

3.3, 所有的化合物都表现出两个吸收带, 320-450 nm 的吸收带和 500-700 nm 的吸收带。Q 型分子在 320-450 nm 吸收带的相对强度相比于 D 型分子而言较高, 说明了星形分子的位阻作用导致了分子共轭程度的降低。类似的结果也可以从分子的能量带隙中得到证明, 见表 3.1。通过紫外-可见吸收光谱, 我们可以计算出分子的光学能量带隙 (optical bandgap), Q 型分子的带隙相比于同系列的 D 型而言有所提高, 说明了位阻作用导致了共轭程度的降低。分子在溶液和膜中位于 500-700 nm 的吸收峰总结于表 3.1 中。星形分子的吸收峰相比于线形分子而言有

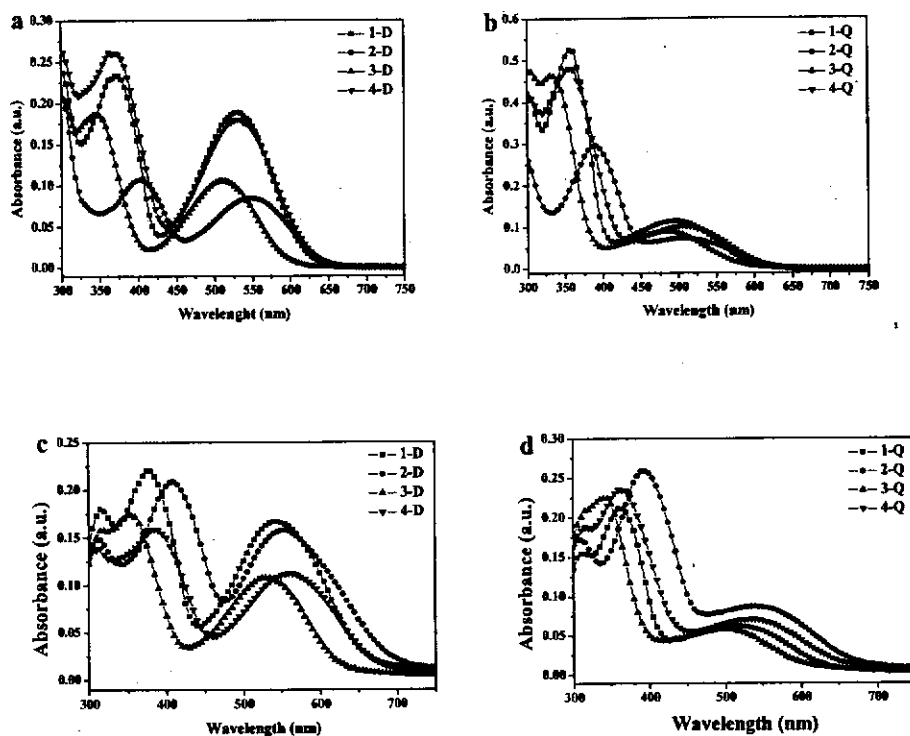
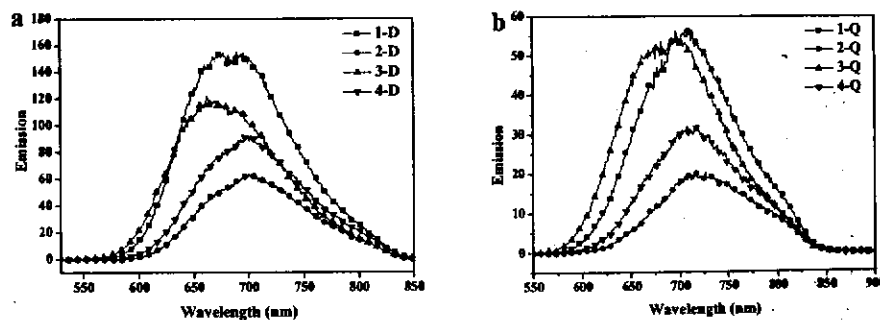


图 3.3 共轭分子 (a) 和 (b) 在四氢呋喃中的吸收; (c) 和 (d) 在膜中的吸收。



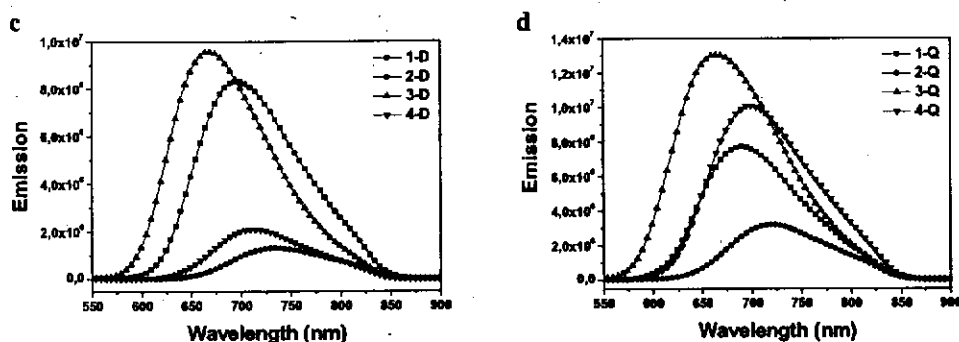


图 3.4 线形和星形分子 (a) 和 (b) 在四氢呋喃中的荧光; (c) 和 (d) 在膜中的荧光

蓝移。值得注意的是,分子在膜中的吸收相对于溶液中的吸收红移,红移的程度在 16 nm-36 nm 之间,说明线形分子和星形分子在膜中都有一定程度的聚集。表 3.1 还总结了根据 UPS 测出的分子 HOMO 能级。有机太阳能电池器件中, HOMO 能级是一个重要的参数,在其他参数都固定的情况下, HOMO 的绝对值越大,器件的开路电压将会越高。从表 3.1 中发现,星形分子的 HOMO 绝对值都要比线形分子的高,这应该源于分子的位阻作用。同时,当噻吩单元含量增加时, 2-D, 4-D, 2-Q 和 4-Q 分子相对于 1-D, 3-D, 1-Q 和 3-Q, 分子的能量带隙降低,同时 HOMO 的绝对值也减小,这个例子说明,可以通过调节噻吩含量来改变分子的 HOMO 值,进一步调节器件的开路电压。

表 3.1 线形和星形分子的光学性能, HOMO 能级汇总

Compounds	Absorption	Absorption	Emission λ_{\max} (nm)	Bandgap (eV)	HOMO ^a ± 0.1 (eV)
	λ_{\max} solution	λ_{\max} film			
1-D	533	553	696	1.85	-5.1
2-D	542	558	734	1.83	-5.1
3-D	514	530	668	1.98	-5.2
4-D	533	569	713	1.83	-5.0
1-Q	500	526	690	1.96	-5.45
2-Q	530	553	720	1.85	-5.3
3-Q	489	508	665	2.09	-5.4
4-Q	512	545	698	1.93	-5.3

^a HOMO level is measured by UPS.

分子在四氢呋喃 (510 nm 激发) 和膜中 (520 nm 激发) 的荧光发射光谱见图 3.4, 其荧光发射峰总结于表 3.1 中。所有的分子的荧光峰都在 660-740 nm, 表现出饱和红光发射。值得注意的是, 星形分子在一定程度上能抑制聚集, 故在红光发光二极管中具有潜在的应用价值。当分子和受体 PC₇₁BM 掺杂, 旋涂成膜后, 在 520 nm 激发下, 没有出现分子的荧光发射, 说明电荷分离和转移完全, 这对有机太阳能电池是有利的。

§ 3.3.2 线形和星形分子的有机太阳能电池器件性能研究

线形分子和星形分子的光伏性能研究采取的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/分子: PC₇₁BM/LiF/Al。其中光敏活性层由合成的分子为给体, C₇₀ 的衍生物 PC₇₁BM 为受体, 经过溶液旋涂的方式形成异质结结构。铟锡氧化物 ITO 作为阳极, PEDOT:PSS 作为空穴注入层, LiF 可以减小受体和阴极之间的势垒, 提高电子注入能力, 最后蒸镀 Al 作为阴极。旋涂甩膜的溶剂采用邻二氯苯。优化了包括给体和受体的配比、膜厚、热处理方式在内的各种条件。对各个分子的器件研究表明, 除 2-D 分子外, 其他分子在和受体的配比上, 1: 3 (质量比) 最优, 2-D 分子和受体的配比最优为 1: 2 (质量比)。膜厚为 70 nm-90 nm, 具体见表 3.2。器件制作完后, 进行热处理会使器件的能量转换效率降低。

首先, 我们研究了单色光下器件的外量子效率 (EQE), 见图 3.5 (a) 和 (b)。两种类型的分子具有相似的 EQE 值, 在可见光区域 (400-700 nm), EQE 值大于 25%。星形 3-Q 的 EQE 最大值能到达 38%。分子在可见光区的宽覆盖值确保了大的短路电流。

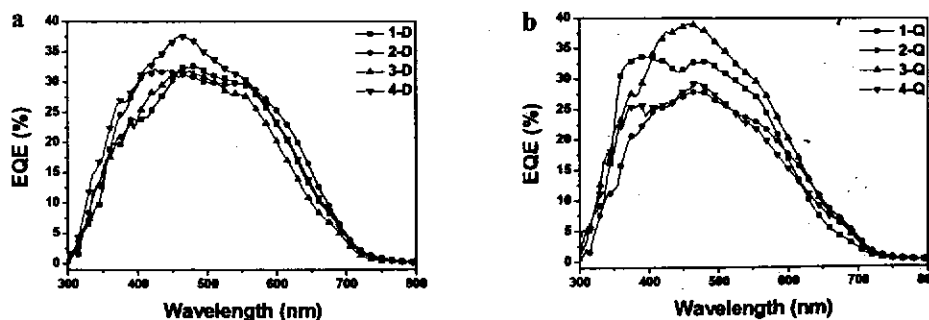


图 3.5 有机太阳能电池的外量子效率 (a) 线形系列分子 (b) 星形系列分子进一步对器件的电流-电压曲线进行测试和研究, 并且将得到的开路电压,

短路电流和填充因子列于表 3.2 中。器件的测试采用标准的 AM1.5 太阳能光源模拟器，光强为 100 mW/cm^2 ，测试的范围从 -1V 到 $+1\text{V}$ ，电流-电压关系曲线见图 3.6。和表 3.1 的 HOMO 值相对应，Q 系列的器件的开路电压要大于 D 系列分子的器件的开路电压。器件的填充因子在 0.4 左右，比类似结构的聚合物要低，这可能是由于小的共轭长度，以及差的微相分离造成的。图 3.7 的原子力图可以证明差的微相分离，其 RMS 值在 0.3 nm 左右。3-Q 分子拥有最高的 V_{oc} (0.92 V)，高的短路电流密度 (4.9 mA/cm^2)，最终，3-Q 分子在所有的分子中有最高的能量转化效率，为 1.8%。

有机太阳能电池的器件效率主要是由自由载流子的生成，传输以及在电极上的收集来决定的。图 3.6 的电流-电压曲线在 $-1-0 \text{ V}$ 之间，其电流密度要远大于 0 V 时的短路电流密度，说明器件有强烈的电场依赖，这表明器件中载流子的传输性能不好。低的 FF 归因于大的串联电阻和小的并联电阻。器件的 AFM 图像分析说明了差的微相分离，这种分离正好有助于电荷的重组，从而导致了大的串联电阻。另外，因为小分子的短链本质，不同于聚合物链互相缠结形成致密的膜，而小分子形成的膜不致密，从而容易造成漏电流，这导致了小的并联电阻。当然，当膜厚加大的时候，这种漏电现象会有所降低，但是，厚的膜将会增加串联电阻，使得短路电流密度大大的降低，进而导致能量转换效率减小。

值得注意的是，在负向偏压 1 V 下，光电流大幅的增加，这说明分子本身能产生可观的激子，载流子产生并不是器件效率低的原因。所以，设计微相分离优异的分子，提高载流子的传输，是改进器件效率的关键。结合大的光电流，以及高的开路电压，说明我们设计的星形共轭分子具有潜在的应用前景。

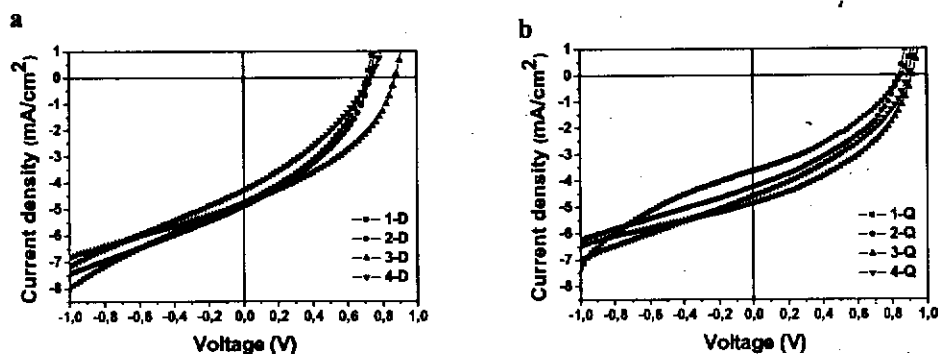
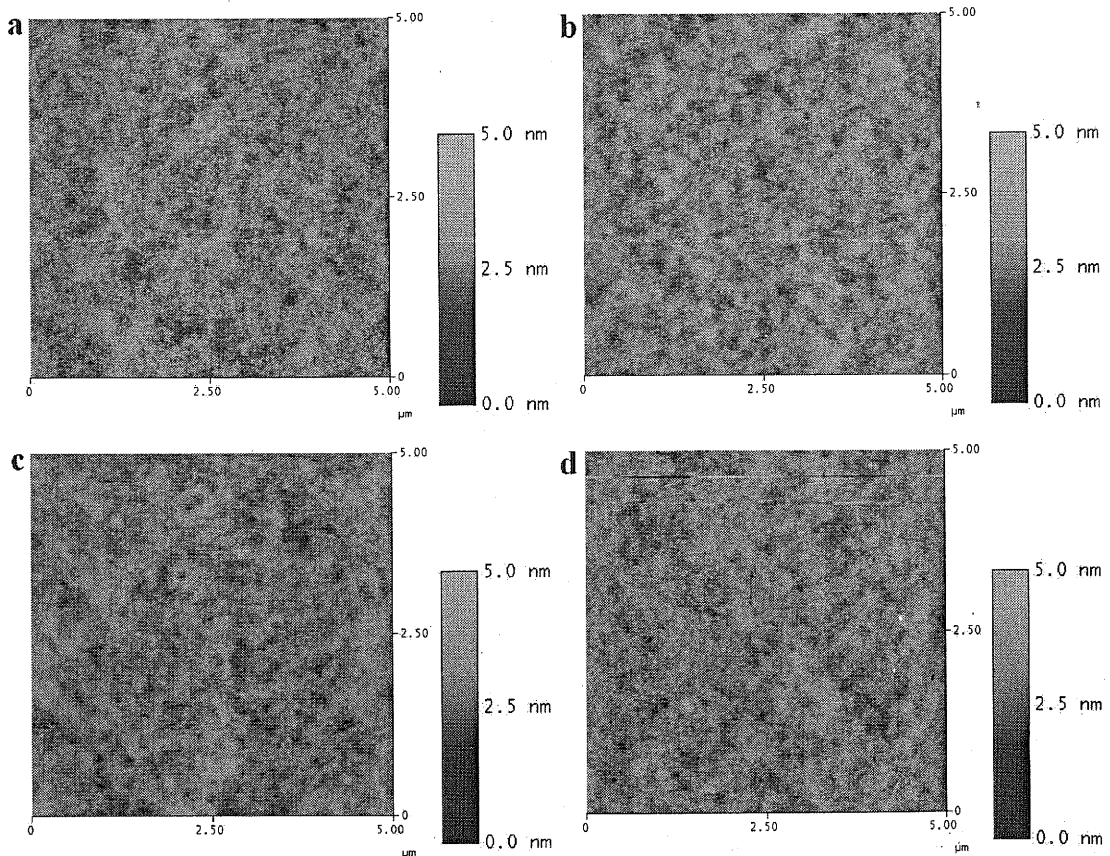


