

聚苯撑乙炔与电子受体共聚物的合成及光伏研究

牛俊峰,曾 翎,李 惠,李菊清,俞远志,蒋家新

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,浙江 杭州 310023)

摘 要: 利用钯催化剂($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)和相转移催化剂(PTC),采用 Heck 交叉偶联缩聚反应合成了聚(苯撑乙炔撑-苯并噻二唑)系列交替共聚物(PPE-BT),比较了聚合物的紫外吸收光谱和荧光光谱特征。PPE-BT 与给体 MEH-PPV 构成器件时,其能量转换效率为 2.54×10^{-3} ,说明电子在 PPE-BT 和 PPE-DCNTB 中的迁移率较小。

关键词: 聚苯撑乙炔;苯并噻二唑;光谱性能

中图分类号: O632.17;O631.2

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2005)02-0092-07

Synthesis and luminescence characterization of poly (p-phenyleneethynylene-benzothiadiazole)s

NIU Jun-feng, ZENG Ling, LI Hui, LI Ju-qing, YU Yuan-zhi, JIANG Jia-xin

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Poly (phenylene ethynylene) alternating copolymer containing electron donor and electron acceptor units were synthesized by cross-coupling polycondensation with $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ and phase transfer catalysts. The copolymer containing benzothiadiazole electron acceptor units is named as PPE-BT and their UV-vis, PL of polymers were measured respectively. PPE-BT blended with MEH-PPV donor, the η_e is 2.54×10^{-3} , which are lower due to that electrons mobility are inferior than holes within these copolymers and electrons would be trapped before reaching the electrode.

Key words: Poly (phenyleneethynylene); benzothiadiazole; characteristic of spectrum

电子给体与电子受体交替共轭共聚物的制备及性能研究引起了人们很大的兴趣^[1~9]。该类型交替共聚物由于存在链内电荷转移特性,比相应的均聚物具有较低的能带隙。在聚合物电致发光应用中,聚

苯撑乙炔类共聚物没有聚苯撑乙烯类共聚物研究那么深入^[10],但其自身表现出许多优点,最为突出的是有高的荧光量子效率^[11~13]及好的器件稳定性(具有高的氧化势能,不易被水及氧氧化)^[11,12]。在聚合

收稿日期: 2004-09-16

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(0303103015); 浙江省教育厅高校优秀青年教师基金资助项目(0202303005-3)

作者简介: 牛俊峰(1971—),男,浙江杭州人,博士,副教授,主要从事光电功能高分子材料研究。

物太阳能电池的应用上面,聚乙炔撑类共聚合物未见报道。本文合成了烷氧基苯作为电子给体、苯并噻二唑作为电子受体的系列聚苯撑乙炔类交替共聚合物,并对它们的吸收和荧光光谱特征进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 试剂

对苯二酚:AR,浙江杭州双林化工试剂厂;溴代正癸烷、溴代十二烷、溴代正辛烷、溴代正己烷:CP,华东师范大学化工厂;3-甲基-3-羟基-1-丁炔:AR,Acros公司(美国);邻苯二胺:CP,中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 仪器

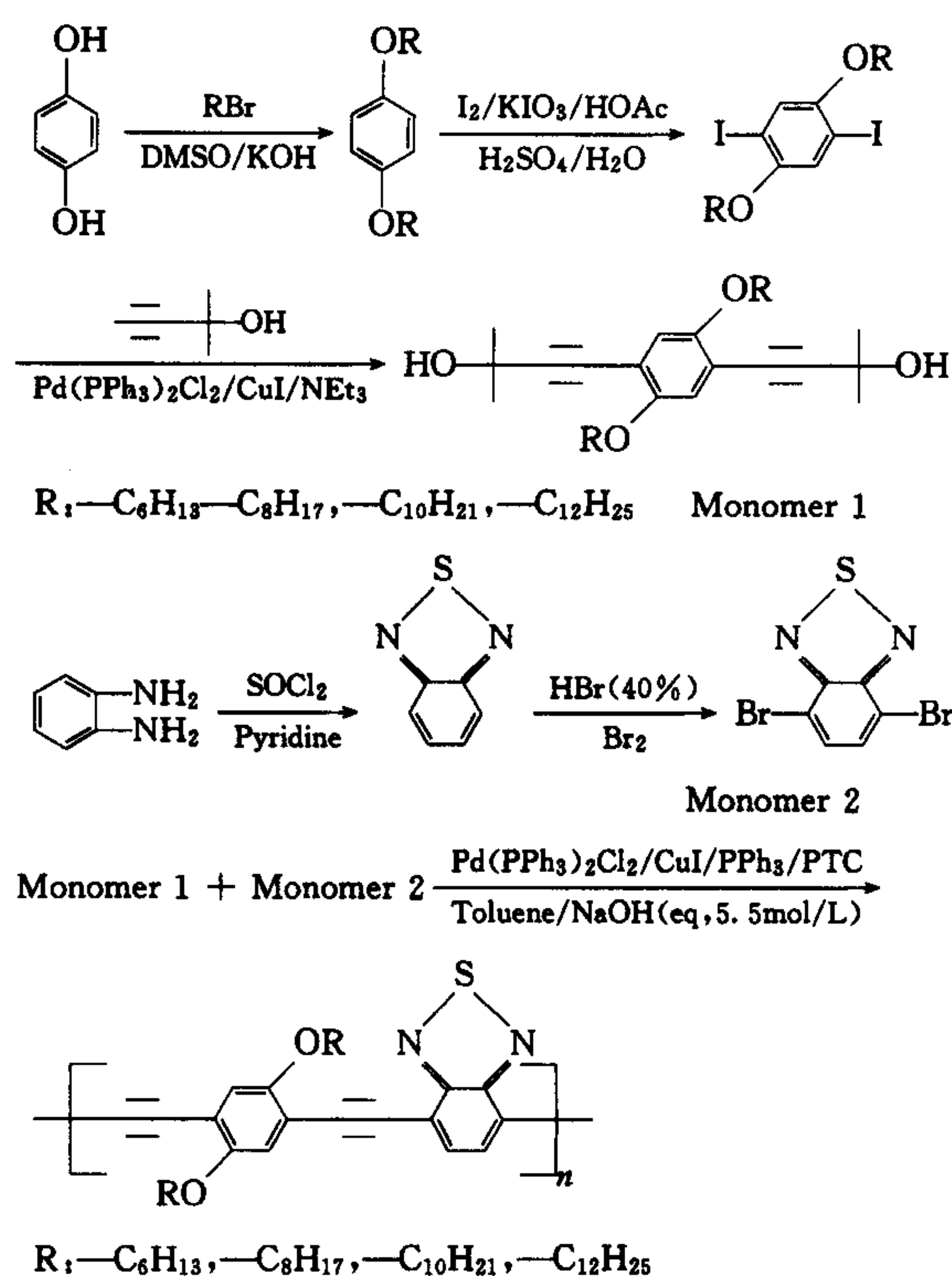
熔点用 Yanaco MP-500 型(日本)熔点仪测定;FT-IR 用 Bruker Vector 22 型(美国)红外光谱仪测定,采用 KBr 压片法;C、H、N 元素含量用 Flash EA 1112 型(美国)元素分析仪测定;热分析(包括 TGA 和 DSC)用 Perkin-Elmer Series 7 (美国)热分析仪测定,氮气氛围中的升温速率为 20 °C/min;¹H-NMR 用 Bruker DMX-400 MHz(美国)核磁共振仪测定,TMS 为内标,氘代氯仿做溶剂;紫外-可见吸收光谱用 Hitachi U-3010 型(日本)紫外-可见分光光度测定,溶剂为氯仿,浓度为 0.01 mg/mL;荧光光谱用 Hitachi F-4500(日本)荧光光谱仪测定,溶液及薄膜荧光的测定同紫外-可见吸收法。

1.3 单体和聚合物的合成

1.3.1 单体 Monomer1 和 Monomer2 的合成

(1)1,4-二(3-甲基-3-羟基-1-丁炔基)-2,5-二烷氧基苯(Monomer 1)的合成:

