺.这一电子受体在钯催化的条件下易发生偶联反应,反应活性很高.此外,亚胺部位容易根据不同需要进行结构设计,如改善溶解性,增加聚合物与器件基底之间的结合强度等.在计算机模拟的辅助下,通过改变给体和连接基元的给电子能力,设计了给受体型共轭聚合物.然后,通过 Stille 偶联和聚合反应,成功制备了聚合物 **P1** 和 **P2**,结构式如示意图 1 所示.在对

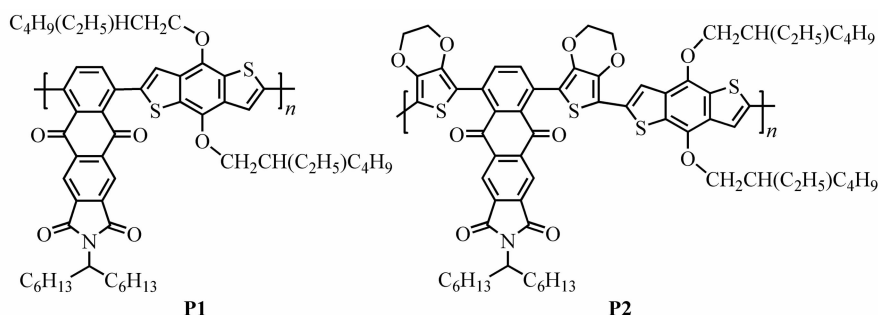
\* 2013-11-18 收稿,2013-11-25 修稿;高等学校博士学科点专项科研基金(优先发展领域,基金号 2013000113002)和中国博士后科学基金(基金号 2012M510253)资助项目.

\*\* 通讯联系人,E-mail: jz10@pku.edu.cn; mdg1014@ciac.jl.cn; xhwan@pku.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13418

共轭聚合物的性质进行全面表征的基础上,用溶液旋涂法制备了光探测器件,基于聚合物 **P2** 的

器件具有较好的效率.



Scheme 1 Chemical Structures of polymers

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与药品

2,5-二溴苯甲酰氯,1,2,4-三甲苯,双(三苯基磷)二氯化钡,四(三苯基磷)合钡,正丁基锂正己烷溶液(*n*-BuLi in hexane, 2.5 mol/L),*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS,分析纯,百灵威公司);7-十三酮(分析纯,TCl公司);无水三氯化铝(分析纯,阿拉丁试剂);高锰酸钾,二水合氟化钾,三乙胺(TEA,分析纯,北京化工厂);2,6-二(三甲基锡)-4,8-二(2-乙基己基氧基)-苯并二噻吩,3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT),三丁基氯化锡,(分析纯,北京中胜华腾有限公司);四氢呋喃(THF),甲苯(Tol)(分析纯,北京化工厂)与金属钠、二苯甲酮一起回流呈蓝紫色蒸出使用;二氯甲烷(DCM),三氯甲烷(CF),*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)(分析纯,北京化工厂)氢化钙干燥后蒸出。(6,6)-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯(PC<sub>61</sub>BM,99%,FEM. Inc.),4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen,99%,Nichem),聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)Clevios P VP. Al 4083,Nichem)。

### 1.2 仪器和测试条件

<sup>1</sup>H-NMR 测试在 Bruker ARX400 (400/500 MHz)核磁共振波谱仪进行,所用溶剂为氘代氯仿,氘代二甲亚砜(内标为 TMS)或氘代邻二氯苯. 聚合物分子量由凝胶色谱仪(Waters 1515 Isocratic HPLC pump 和 Waters 2414 refractive index detector)测得,溶剂为 THF. 热失重曲线由美国 TA 公司的 SDT Q600 进行测试. 紫外-可见-近红外吸收光谱(UV-Vis-NIR)由 Lambda 900 Perkin-Elmer 吸收光谱仪测得. 循环伏安(CV)曲线由 CHI840B 电化学工作站测得,所用溶剂为二

氯甲烷,支持电解质为 0.1 mol/L 的高氯酸四正丁基胺(TBAP). 工作电极采用直径 2 mm 的铂盘电极,使用前经抛光并用铁氰化钾的氯化钾水溶液作电极的可逆性校正,对电极为铂丝,参比电极为 Ag/AgCl 电极. 测试前电解液用氮气脱氧,并在氮气保护下进行测试. 测试所得电势经内标二茂铁标定.

计算机模拟在高斯 09 软件包上完成,分子基态构型优化采用密度泛函理论(DFT). 优化过程中忽略了对称性因素、溶剂等影响,并用甲基代替长的烷基链. 结构优化所采用的基组是 B3LYP/6-31G(d),优化结束后,进行频率计算,确保无虚频. 在优化结构的基础上,采用相同的基组进行能量计算可得到前线轨道分布图.