图 3.6 有机太阳能电池的电流-电压曲线 a) 线形分子和 b) 星形分子

表 3.2 小分子器件的参数汇总

Active layer	Thickness [nm]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]
1-D/PC ₇₁ BM	75	4.8	0.71	0.38	1.3
2-D/PC ₇₁ BM	80	4.9	0.73	0.38	1.4
3-D/PC ₇₁ BM	70	4.8	0.87	0.40	1.7
4-D/PC ₇₁ BM	70	4.3	0.73	0.34	1.1
1-Q/PC ₇₁ BM	70	3.6	0.86	0.36	1.1
2-Q/PC ₇₁ BM	85	4.3	0.84	0.39	1.4
3-Q/PC ₇₁ BM	75	4.9	0.92	0.41	1.8
4-Q/PC ₇₁ BM	85	4.6	0.89	0.38	1.6



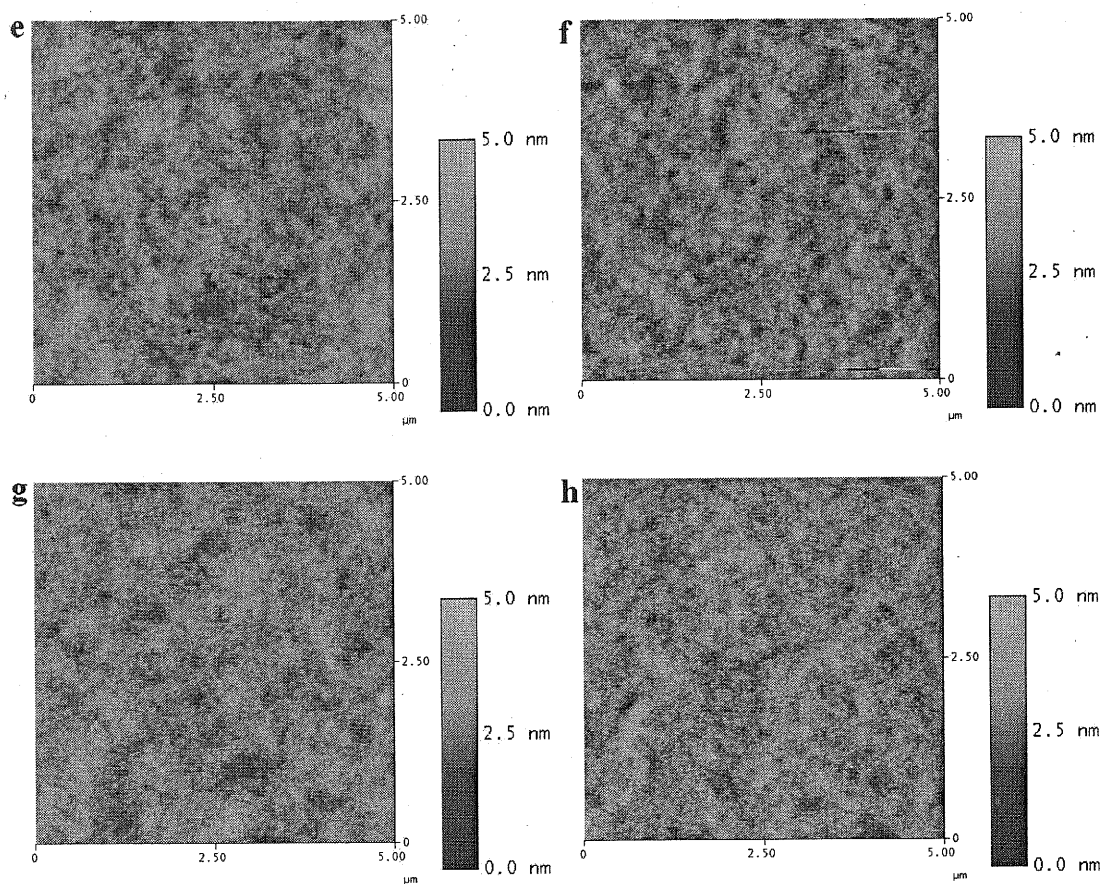
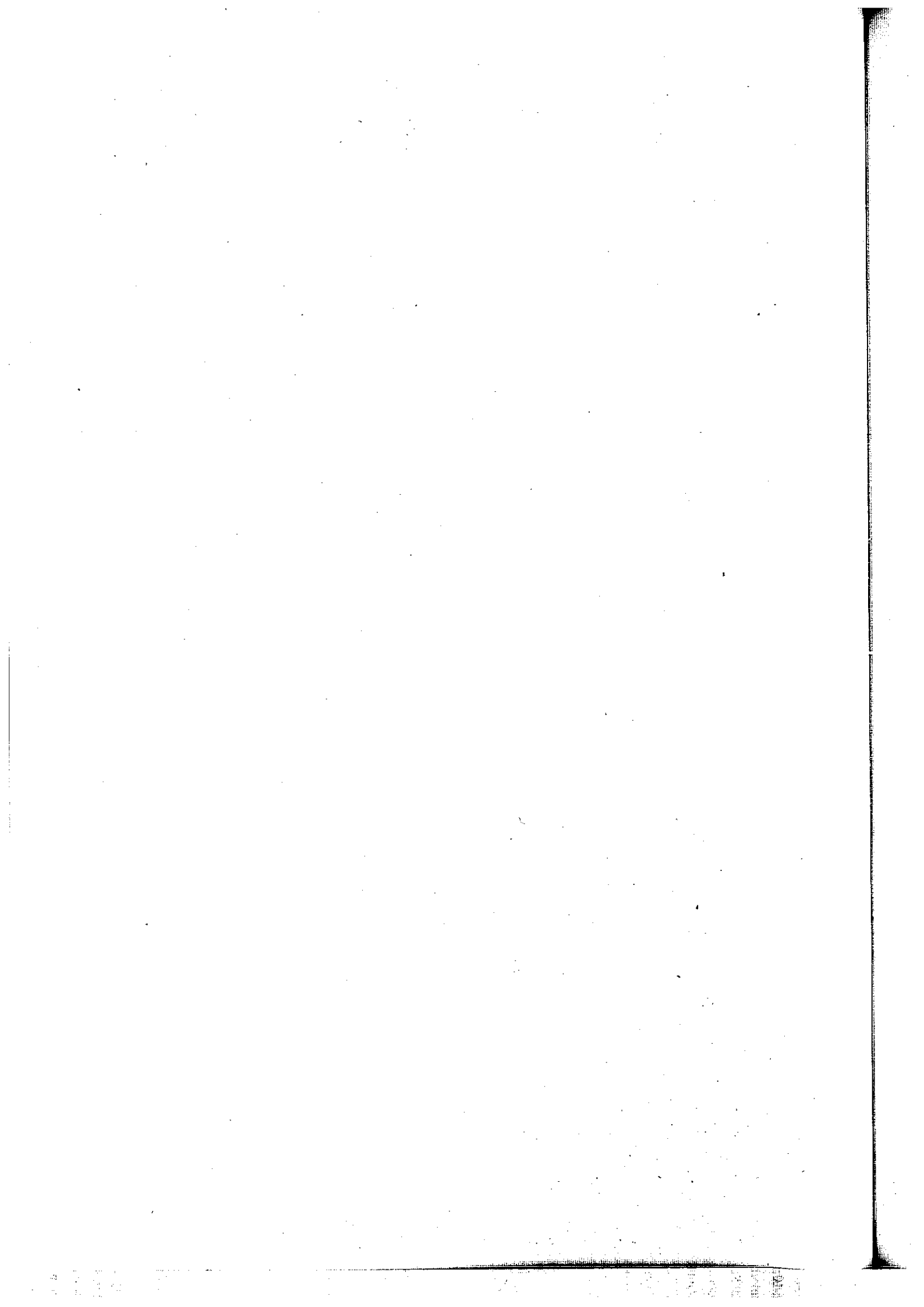


图 3.7. AFM height image of blend films with small molecules/PC₇₁BM: (a) 1-D (b) 2-D (c) 3-D (d) 4-D (e) 1-Q (f) 2-Q (g) 3-Q (h) 4-Q.

§ 3.4 小结

本章运用 Stille 偶合反应，我们设计合成了一系列的线形和星形给受体结构的共轭分子。分子具有低的能量带隙，介于 1.8 eV 到 2.1 eV 之间，和宽的吸收光谱。分子采用溶液旋涂甩膜的方法应用于有机太阳能电池的器件制作中。研究表明，星形分子具有高的 HOMO 绝对值，对应于器件具有高的开路电压。同时，线形分子和星形分子的短路电流密度和填充因子都具有可比性。最后，星形分子 3-Q 表现出最高的能量转换效率 1.8%。器件的 AFM 形貌和电流-电压曲线研究，表明器件填充因子低归因于差的微相分离和低的电荷传输性能。所以，设计分子提高微相分离成为提高能量转换效率的关键。



第四章 含咪唑侧基的聚噻吩的合成以及在有机太阳能电池中的应用

§ 4.1 引言

上一章我们探讨了小分子有机太阳能电池,这一章我们开始将目光聚焦到聚合物太阳能电池的研究上。自从1986年Tang的工作以来,在这二十多年间;聚合物有机太阳能电池已经取得了长足的进步,大量的共轭聚合物结构被合成出来,基于这些聚合物为给体,以富勒烯的衍生物为受体的异质结太阳能电池器件其效率已经超过5%,最高达到7.4%,这为有机太阳能电池实用打下坚实的基础。

在众多的有机共轭聚合物中,立构规整性的聚(3-己基噻吩)(P3HT)被广泛研究。因为优秀的结晶性能,可见光区宽的吸收,以及高的载流子迁移率,P3HT已经成为研究有机太阳能电池机理的模型分子,其太阳能电池能量转换效率目前已经达到5%。但是,该效率距离工业应用的要求还有一定的距离,其主要的原因,在于P3HT的能量带隙大,吸收窄。研究表明,P3HT的吸收仅占太阳能谱中的46%左右¹³⁶。所以,如何改进P3HT的能量带隙,拓宽吸收,提高能量转换效率成为设计结构的关键。其设计的策略主要有两种(1)改变主链结构,引进给受体交替结构,形成内部电荷转移,拓宽吸收;(2)在噻吩的3位上引入新的官能团来代替己基,进而拓宽吸收。

本章的工作中,我们围绕第二点来进行分子的调控,引入咪唑侧基。含咪唑的共轭聚合物是一类在光电领域中被广泛关注的聚合物^{50,51,53,137-139}。聚咪唑因为其优良的电荷传导性,有利于提高载流子的迁移率,受到研究者的青睐。所以,我们将咪唑引入噻吩的侧基。咪唑同时是一个给电子基团,当于噻吩结合时,由于其强的给电子能力,会与噻吩形成内部电荷转移,从而提高聚合物的吸收。本工作中,一系列含咪唑侧基的聚噻吩通过Stille聚合方法合成,并且用于有机太阳能电池器件的研究工作中。实验结果表明,当引入咪唑侧基后,有效拓宽了聚合物的吸收。但是因为咪唑基元位阻比较大,阻止了主链的规整排列。当引入位阻小的3-烷基链噻吩基元,可以减小咪唑的位阻作用,所以三元共聚物-噻吩-3-咪唑噻吩-3-烷基链噻吩的太阳能电池得到了最高为0.86%的能量转换效率。

§ 4.2 实验部分

§ 4.2.1 实验试剂及测试仪器

实验所用试剂来自国产试剂, 未经进一步纯化处理。四氢呋喃、甲苯、乙醚在金属钠中氮气气氛下回流干燥。二氯甲烷在氯化钙中蒸馏干燥。三氯甲烷蒸馏后使用。2,5-二溴-3-己基噻吩⁹⁸, 2,5-二(三-正丁基锡基)噻吩¹⁴⁰, 二乙基(2,5-二溴噻吩-3-基)甲基磷酸酯¹⁴¹, 9-己基-9H-吡啶-3-醛¹⁴², 苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PCBM)¹⁴³和 Pd(PPh₃)₄¹²³ 参照文献方法制备。所有反应均在氮气气氛下进行, TLC 硅胶板点板监测。产物使用硅胶(200-300目)进行柱层析分离。

化合物氢谱、碳谱由 Bruker DM300, AV400 或 AV600 给出, 氘代氯仿作为溶剂。分子量结果由凝胶渗透色谱给出(Waters), 检测器为 Waters 410 示差折光仪, 四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为标样。紫外可见吸收光谱结果由 SHIMADZU UV-visible Spectrometer model UV-1601PC 给出, 荧光光谱由 Hitachi F-4500 光谱仪给出。元素分析结果由 Flash EA 1112 分析仪或 Carlo Erba 1106 分析仪给出。热失重结果及示差扫描量热结果分别由 Pyris 1 TGA 和 TA2910 给出, 实验过程中氮气保护, 加热速率 10 °C/min。循环伏安在上海辰华仪器公司的 CHI630a 型电化学分析仪上测定。

§ 4.2.2 聚合物太阳能电池器件制作和性质表征

本实验中采用的有机太阳能电池的结构是 ITO/PEDOT:PSS/光敏活性层/Al。锡铟金属氧化物(ITO)的方块电阻式 20 Ω/□, PEDOT:PSS 的型号是 Baytron AI 4083, 从 H.C. Starck 购买。ITO 玻璃用丙酮, 洗液, 二次水, 最后异丙醇超声清洗。烘干后, PEDOT:PSS 的水溶液旋涂到 ITO 上, 转速为 3000 rpm/s, 厚度大约为 40 nm, 之后, 玻璃片置于真空烘箱中 120 °C 加热 10 min, 然后转移到手套箱中。给体共轭小分子和受体 PCBM 一起加入到氯苯中, 配比和浓度可调。将活性层溶液旋涂到 ITO/PEDOT:PSS 上。然后, 将 ITO 玻璃片转移到真空腔室, 抽真空到真空度 10⁻⁴ Pa, 蒸镀 100 nm 的铝。每个玻璃片上有四个器件, 每个器件的面积在 0.04~0.08 cm²。电流-电压特性曲线使用 Keithley 2400 仪器测量, 采用光强为 100 mW cm⁻² 的 AM1.5 光源 (Model SS-50 A, photo Emission Tech.,

Inc.)。

§ 4.2.3 单体及聚合物的合成

§ 4.2.2.1 单体的合成

单体的合成路线如图 4.1 所示。

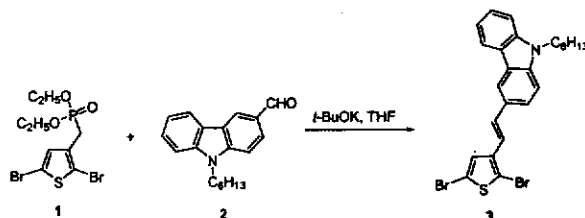


图 4.1 单体 3 的合成路线

3-((E)-2-(2,5-二溴噻吩-3-基)乙烯基)-9-己基-9H-咔唑 (3)

将二乙基(2,5-二溴噻吩-3-基)甲基磷酸酯 (1.40 g, 3.58 mmol) 和 9-己基-9H-咔唑-3-醛 (1.00 g, 3.58 mmol) 加入到干燥的四氢呋喃中；氮气保护下，叔丁醇钾 (0.80 g, 7.16 mmol) 的四氢呋喃 (20 mL) 溶液加入到反应体系内，室温反应一小时。溶液倒入水中，氯仿萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，蒸去溶剂后，粗产物柱层析分离提纯，以二氯甲烷/正己烷 (体积比 1: 1) 作淋洗液，得到 3-((E)-2-(2,5-二溴噻吩-3-基)乙烯基)-9-己基-9H-咔唑 (1.48 g, 80%)，黄色固体。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.19 (s, 1H), 8.15 (d, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.51 (t, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.30 (t, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.05 (m, 2H), 4.26 (t, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.35 (m, 6H), 0.92 (t, 3 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ = 141.1, 140.7, 139.9, 132.7, 127.8, 127.6, 126.1, 124.6, 123.4, 123.0, 120.7, 119.3, 119.2, 117.4, 111.8, 109.1, 108.8, 43.4, 31.8, 29.2, 27.2, 22.8, 14.3.

Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{NS}$: C, 55.75; H, 4.54. Found: C, 55.72; H, 4.48.

§ 4.2.2.2 聚合物的合成

合成含咔唑侧基共轭聚合物的通用方法 (P1-5)

单体 **3**, 2,5-二溴-3-己基噻吩 (**4**), 和 2,5-二(三丁基锡基)噻吩 (**5**)一起加入到 20 mL 的甲苯中, 脱气后加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 仔细脱气。氮气保护下加热回流反应 24 小时。反应溶液直接往大量的甲醇中沉降, 过滤分离固体。粗产品转移到索式提取中, 分别以甲醇和丙酮为溶剂, 除去残余的锡化合物以及未反应的原料。最后, 氯仿索提得到的溶液浓缩后, 往丙酮中沉降, 过滤得到的固体真空烘箱烘干, 用于有机太阳能电池器件制作。

Polymer P1. 单体 **3** (159 mg, 0.3 mmol), **5** (203 mg, 0.3 mmol), 甲苯 (20 mL), 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.5 mg, 3.0×10^{-3} mmol). 得到聚合物 **P1** (103 mg, 74%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.35-6.51 (broad), 4.27-4.00 (broad), 1.84-1.81 (broad), 1.40-1.21 (broad), 0.98-0.81 (broad).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 140.22, 137.44, 135.45, 128.46, 124.86, 122.95, 120.54, 119.08, 108.87, 96.23, 43.02, 31.60, 28.91, 26.95, 22.61, 14.10.

Polymer P2. 单体 **3** (185 mg, 0.356 mmol), **4** (28 mg, 0.084 mmol), **5** (293 mg, 0.442 mmol), 甲苯 (20 mL), and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.1 mg, 4.4×10^{-3} mmol). 得到聚合物 **P2** (133 mg, 77%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.63-7.21 (broad), 4.41-4.16 (broad), 2.78-2.50 (broad), 1.78-1.60 (broad), 1.35-1.29 (broad), 1.0-0.8 (broad).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 140.81, 140.23, 137.10, 135.24, 128.41, 126.74, 125.74, 124.41, 122.90, 120.54, 119.00, 109.44, 108.87, 43.46, 43.12, 31.56, 30.45, 29.39, 28.97, 27.94, 26.96, 26.92, 22.59, 17.65, 14.09, 13.69.

Polymer P3. 单体 **3** (130 mg, 0.252 mmol), **4** (82 mg, 0.252 mmol), **5** (334 mg, 0.504 mmol), 甲苯 (20 mL), and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.8 mg, 5.0×10^{-3} mmol). 得到聚合物 **P3** (90 mg, 52%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.08-7.91 (broad), 7.46-7.27 (broad), 7.25-6.98 (broad), 4.10-3.86 (broad), 2.63-2.47 (broad), 1.75-1.58 (broad), 1.39-1.28 (broad), 1.17-0.86 (broad).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 140.82, 140.27, 137.12, 128.41, 126.74, 125.82, 124.38, 123.19, 122.87, 120.51, 119.06, 108.86, 43.16, 31.60, 30.37, 29.65, 29.37, 28.99, 27.90, 26.99, 26.90, 22.59, 17.57, 14.17, 14.07, 13.66.

Polymer P4. 单体 **3** (65 mg, 0.125 mmol), **4** (204 mg, 0.624 mmol), **5** (496 mg, 0.749 mmol), 甲苯 (20 mL) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (8.7 mg, 7.5×10^{-3} mmol). 得到聚合物 **P4** (63 mg, 29%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.18-8.09 (broad), 7.65-7.31 (broad), 7.15-6.94 (broad), 4.30-4.15 (broad), 2.80-2.58 (broad), 1.85-1.60 (broad), 1.34-1.18 (broad), 0.98-0.87 (broad).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 140.99, 140.49, 134.94, 125.95, 124.51, 123.00, 120.64, 119.19, 109.00, 43.33, 31.85, 31.73, 30.56, 29.47, 29.13, 27.12, 22.80, 22.71, 14.28, 14.18, 13.76.

Polymer P5. 单体 **4** (131 mg, 0.402 mmol), **5** (266 mg, 0.402 mmol), 甲苯 (20 mL), and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4.6 mg, 4.0×10^{-3} mmol) were used. 得到聚合物 **P5** (47 mg, 47%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.10-6.80 (broad), 2.77-2.60 (broad), 1.69-1.60 (broad), 1.42-1.26 (broad), 1.01-0.91 (broad).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 140.47, 134.79, 129.68, 126.39, 124.43, 68.01, 31.73, 30.45, 29.62, 29.33, 25.65, 22.68, 14.16.

§ 4.3 结果与讨论

§ 4.3.1 聚合物合成和结构表征

单体 **3** 的合成路线见图 4.1。采用 Horner-Emmons 反应, 收率为 80%。单体 **3** 的双键采取反式的结构, 可以从图 4.2 的核磁谱图中得到证明。咪唑 9 位 N 上的己基增加聚合物的溶解性。所有的嵌段共轭聚合物都是通过 Stille 聚合的方法来完成。调节单体 **3**, **4**, 和 **5** 的比例, 我们得到了五个重复单元配比不一样的聚合物 **P1-5**, 见图 4.3。共轭聚合物的结构通过氢谱和碳谱表征。聚合物的分子量通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测定, 以聚苯乙烯为标准来进行标定, 见表 4.1。聚合物的重均分子量在 7.4 到 18.7 kg/mol 的范围内, 分散度从 1.9 到 3.7。从表中可以看出, 三元共聚物 **P2-4** 相比于二元共聚物 **P1** 和 **P5**, 呈现更低的分子量。

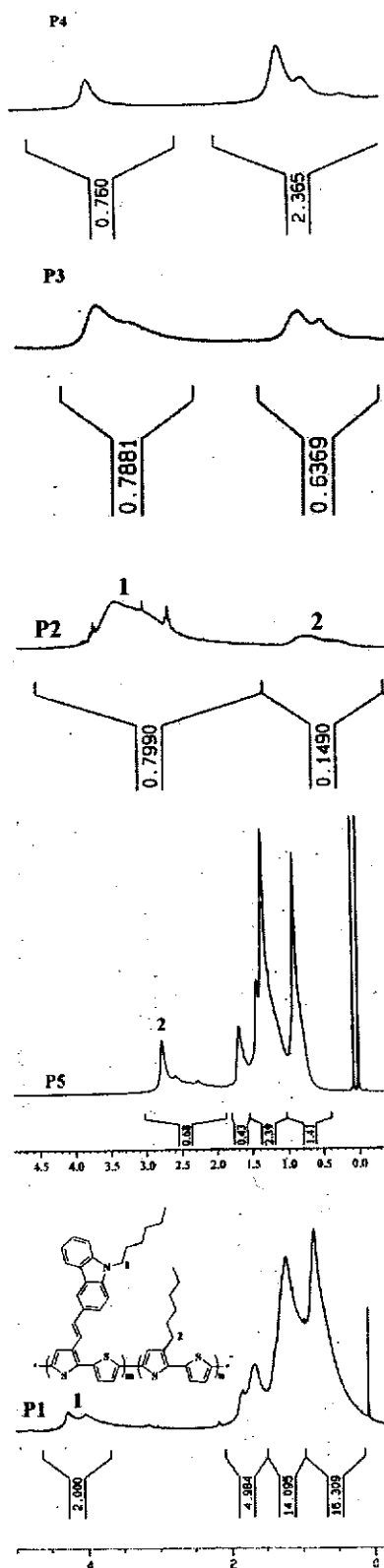


图 4.3. 聚合物 P1, P2, P3, P4, 和 P5 的氢谱

表 4.1 Monomers, molar ratios (m:n) of monomer 3 to 4 determined by NMR integration, molecular weights (M_w), polydispersities (PDI) and decomposition

temperatures (T_d) of polymers.

Polymers	Amounts of monomers (mmol)			m:n ^a	M_w	PDI	T_d^b (°C)
	3	4	5				
P1	0.307	0	0.307	1:0	18,000	3.3	416
P2	0.356	0.084	0.442	5:1	10,400	2.4	287
P3	0.252	0.252	0.504	5:4	11,900	2.2	371
P4	0.125	0.624	0.749	1:3	7,400	1.9	350
P5	0	0.402	0.402	0:1	18,700	3.7	426

^a Ratios determined by NMR integration. ^b The temperature at which 5% weight loss occurred based on the initial weight.

§ 4.3.2 聚合物的光学性能研究

单体 3 和聚合物 P1-5 在四氢呋喃溶液中和膜中的紫外-可见光吸收光谱见图 4.4。吸收峰总结于表 4.2。单体 3 在紫外光区域 290~390 nm 的范围内表现出两个吸收峰，分别位于 307 nm 和 342 nm。四氢呋喃溶液中，仅含咪唑侧基的二元共轭聚合物 P1 表现出宽的吸收带，从 250 nm 到 650 nm，存在三个吸收峰，分别位于 297 nm，347 nm 和 535 nm。297 nm 和 347 nm 的吸收峰可以归于咪唑侧基引起的吸收，535 nm 的吸收峰归于噻吩主链的吸收。含己基侧基的二元共轭聚合物 P5，吸收从 320 nm 到 630 nm，最大吸收峰位于 475 nm。聚合物 P1 相对于 P5，其吸收红移 60 nm 之多。大的红移表明了引入咪唑为侧基后，拓宽了聚合物的吸收，这归因于咪唑和噻吩之间的内部电荷转移。四氢呋喃溶液中，三元共轭聚合物 P2-4 在 270 nm 到 650 nm 之间也表现出宽的吸收，但是相比于聚合物 P1 的吸收而言，这些聚合物的吸收都蓝移，说明引入 3-己基噻吩对聚合物性能的影响很大。从图 4.4 中我们看出，当含咪唑侧基的噻吩单元含量降低时，300-400 nm 区域的吸收强度相对于 450-700 nm 区域要相对的降低。聚合物在膜中的吸收也有相同的趋势。相对于四氢呋喃溶液中的吸收，所有的共轭聚合物在膜中都红移。共轭聚合物在膜中的红移由于共轭聚合物在膜中的聚集或结晶。对于立构规整性 P3HT 而言，聚合物在膜中吸收红移了 110 nm，显示出聚合物具有较好的结晶性能。共轭聚合物中，P1，P2，P3，P4 和 P5 在膜中的红移值分别是 26，54，54，54，和 44 nm，总结于表 4.2。聚合物 P1 显示了最小的红移

值,反映了咪唑侧基大的位阻效应会对主链具有极大的影响。当将 3-己基噻吩引入到聚合物中时,从而削弱相邻咪唑基团之间的位阻影响,所以,聚合物 P2-4 在膜中都表现出相对大的红移。

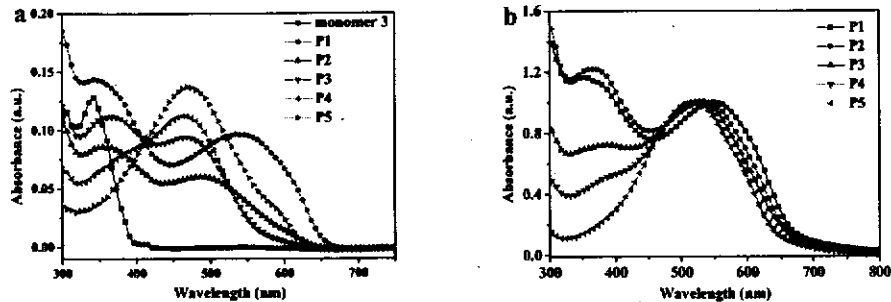


图 4.4 单体 3 和聚合物 P1-5 的紫外-可见吸收光谱 a) 在四氢呋喃溶液中 (1.6×10^{-3} mg/mL) (b) 在膜中。

表 4.2. 聚合物的光学和电学性能汇总

Polymer	Absorption λ_{\max}		Emission λ_{\max} (nm) in THF	ϕ_{ox} (V vs Ag/Ag ⁺)/ E_{HOMO} (eV)	Optical band gap (eV)
	Solution (nm)	Film (nm)			
P1	530	556	600	0.35/-5.06	1.85
P2	482	536	590	0.54/-5.25	1.88
P3	475	529	580	0.48/-5.19	1.89
P4	464	518	575	0.48/-5.19	1.92
P5	474	518	565	0.51/-5.22	1.92

聚合物 P1-5 在四氢呋喃中的荧光光谱见于图 4.5。我们采用极稀溶液,限定聚合物的浓度为 1.6 $\mu\text{g/mL}$, 激发波长为 470 nm。发射峰波长总结于表 4.2 中。在四氢呋喃溶液中,所有的聚合物在 500-700 nm 都表现出弱的荧光发射。随着咪唑含量的增加,聚合物的荧光强度相对降低。这说明咪唑基团能极大的淬灭共轭噻吩主链的荧光,这可能归因于内部电荷转移效应。当用 370 nm 的波长进行激发时,我们观察到类似的现象。公式 1 用来计算聚合物的相对荧光量子效率,其中, I1 和 I2 代表两种样品的荧光的积分值; A1 和 A2 代表聚合物在激发波长下的吸收高度; n1 和 n2 代表样品在溶液中的折光指数,本实验中,聚合物在四氢呋喃的折光指数我们近似相等。根据公式 1,得到聚合物的相对荧光效率是

$$\phi_{P5} : \phi_{P4} : \phi_{P3} : \phi_{P2} : \phi_{P1} = 1 : 0.94 : 0.66 : 0.38 : 0.28.$$

$$\phi_1 = \phi_2 \left(\frac{I_1}{I_2} \right) \left(\frac{A_2}{A_1} \right) \left(\frac{n_1^2}{n_2^2} \right) \quad (1)$$

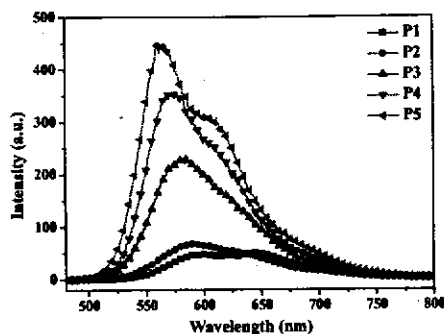


图 4.5 聚合物 P1-5 在四氢呋喃溶液中的发射光谱。激发波长为 470 nm，浓度为 1.6×10^{-3} mg/mL。

§ 4.3.3 聚合物的电化学性质研究

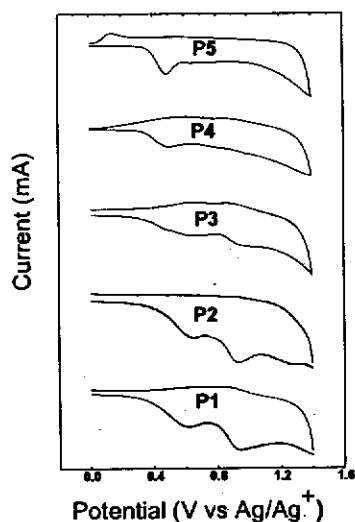


图 4.6 聚合物 P1-5 的循环伏安曲线。

聚合物的电化学性质使用循环伏安法进行表征，具体的实验条件见实验试剂及测试仪器部分。实验中采用 Ag/AgNO_3 作为参比电极。聚合物的循环伏安曲线见图 4.6。含咪唑侧基的聚合物 P1 在 0 到 1.4 V 之内表现出两个氧化峰，0.60 和 0.92 V。聚合物 P5 在相同的范围内仅一个氧化峰，0.48 V。聚合物的氧化电势的