①1,4-二(十二烷氧基)苯的合成 参照文献[11]方法,在干燥的三颈瓶中加入 48.4 g(0.862 mol)氢氧化钾粉末和 215 mL 干燥的二甲亚砜(DMSO),鼓氩气 1 h。室温加入 11.862 g(0.108 mol)对苯二酚,溶液立刻变黄。1 h 内缓慢滴加 75 mL(0.312 mol)溴代十二烷,滴加完后在氩气氛中继续搅拌 6 h。将反应混合物倾入大量冰水中并激烈搅拌,产生沉淀。过滤收集并真空干燥。用体积比为 3:1 的丙酮和正己烷混合溶剂重结晶两次,得白色晶体 38.6 g(80%),温度 74~75 °C。1,4-二(己氧基)苯的合成方法同上,产率 89.8%,温度 43 °C。1,4-二(辛氧基)苯的合成方法同上,产率 88%,温度 57 °C。1,4-二(癸氧基)苯的合成方法同上,产率 90%,温度 65~66 °C。



②1,4-二(十二烷氧基)-2,5-二碘苯的合成 参照文献[11]方法,将 17.87 g(40 mmol)1,4-二(十二烷氧基)苯,3.42 g(15.96 mmol)碘酸钾及 11.2 g(44.18 mmol)研磨成细粉的碘单质加入三颈瓶中,加入 410 mL 冰醋酸,4.2 mL 浓硫酸及 42 mL 水的混合液,搅拌并在氩气氛中回流 9 h。冷却至室温,加入硫代硫酸钠水溶液以还原过量的碘单质,至溶液无色,然后将反应混合物倾入 2 000 mL 去离子水中,过滤收集并真空干燥。乙醇重结晶得白色晶体 27 g(96.7%)。温度 65~66 °C。1,4-二(己氧基)-2,5-二碘苯的合成方法同上,产率 87%,温度 57~58.5 °C。1,4-二(辛氧基)-2,5-二碘苯的合成方法同上,产率 73%,温度 51 °C。1,4-二(癸氧基)-2,5-二碘苯的合成方法同上,产率 90.9%,温度 57~58 °C。

③1,4-二(3-甲基-3-羟基-1-丁炔基)-2,5-二(十二烷氧基苯)的合成 将 1,4-二(十二烷氧基)-2,5-二碘苯 6.986 g(10 mmol),3-甲基-3-羟基-1-丁炔 2.35 mL(24 mmol),加入到 60 mL 干燥的三乙胺和 40 mL 甲苯混合溶液中。鼓氩气 1 h。然后加入 Pd(PPh₃)₂Cl₂ 0.196 g(0.28 mmol),CuI 0.096 g(0.5 mmol),升温至 55 °C,混合液立刻变黑并有白色固体沉淀析出。反应 5.5 h,冷却至室温,加入 40 mL 甲苯,过滤掉析出的盐。旋转蒸发掉溶剂得黄色油状物,重新溶于 100 mL 甲苯,用硅胶柱过滤纯化,旋转蒸发溶剂得浅亮黄色固体,用甲苯重结晶两

次,得亮黄色晶体产品 4.6 g (75%), 温度 93~94 °C, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.87$ (t, 6H, CH_3 -), 1.25~1.79 (m, 40H, $-(\text{CH}_2)_{10}-$), 1.62 (s, 12H, CH_3 -of t-butyl), 2.0 (s, 2H, $-\text{OH}$), 3.92 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.85 (s, 2H, Ar-H). IR (KBr, cm^{-1}): 2 924 和 2 852 (vs, $\nu(\text{CH}_3$ -, $-\text{CH}_2$ -)), 2 216 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 和 $(\text{C}\equiv\text{C})$), 1 601~1 414 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1 382 (s, $\delta(\text{CH}_3$ -)), 1 277 (m, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1 217 (s, $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}-\text{OR})$), 1 016 (m, $\delta(\text{trans-CH}=\text{C}(\text{CN})-)$). 元素分析: $(\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_2)_n$ (823.17) $_n$: Calcd C 84.63, H 8.08, N 3.40; Found C 80.56, H 7.91, N 2.98.

(2) 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (BT, Monomer2) 的合成^[16]:

①2,1,3-苯并噻二唑的合成 在干燥的三颈瓶中加入 21.628 g (0.2 mol) 邻苯二胺及 100 mL 二氯亚砷 (SOCl_2), 搅拌并慢慢加入 2 mL 吡啶, 室温邻苯二胺不能全部溶解, 溶液为桔色, 回流 24 h, 蒸出 SOCl_2 , 冷却至室温, 倾入大量水中, 搅拌, 过滤, 水洗, 收集并真空干燥。得黄色固体 22.5 g (82%), 温度 42~43 °C。

②4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (BT) 的合成 在三颈瓶中加入 2,1,3-苯并噻二唑 10.89 g (80 mmol) 及 40% 的氢溴酸 20 mL, 升温至回流, 30 min 内慢慢滴加液溴 15 mL 并回流 4 h。热过滤, 滤液冷却后再过滤, 固体用大量的水洗并干燥, 用乙酸重结晶两次, 得淡黄色针状晶体 11.54 g (50%), 温度 189~190 °C。

1.3.2 聚(苯撑乙炔撑-苯并噻二唑)交替共聚物 (PPE-BT) 的合成

聚合采用钯催化的 Heck 交叉偶联缩聚反应, 由于 Monomer1 是带有异丙醇保护基团的炔单体, 故还要加上相转移催化剂。以支链为十二烷氧基为例合成共聚物 C12-PPE-BT, 步骤如下:

氩气氛下, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.0615 g (0.087 6 mmol), CuI 0.063 4 g (0.333 mmol), PPh_3 0.125 9 g (0.48 mmol), 及苄基三乙基氯化铵 (PTC, 相转移催化剂) 0.014 3 g (0.062 8 mmol) 加入到 10 mL 干燥的甲苯及 3 mL 5.5 mol/L 的 NaOH 混合溶剂中, 室温鼓 Ar 气 30 min, 加入 0.611 0 g (1 mmol) Monomer 1 和 0.490 2 g (1 mmol) Monomer 2。升温 90 °C 搅拌 48 h, 反应混合物变得粘稠且有强荧光,

冷却至室温, 倾入激烈搅拌的 300 mL 含有 5% 盐酸的甲醇中, 有红色沉淀生成。过滤收集并真空干燥, 固体产品再一次溶于甲苯中, 通过硅胶过滤掉不溶物。浓缩甲苯然后倾入甲醇中进行沉淀, 过滤收集并真空干燥, 得红色固体聚合物 (C12-PPE-BT)。 $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ (d, 6H, CH_3 -), 1.26~2.04 (m, 40H, $-(\text{CH}_2)_{10}-$), 4.07 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.96~7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.67~7.88 (m, 2H, benzothiadiazole ring)。IR (KBr, cm^{-1}): 2 920 (vs, $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-)$), 2 850 (vs, $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-)$), 2 206 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1 508~1 468 (s, $\nu(\text{ArC}=\text{C})$), 1 390 (s, $\delta(-\text{CH}_3)$), 1 277 (s, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1 219 (vs, $\nu(\text{C}-\text{O})$), 1 032, 841 (w, $\delta(\text{Ar-H})$), 721 (w, $\delta(-(\text{CH}_2)_n-)$)。元素分析: $(\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_n$ (626.94) $_n$: Calcd C 76.63, H 8.68, N 4.47; Found C 70.9, H 8.2, N 3.83. C6-PPE-BT, C8-PPE-BT 和 C10-PPE-BT 等交替共聚物, 其中 C6、C8 和 C10 分别代表支链为己氧基、辛氧基和癸氧基, 合成方法同 C12-PPE-BT 类似。

2 结果与讨论

2.1 热性能分析

C12-PPE-BT 的热重曲线 (TGA) 及 DSC 曲线见图 1。从 TGA 曲线来看, 在 200 °C 前有个平台, 其失重 5% 时的温度为 321 °C; 在 350 °C 出现一个拐点, 其失重 10% 时的温度为 367 °C; 其后, C12-PPE-BT 降解失重比较严重; 在 466 °C 时出现不是很明显的第二个拐点。第一个拐点与第二个拐点之间的失重, 是由于三键及烷氧基等的断裂所引起, 后面趋于平缓, 这与苯环及苯并噻二唑环不易降解有关。