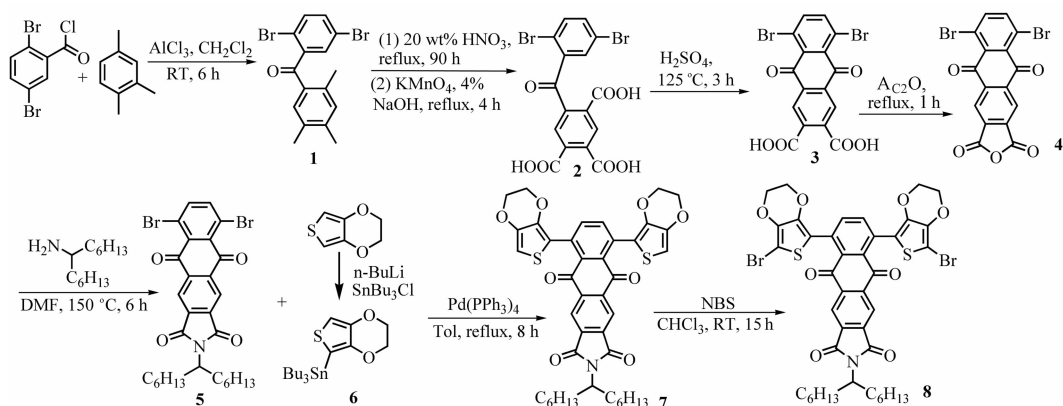
光电探测器件的制备在高真空蒸镀设备与手套箱(Lab2000, Etelux)的复合系统中完成. 器件参数由北京赛凡光电公司提供的仪器测试,其测试原理是将 250 W 钨灯光源发出的光由斩波器 30 Hz 斩波后,经单色仪分光,垂直照射在光电探测器上;器件产生的电信号,先由低噪声放大器(DLPCA-200, FEMTO)放大,之后被锁相放大器(SR830, Stanford Research Systems)检测. Keithley 236 Source Measure Unit 串联在回路中,以提供反向偏压. 经过中国计量科学院校准的光电探测器(S1337-1010BQ, HAMAMATSU)用作标准器件,根据探测器与标准器件之间的响应比值即可计算出探测器的外量子效率(EQE).

### 1.3 单体的合成

单体的合成路线图如示意图 2 所示.

#### 1.3.1 5-(2,5-二溴苯甲酰基)-1,2,4-三甲基苯(**1**)的合成

在 250 mL 的 Schlenk 瓶中加入无水三氯化



Scheme 2 Synthetic routes of the monomers

铝(6.37 g, 47.8 mmol), 2,5-二溴苯甲酰氯(13.6 g, 45.5 mmol)和70 mL 二氯甲烷. 将反应瓶置于 $-20^{\circ}\text{C}$ 的恒温浴中, 抽换气3次, 氮气保护下慢慢滴加1,2,4-三甲苯(5.46 g, 45.5 mmol). 滴加结束后, 在 $-20^{\circ}\text{C}$ 恒温浴下搅拌20 min后慢慢升至室温, 反应6 h后停止, 得棕黄色溶液. 将反应液慢慢倒入15 mL 浓盐酸和200 g 冰的混合溶液中, 得白色浑浊液. 用二氯甲烷萃取, 合并有机相. 用饱和碳酸氢钠溶液洗至中性, 无水硫酸镁干燥后旋干溶剂得到黄色固体. 20 mL 乙酸乙酯和55 mL 甲醇重结晶, 得无色针状晶体(14.2 g, 产率82%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.49 ~ 7.43 (3H, m), 7.09 (1H, s), 7.06 (1H, s), 2.54 (3H, s), 2.29 (3H, s), 2.19 (3H, s).

### 1.3.2 5-(2,5-二溴苯甲酰基)-1,2,4-三羧基苯(2)的合成

在250 mL 三口烧瓶中, 加入化合物1(14.16 g, 37.0 mmol), 90 mL 20 wt% 的硝酸溶液. 常温下固体不溶解, 加热后熔融成无色液体. 继续加热至回流, 慢慢出现黄色固体, 90 h后停止, 得黄色浑浊液. 冷却后抽滤, 固体用30 mL 水洗3次, 抽滤得黄色固体. 将黄色固体转入瓶中, 加入127 mL 水和85 mL 10% 的氢氧化钠溶液, 溶解得到浅黑色溶液. 加热至回流后, 慢慢加入高锰酸钾(13.8 g, 87.5 mmol), 出现棕色固体. 回流4 h后停止. 趁热抽滤, 得棕色滤渣和棕黄色滤液. 滤渣转入瓶中, 加入50 mL 水回流搅拌过夜后热滤. 合并滤液, 在滤液中加入8.5 g 碳酸氢钠, 之后搅拌下滴加浓盐酸至 $\text{pH} = 2$ , 得浅棕黄色浑浊液. 抽滤, 少量水洗2次, 抽干后得淡黄色固体(14.6 g, 产率84%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,

$\delta$ ): 8.69 (1H, s), 8.17 (1H, s), 7.74 ~ 7.69 (2H, m), 7.57 (1H, s).

### 1.3.3 5,8-二溴萘醌-2,3-二羧酸(3)的合成

在100 mL 圆底烧瓶中, 加入化合物2(14.6 g, 30.9 mmol), 浓硫酸75 mL, 溶解得棕黄色溶液, 抽换气3次, 氮气保护,  $125^{\circ}\text{C}$ 下反应3 h 停止. 冷却后倒入200 g 冰中, 得黄色浑浊液, 抽滤, 抽干后得黄色固体(12.2 g, 产率87%). 直接投入下一步反应.