起始值在 0.35 和 0.54 V 的范围内, 其数据列于表 4.3。对比于 P3HT 的氧化电势起始值 (0.348 V), P1-5 表现出相对高的氧化电势, 说明聚合物在空气中比 P3HT 更稳定。聚合物的 HOMO 能级可以根据公式 2 得出。聚合物的光学能量带隙通过紫外-可见吸收光谱计算。这些结果表明, 咪唑侧基的引入能降低聚噻吩的光学能量带隙, 拓宽聚合物的吸收范围。

$$E_{\text{HOMO}} = -(\varphi_{\text{ox}}(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 4.71) \text{ eV} \quad (2)$$

§ 4.3.4 聚合物的光伏性能研究

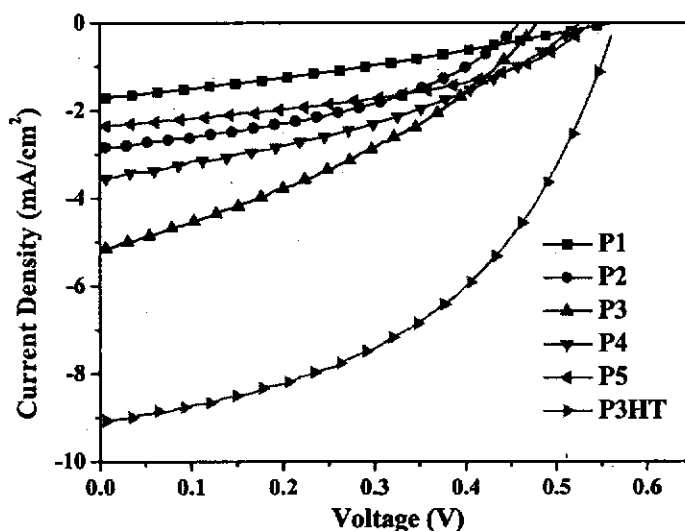


图 4.7 Current density-voltage characteristics of illuminated (AM 1.5G, 100 mW/cm^2) polymer solar cells based on the blends of P1-5 and P3HT with PCBM.

聚合物的有机太阳能电池器件采用 ITO/PEDOT:PSS/polymer:PCBM/Al 的结构。对器件制作的各种条件进行优化, 包含给体和受体的配比, 活性层的厚度等, 得到了给体和受体的最佳比例为 1:4, 厚度为 70 nm 左右。图 4.7 给出了五种聚合物的有机太阳能器件的电流-电压曲线, 采用的是标准 AM1.5G 光源, 光强为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。得到的各种参数列于表 4.3。P3HT/PCBM 的电池性能也列于其中进行对比。二组分聚合物 P1 和 P5 显示出低的短路电流密度, 分别为 1.72 和 $2.37 \text{ mA}/\text{cm}^2$; 而 P3HT 的短路电流密度为 $9.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。相对于 P3HT 的器件, 我们的聚合物的器件其电流极大的降低应该归于聚合物 P1 和 P5 的立构不规整性, 以及 P1 的咪唑的位阻效应。值得注意的是, 聚合物器件在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 热处理

30 分钟, 器件效率降低。尽管 **P1** 的吸收要比 **P5** 的吸收宽, 但是 **P1** 的电流密度甚至要比 **P5** 的要低。短路电流密度一般由吸收, 电荷的分离以及电荷的传输决定。含咪唑侧基的聚合物, 因为咪唑的位阻作用, 导致聚合物没有形成好的聚集形态, 从而电荷分离和传输存在问题。同时, 聚合物 **P1-5** 的填充因子 (FF) 在 0.3~0.44 左右。聚合物低的填充因子, 和膜的聚集形态有关, AFM 研究表明, 聚合物和受体之间, 没有形成良好的微相分离。结合低的短路电流密度和填充因子, 所以聚合物 **P1** 在这五个聚合物中表现出最低的效率, 0.29%。当引入 3-己基噻吩到共轭主链中时, 三组分聚合物 **P2-4** 的短路电流密度相对于 **P1** 而言, 都有提高, 填充因子也有小幅度的提高。结合降低咪唑的位阻效应以及咪唑引入后宽的吸收, 聚合物 **P3** 显示出最高的短路电流密度 5.19 mA/cm^2 , 能量转换效率为 0.86%。采用原子力显微镜来研究活性层异质结的形貌, 见图 4.8。聚合物和受体 PCBM 形成的异质结薄膜没有明显的相分离, 其 RMS 值对应于聚合物 **P1**, **P2**, **P3**, **P4** 和 **P5** 分别为 0.44, 0.60, 0.52, 0.77 和 0.62。P3HT 和 PCBM 形成的薄膜在 150°C 下加热处理 30 分钟后的原子力形貌也列于图中, 其膜具有好的相分离, RMS 值为 2.5 nm。聚合物 **P1-5** 形成的差的相分离, 可能是因为低的立构规整性以及咪唑侧基的位阻效应, 进而阻止了聚合物链在固态中的规整排列。

表 4.3 聚合物太阳能电池的光伏性能。

Blend films	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	PCE [%]
P1 :PCBM= 1:4	0.57	1.72	0.30	0.29
P2 :PCBM= 1:4	0.46	2.87	0.42	0.56
P3 :PCBM= 1:4	0.49	5.19	0.34	0.86
P4 :PCBM= 1:4	0.53	3.56	0.37	0.70
P5 :PCBM= 1:4	0.54	2.37	0.44	0.56
P3HT:PCBM= 1:0.8 ^a	0.57	9.08	0.47	2:4

^a Device was thermally annealed at 150°C for 30 min before measurement.

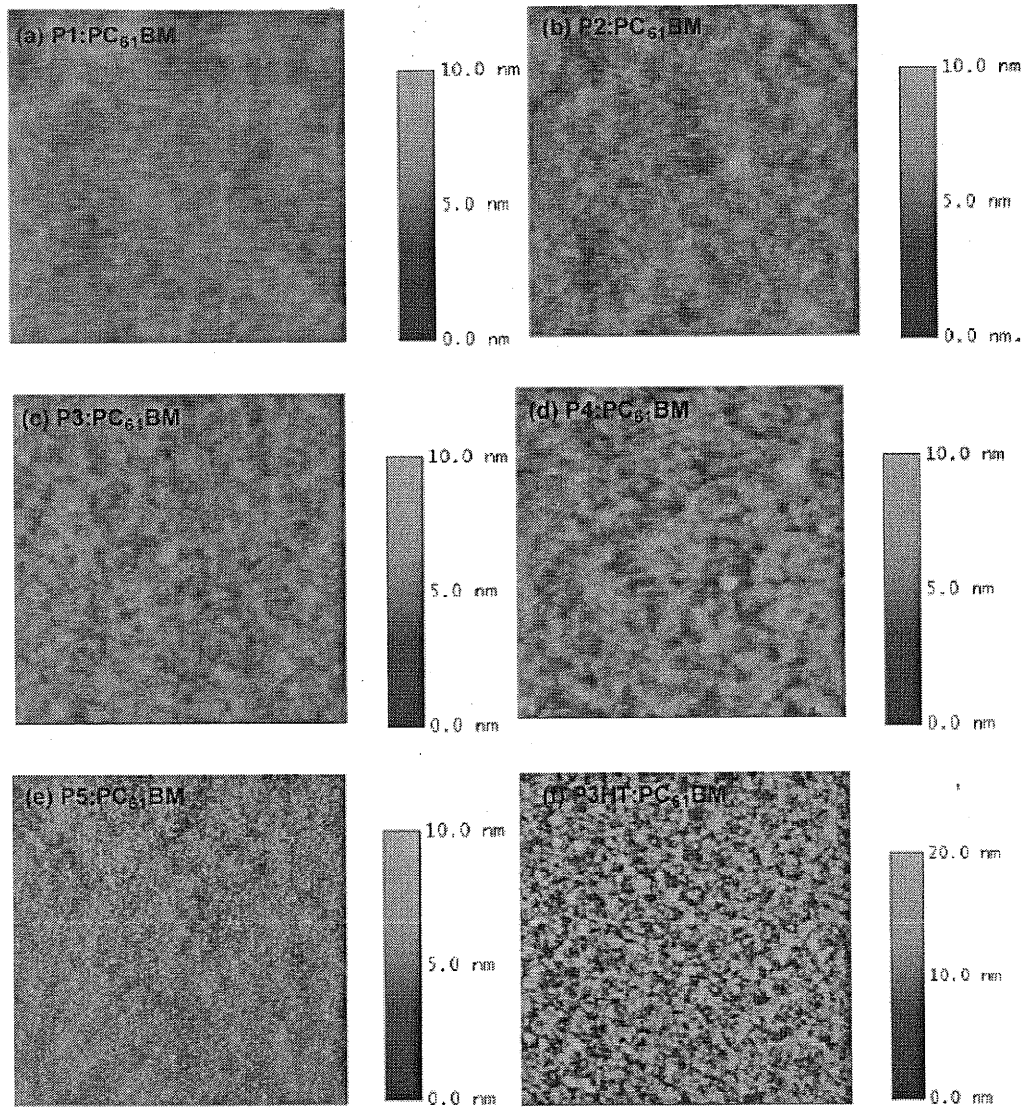
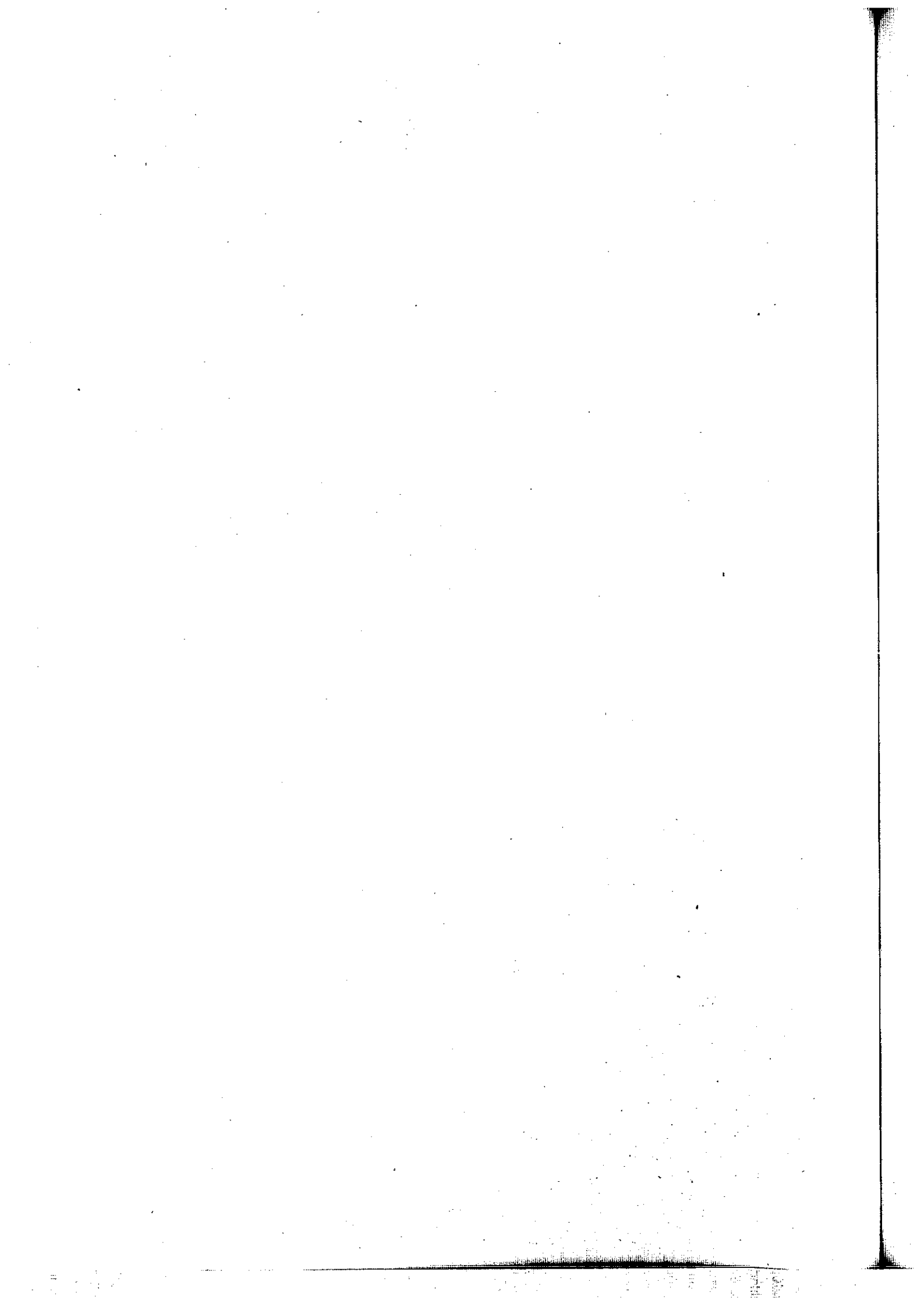


图 4.8 AFM images ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) of the surface morphology of blend polymer films spin-coated from chlorobenzene solution. Note: blend film of P3HT/PCBM was annealed at $150\ ^\circ\text{C}$ for 30 min before measurement.