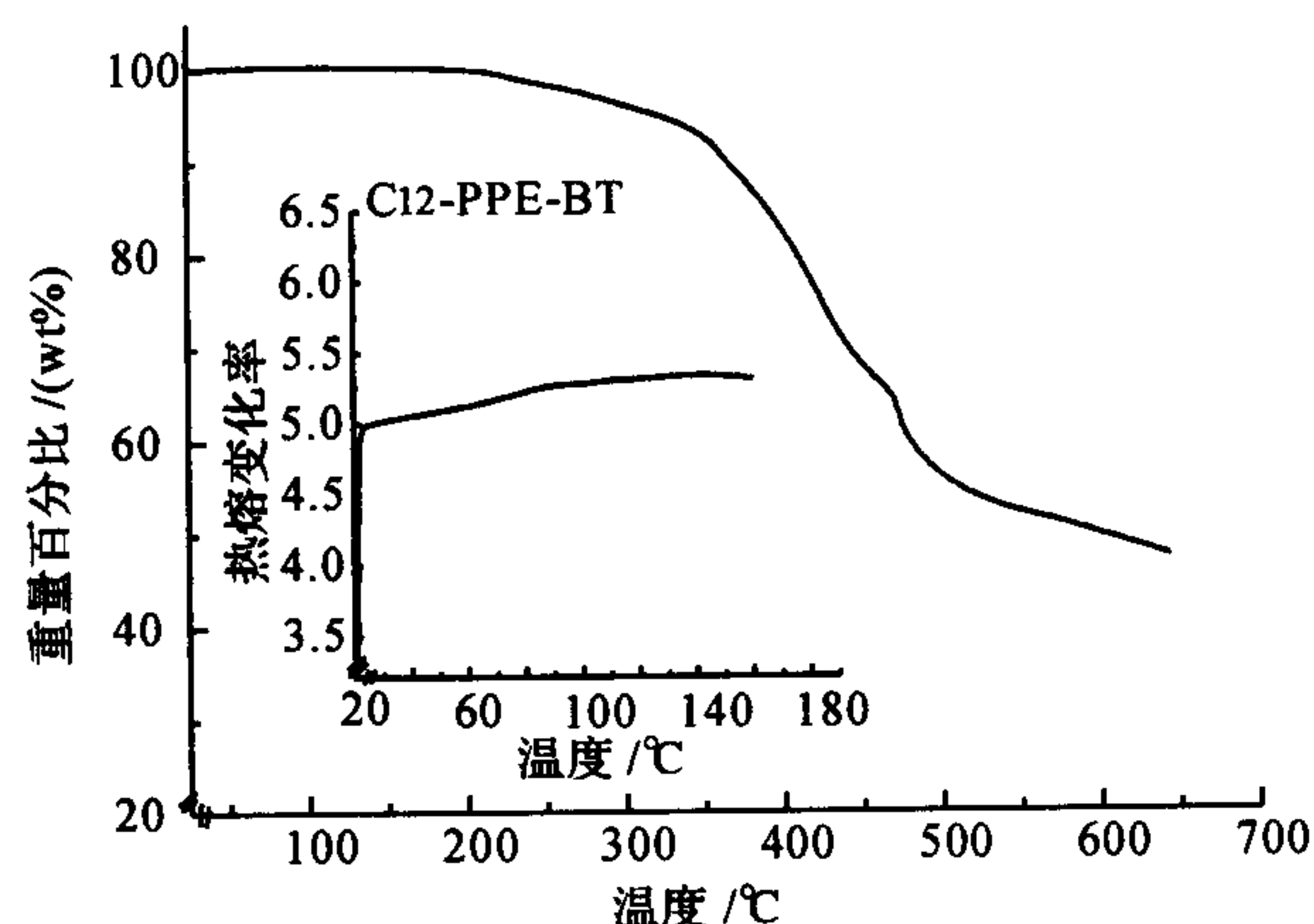


图 1 聚合物 C12-PPE-BT 的 TGA 和 DSC 曲线
加热速率 20 °C/min, 氮气

DSC 曲线仅显示出有一个玻璃化转变温度(T_g)为 77.5 °C,而没有结晶峰及熔化峰。可以推断是个无定形的结构,这对光伏器件的光吸收有利。

2.2 紫外和荧光分析

图 2 比较了不同支链长的交替共聚物对 UV-Vis 吸收和 PL 发射的影响。不同链长的聚合物的吸收峰在紫外-可见区有三个吸收峰,250 nm 附近的峰是芳环和苯并噻二唑的吸收,320 nm 附近是烷氧基侧链的吸收峰,在 480~500 nm 左右的第三个主要的吸收峰是共轭聚合物的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁的吸收。除了 C8-PPE-BT 和 C10-PPE-BT 外,其余二个聚合物的第一个和第二个吸收带峰强均高于第三个吸收带,这说明后两者的聚合度比较小,有效的共轭长度不大。其中 C8-PPE-BT 的最大吸收峰位于 507 nm,是吸收最红移的一个共聚物。虽然它们的吸收有一定的差别,但它们的 PL 发射却基本上一样,均有一个发射带,且峰位置也基本上一样,位于 563 nm 左右,这说明它们都有相同的发射团。聚合度在大于某一值后,聚合度对 PL 发射的影响不大。支链的长度对 PL 发射也没有太大的影响。

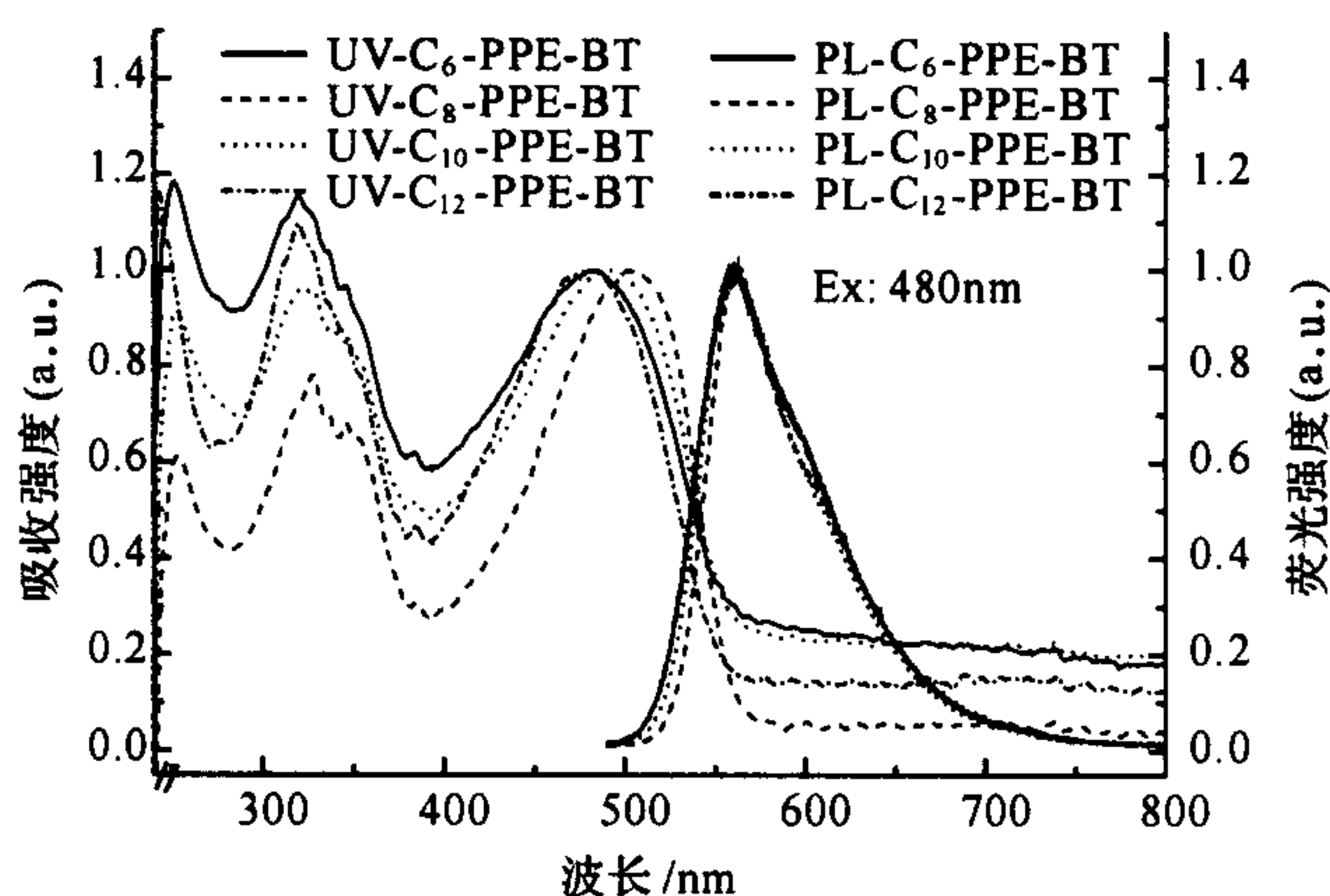


图 2 聚合物在氯仿中的紫外吸收和荧光发射光谱

对于 C12-PPE-BT 来讲,其吸收边在 565 nm,对应于光带隙为 $E_g^{\text{OPT}} = 2.19$ eV,与电化学带隙相比($E_g^{\text{EC}} = 1.94$ eV)偏大,不过在误差允许的范围之内。对于 C8-PPE-BT 而言,其吸收边为 585 nm,故光带隙为 2.12 eV,也大于其电化学带隙,不过要小于 C12-PPE-BT,这与其通过电化学所得的能带隙的比较结果是一致的。