### 1.3.4 5,8-二溴萘醌-2,3-二羧酸酐(4)的合成

在500 mL 圆底烧瓶中, 加入化合物3(4.1 g, 9.0 mmol), 250 mL 乙酸酐, 抽换气3次, 氮气保护, 加热至回流, 慢慢溶解成黄色溶液, 回流1 h 停止. 静置冷却后析出黄色光泽固体. 抽滤, 抽干得亮黄色固体(3.2 g, 产率81%).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 8.57 (2H, s), 8.07 (2H, s).

### 1.3.5 N-(1-己基庚基)-5,8-二溴萘醌-2,3-二羧酸酐亚胺(5)的合成

将化合物4(3.18 g, 7.3 mmol)置于250 mL Schlenk 瓶中, 抽换气3次. 在氮气保护下, 加入溶有1-己基庚胺(2.19 g, 10.9 mmol)的160 mL 新蒸DMF 溶液.  $140^{\circ}\text{C}$ 下反应6 h. 停止反应后, 冷却后先浓缩反应液, 然后滴入400 mL 稀盐酸溶液中, 有大量固体析出. 过滤, 水洗固体至中性, 干燥后通过柱色谱(淋洗剂,  $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{石油醚}) = 2/3$ )进行分离, 得黄色固体(3.2 g, 产率71%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.66 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 4.26 (m, 1H), 2.08 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.30 ~ 1.15 (m, 16H), 0.84 (t,  $J = 8$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 180.3, 166.7, 141.2, 137.88, 135.6, 133.3, 122.7, 122.3, 53.3, 32.3, 31.7,

28.9, 26.7, 22.5, 14.0.

### 1.3.6 2-(三丁基锡)-3,4-乙烯二氧噻吩(6)的合成

按参考文献[21]的方法合成. 将 100 mL 的 Schlenk 瓶中置于  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  的干冰丙酮浴中, 先加入 EDOT(1.42 g, 10.0 mmol) 和 THF, 抽换气 3 次, 慢慢加入  $n\text{-BuLi}$  (4 mL) (2.5 mol/L 的正己烷溶液), 升至室温反应 1 h, 再次置于干冰丙酮浴中, 加入 THF 稀释后的三甲基氯化锡(3.42 g, 10.5 mmol in 5 mL THF), 之后慢慢升至室温搅拌 8 h 后停止. 水洗、分液、干燥后旋干得红棕色溶液(3.5 g, 产率 80%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 6.56 (s, 1H), 4.14 (m, 4H), 1.57 (m, 6H), 1.34 (m, 6H), 1.10 (m, 6H), 0.89 (t, 9H).

### 1.3.7 *N*-(1-己基庚基)-5,8-二(3,4-乙烯二氧噻吩)蒽醌-2,3-二羧酸酐亚胺(7)的合成

在 100 mL 的 Schlenk 瓶中, 加入 30 mL 甲苯, 化合物 5 (309 mg, 0.5 mmol), 化合物 6 (126 mg, 1.5 mmol), 以及  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (18 mg, 16  $\mu\text{mol}$ ), 抽换气 3 次. 氮气保护下于  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应 24 h 后停止. 水洗, 分液, 干燥后旋干, 柱色谱(淋洗剂,  $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{石油醚}) = 2/1$ ) 分离后得棕红色固体(185 mg, 产率 50%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.51 (s, 2H), 7.70 (s, 2H), 6.49 (s, 2H), 4.24 (m, 5H), 4.14 (m, 4H), 2.08 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.30 ~ 1.15 (m, 16H), 0.84 (t,  $J = 8\text{ Hz}$ , 6H).

### 1.3.8 *N*-(1-己基庚基)-5,8-二(5'-溴-3,4-乙烯二氧噻吩)蒽醌-2,3-二羧酸酐亚胺(8)的合成

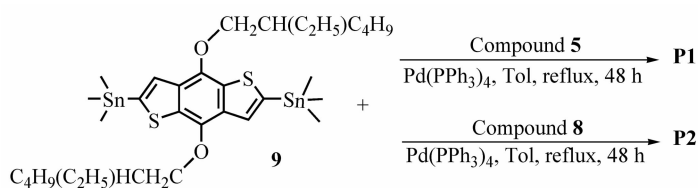
在 100 mL 的 Schlenk 瓶中加入化合物 7 (222 mg, 0.3 mmol) 和氯仿 (20 mL), 得棕红色溶液. 将 NBS (118 mg, 0.66 mmol) 溶于 20 mL 氯仿

中, 在氮气保护下于  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  下慢慢将其溶液滴加至上述反应瓶中, 避光反应 17 h 后停止. 水洗, 分液, 干燥后旋干, 柱色谱(淋洗剂,  $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{石油醚}) = 3/1$ ) 分离得棕红色固体(260 mg, 产率 95%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.52 (s, 2H), 7.66 (s, 2H), 4.31 (m, 4H), 4.26 (m, 1H), 4.15 (m, 4H), 2.08 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 1.30 ~ 1.15 (m, 16H), 0.84 (t,  $J = 8\text{ Hz}$ , 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 182.5, 157.1, 140.1, 138.7, 137.9, 137.1, 135.2, 133.6, 131.8, 131.2, 115.0, 87.66, 65.0, 64.5, 53.2, 32.4, 31.7, 28.9, 26.7, 22.5, 14.0.