§ 4.4 小结

一系列含咔唑侧基的聚噻吩通过 Stille 聚合方法合成。咔唑侧基的引入能拓宽聚合物的吸收，咔唑的位阻效应降低了主链的共轭以及规整排列。光学性能研究表明，这种位阻效应的降低可以通过在聚合物中引入适当含量的 3-己基噻吩来实现。三元共轭聚合物 **P3** (咔唑侧基/3-己基噻吩/噻吩比例为 4:3:7) 表现出较好的吸收以及在膜中较大的吸收红移。**P3** 在所有的聚合物中得到最优的效率 0.86%。



第五章 柔性侧链对聚合物太阳能电池性能的影响

§ 5.1 引言

上一章我们研究了以咪唑为侧基的噻吩聚合物。从材料合成的角度来说,目前文献中报道的应用于太阳能电池中的共轭聚合物结构主要有两种,第一种是在噻吩的 3 位上,引入不同的侧基;第二种是引入给受体交替的聚合物结构,根据分子内电荷转移的机制,这种结构将会降低聚合物的能量带隙,拓宽聚合物的吸收光谱。所以,文献中这种结构报道得很多,其中的一些聚合物的能量转换效率达到 5% 以上,最高达到 7.4%。

由于交替共轭聚合物刚性较强,往往要在聚合物骨架上引入柔性的烷基链来提高聚合物的溶解性,实现以溶液旋涂的方式制作太阳能电池^{49,144}。引入烷基链的另外一个作用是提高聚合物的分子量,这对提升有机太阳能电池性能也是至关重要的¹⁴⁵⁻¹⁴⁸。但是,烷基链的引入影响聚合物主链的规整排列,进而影响器件性能。所以研究柔性烷基链在主链结构单元的位置对器件性能的影响,具有实际意义^{53,69,149-151}。

本章中,我们以苝-噻吩-苯并噻二唑-噻吩为共轭主链结构单元,将烷基链分别引入到苯并噻二唑、噻吩和苝等结构单元上(结构如图 5.1)。通过器件性能、活性层形貌和场效应的研究,发现在苯并噻二唑上引入烷基链,不仅提高了分子量以及溶解性能,也提高了器件的能量转换效率。

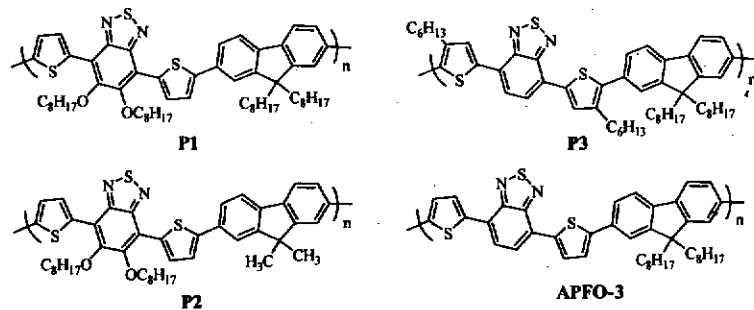


图 5.1 四种烷基链位置不同的共轭聚合物

§ 5.2 实验部分

§ 5.2.1 实验试剂及仪器

实验所用试剂来自国产试剂, 未经进一步纯化处理。四氢呋喃、甲苯、乙醚在金属钠中氮气气氛下回流干燥。二氯甲烷在氢化钙中蒸馏干燥。三氯甲烷蒸馏后使用。4,7-二(5-溴噻吩-2-基)-5,6-二(辛氧基)-2,1,3-苯并噻二唑(4)⁵³, 4,4,5,5-四甲基-2-(2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-9,9-二辛基-9H-芴基-7-基)-1,3,2-二氧杂硼烷(5)⁴⁶, 4,4,5,5-四甲基-2-(9,9-二甲基-2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-9H-芴基-7-基)-1,3,2-二氧杂硼烷(6)¹⁵², 4,7-二(5-溴-4-己基噻吩-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑(7)¹⁵⁰和 Pd(PPh₃)₄¹²³ 根据文献方法合成。所有的反应在氮气气氛中进行, TLC 硅胶板点板监测。产物使用硅胶(200-300目)进行柱层析分离。

化合物氢谱、碳谱由 Bruker DM300, AV400 或 AV600 给出, 氘代氯仿作为溶剂。分子量结果由凝胶渗透色谱给出(Waters), 检测器为 Waters 410 示差折光仪, 四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为标样。紫外可见吸收光谱结果由 SHIMADZU UV-visible Spectrometer model UV-1601PC 给出, 荧光光谱由 Hitachi F-4500 光谱仪给出。元素分析结果由 Flash EA 1112 分析仪或 Carlo Erba 1106 分析仪给出。热失重结果及示差扫描量热结果分别由 Pyris 1 TGA 和 TA2910 给出, 实验过程中氮气保护, 加热速率 10 °C/min。实验中分子的最高占有轨道(HOMO)由紫外光电光谱(UPS)给出。实验方法为, 含分子的溶液旋涂到带有 ITO 的玻璃上, UPS 测量(结合能的误差范围在 100 meV)在超高真空下, 采用单色 HeI 光源。

§ 5.2.2 聚合物太阳能电池器件制作和性质表征

本实验中采用的有机太阳能电池的结构是 ITO/PEDOT:PSS/活性层/LiF/Al。锡铟金属氧化物(ITO)的方块电阻为 20 Ω/□, PEDOT:PSS 的型号是 Baytron AI 4083, 从 H.C. Starck 购买。ITO 玻璃用 TL1 的方法清洗(见第三章), 氮气吹干后, PEDOT:PSS 的水溶液旋涂到 ITO 上, 转速为 3000 rpm/s, 厚度大约为 40 nm, 旋涂后, 将玻璃片置于热台上 120 °C 加热 10 min, 然后转移到手套箱中。给体

共轭小分子和受体 PC₇₁BM 一起加入到邻二氯苯或氯仿中, 配比和浓度可调。将活性层溶液旋涂到 ITO/PEDOT:PSS 上。之后, 将玻璃片转移到真空腔室, 抽真空到真空度 10^{-6} Torr, 然后蒸镀 0.6 nm 的 LiF, 以及 80 nm 的铝。每个玻璃片上有四个器件, 每个器件的面积在 0.04~0.06 cm²。电流-电压特性曲线使用 Keithley 2400 仪器测量, 采用光强为 100 mW cm⁻² 的 AM1.5 光源 (Model SS-50 A, photo Emission Tech., Inc.)。

§ 5.2.3 场效应测试 (FETs)

FET 测试采用经过热处理的高掺杂 p 型硅片, 氧化层厚度约为 100 nm。金电极采用 chromium 缓冲层, 然后热蒸镀锂金属。Channel 长度在 10 到 50 μm 的范围, 宽度在 5 mm 左右。活性层旋涂在上面。FET 的测试在真空中进行 ($\sim 10^{-6}$ torr), 迁移率通过源漏电流-栅压的转移特性曲线计算得出。

§ 5.2.4 共轭聚合物的合成

合成共轭聚合物 P1, P2 和 P3 的通用方法

将单体, 碳酸氢钠加入到四氢呋喃/水或者四氢呋喃/甲苯/水的体系中, 脱气后, 加入催化剂 Pd(PPh₃)₄, 仔细脱气。氮气中回流反应 3 天后, 冷却到室温, 加入氯仿, 分离有机层, 无水硫酸钠干燥。旋转蒸发掉大部分溶剂后, 剩余的溶液往大量的丙酮中沉降, 过滤得到粗产品。粗产品转移到索氏提取器中, 用丙酮回流除去小分子, 寡聚物以及残余催化剂, 剩下的聚合物溶解于少量的氯仿中, 再次往大量的丙酮中沉降过滤。收集黑色聚合物, 真空烘箱中 60 °C 干燥得到目标聚合物。

P1. 4 (0.11 g, 0.16 mmol), 5 (0.1 g, 0.16 mmol), THF (15 mL), Toluene (5 mL), H₂O (3 mL), NaHCO₃ (0.2 g, 2.4 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (1.8 mg, 1.6 μmol) were used. 104 mg (a yield of 69%) of P1 was obtained. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.59 (m, 2H), 7.73-7.77 (broad, 6H), 7.27 (m, 2H), 4.25 (m, 4H), 2.07 (m, 8H), 1.58 (m, 4H), 1.34-1.41 (broad, 16H), 1.13-1.20 (broad, 20H), 0.79-0.92 (broad, 12H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 152.05, 151.23, 146.63, 140.70, 133.72, 133.58, 132.23, 125.15, 123.19, 120.39, 120.29, 117.77, 74.76, 55.59, 40.77, 32.09, 32.00, 30.82, 30.32, 29.90,

29.59, 29.48, 26.37, 24.10, 22.91, 22.80, 14.33, 14.25. Anal. Calcd. for $[\text{C}_{59}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3]_n$: C, 75.11; H, 8.33. Found: C, 73.76; H, 8.25.

P2. **4** (0.4 g, 0.56 mmol), **6** (0.25 g, 0.56 mmol), THF (10 mL), Toluene (30 mL), H_2O (6 mL), NaHCO_3 (0.71 g, 8.4 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (6.5 mg, 5.6 μmol) were used. 358 mg (a yield of 86%) of **P2** was obtained. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.50 (m, 2H), 7.75 (m, 6H), 7.42 (m, 2H), 4.23 (m, 4H), 2.04 (m, 4H), 1.64-1.31 (broad, 26H), 0.89 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 155.50, 155.47, 152.66, 151.83, 147.00, 139.34, 134.51, 134.47, 134.43, 132.85, 126.01, 125.98, 123.88, 123.87, 123.85, 123.82, 121.42, 121.38, 121.34, 120.84, 120.82, 118.36, 75.35, 47.93, 32.76, 31.47, 30.57, 30.53, 30.23, 30.17, 28.21, 28.16, 28.11, 27.04, 23.59, 23.56, 14.99, 1.89, 0.86. Anal. Calcd. for $[\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3]_n$: C, 72.35; H, 6.75. Found: C, 69.92; H, 7.36.

P3. **7** (0.63 g, 1 mmol), **5** (0.64 g, 1 mmol), THF (30 mL), H_2O (6 mL), NaHCO_3 (1.26 g, 15 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (11.6 mg, 10 μmol) were used. 0.59 g (a yield of 69%) of **P3** was obtained. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.08 (m, 2H), 7.90 (m, 2H), 7.80 (m, 2H), 7.53 (m, 4H), 2.82 (m, 4H), 2.0 (m, 10 H), 1.70-1.10 (broad, 37H), 0.90-0.80 (broad, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 152.71, 151.30, 140.34, 140.17, 139.86, 130.43, 128.21, 125.73, 125.27, 123.57, 119.91, 55.27, 31.80, 31.73, 31.12, 30.15, 29.35, 29.31, 24.00, 22.65, 22.61, 14.08. Anal. Calcd. for $[\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{S}_3]_n$: C, 77.23; H, 8.25. Found: C, 76.64; H, 8.23.

§ 5.3 结果与讨论

§ 5.3.1 聚合物的合成和结构表征

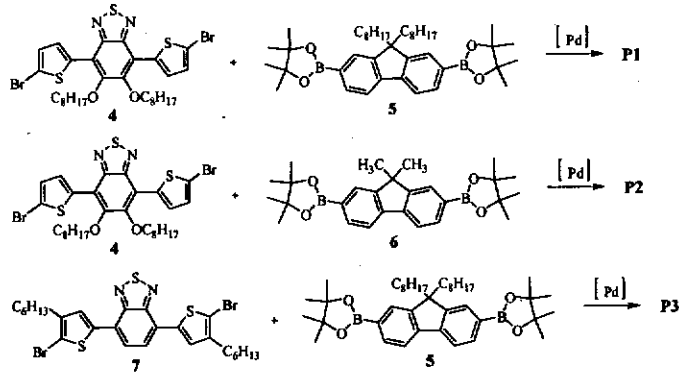


图 5.2 聚合物 P1-3 的合成路线

聚合物的合成路线见图 5.2。所有的聚合物采用 Suzuki-Miyaura-Schlüter Polycondensation (SPC) 的方法。聚合物 P1 通过单体 4 和 5，采用四氢呋喃/甲苯/水的体系进行聚合得到，收率为 69%。类似的，聚合物 P2 采用单体 4 和单体 6 聚合，收率为 86%。聚合物 P3 采用单体 7 和单体 5，在四氢呋喃/水体系中聚合，收率为 69%。APFO-3 根据文献的方法合成¹⁵³。聚合物的结构采用氢谱和碳谱进行表征。聚合物的分子量用 GPC 测量，以四氢呋喃为淋洗剂。其数据总结于表 5.1。聚合物 P1 和 P3 得到了高的分子量，而聚合物 P2 和 APFO-3 的分子量相对要低，这可能是因为这两个聚合物的溶解性较差，导致在聚合的过程中从多相体系中析出。幸运的是，沉降出来的聚合物在氯仿和邻二氯苯中有很好的溶解性。高分子量和优异的溶解性能在制作有机太阳能电池中起了重要的作用。热重分析 (TGA) 显示了烷基链在苯并噻二唑上的聚合物 P1 和 P2 相比于聚合物 P3 和 APFO-3 而言，有相对低的分解温度。聚合物的玻璃化转变温度也列于表中，其中，聚合物 P1 和 APFO-3 都表现出低的玻璃化转变温度 (90 °C)。

表 5.1 Number Average Molecular Weight (M_n), Weight Average Molecular Weight (M_w), Polydispersity Index (PDI), Glass Transition Temperature (T_g) and Degradation Temperature (T_d) of P1-3 and APFO-3.

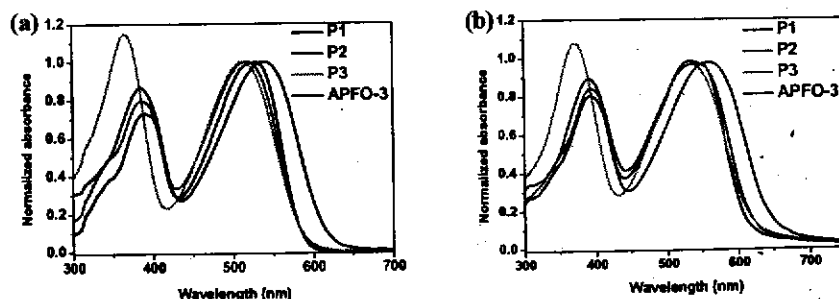
polymer	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	PDI	T_g [°C]	T_d [°C]
P1	77.1	130.5	1.69	90	310

P2	10.6	13.4	1.26	142	305
P3	175.0	318.0	1.82	133	400
APFO-3	6.2	14.0	2.26	90	365

§ 5.3.2 聚合物的光学性能研究

聚合物在四氢呋喃和膜中的吸收光谱见图 5.3 (a) 和 (b)。所有的聚合物表现出两个宽的吸收带，分别位于 300-430 nm 和 450-700 nm。相对于 APFO-3，聚合物 P1-3 的吸收峰在溶液和膜中都蓝移。P1 和 P2 表现出类似的吸收光谱，说明芴单元的 9 位上的烷基链的长度对于聚合物主链的共轭影响很小。相对于 APFO-3，聚合物 P3 在四氢呋喃中的吸收发生显著的蓝移，这可能归结于噻吩 4 位上的烷基链的位阻作用，相关结果在文献中也有报道^{150,151}。根据膜中的吸收，我们可以计算出聚合物的光学能量带隙。聚合物 P1-3 的能量带隙相对于 APFO-3 变宽。聚合物的光学性质和根据 UPS 测得的 HOMO 值总结于表 5.2。四个聚合物，烷基链的引入并没有很大的改变其 HOMO 能级。

聚合物在四氢呋喃和膜中的荧光光谱见图 5.3 (c) 和 (d)，激发波长为 540 nm。在溶液和膜中，所有的聚合物都表现出红光发射。溶液中，聚合物 P1 和 P2 的荧光基本重叠；在膜中，聚合物 P2 的荧光峰相对于 P1 而言有轻微的红移。这可能是由于 P1 中芴单元的 9 位上的辛基长烷基链抑制主链的聚集。对于所有的聚合物，当和受体 PC₇₁BM 进行掺杂时，在荧光仪上没有检测到聚合物的荧光发射，说明膜中激子进行了有效的分离和电荷转移。



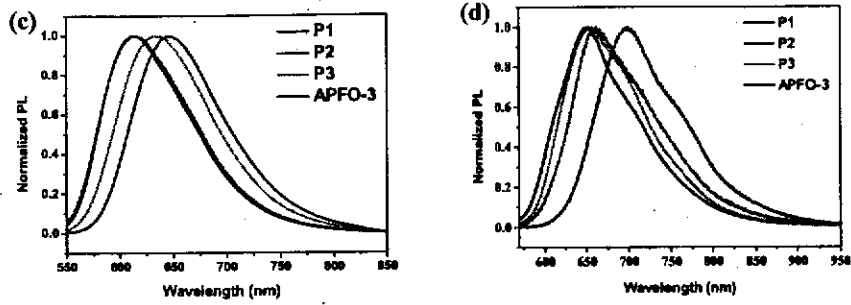


图 5.3 Normalized absorption spectra of P1-3 and APFO-3 (a) in THF solution and (b) in thin films; Normalized photoluminescence spectra of P1-3 and APFO-3 (c) in THF solution and (d) in thin films.

表 5.2 Summary of Absorption, Emission, Optical Bandgap and HOMO Level of P1-3 and APFO-3.

Polymers	Absorption λ_{max} (nm) in THF	Absorption λ_{max} (nm) in film	Emission λ_{max} (nm) in THF	Optical band gap	HOMO ^a ± 0.1 (eV)
P1	530	550	650	2.01	-5.5
P2	520	535	660	1.96	-5.4
P3	510	535	655	1.97	-5.6
APFO-3	540	560	700	1.86	-5.5

^a HOMO level is measured by UPS.