图 3 是 C8-PPE-BT 和 C12-PPE-BT 的溶液和固体薄膜吸收与发射光谱,相比 C8-PPE-BT 与 C12-PPE-BT 的溶液和薄膜时的吸收与发射,发现固体时无论吸收或发射都变宽及发生红移。对于

C12-PPE-BT,其固体与溶液时的吸收与 PL 发射分别红移了 15 nm 和 42 nm。对于 C8-PPE-BT,其固体与溶液时的吸收与 PL 发射分别红移了 22 nm 和 45 nm。这是由于固态时,分子之间紧密堆积,增强了分子之间的相互作用,导致了基态能量的增加,并且由于三键使共聚物主链具有刚性,也加强了分子之间的相互作用,同时也就导致了固体比液体有较大的 Stokes 位移。对于 C12-PPE-BT,其溶液与固体时的 Stokes 位移分别是 78 nm 和 105 nm。对于 C8-PPE-BT,其溶液与固体时的 Stokes 位移分别是 56 nm 和 79 nm,可见固体时的 Stokes 位移要大于液体时的 Stokes,这也就验证了上面的分析。

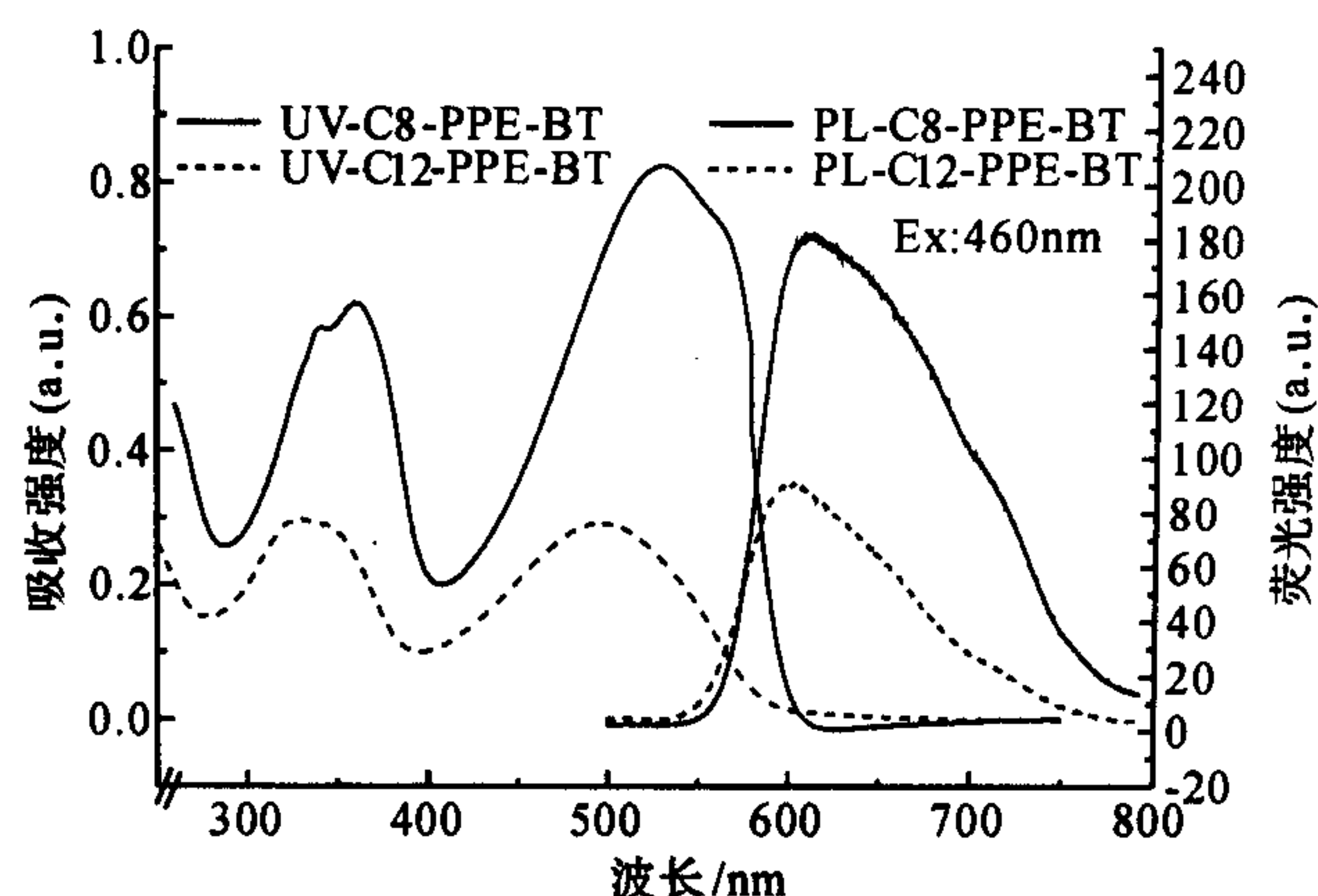


图 3 聚合物的固态紫外吸收和荧光发射光谱

对比 C8-PPE-BT 与 C12-PPE-BT 的固体时的 PL 发射,发现 C8-PPE-BT 的 PL 发射峰位于 608 nm, C12-PPE-BT 的发射峰则位于 602 nm。而溶液时的 PL 发射两者基本上没有差别,说明固态时支链长度不同对发射的影响较大。一般来讲,支链越长,其可阻挡分子间的相互作用,减少自我淬灭,导致 PL 发射蓝移及 PL 发光量子效率(ϕ)增加。这可从荧光量子效率测定给予验证。荧光量子效率的测定采用罗丹明-B 作为参比。

图 4 给出了 C8-PPE-BT, C12-PPE-BT 和罗丹明-B 的吸收和 PL 发射谱。从图 4 可知,三者的吸收都控制在 0.05 吸光度范围之内,它们的 PL 发射在同一范围内,但两共聚物的吸收波长范围同罗丹明-B 却有一定的差别。这就说明,所测的绝对荧光量子效率并不能代表真实的共聚物荧光量子效率,但可作定性的比较。样品 ϕ 的计算采用下面的公式:

$$\phi_x = \phi_r \left[\frac{\int A_r(\nu) d\nu}{\int A_x(\nu) d\nu} \right] \left(\frac{n_r^2}{n_x^2} \right) \left(\frac{D_x}{D_r} \right)$$