## 1.4 聚合物的合成

### 1.4.1 聚合物 P1 的合成

聚合物 P1 的合成路线如示意图 3 所示. 在 10 mL 的聚合管中, 加入 5 mL 甲苯, 化合物 5 (124 mg, 0.2 mmol), 双锡盐单体—化合物 9 (154 mg, 0.2 mmol), 和  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (4.4 mg, 4  $\mu\text{mol}$ ), 冷冻抽气—解冻充气 3 次, 封管聚合.  $118\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应 48 h, 加入少量甲苯稀释, 滴入甲醇中沉降. 抽滤、洗涤、烘干后得聚合物 P1 为得褐色固体(169 mg, 产率 94%). GPC 测试分子量  $M_n = 4.9 \times 10^4$ , PDI = 1.91.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta$ ): 8.44 (s, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.74 (s, 2H), 4.39 (s, 4H), 4.30 (s, 1H), 2.11 (s, 2H), 1.90 (m, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.51 (m, 2H), 1.40 (s, 4H), 1.33 ~ 1.15 (m, 2H), 1.08 (s, 2H), 1.02 (t, 6H), 0.83 (t, 6H), 0.78 (t, 6H).  $\text{C}_{33}\text{H}_{67}\text{NO}_6\text{S}_2$  元素分析计算值(%): C 73.05, H 7.69, N 1.55; 实验值: C 72.80, H 7.44, N 1.48.



Scheme 3 Synthetic routes of the polymers

### 1.4.2 聚合物 P2 的合成

聚合物 P2 的合成方法与 P1 类似, 为暗红色固体, 产率 87%. GPC 测试分子量  $M_n = 1.0 \times 10^4$ , PDI = 2.00.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ,

$100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta$ ): 8.44 (s, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.70 (s, 2H), 4.32 (s, 5H), 4.23 (s, 4H), 4.06 (s, 4H), 2.13 (m, 2H), 1.89 (m, 2H), 1.77 (m, 6H), 1.63 (m, 2H), 1.56 (m, 2H), 1.48

(m, 2H), 1.41 (m, 4H), 1.26 (s, 8H), 1.18 (s, 8H), 1.09 (s, 2H), 1.08 (t, 6H), 0.94 (t, 6H), 0.77 (t, 6H). 实验值  $C_{67}H_{75}NO_{10}S_4$  元素分析计算值(%): C 67.93, H 6.55, N 1.18; 实验值: C 65.58, H 6.27, N 1.02.

### 1.5 聚合物光探测器的制备

聚合物光探测器的制备步骤是将 ITO 玻璃首先用洗液超声 120 min, 然后用去离子水清洗, 110  $^{\circ}\text{C}$  烘干, 最后用臭氧等离子处理 15 min; PEDOT: PSS 采用 0.45  $\mu\text{m}$  水系滤头过滤, 3000 r/min 旋涂 60 s, 厚度约 35 nm, 然后转移至手套箱中, 在热台上 120  $^{\circ}\text{C}$  处理 30 min; 活性层采用氯苯溶剂, 给受体共 20 mg/mL, 400 r/min 旋涂 60 s, 厚度约 70 nm, 旋完后手套箱中 120  $^{\circ}\text{C}$  退火 30 min. Bphen 蒸镀速度为 0.3 nm/s, 铝电极速度为 0.6 nm/s, 对应器件有效面积为 16  $\text{mm}^2$ . 器件未经封装, 直接在大气环境中测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体的合成

单体 **5** 和 **8** 的合成路线如示意图 2 所示. 之前的工作中<sup>[18]</sup>, 用简单的方法合成了单溴代的蒽醌酰亚胺, 但是单溴代的化合物不利于制备聚合物. 此工作中, 采用双溴代原料, 通过付克反应和氧化、关环反应, 合成了双溴代的蒽醌酰亚胺——化合物 **5**, 化合物 **5** 和 **6** 偶联后可得到化合物 **7**, 溴化反应后可以得到另一双溴代化合物 **8**. 实验发现, 双溴化合物的反应活性很高, 可发生多种偶联反应, 为制备共轭聚合物提供了基础.

### 2.2 聚合物设计与理论计算

为了制备出性能优异的共轭聚合物, 在新型电子受体的基础上, 需要选用合适的给体和连接基元. 本工作中选用 4,8-二(2-乙基己基氧基)苯并双噻吩作为给体基元, 在计算机模拟的辅助下, 计算了聚合物的优化结构和前线轨道图. 之后引入连接基元 EDOT, 考察了引入连接基元的效果.