§ 5.3.3 聚合物的光伏电池性能研究

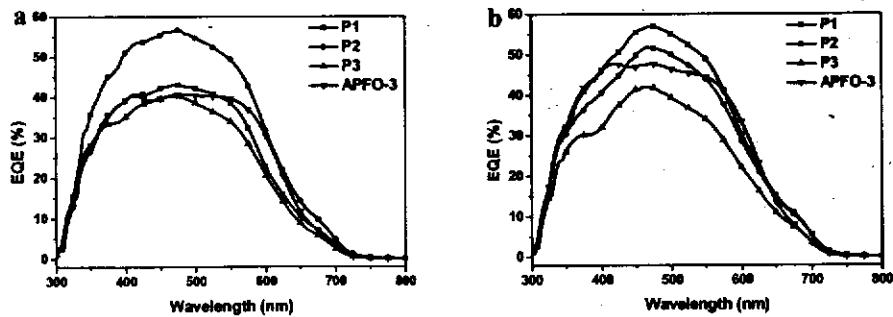


图 5.4 EQE of Bulk Heterojunction OSCs Based on Polymers and PC₇₁BM Spin-Coated from Solvent a) Chloroform and b) DCB.

聚合物的光伏电池性能研究采用的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM/LiF/Al。活性层采用 **P1**, **P2**, **P3** 或者 **APFO-3** 为给体, 采用 PC₇₁BM 为受体。采用溶液旋涂的方法形成活性层, 研究了氯仿和邻二氯苯两种溶液对器件性能的影响。优化聚合物和受体的配比以及活性层的厚度等条件。结果表明, 聚合物和受体的最优比例为 1:3 (w/w), 活性层的厚度为 70-90 nm。

电池在氯仿和邻二氯苯中的外量子效率 (EQEs) 见图 5.4 (a) 和 (b)。聚合物 **P1** 用氯仿旋涂甩膜得到的器件最高 EQE 为 43%, 而从邻二氯苯中得到的器件最高 EQE 为 57%。**APFO-3** 也有类似的结果, 从氯仿中旋涂甩膜得到的最高 EQE 为 41%, 从邻二氯苯中旋涂甩膜得到的最高 EQE 为 48%。聚合物 **P2** 和 **P3** 从两种溶液中旋涂甩膜得到的器件性能与 **P1** 和 **APFO-3** 的相反, 从氯仿中甩膜得到的最高 EQE 要大于从邻二氯苯中得到的 EQE, 分别为 57% (**P2**) 和 41% (**P3**)。外量子效率在不同溶剂中表现出大的区别归因于共轭聚合物侧链对主链形貌的影响, 其结果将会在下文讨论。

器件的电流-电压特性曲线是在 AM 1.5G 的测试条件下得到的, 光强为 100 mW/cm², 见于图 5.5。其器件参数也总结于表 5.3 中。和从不同溶剂中旋涂甩膜得到的器件的 EQE 的规律一样, 聚合物 **P1** 和 **APFO-3** 在邻二氯苯中旋涂甩膜得到的器件表现出高的短路电流密度和能量转换效率, 分别为 6.7 mA/cm² 和 3.1% (**P1**), 以及 6.2 mA/cm² 和 2.7% (**APFO-3**)。相反的, 聚合物 **P2** 和 **P3** 从氯仿中旋涂甩膜得到的器件表现出更高的短路电流密度和能量转换效率, 分别是 6.3 mA/cm² 和 2.8% (**P2**), 以及 4.9 mA/cm² 和 2.2% (**P3**)。对比聚合物 **P1** 和 **APFO-3** 的器件性能, 聚合物 **P1** 的短路电流, 填充因子以及转换效率都和 **APFO-3** 具有可比性, 甚至要优于 **APFO-3**, 这说明在苯并噻二唑上引入两条烷氧基链, 不仅能提高聚合物的溶解性和分子量, 同时对于主链的吸收以及电荷传输性质影响也很小。然而, 当将烷基链引入到噻吩 3 位时, 聚合物 **P3** 的器件性能降低很多, 说明在噻吩上引入烷基链对器件的性能具有负的效应。我们的结果说明了在苯并噻二唑位上引入烷基链是一种可行的方法来提高共轭聚合物的溶解性和分子量, 同时能保证器件的效率。

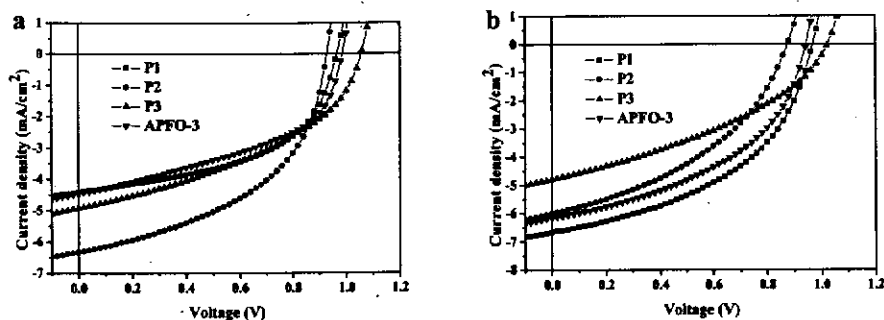


图 5.5 Current-voltage characteristics of OSCs based on polymers and PC₇₁BM spin-coated from solvent a) chloroform and b) DCB.

表 5.3 Characteristic Properties of Polymers/PC₇₁BM Solar Cells.

Active layer	Solvent	Thickness [nm]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]
P1/PC ₇₁ BM	Chloroform	85	4.4	0.96	0.52	2.2
P1/PC ₇₁ BM	DCB	80	6.7	0.97	0.47	3.1
P2/PC ₇₁ BM	Chloroform	80	6.3	0.93	0.48	2.8
P2/PC ₇₁ BM	DCB	85	6.0	0.88	0.42	2.2
P3/PC ₇₁ BM	Chloroform	80	4.9	1.06	0.41	2.2
P3/PC ₇₁ BM	DCB	75	4.8	1.02	0.38	1.9
APFO-3/PC ₇₁ BM	Chloroform	70	4.5	0.98	0.46	2.0
APFO-3/PC ₇₁ BM	DCB	70	6.2	0.94	0.46	2.7

为了解释从氯仿中和邻二氯苯中旋涂甩膜得到的器件性能的差异,我们采用原子力显微镜(AFM)来研究活性层薄膜的微观性能,见于图 5.6。RMS (root mean square)总结于图中。对于聚合物 P1 和 APFO-3,从氯仿中旋涂甩膜得到的活性层薄膜表现出大的微观相分离(其粒子大小有 200 nm 之多),RMS 值也较高。这种大范围的相分离不适合于电荷的传输,很容易在粒子内部形成电荷的重组和淬灭,所以电流密度很小。而对于聚合物 P2 和 P3 而言,从氯仿中旋涂甩膜得到活性层薄膜,微观相分离粒子尺寸很小,所以电流密度提高。

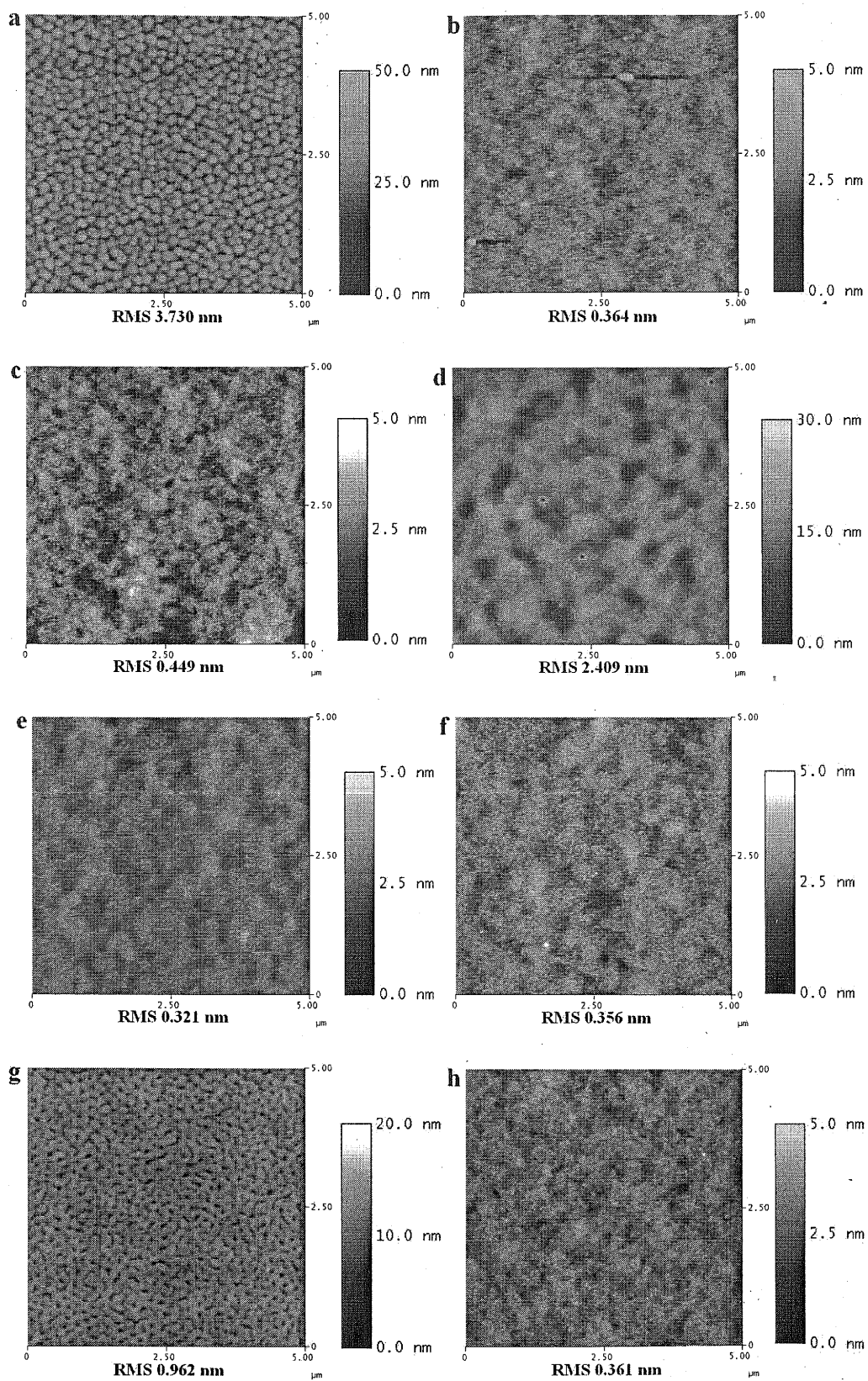


图 5.6 AFM height images of blend films spin-coated from chloroform solution a) P1/PC₇₁BM c) P2/PC₇₁BM e) P3/PC₇₁BM and g) APFO-3/PC₇₁BM; from DCB solution b) P1/PC₇₁BM d) P2/PC₇₁BM f) P3/PC₇₁BM and h) APFO-3/PC₇₁BM. The

weight ratio of donor and acceptor is 1:3. RMS values are also listed below the figures.

§ 5.3.4 器件的场效应性能研究

为了进一步的研究旋涂甩膜溶液和器件性能之间的关系,我们测试了纯聚合物的场效应迁移率以及聚合物/PC₇₁BM 从两种溶剂中旋涂甩膜得到的薄膜的空穴和电子迁移率,结果列于表 5.4 中。所有的值都是基于器件转移曲线中的最大斜率得到。计算几组器件的迁移率,得到平均值以及误差。

表 5.4 Average field effect transistor mobilities of pure polymers and the blends used for optimized solar cells. The standard deviations of the mobilities are given in parenthesis.

	Pure polymer	Blend film from Chloroform		Blend film from DCB	
	Hole mobility [cm ² Vs ⁻¹]	Hole mobility [cm ² Vs ⁻¹]	Electron mobility [cm ² Vs ⁻¹]	Hole mobility [cm ² Vs ⁻¹]	Electron mobility [cm ² Vs ⁻¹]
P1	2×10 ⁻⁵ (8×10 ⁻⁶)	1×10 ⁻² (3×10 ⁻³)	1×10 ⁻³ (8×10 ⁻⁵)	6×10 ⁻⁴ (4×10 ⁻⁴)	8×10 ⁻⁴ (5×10 ⁻⁴)
P2	1×10 ⁻⁴ (6×10 ⁻⁵)	4×10 ⁻⁴ (2×10 ⁻⁴)	9×10 ⁻⁴ (4×10 ⁻⁴)	8×10 ⁻⁵ (3×10 ⁻⁶)	6×10 ⁻⁴ (6×10 ⁻⁵)
P3	Very low	1×10 ⁻³ (8×10 ⁻⁴)	5×10 ⁻⁴ (4×10 ⁻⁴)	1×10 ⁻³ (2×10 ⁻⁴)	4×10 ⁻³ (2×10 ⁻⁴)
APFO-3	1×10 ⁻⁴ (1×10 ⁻⁵)	4×10 ⁻³ (2×10 ⁻³)	4×10 ⁻⁴ (2×10 ⁻⁴)	3×10 ⁻⁴ (8×10 ⁻⁵)	4×10 ⁻⁴ (2×10 ⁻⁵)

所有的纯聚合物显示出低的空穴迁移率。值得注意的是,聚合物 **P3** 因为迁移率太低,在我们测试的仪器中无法得到迁移率。对于空穴和电子迁移率,我们发现,对应于聚合物在这种溶剂表现出好的器件性能,其空穴和电子迁移率也相对的平衡。比如说 **P1** 从邻二氯苯中旋涂甩膜得到好的能量转换效率,对应的空穴和电子迁移率相差也很小。电子和空穴迁移率的平衡,将有助于减小空间限制电荷,从而提高电荷传输效率,提高能量转换效率。

§ 5.4 小结

采用 Suzuki 缩聚的方法,基于芴-噻吩-苯并噻二唑-芴为结构单元的聚合物主链骨架,我们合成了四种聚合物 **P1-3** 和 **APFO-3**。聚合物 **P1** 的烷基链在苯并噻二唑上,聚合物 **P2** 在 **P1** 的基础上将芴上的辛基变为甲基,而 **P3** 在 **APFO-3**

的基础上，在噻吩基元上引入己基。聚合物 **P1** 和 **P3** 得到了高的分子量和优异的溶解性。基于上述聚合物，我们研究了其电池性能，并且研究了在氯仿和邻二氯苯中旋涂甩膜得到的器件性能的差异。从不同溶剂中旋涂甩膜得到的活性层形貌差异很大，进一步影响到器件的性能。聚合物 **P1** 从邻二氯苯中旋涂甩膜得到了最高的能量转换效率 3.1%。我们的研究表明从苯并噻二唑基元引入可溶性烷基链，可以增大聚合物的分子量和溶解性，同时保证器件有很高的效率。

第六章 添加剂在太阳能电池器件中的效果研究：性能，形貌，电荷产生以及传输

§ 6.1 引言

上几章中我们重点研究了一系列共轭小分子和聚合物在有机太阳能电池中的应用，这一章，我们以高能量转换效率的聚合物 **HXS-1** (poly(2-(5-(5,6-bis(octyloxy)-4-(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-7-yl)thiophen-2-yl)-9-octyl-9H-carbazole)⁵³ 为例子，研究与器件物理的相关问题。

深入的研究和理解本体异质结太阳能电池的器件物理过程有助于设计更优的分子结构，提高能量转换效率。相比于单一材料的有机太阳能电池器件，本体异质结结构包含给体材料和受体材料，给受体形成的界面有益于电荷分离。越大的给受体界面，将越有益于电荷的分离。因为给受体两种材料在物理性能方面存在差异，例如结晶性能，溶解性以及分子间的相互作用力等，所以，当两种材料进行共混，得到的膜的形貌和给受体界面将存在很大的差异。立构规整性 P3HT 是一个被广泛研究的给体材料，当采用某种方法进行器件制作时，活性层 P3HT/PCBM 的膜将会显示出 P3HT 的纤维状结晶结构，进而给出大的表面积^{38,154,155}。这种优异的相分离能提高电荷分离效率和载流子传输性能，进而提高能量转换效率。