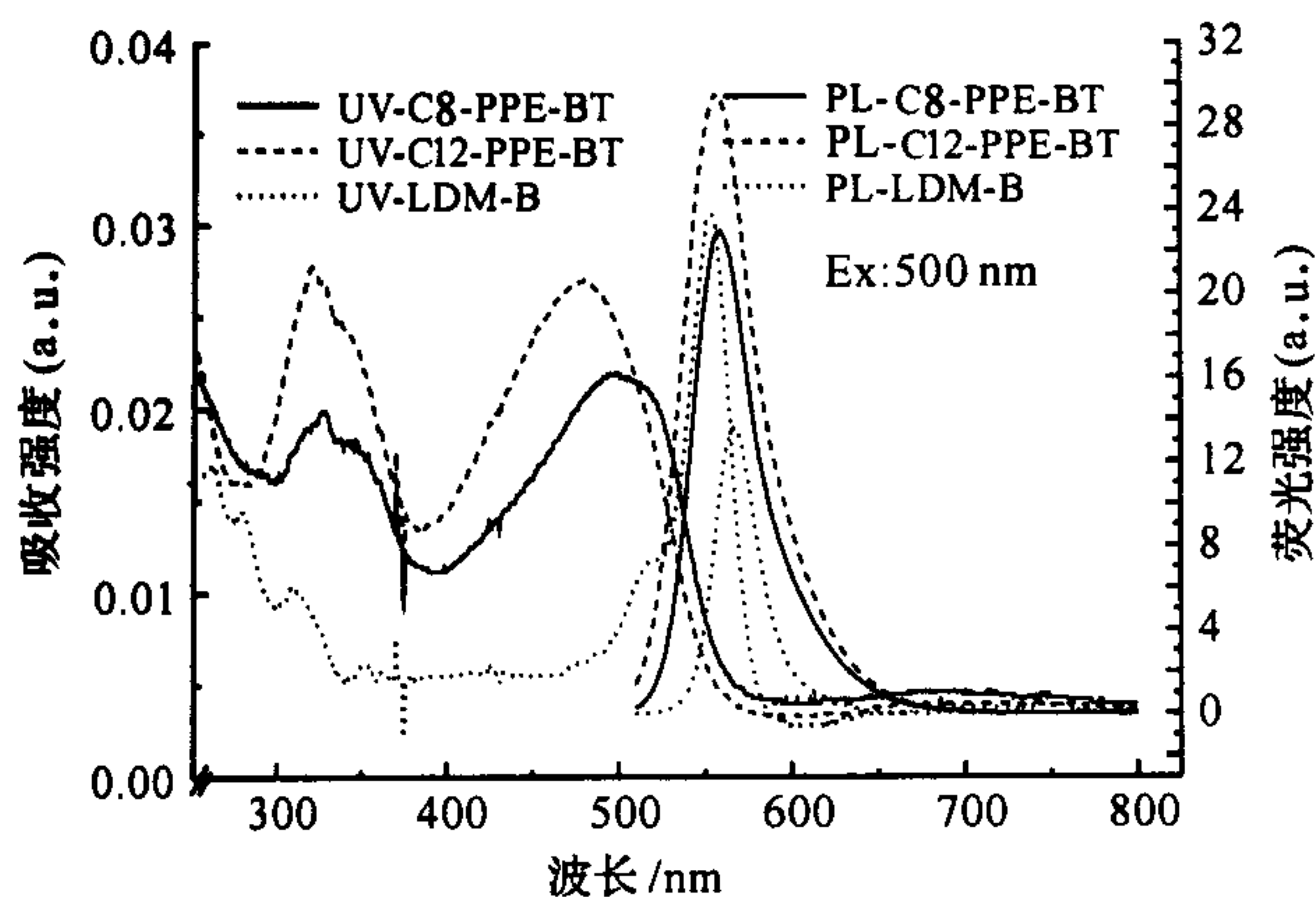


图 4 聚合物和罗丹明-B 在的氯仿中的紫外吸收和荧光发射光谱

其中, $\int A_r(\nu) d\nu$ 为溶液吸收的积分面积; n 是折光指数; D 是发射谱的积分面积; 下标 r 和 x 分别是参比和样品溶液。乙醇的折光指数为 1.361 (20℃); 所有样品 ϕ 的测定均用氯仿, 其折光指数为 1.447 6 (20℃)。

从表 1 的结果来看, 用罗丹明-B 作为参比时, C12-PPE-BT 的 ϕ 要大于 C8-PPE-BT 的 ϕ 。如果假设 C12-PPE-BT 的 ϕ 为 1, 则 C8-PPE-BT 的相对量子效率为 0.946。所以, 虽然它们两个共聚物的绝对量子效率不是很准确, 但从相对量子效率的比较可以知道, C12-PPE-BT 的荧光量子效率也大于 C8-PPE-BT。说明链长对荧光量子效率有一定的影响, 即长的支链可获得较大的荧光量子效率, 同时使 PL 发射蓝移, 也就证明了上面的分析结果。

表 1 C8-PPE-BT 和 C12-PPE-BT 的荧光量子效率

共聚物	$\int A_r(\nu) d\nu$ (400~800 nm)	D (510~800 nm)	ϕ
LDM-B (参比)	0.96	473.77	0.69 (参比)
C8-PPE-BT	1.95	1 211.041	0.768
C12-PPE-BT	2.63	1 726.760	0.811

由于该类型的聚合物是由电子给体与电子受体交替共聚而成的, 电子给体与电子受体之间是否存在电荷转移或能量转移可通过不同的 BT 含量的 C12-PPE-BT 来分析。从图 5 可知, 均聚物 C12-PPE 的 UV-Vis 吸收有两个峰, 其中 312 nm 的峰是侧链的吸收, 而 416 nm 是 C12-PPE 的共轭 $\pi-\pi^*$ 的电子跃迁吸收。C12-PPE 的发射峰比吸收峰窄, 有个强发射峰在 465 nm 及一个振动发射肩峰在 493 nm。这个振动发射可能是由于激子迁移至低能点的齐聚

物或链段上所引起的衰减发射。当加入 BT 单元时 (BT% 分别为 37.5% 和 50%), 吸收发生红移, 表明形成了一个新的能带结构。PL 发射变化则非常明显, C12-PPE 在 465 nm 处的共轭苯撑乙炔撑发射几乎完全消失, 变为仅是 BT 共聚单元的发射, 发射峰位于 561 nm, 不同的 BT 含量 (无论 BT 是 37.5% 还是 50%) 的 PL 发射几乎一样。当有 BT 单体共聚时, 共轭苯撑乙炔撑的发射的消失以及出现了一个新的发射峰, 表明 BT 共聚单元是个强有效的激子捕获中心, 也就是陷阱。苯撑乙炔撑链段的激发能非常有效地转移到了 BT 链段, 导致了 BT 单元两边的苯撑乙炔撑链段的激子被限制在了 BT 链段复合, 发射出相应于 BT 链段的红光。