首先计算聚合物的单个结构单元, 分子的前线轨道电子云分布如图 1 所示. 共轭的蒽醌酰亚胺和苯并双噻吩基元基本是平面结构. **P1** 中分子的 HOMO (最高被占用分子轨道) 轨道电子云分布在苯并二噻吩基元, **P2** 中, HOMO 轨道电子云分布在苯并双噻吩和 EDOT 上, 两个聚合物中 LUMO 电子云分布在缺电子的蒽醌酰亚胺基元. 说明共轭聚合物给受体基元之间存在明显的给电子效应. 采用同样的基组对聚合物两个结构基元进行计算, 如图 2 所示. 聚合物主链中, 蒽醌酰亚胺基元的排列会趋向于更稳定的构象. 比较优化后构型的能量值, 计算结果显示, 两个结构单元时, 蒽醌酰亚胺基元的亚胺部位异侧排列时是能量更低的构象. 根据计算机模拟能量得到的结果计算出来的 HOMO, LUMO 能级值列于表 1 中. 图 2 所示为优化后的两个结构单元的构象. **P1** 中给受体基元间的二面角在  $64^{\circ} \sim 67^{\circ}$  之间, **P2** 中, 蒽醌酰亚胺与 EDOT 之间的二面角在  $48^{\circ} \sim 57^{\circ}$  之间, 而 EDOT 与苯并双噻吩的二面角在  $2^{\circ} \sim 10^{\circ}$  之间. 引入了连接基元后, 聚合物的平面性更好. 计算发现, 引入连接基元能更好的减小聚合物的带隙, 延长吸收波长, 有利于提高光伏器件的效率.

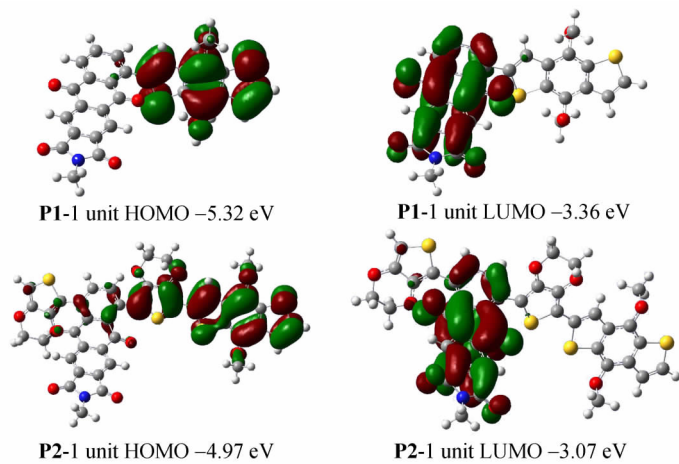


Fig. 1 The frontier orbitals of polymeric structure units obtained by DFT calculation at the B3LYP/6-31 G(d) level

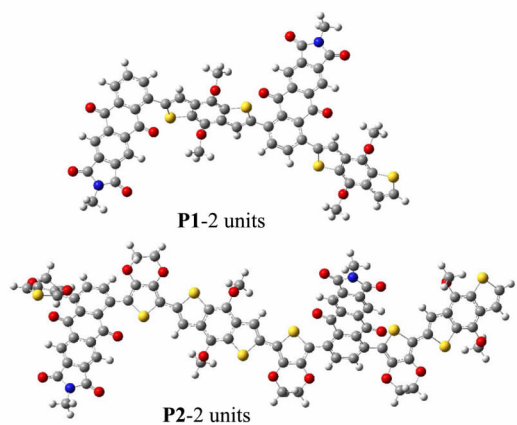


Fig. 2 The optimized structures of polymers with two repeating units obtained by DFT calculation at the B3LYP/6-31 G(d) level

## 2.3 聚合物的合成

聚合物的合成路线如示意图 3 所示,化合物 **5** 与化合物 **9** 进行 Stille 聚合可以获得共轭聚合物 **P1**,产率大于 90%. 而化合物 **8** 与化合物 **9** 反应可得到相应的 **P2**. 图 3 给出了 2 个单体和 **P1** 的核磁图,从图中可以看出,**P1** 中芳香区出现了 3 组峰和  $\delta = 4.4$  出现的双重峰,以及烷基区三甲基锡的消失说明了交替共聚物 **P1** 已成功合成. 图 4 中,相应的位移处的改变也验证了 **P2** 的结构.

2 个聚合物都具有很好的溶解性,可溶于氯仿、四氢呋喃、二氯甲烷、甲苯等常用溶剂. 同时具有很好的热稳定性,**P1** 和 **P2** 在失重 2% 时的分解温度  $T_{d2\%}$  的温度分别为 304 和 308  $^{\circ}\text{C}$ ,利于制