用于活性层的旋涂甩膜溶剂对于形貌和器件性能有重要的影响。瑞典的 Zhang 等采用混合溶剂氯仿/氯苯来代替单一的氯仿溶剂，用于 polyfluorene/PCBM 的器件活性层旋涂甩膜中，发现膜中形成微相的聚合物和 PCBM 聚集体，进而使效率提高¹⁵⁶。Peet 等报道了向甲苯或者邻二氯苯中加入少量的高沸点溶剂烷烃硫醇或者卤代烷烃，将会大大的改善相分离的效果^{56,157}。Yao 等人将这个�方法应用于 P3HT/PCBM 体系中，原子力显微镜和透射电镜结果都说明 P3HT 形成了纤维状的结构，进一步的研究表明，这种特殊的形貌来源于 P3HT 在高沸点溶剂中差的溶解性，而 PCBM 在高沸点溶剂中仍具有良好的溶解性能¹⁵⁸。

我们组报道了一个平面性共轭聚合物 **HXS-1**，采用咔唑-噻吩-苯并噻二唑-噻吩为骨架，在苯并噻二唑上引入两条烷氧基链增加溶解性，且不影响主链的结

晶性能。HXS-1 的器件初步研究中, 当用于旋涂甩膜的溶液中加入高沸点溶剂 1,8-二碘辛烷 (1,8-二碘辛烷) 时, 可得到 5.4% 的高能量转换效率⁵³。这个结果促使我们进一步对器件的物理性能进行详细的研究, 采用原子力显微镜和透射电镜, 以及 3-D 透射电镜来研究活性层的形貌。研究结果表明, 聚合物在活性层薄膜中形成了良好的微相分离结构, 其微粒尺寸在 10-20 nm。同时, 针对器件我们进行光致发光和电致发光的研究, 在宽的波长 (300-1050 nm) 范围内进行光致和电致荧光测试。研究发现电荷转移态(CTS)的存在, 并且在不同的旋涂甩膜溶剂中 CTS 强度有差别, 说明 CTS 强度和器件参数相关。

§ 6.2 实验部分

共轭聚合物 HXS-1 的合成路线, 器件的制作条件和表征方法, 以及迁移率的测试方法参见参考文献⁵³。

§ 6.2.1 原子力显微镜 (AFM)

活性层的表面形貌采用 AFM 表征, 使用的仪器为 Dimension 3100 system (Digital Instruments/Veeco), 采用轻敲模式。探针 (NSG10) 的力常数在 5.5-22.5 N/m 之内, 共振频率在 190-325 kHz 之间, 探针顶端的接触面积为 10 nm。

§ 6.2.2 透射电镜 (TEM)

按照制作器件的条件, 在涂有 PEDOT/PSS 的玻璃表面上, 旋涂活性层材料, 然后将玻璃放于水中, 膜浮起来后放置于铜网上。透射电镜测试在 FEI T20 上进行, 电压为 200 kV。

§ 6.2.3 电子拓扑图样

样品制作同透射电镜。然后将 10 nm 的金颗粒放置于膜的表面, 用于三维图像的构建。不同角度的图样采用 FEI CM200 FEG 显微镜采样 (CCD with 24 μm pixel size)。对于采用 DCB 甩膜得到的薄膜, 角度范围为 -65° - 65° , 采用 DCB/DIO 甩膜得到的薄膜, 角度范围为 -68° - 68° 。放大倍率和 postmagnification 分别为

20000 倍和 1.531。弱焦设置为 $2\ \mu\text{m}$ 。三维图像的构建是将不同角度的图像通过滤波反向投影法得到，使用的软件由 Karolinska Institutet (Stockholm, Sweden) 设计。

§ 6.2.4 光致荧光 (PL) 和电致荧光 (EL) 测试

器件的制备和结构采用有机太阳能电池的结构，参见文献⁵³。测试的方法如下。

光致荧光测试：Oriel 光源，并且能控制波长，放置于器件旁边，光线通过器件。在正对器件尽可能近的地方，放置光线检测器，与 Newton EM-CCD 硅矩阵检测器相连，测试时，其温度为 $-60\ ^\circ\text{C}$ 。检测系统通过氩灯进行校正。检测范围从 300 nm-1050 nm。需要注意的是，必须在暗室内进行测试。

电致荧光测试：采用稳压电源进行加压。测试方法同荧光测试。

具体测试方法见参考文献²⁴。

§ 6.3 结果与讨论

§ 6.3.1 电池性能研究

有机太阳能电池性能研究采用 ITO/PEDOT:PSS/HXS-1:PC₇₁BM/LiF/Al 的结构，其电流-电压关系曲线见图 6.1，器件参数开路电压，短路电流，填充因子以及能量转换效率总结于表 6.1。光敏活性层薄膜采用两种溶剂进行制作，分别是单一溶剂 DCB 和混合溶剂 DCB/DIO (97.5:2.5, v/v)。DIO 的加入明显地提高了短路电流密度和填充因子，说明载流子的数目和传输能力均得到提高。用混合溶剂旋涂甩膜得到的电池能量转换效率为 5.9%，相比于在邻二氯苯中的 3.6%，提升了 64%。采用场效应晶体管方法来研究器件中膜的空穴和电子迁移率，其结果列于表 6.1 中。在混合溶剂中，电子和空穴迁移率达到了平衡，这种平衡有利于电荷的传输。

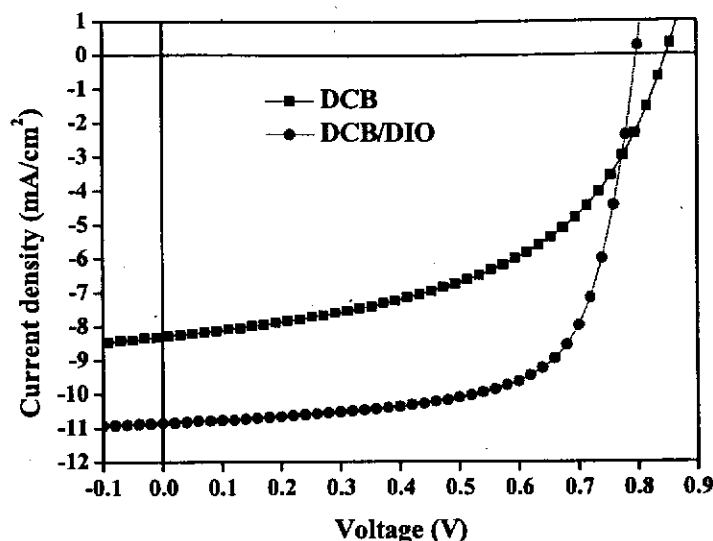


图 6.1 I - V characteristics of organic solar cells of HXS-1:PC₇₁BM spin coated from two solvents under AM 1.5 illumination.

表 6.1 Parameters characteristics of properties of HXS-1:PC₇₁BM solar cell.

Solvent	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	PCE	Hole mobility [cm ² Vs ⁻¹]	Electron mobility [cm ² Vs ⁻¹]
DCB	8.3	0.85	0.51	3.6%	3×10^{-5}	1×10^{-3}
DCB/DIO	10.8	0.80	0.68	5.9%	1×10^{-4}	6×10^{-4}

§ 6.3.2 形貌研究

首先, 我们研究了聚合物 HXS-1 从两种旋涂甩膜溶剂 DCB 和 DCB/DIO 中得到的膜在原子力显微镜下的形貌, 见于图 6.2 (a) 和 (b)。从混合溶剂中旋涂甩膜得到的膜显示出大的聚集, 而从 DCB 中旋涂甩膜得到的膜很平滑, 没有明显的聚集。从混合溶剂旋涂甩膜的膜相图 (见图 6.2(e)) 进一步证实这种纤维状的聚集结构。HXS-1 在混合溶剂中独特的组装行为对于 HXS-1/PC₇₁BM 膜的相分离起了重要的作用。

我们进一步研究了 HXS-1/PC₇₁BM 膜在两种溶剂甩膜下的形貌。从邻二氯苯甩膜得到的膜相分离很差, 而从混合溶剂中甩膜得到的膜形成了优良的相分离结构。从混合溶剂中甩膜得到的膜, 表现出高的 RMS 值, 观察到 HXS-1 独立相 (见于图 6.2(d)和(f))。这种微观相分离也在透射电镜中得到证实, 见图 6.3。从

混合溶剂中得到的膜，形成明显的纤维状网络结构，纤维的直径在 10-20 nm。这种纤维状结构大大地增加了电荷的传输效率。这些结果与器件的电流-电压性能相符合。

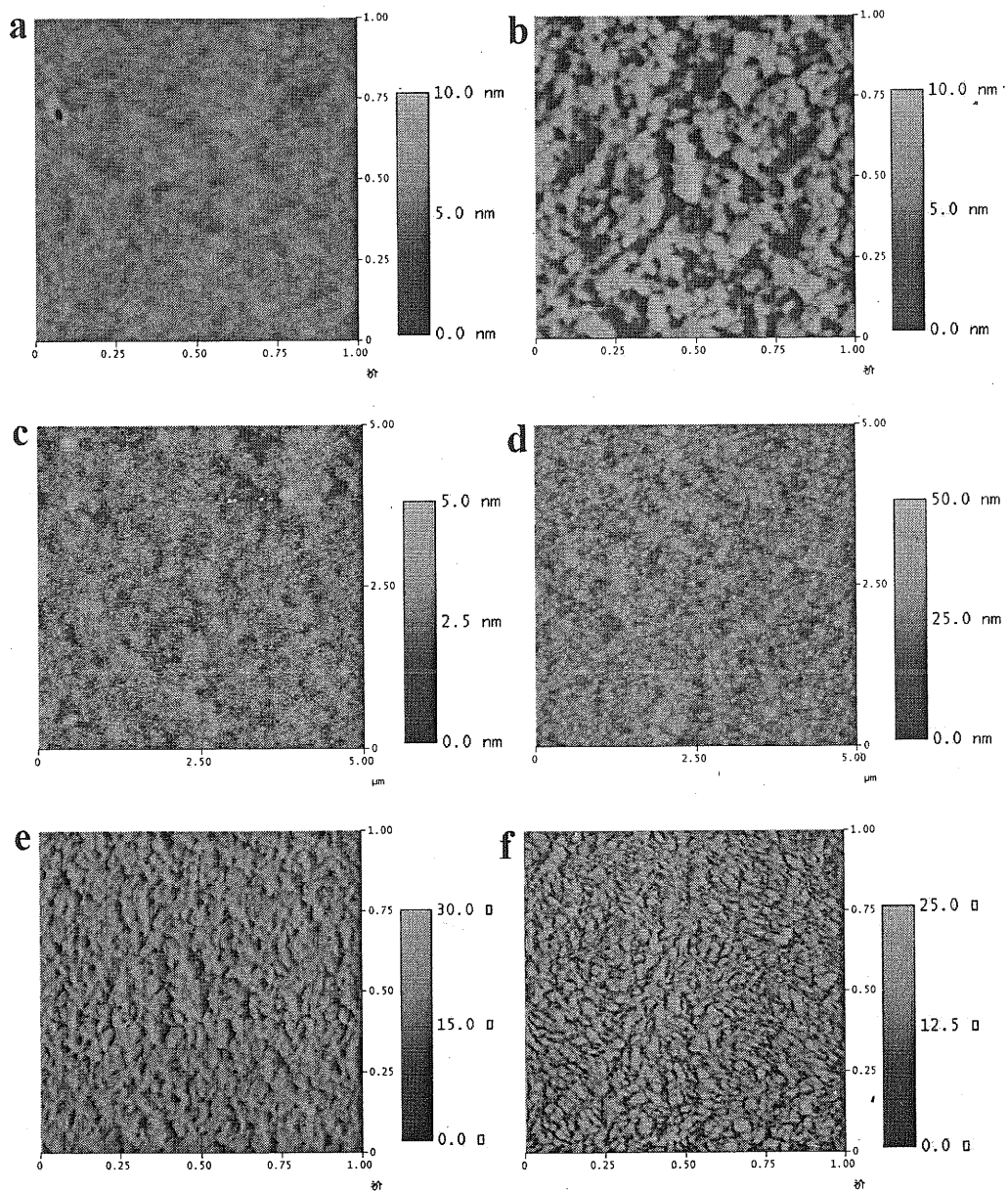


图 6.2 AFM height image of HXS-1 spin coated from a) DCB or b) DCB/DIO; and HXS-1/PC₇₁BM spin coated from c) DCB or d) DCB/DIO. (e) and (f) the phase image of (b) and (d).

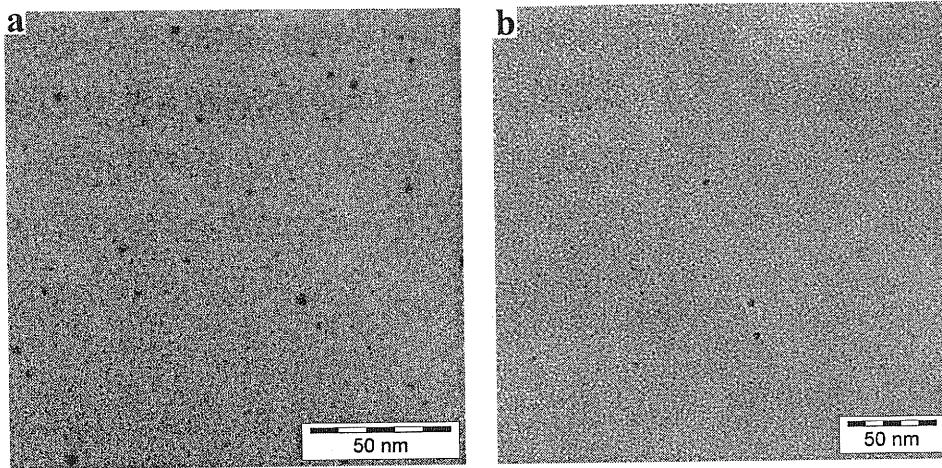


图 6.3 Transmission electron microscopy (TEM) images of HXS-1/PC₇₁BM spin-coated from a) DCB and b) DCB/DIO.