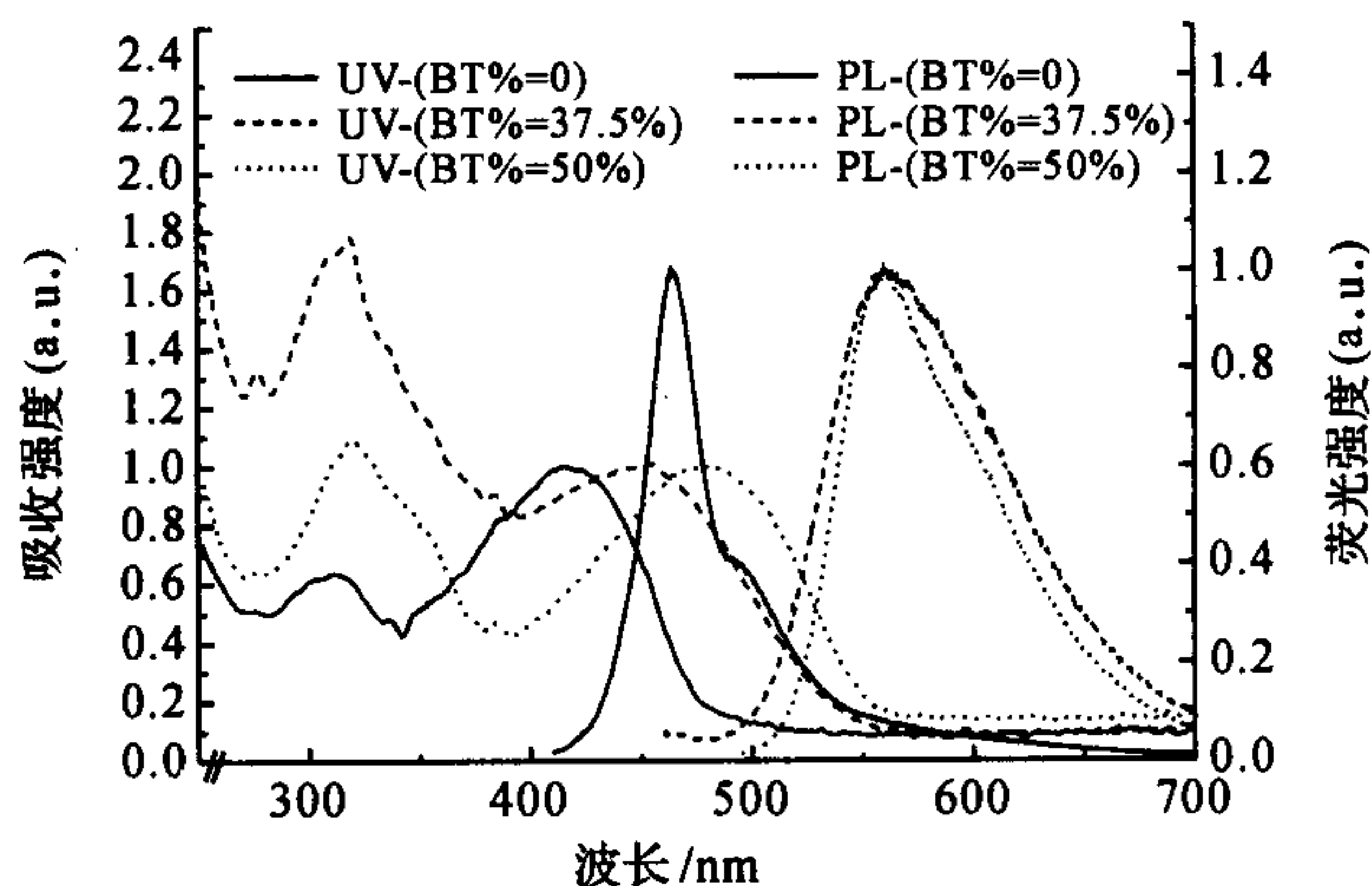


图 5 聚合物 C12-PPE-BT (BT%=0, 37.5, 50) 的紫外吸收和荧光发射光谱

2.3 PPE-BT 与 MEH-PPV 构成本体异质器件

C8-PPE-BT 具有较强的吸电子被还原的能力, 同 MEH-PPV (聚对苯撑乙烯) 相比, 其可用来做受体。C8-PPE-BT 同 MEH-PPV 构成本体异质结器件的光物理及光伏性能如下所述。图 6 给出了 C8-PPE-BT,

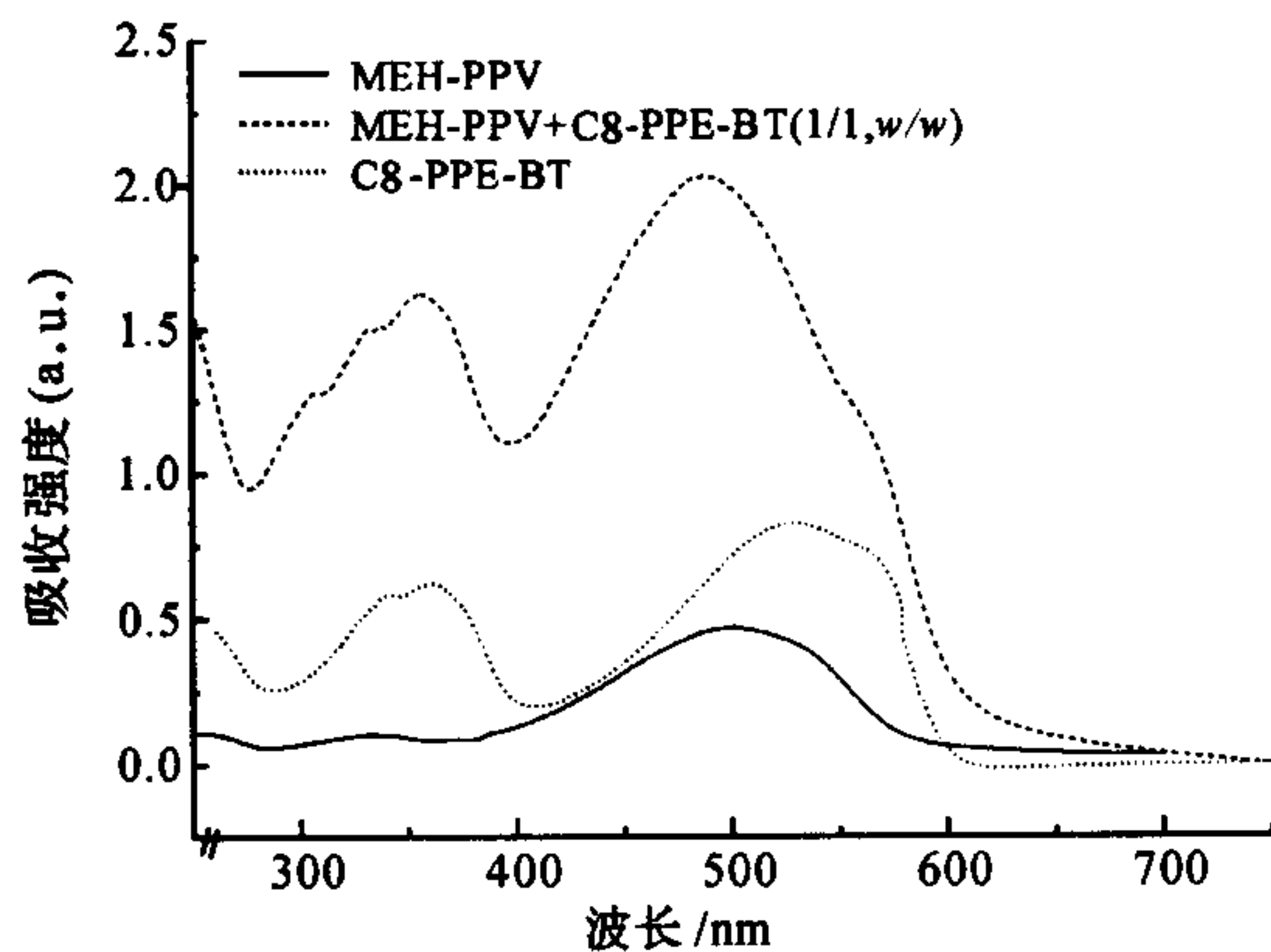


图 6 聚合物 C8-PPE-BT, MEH-PPV 和两者混合物 (1/1, 重量比) 的固态紫外吸收光谱

MEH-PPV 及两者重量比为 1:1 时的薄膜吸收光谱,从图中可以看出,两者复合后的 UV-Vis 吸收是两个组分的简单叠加,没有其他峰形的变化,说明在基态下,两个组分之间没有相互作用。

图 7 则给出了三者的薄膜荧光光谱,从图中明显可以看出,当 MEH-PPV 同 C8-PPEBT 混合成膜后,单纯的 MEH-PPV 在 561 nm 处的强荧光被几乎全部淬灭,在 600 nm 左右的振动发射,也有很大程度的淬灭。对于 C8-PPE-BT 来讲,与 MEH-PPV 复合后,其荧光反而有所增强,说明 MEH-PPV 同 C8-PPE-BT 之间的电荷转移不很完全,也存在一定的从 MEH-PPV 到 C8-PPE-BT 的能量转移。这不仅导致复合后的发射主要呈现出 C8-PPE-BT 的发射,而且强度也有所增加;这也暗示了在制成光伏器件后的效率不会很高,因为有一部分激子衰减发生了辐射(荧光)。