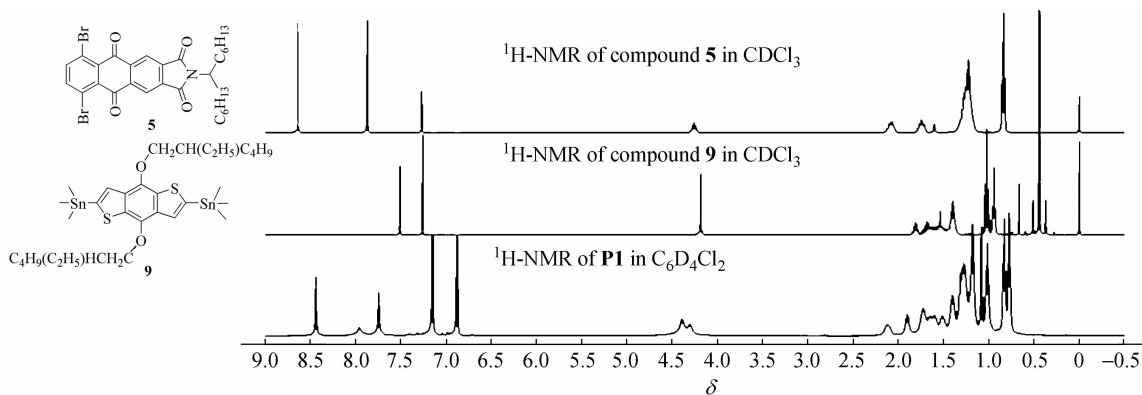


Fig. 3  $^1\text{H}$ -NMR spectra of the monomers and polymer

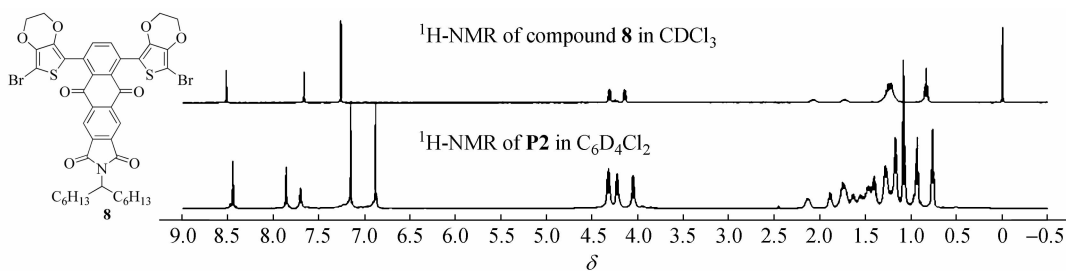


Fig. 4  $^1\text{H}$ -NMR spectra of the monomer and polymer

备可旋涂的光伏器件.

## 2.4 聚合物的光学性质

图 5 给出了 **P1** 和 **P2** 在氯仿溶液中和薄膜中的 UV-Vis 吸收光谱.

聚合物的吸收主要由两部分组成,分别是 250 ~ 400 nm 的高能量区和 400 ~ 800 nm 的低能量区. 高能区的多重吸收峰主要来自于共轭分子体系中  $\pi-\pi^*$  能量跃迁,而低能量的吸收峰主要来自于分子内给体到受体间的电荷转移. **P2** 和

**P1** 相比,引入 EDOT 之后,聚合物在可见区的吸收增强并延长,覆盖了整个可见光区. 与溶液中的吸收曲线相比,薄膜态的吸收峰明显增宽和红移. 其中尤以 **P1** 变化较大. 这主要是因为 **P1** 分子在溶液中二面角较大,而在薄膜态下分子排列紧密,二面角减小很多. 而 **P2** 分子因为平面性好,溶液和薄膜态下二面角变化比较小. 小的二面角有利于给受体间电荷转移,使得吸收峰能量降低.

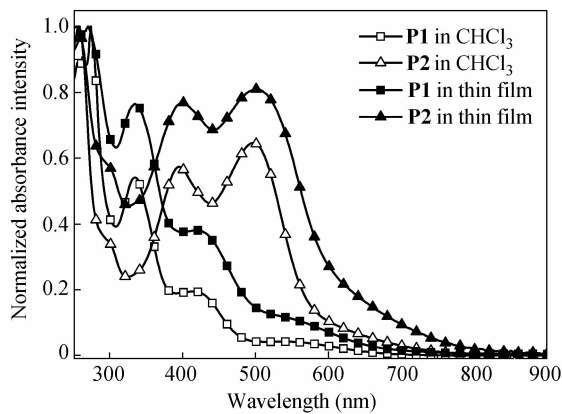


Fig. 5 UV-Vis spectra of polymers in chloroform and film

2.5 聚合物的电化学性质

以二氯甲烷为溶剂, TBAP 为支持电解质测得 **P1** 和 **P2** 的循环伏安曲线, 以二茂铁为参比计算得到分子的能级和带隙, 具体数值列于表 1 中. 结果表明, 在分子中引入 EDOT 连接基元后, 聚合物的带隙明显减小. 聚合物 **P1** 和 **P2** 的 LUMO 能级分别为  $-3.83$  和  $-3.88$  eV, 与 PC<sub>61</sub>BM 的 LUMO 能级存在合适的能级差, 有利于给体到受体的电子转移.

2.6 聚合物的探测器表征

从 **P1** 和 **P2** 分别制备了结构为 ITO/PEDOT: PSS (35nm)/Polymer: PC<sub>61</sub>BM/Bphen (6 nm)/Al(100 nm) 的光探测器. 研究了活性层中 Polymer: PC<sub>61</sub>BM 的质量比以及加入空穴注入阻挡层对器件效率的影响.

实验发现, 基于 **P1** 的探测器的 EQE 低于 1%, 在  $-10$  V 的偏压下还是低于 10%, 且 EQE 曲线与材料吸收曲线未能很好的对应. 基于 **P2** 的光电探测器件性能明显优于 **P1**, 而且当 **P2** 与 PC<sub>61</sub>BM 质量比为 1:1 的性能最好. 图 6 和图 7 给出了优化后器件的外量子效率、暗态电流密度和最大归一化探测率. 如图 6 所示, 基于聚合物 **P2** 探测器的 EQE 曲线基本与吸收曲线相吻合, 说明 **P2** 与 PC<sub>61</sub>BM 之间存在有效的光致电子/空穴转

移. 器件 EQE 随外加反向偏压的增大, 0 V 到  $-4$  V 范围内, EQE 与外加偏压呈线性关系.