从两种溶剂中旋涂甩膜得到的活性层的电镜拓扑结构的图 6.4。图 6.4 (a) 和 (b) 显示出这两种膜的横截面形貌 (宽度约为 310 nm, 深度约为 60 nm)。构建在 10 nm 进行低通滤波。图 6.4(c)和(d)采用相同的图样构建方法, 显示了中等尺寸的横截面, 厚度为 8 nm, 在 5 nm 采用低通滤波。在透射电镜中, 亮的区域

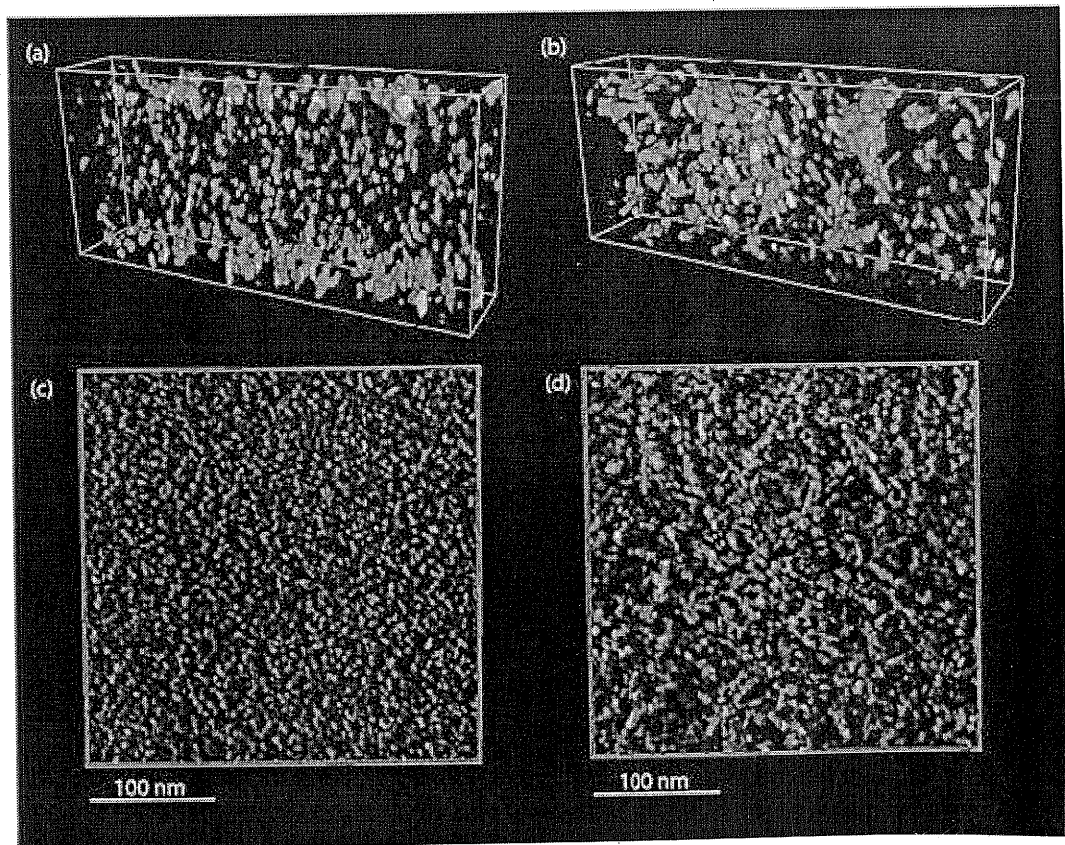


图 6.4 3-D TEM image of HXS-1/PC₇₁BM from a) and c) DCB b) and d) DCB/DIO.

对应散射强的区域, 暗的区域对应散射弱的区域。一般而言, PCBM 相比于共轭聚合物拥有更强的散射指数¹⁵⁹。所以, 亮的区域富含 PCBM, 而暗的区域富含聚合物。拓扑图样显示出相同的规律, 从 DCB/DIO 甩膜得到的活性层形成明显的相分离结构。

§ 6.3.3 光致荧光性能研究

HXS-1, PC₇₁BM 以及 HXS-1/PC₇₁BM 从两种旋涂甩膜溶剂中得到的归一化荧光光谱总结于图 6.5 中。实验中, 采用灵敏的 CCD 硅检测器检测, 能检测整个的可见光区域以及近红外区域, 波长范围从 300 nm 到 1050 nm, 激发波长为 540 nm。这种宽范围的检测能充分地理解样品的荧光发射行为。纯聚合物 HXS-1 的荧光发射位于 600-900 nm, 其发射峰在 685 nm。PC₇₁BM 膜的荧光发射显示宽的信号, 在 717 nm 有一个峰, 在 800 nm 存在一个肩峰。对于 HXS-1/PC₇₁BM, 荧光发射被极大地淬灭, 但是从混合溶剂中得到的膜依然能够捕捉到微弱的荧光。所以, 我们采用敏感的 CCD 硅检测器来研究这个微弱的信号。从 DCB 旋涂甩膜得到的膜的荧光信号见图 6.5(c), 能观察到一个新的宽荧光发射区域, 而 HXS-1 的发射峰和 PC₇₁BM 的发射峰几乎消失。这个新出现的发射峰归因于新态的形成-电荷转移态 (CTS), 是由给体和受体掺杂在一起时, 在给受体界面形成络合物后, 能级降低形成的新能态^{21-24,32,160}。有趣的是, 当采用混合溶剂旋涂甩膜时, CTS 的强度被明显的压制。而一个新的荧光发射峰出现在 700 nm, 我们把这个新的发射峰归结为 HXS-1 和 PC₇₁BM 两者发射峰叠加所致。我们从形貌上来理解这个问题。上面说过, CTS 的形成是在给体和受体的表面, 对于在混合溶剂中的形貌, 形成了更多独立的 HXS-1 相和 PC₇₁BM 相, 从而使 HXS-1 和 PC₇₁BM 的荧光被淬灭的几率变小了, 所以也就显现出了纯给体和纯受体的荧光, 同时 CTS 荧光强度也降低了。图 6.5 也说明了从混合溶剂中旋涂甩膜得到的膜 CTS 的强度变小这种现象。所以, 我们可以将 CTS 的强度和器件的电流密度乃至能量转换效率联系起来。对于相同的材料体系而言, 低的 CTS 强度对应于高的电流密度, 乃至高的能量转换效率。

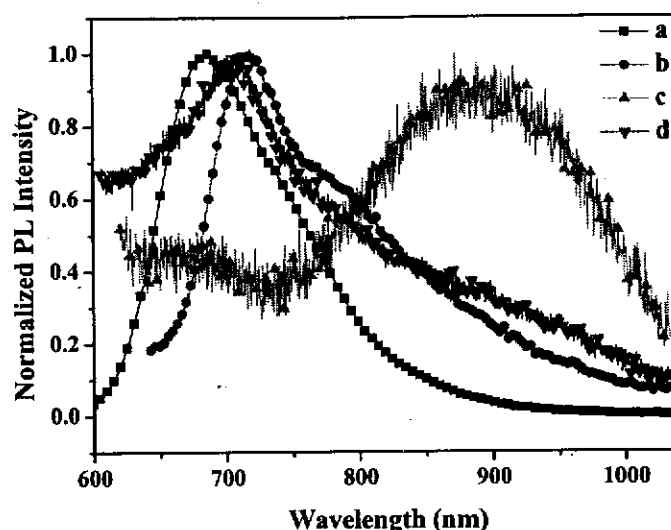


图 6.5 The normalized PL intensity of a) HXS-1 film b) PC₇₁BM film and HXS-1/PC₇₁BM film spin coated from c) DCB and d) DCB/DIO. The excitation wavelength is 560 nm.

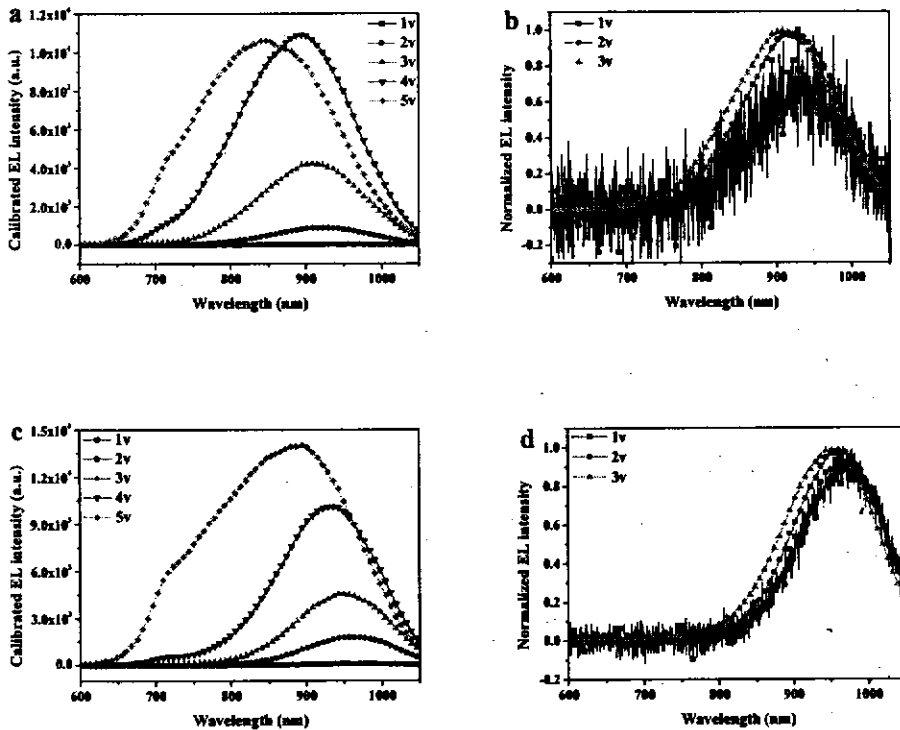
§ 6.3.4 电致荧光性能研究

电致荧光方法经常用来研究发光二极管中器件的发光性能,在这里,我们将其应用在太阳能电池性能的研究中,并且采用上文中提到的 CCD 硅检测器进行荧光的检测。器件的结构和有机太阳能电池器件结构一样,活性层为 HXS-1/PC₇₁BM。其结果总结于图 6.6。采用不同的转速甩膜,使得从两种溶剂中旋涂甩膜得到的膜厚一致,为 90 nm,同时,采用相同的测试条件,以便于比较两种甩膜条件下的荧光强度。图 6.6(a)显示了从邻二氯苯中甩膜得到的器件的荧光谱图,调节电压从 1 v 逐步增加到 5 v, 1 v 到 3 v 的归一化荧光见图 6.6(b)。器件表现出明显的荧光发射,其在 1 v 的偏压下,荧光发射峰位于 930 nm,归于 CTS 的荧光发射。当电压增大时,CTS 的荧光峰蓝移,我们把这归因于 CTS 络合物、HXS-1 和 PC₇₁BM 三种荧光发射的竞争。因为随着电压的升高,电子注入能级会慢慢越过 CTS 的势垒,注入到给体和受体的能级上形成荧光发射。在电压为 5 v 的时候,曲线在 700 nm 显示出一个肩峰,证实了我们的猜测。值得注意的是,当电压大于 5 v 后,器件开始被击穿,曲线变形,这可能和器件的高性

能高效率导致的高导电性能有关。类似的情形也出现在从混合溶剂甩膜得到的膜中。图 6.6(c)显示了从混合溶剂中甩膜得到的器件的电致荧光发射，归一化荧光见图 6.6(d)。当电压升高时，荧光峰也同样的蓝移。在电压为 1 v 时，其 CTS 的峰位在 970 nm，而从邻二氯苯中甩膜得到的膜的 CTS 峰位在 930 nm。CTS 的峰位能级 (E_{CT}) 和开路电压 (V_{oc}) 存在着如下关系³²

$$V_{oc} = E_{CT} - 0.48 \text{ V}$$

应用这个关系，我们得到从邻二氯苯中甩膜得到的器件的开路电压为 0.85 V，而从混合溶剂中甩膜得到的开路电压为 0.80 V，这与我们从器件中得到的开路电压非常吻合。为了进一步的理解形貌以及 CTS 和器件性能的关系，我们将在同一膜厚和测试条件下的电致荧光进行对比，见图 6.6(e)。为了得到更高的强度便于对比，我们选定电压为 2 V 下进行比较，很明显，器件在单一溶剂下得到的荧光强度要明显的高于在混合溶剂下得到的荧光强度，这和上述的荧光研究结果是吻合的。



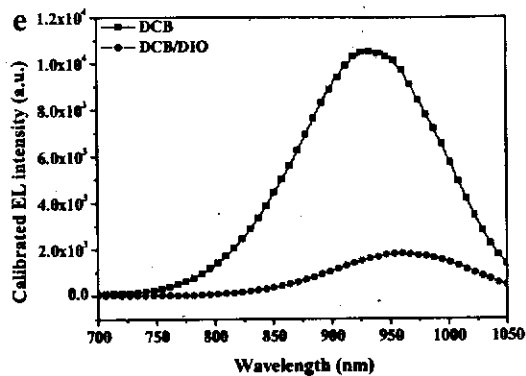


图 6.6 The calibrated EL intensity of a) HXS-1/PC₇₁BM spin-coated from DCB from 1 V to 5 V. b) Normalized version of a. c) HXS-1/PC₇₁BM spin-coated from DCB/DIO d) Normalized version of b. e) Intensity comparison of the two conditions at 2 V bias.

§ 6.4 小结

本章研究了平面型共轭聚合物 HXS-1 在两种不同的甩膜溶剂中的有机太阳能电池器件行为。通过原子力显微镜和透射电镜对活性层薄膜进行形貌研究,表明 HXS-1 在混合溶剂 DCB/DIO 中形成了纤维状结构, HXS-1/PC₇₁BM 混合膜形成了良好的相分离结构, HXS-1 在其中形成纤维状结构,宽度在 10-20 nm。光致发光和电致荧光的结果表明 CTS 的存在。系统研究结果表明,CTS 和器件的开路电压存在线性关系;不同溶剂下得到的 CTS 产生的荧光强度也有所不同,从 DCB/DIO 中旋涂甩膜得到的活性层的 CTS 的荧光强度相对低,对应于高的能量转换效率。

结论

本论文从有机太阳能电池的材料合成以及器件物理两个角度出发,研究了共轭材料合成方法,设计并合成了一系列共轭小分子和聚合物,应用于有机太阳能电池的器件制作中。同时,利用现有的材料来研究器件物理的相关问题,为更深入的理解器件的物理过程,以及更合理地设计有机共轭材料来实现高的能量转换效率奠定了基础。

首先,从共轭聚合物的合成方法出发,研究当前共轭聚合物尤其是噻吩聚合过程中出现的分子量低以及立构规整度低的问题,进而有针对性的设计了一全新的催化剂三[三噻吩基磷]钯。催化剂配体具有给电子的性能,从而能稳定钯配体中心,同时低配位数使得催化剂活性增高。将催化剂应用于 Suzuki 反应合成噻吩化合物和聚噻吩,得到了高的收率和高的立构规整度聚噻吩。

其次,系统地研究了可溶性共轭小分子并用于有机太阳能电池中。设计并合成了一系列线形和星形共轭小分子,以苯并噻二唑为核,以三苯胺为端基。星形分子表现出优异的溶解性能,宽的吸收范围,以及相对于线形分子高的 HOMO 能级绝对值。器件研究结果表明,星形分子相比于线形分子,具有高的开路电压和效率,最高效率达到 1.8%。研究结果为设计分子提高开路电压提供了一种方法。

再次,将研究目光转移到有机共轭聚合物太阳能电池中。设计了一系列的共轭聚合物,包含调节聚噻吩的侧基来拓宽聚合物的吸收,以及研究共轭聚合物可溶性侧链对器件性能的影响。当在聚噻吩侧链引入给电子基团咔唑时,聚合物的吸收得到拓宽,同时引入烷基链噻吩能减弱咔唑的位阻效应。结果表明,同时引入咔唑侧基和烷基链噻吩的方法,能得到最高的效率。在对共轭聚合物可溶性侧链对器件性能的影响的研究中,以芴-噻吩-苯并噻二唑-噻吩为结构基元,分别在芴,噻吩和苯并噻二唑中引入烷基链,提高聚合物的溶解性和分子量。结果说明,可溶性侧链的位置对聚合物的器件性能具有重大的影响,其光敏活性层的相分离和烷基链位置相关。这种相分离结构,进一步影响到载流子迁移率以及器件的短路电流密度。以在苯并噻二唑上引入烷基链为最佳的方法,器件结果表明得到了最高的能量转换效率 3.1%。

最后,在上述研究基础上,合成了具有高的能量转换效率的共轭聚合物 HXS-1,并且进行系统的器件物理研究。以 HXS-1 为给体,以 PC₇₁BM 为受体的活性层,其形貌和甩膜溶剂有关。当采用混合溶剂 DCB/DIO 进行旋涂甩膜时,活性层形成良好的相分离,AFM,TEM 以及电子拓扑结果都表明 HXS-1 在活性层中形成了纤维状结构,且宽度为 10-20 nm,这种结构大大的提高了激子的分离效率和载流子传输性能,得到了最高为 5.9%的能量转换效率。同时,对器件的光致荧光和电致荧光研究表明基态电荷转移态的存在。以混合溶剂旋涂甩膜得到的器件的电荷转移态强度较弱,对应了器件较高的短路电流密度和能量转换效率。