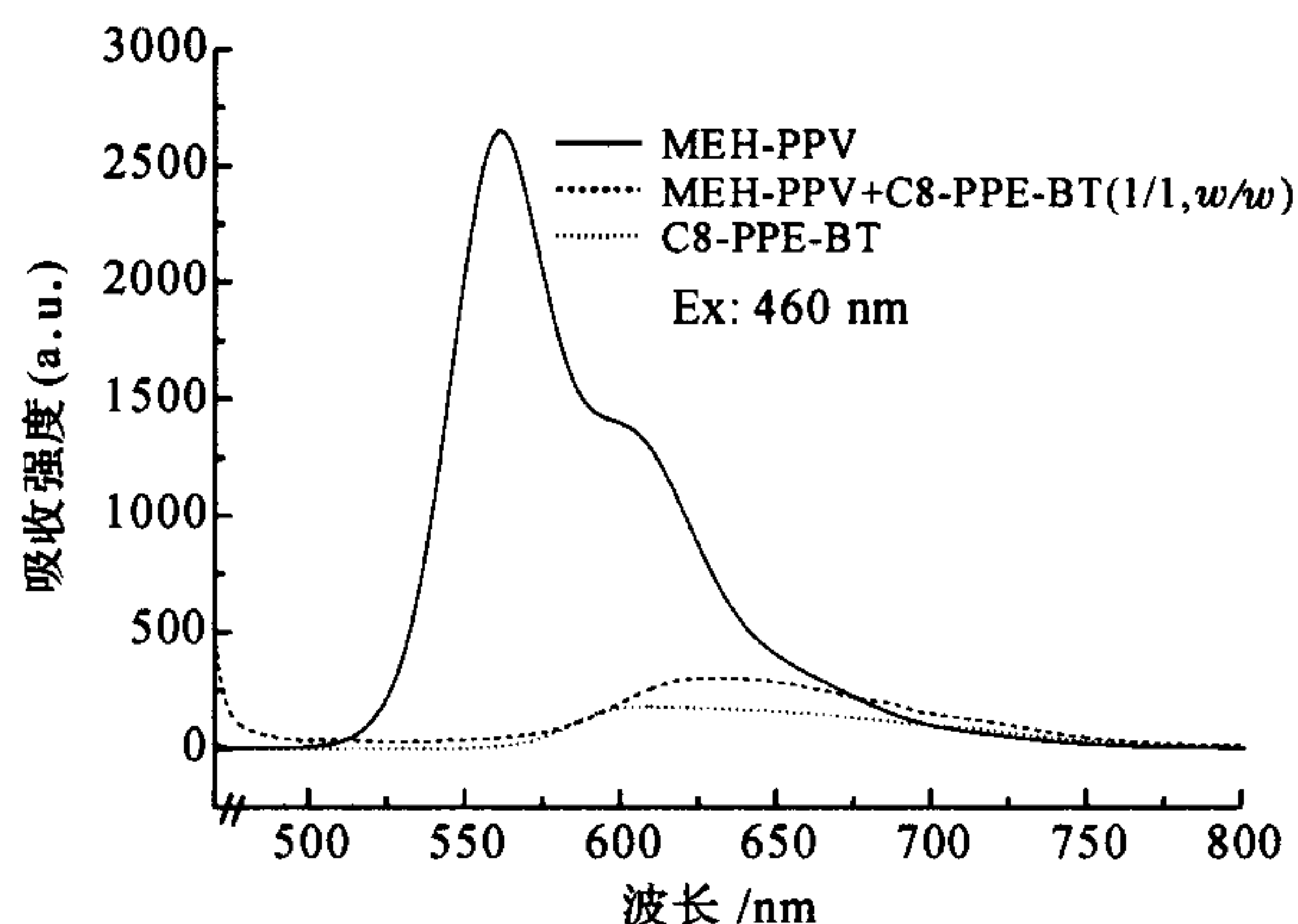


图 7 聚合物 C8-PPE-BT, MEH-PPV 和二者混合物 (1/1, 重量比) 的固态荧光发射光谱

制备的本体异质结光伏器件构型为 ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV + C8-PPE-BT (1/1, w/w)/Ba/Al, 其典型的电流/电压表征见图 8。从图 8 可以看出,零偏压下的暗电流密度 (I_{dark}) = 2.73×10^{-6} mA/cm²,在 ± 2 V 处的整流率仅为 10,表现出较差的整流特性。AM1.5 (78.2 mW/cm²) 光照条件下的开路电压 (V_{oc}) 为 0.7 V,短路电流密度 (I_{sc}) 为 0.016 mA/cm²,填充因子 (FF) 为 25.58%,能量转换效率 (η_e) 为 3.67×10^{-3} 。从中可知器件的能量转换效率非常低,这也就验证了上述关于 PL 淬灭的分析。这可能与 C8-PPE-BT 的电子受体强度不够大,电子的传输性能较差有关,还有器件的工艺没有优化所致。但器件却表现出了较高的开路电压。

从图 9 的光敏特性图上可知,器件 ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV + C8-PPE-BT (1/1, w/w)/

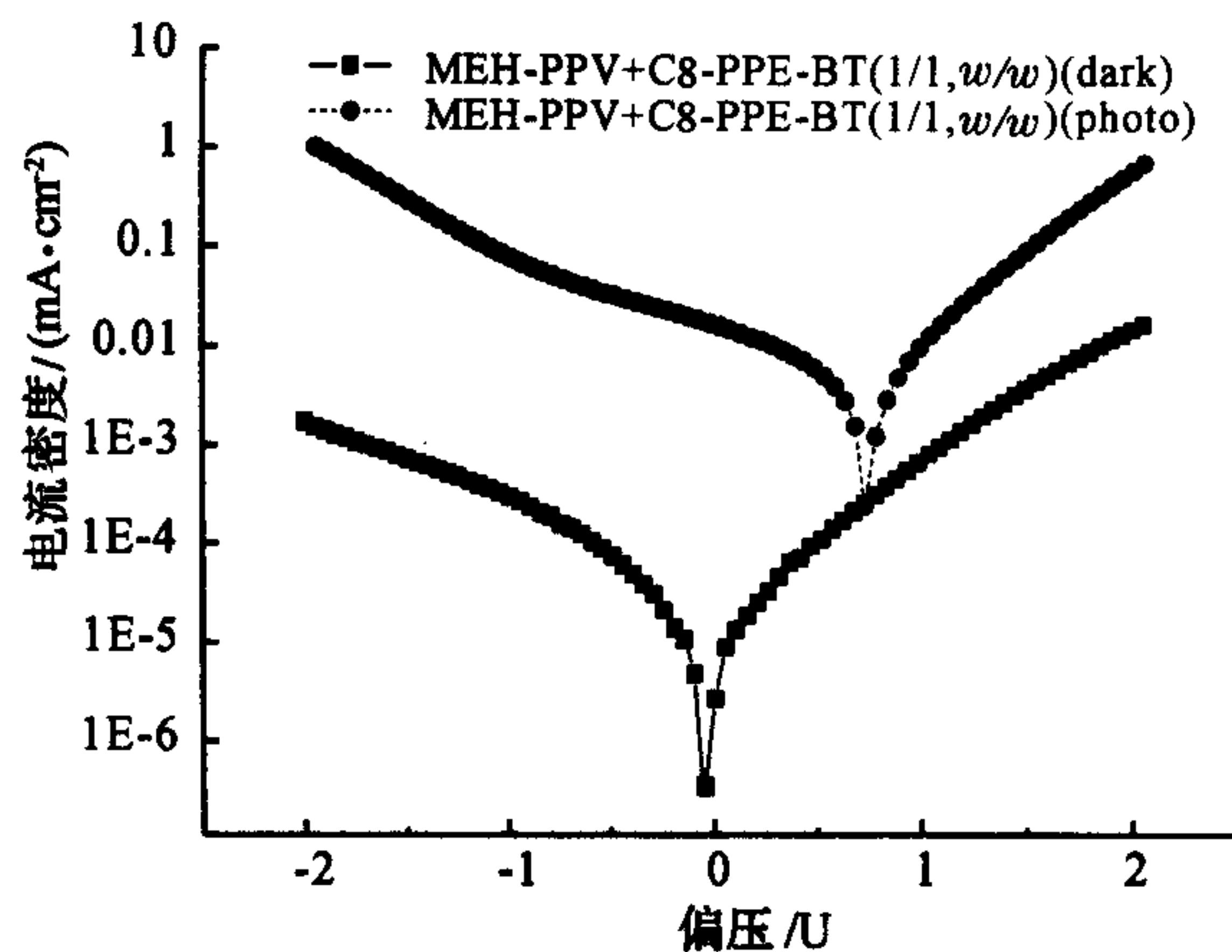


图 8 异质结器件 ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV + C8-PPE-BT/Ba/Al 的电流-电压曲线