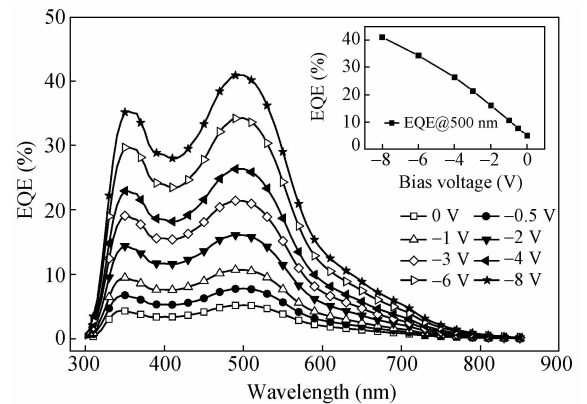


Fig. 6 EQE under different bias voltage at the wavelength of 300 ~ 850 nm and EQE at 500 nm (inset) for **P2**-based photodetector

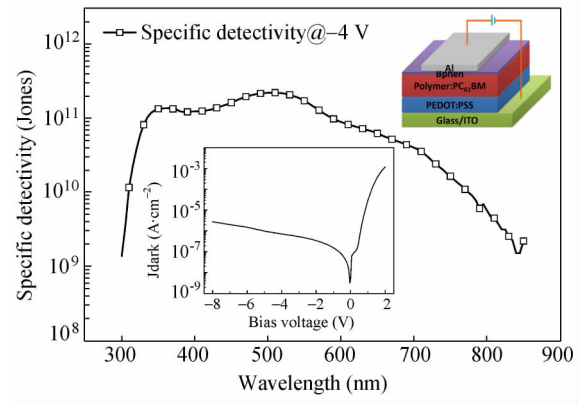


Fig. 7 Specific detectivity at bias of  $-4$  V and dark current density (inset) for **P2**-based photodetector, schematic layout is in the top right corner

采用 6 nm Bphen 作为空穴注入阻挡层, 可以有效的降低  $-1$  V 时的暗电流密度, 但由于阳极界面没有电子注入阻挡层, 图 7 所示器件暗电流仍相对较高. 由外量子效率和暗态电流密度可以计算出器件的归一化探测率 ( $D^*$ ), 该器件在  $-0.5$  V 到  $-8$  V 偏压范围内, ( $D^*$ ) 在同一个数量级, 而高的偏压有利于提高器件的响应带宽. 图

Table 1 Electrochemical data of polymers

| No.          | <b>P1</b> <sup>a</sup> | <b>P1</b> -1 unit <sup>b</sup> | <b>P1</b> -2 units <sup>b</sup> | <b>P2</b> <sup>a</sup> | <b>P2</b> -1 unit <sup>b</sup> | <b>P2</b> -2 units <sup>b</sup> |
|--------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| HOMO (eV)    | -5.48                  | -5.32                          | -5.32                           | -4.94                  | -4.97                          | -4.73                           |
| LUMO (eV)    | -3.83                  | -3.36                          | -3.40                           | -3.88                  | -3.07                          | -3.13                           |
| Bandgap (eV) | 1.65                   | 1.96                           | 1.92                            | 1.06                   | 1.90                           | 1.60                            |

<sup>a</sup> Calculation from electrochemical data,  $E(\text{HOMO}) = -(E_{\text{ox}} + 4.48)$  (eV),  $E(\text{LUMO}) = -(E_{\text{red}} + 4.48)$  (eV); <sup>b</sup> Calculation from DFT calculation at the B3LYP/6-31 G(d) level

7 给出了  $-4\text{ V}$  时的归一化探测率曲线,  $(D^*)$  在  $505\text{ nm}$  处达到最大值  $2.2 \times 10^{11}\text{ Jones}$  ( $1\text{ Jones} = 1\text{ cm Hz}^{1/2}\text{ W}^{-1}$ ).

### 3 结论

通过简单的合成方法,制备出  $N$ -(1-己基庚基)-5,8-二溴蒽醌-2,3-二羧酸酰亚胺.该双溴蒽醌酰亚胺电子受体的活性很高,可与不同的电子给体基元进行钯配合物催化的偶联反应,从而制备出多种给受体型共轭小分子或聚合物.给受体

共轭分子的 LUMO 能级主要取决于电子受体基元,蒽醌酰亚胺合适的 LUMO 能级为其在基于  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  的光伏器件上的应用提供了条件. **P2** 与  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  以质量比为  $1:1$  掺杂时制备的器件在  $-4\text{ V}$  的偏压下,  $505\text{ nm}$  处的归一化探测率  $(D^*)$  可达  $2.2 \times 10^{11}\text{ Jones}$ . 本文所报道的聚合物的吸收波长覆盖整个可见光区,改变电子给体或调节给受体基元间的键连方式,可以进一步减小带隙和调节聚合物主链的平面性,也可以进一步提高应用器件的效率.