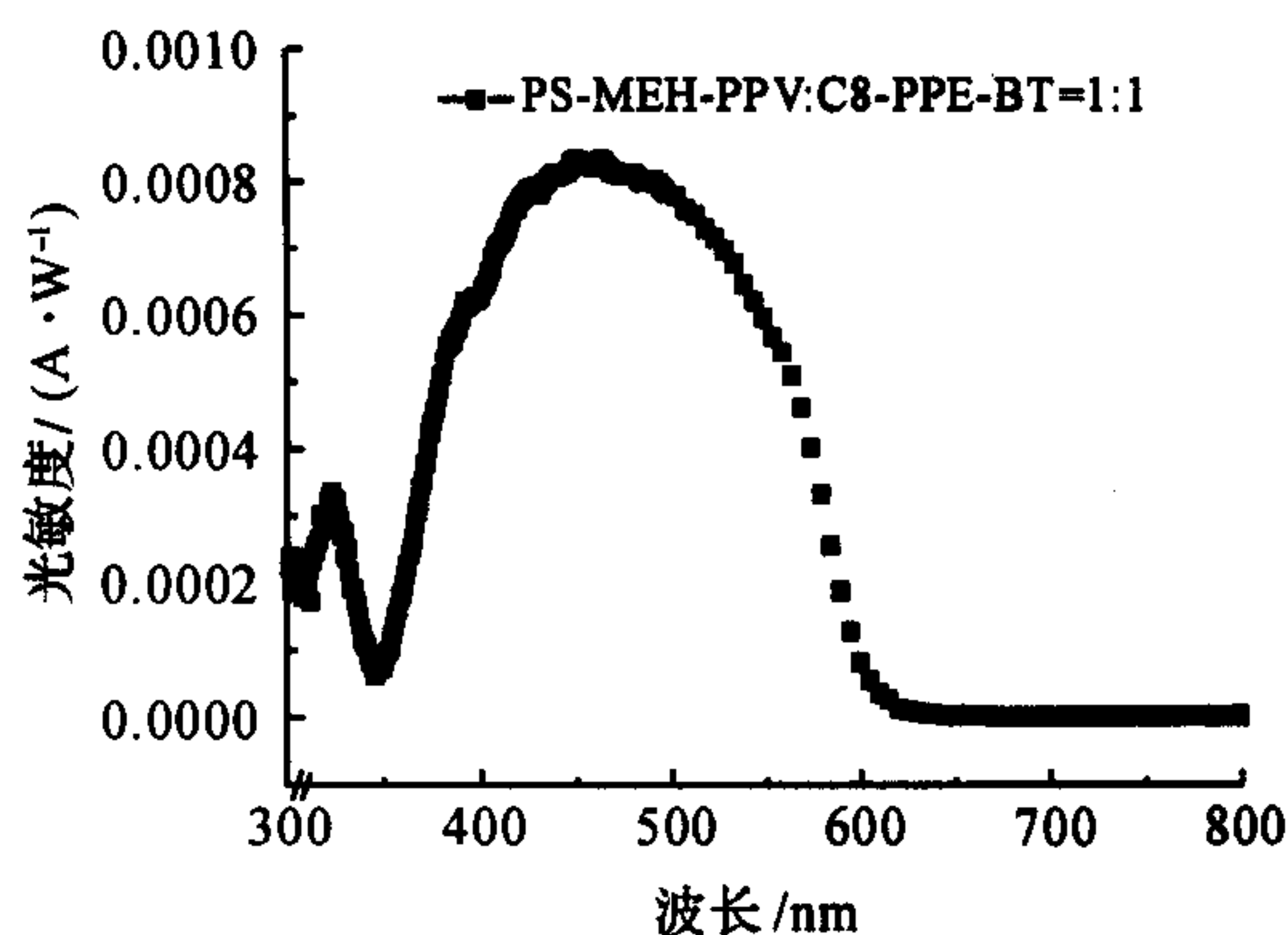


图 9 异质结器件 ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV + C8-PPE-BT/Ba/Al 的光敏特性曲线

Ba/Al 的光敏也较小,最大的光敏是 0.835 mA/W,位于 452 nm 处。对应的 EQE 为 0.23%。在 550~600 nm 左右的光敏主要来源于 C8-PPE-BT 的吸收对光电流的贡献所致。从器件的能量转换效率及 EQE 可知,器件的性能还有待进一步的提高。

比较 C8-PPE-BT 分别作电子给体与电子受体的光伏器件,可知其更适合作电子给体。说明在 C8-PPE-BT 中空穴的传输性能好于电子的传输性能,虽然从 C8-PPE-BT 的电化学分析知其也易得电子还原,但如果电子的传输性能较差,电子在没有到达电极就有可能失活。所以,既要提高共轭聚合物的电子迁移率又要具有大的电子亲和能是个研究难点。

3 结 论

在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 催化剂和相转移催化剂 (PTC) 存在下,采用 Heck 交叉偶联缩聚反应,制得两类电子给体与电子受体单元交替的共聚物 C8-PPE-BT 和 C12-PPE-DCNTB;它们的紫外-可见吸收和 PL 发射比相应的均聚苯撑乙炔衍生物有大

幅度的红移,它们具有好的热稳定性和较高的 PL 发光量子效率。PPE-BT 与给体 MEH-PPV 构成器件时,其能量转换效率为 2.54×10^{-3} ,说明电子在 PPE-BT 和 PPE-DCNTB 中的迁移率较小。

参考文献:

- [1] Yamamoto T. Pi-conjugated polymers bearing electronic and optical functionalities. Preparation by organometallic polycondensations, properties, and their applications[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1999, 72: 621—638.
- [2] Inbasekaran M, Woo E, Wu W, *et al.* Wujkowski L. Fluorene homopolymers and copolymers[J]. Synth Met, 2000, 111—112: 397—401.
- [3] Ng S C, Lu H F, Chan H S O, *et al.* Blue Electro-luminescence from a Novel Donor/Acceptor Polymer Structure[J]. Adv Mater, 2000, 12: 1122—1125.
- [4] Millard I S. High-efficiency polyfluorene polymers suitable for RGB applications[J]. Synth Met, 2000, 111—112: 119—123.
- [5] Agrawal A K, Jenekhe S A. Synthesis and processing of heterocyclic polymers as electronic, optoelectronic, and nonlinear optical materials. 2. New series of conjugated rigid-rod polyquinolines and polyanthrazolines[J]. Macromolecules, 1993, 26(5): 895—905.
- [6] Karikomi M, Kitamura C, Tanaka S, *et al.* New narrow-bandgap polymer composed of benzobis(1,2,5-thiadiazole) and thiophenes[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117(25): 6791—6792.
- [7] Zhang Q T, Tour J M. Alternating donor/acceptor repeat units in polythiophenes intramolecular charge transfer for reducing band gaps in fully substituted conjugated polymers[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(22): 5355—5362.
- [8] Gunatunga S R, Jones G W, Kalaji M, *et al.* Synthesis and characterisation of low band gap polymers[J]. Synth Met, 1997, 84(1—3): 973—974.
- [9] Dhanabalan A, Van Dongen J L J, Van Duren J K J, *et al.* Synthesis, Characterization, and Electrooptical properties of a new alternating n-dodecylpyrrole-benzothiadiazole copolymer[J]. Macromolecules, 2001, 34: 2495—2501.
- [10] Zhan X W, Liu Y Q, Zhu D B, *et al.* Synthesis and characterization of processible electroluminescent poly[(2,7-diethynyl-9,9-di-2-ethylhexylfluorene)-alt-co-(2,5-thienylene)][J]. Synth Met, 2001, 124: 323—327.
- [11] Egbe D A M, Tillmann H, Birckner E, *et al.* Synthesis and properties of novel well-defined alternating PPE/PPV copolymers[J]. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 2712—2726.
- [12] Egbe D A M, Birckner E, Klemm E. Highly luminescent Diyne ($-C \equiv C - C \equiv C -$) containing hybrid polyphenyleneethynylene/poly(p-phenylenevinylene) polymer; synthesis and characterization[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40: 2670—2679.
- [13] Weder C, Wrighton M S. Efficient Solid-State Photoluminescence in New Poly(2,5-dialkoxy-p-phenyleneethynylene)s[J]. Macromolecules, 1996, 29: 5157—5165.
- [14] 李 武,牛俊峰,赵军子,等. 烷氧基对聚对苯撑乙炔溶解性和光谱性能的影响[J]. 浙江科技学院学报, 2004, 16(2): 84—87.
- [15] 牛俊峰,李 武,李 惠,等. 间位苯环阴隔聚对苯撑乙炔的合成及光谱性能[J]. 浙江科技学院学报, 2004, 16(3): 159—163.
- [16] Pilgram K, Zupan M, Skiles R. Bromination of 2,1,3-benzothiadiazoles[J]. J Heterocycl Chem, 1970, 7: 629—633.