### REFERENCES

1 Li G,Zhu R,Yang Y. Nature Photon,2012,6:153 ~ 161

2 Dong H L,Zhu H F,Meng Q,Gong X,Hu W P. Chem Soc Rev,2012,41:1754 ~ 1808

3 Baeg K J,Binda M,Natali D,Caironi M,Noh Y Y. Adv Mater,2013,25:4267 ~ 4295

4 Wang C L,Dong H L,Hu W P,Liu Y Q,Zhu D B. Chem Rev,2012,112:2208 ~ 2267

5 Mullekom H A M V,Vekemans J A J M,Havinga E E,Meijer E W. Mater Sci Eng,2001,32:1 ~ 40

6 Halls J J M,Walsh C A,Greenham N C,Marseglia E A,Friend R H,Moratti S C,Holmes A B. Nature,1995,376:490 ~ 500

7 Yu G,Gao J,Hummelen J C,Wudl F,Heeger A J. Science,1995,270:1789 ~ 1791

8 Venkataraman D,Yurt S,Venkatraman B H,Gavvalapalli N. J Phys Chem Lett,2010,1:947 ~ 958

9 Yang X L,Loos J. Macromolecules,2007,40:1353 ~ 1362

10 Hoppe H,Sariciftci N S. J Mater Chem,2006,16:45 ~ 61

11 Gong X,Tong M H,Xia Y J,Cai W H,Moon J S,Cao Y,Yu G,Shieh C L,Nilsson B,Heeger A J. Science,2009,325:1665 ~ 1667

12 Hu X W,Dong Y,Huang F,Gong X,Cao Y. J Phys Chem C. 2013,117:6537 ~ 6543

13 Chen H J,Guo Y L,Yu G,Zhao Y,Zhang J,Gao D,Liu H T,Liu Y Q. Adv Mater,2012,24:4618 ~ 4622

14 Coughlin J E,Henson Z B,Welch G C,Bazan G C. Acc Chem Res,Doi:10.1021/ar400136b

15 Cheng Y J,Yang S H,Hsu C S. Chem Rev,2009,109:5868 ~ 5923

16 Qiao W Q,Zheng J,Wang Y F,Zheng Y J,Song N H,Wan X H,Wang Z Y. Org Lett,2008,10:641 ~ 644

17 Chen F K,Zhang J,Wan X H. Chem Eur J,2012,18:4558 ~ 4567

18 Chen F K,Zhang J,Jiang H,Wan X H. Chem Asian J,2013,8:1497 ~ 1503

19 Chen F K,Fu X Y,Zhang J,Wan X H. Electrochim Acta,2013,99:211 ~ 218

20 Luo Min(罗敏),Zhang Jie(张洁),Wan Xinhua(宛新华),Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2013,(4):443 ~ 449

21 Gronendaal L,Reuter K,Bauerle P,Meyer A. US patent,C08g ,0195330. 2003-10-16

## Design, Synthesis and Their Application in Photodetectors of Conjugated Polymers Based on Anthraquinone Imide

Min Luo<sup>1</sup>, Xiao-kang Zhou<sup>2</sup>, Jie Zhang<sup>1\*</sup>, Dong-ge Ma<sup>2\*</sup>, Xin-hua Wan<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(<sup>2</sup> State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

**Abstract** 5, 8-Dibromoanthraquinone-2, 3-dicarboxylic acid and the corresponding acid anhydride were designed and prepared through simple and efficient synthetic routes at the first time. Then, a novel electron-deficient molecule *N*-(1-hexylheptyl)-5, 8-dibromoanthraquinone-2, 3-dicarboxylic imide was obtained from the imidization. Stille-coupling of this electron-acceptor anthraquinone imide with various electron-rich units gives rise to a series of donor-acceptor conjugated polymers with the aid of computational study. Herein, polymers with a benzodithiophene derivative as the donor unit and 3, 4-ethylenedioxythiophene as the bridge unit were obtained with high yields. **P2** exhibits intense absorption in the UV-Vis range owing to the intramolecular charge transfer between the donor and acceptor units. The LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) levels of polymers are around  $-3.85$  eV. Bulk heterojunction photodetectors were prepared from spin coating owing to their good solubility. The photodetector devices were fabricated with a configuration of ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/active layer/bphen (6 nm)/Al (100 nm), in which the active layer comprises a blend of polymer blends with (6, 6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC<sub>61</sub>BM) in a different weight ratio. The photodetector based on **P2** exhibited a better photovoltaic response than **P1** over the UV-Vis range, with an external quantum efficiency (EQE) of 26% and detectivity of  $2.2 \times 10^{11}$  Jones at 505 nm at  $-4$  V biases, when the weight ratio of **P2**: PC<sub>61</sub>BM is 1:1.

**Keywords** Anthraquinone imide, Donor-Acceptor polymer, Photodetector, Electron-acceptor

\* Corresponding authors: Jie Zhang, E-mail: jz10@pku.edu.cn

Dong-ge Ma, E-mail: mdg1014@ciac.jl.cn

Xin-hua Wan, E-mail: xhwan@pku.edu.cn