

聚苯撑乙炔共轭聚合物的合成及光电性能

牛俊峰,杨志祥,黄光荣,曾 翎

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,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(苯撑乙炔-氰基乙烯苯撑)共聚物(C12-PPE-DCNTB),比较了聚合物的紫外吸收光谱和荧光光谱特征及热稳定性。以 ITO 为阳极, Ba/Al 为阴极,制备了构型为 ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV+C12-PPE-DCNTB(1/1, *m/m*)/Ba/Al 的本体异质结器件,初步讨论了活性层的光物理特征及器件的光伏性能。

关键词: 共轭聚合物;聚苯撑乙炔;氰基乙烯苯撑;光伏性能

中图分类号: O632.17;O631.2

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2006)02-0090-04

Synthesis and Photovoltaic Devices Performance of Poly(phenylene-bisethynylene)-alt-((cyano-styryl)benzene)

NIU Jun-feng, YANG Zhi-xiang, HUANG Guang-rong, ZENG Ling

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

Abstract: poly(phenylene-bisethynylene)-alt-((cyano-styryl)benzene) alternating copolymer containing electron donor and electron acceptor units was synthesized by cross-coupling polycondensation with $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ and phase transfer catalysts. The UV-Vis and PL of copolymer were measured respectively. Photovoltaic devices based on the configuration of ITO/PEDOT-PSS/ C12-PPE-DCNTB /Ba/Al were fabricated. The photophysics of active layer, photovoltaic performance of the devices was also discussed.

Key words: conjugated polymer; poly(phenyleneethynylene); (cyano-styryl)benzene; photovoltaic devices

1992年,Heeger^[1]及Yoshino^[2]两小组分别独立地发现了从导电聚合物到富勒烯存在着光诱导电子转移现象,随后发展了双层单异质结器件,受体也从C60发展成其溶解性好的衍生物PCBM,但效率

仍只有0.5%左右^[3,4],结果发现只有在激子到异质结界面扩散范围内的吸收光才对光电流有贡献。俞刚等在太阳能电池的光活性层中引入本体异质结构型^[5,6],即将共轭聚合物和富勒烯衍生物混合,形成

收稿日期:2006-03-01

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(Y404342);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,副教授,博士,主要从事光电功能高分子材料研究。

一个三维的异质结,从而在整个结构内都可产生有效的光诱导电荷转移。对电极进行修饰也可进一步提高器件效率,例如:采用 PEDOT-PSS 对阳极 ITO 修饰, LiF 对阴极 Al 修饰,可得到能量转换效率为 3.3%(AM1.5)的光伏器件^[7]。为了进一步提高聚合物太阳能电池的光吸收效率, Duren 等人^[8,9]首次提出了应用低能带隙聚合物来提高光富集效率,但由于受到所合成低能带隙聚合物分子量过小的影响,效率只有 1%。合成新型的聚合物受体(宽的可见光吸收范围、大的电子亲和能及高的分子量)及空穴传输能力更大的给体是目前主要的研究热点之一。

本文合成了主链上同时含有三键和双键并带有强吸电子基团氰基的共轭聚合物聚(苯撑乙炔-氰基乙烯撑)(C12-PPE-DCNTB)。引入氰基的目的是加强电子接受能力,双键的引入可提高分子链的共轭性进而提高电荷的传输性能,把合成聚合物(C12-PPE-DCNTB)作为电子受体与 MEH-PPV 构成本体异质结器件,研究了其光伏性能。

1 实验部分

1.1 光伏器件的结构

光伏特征的测量参见文献[10],光伏器件结构如图 1 所示。

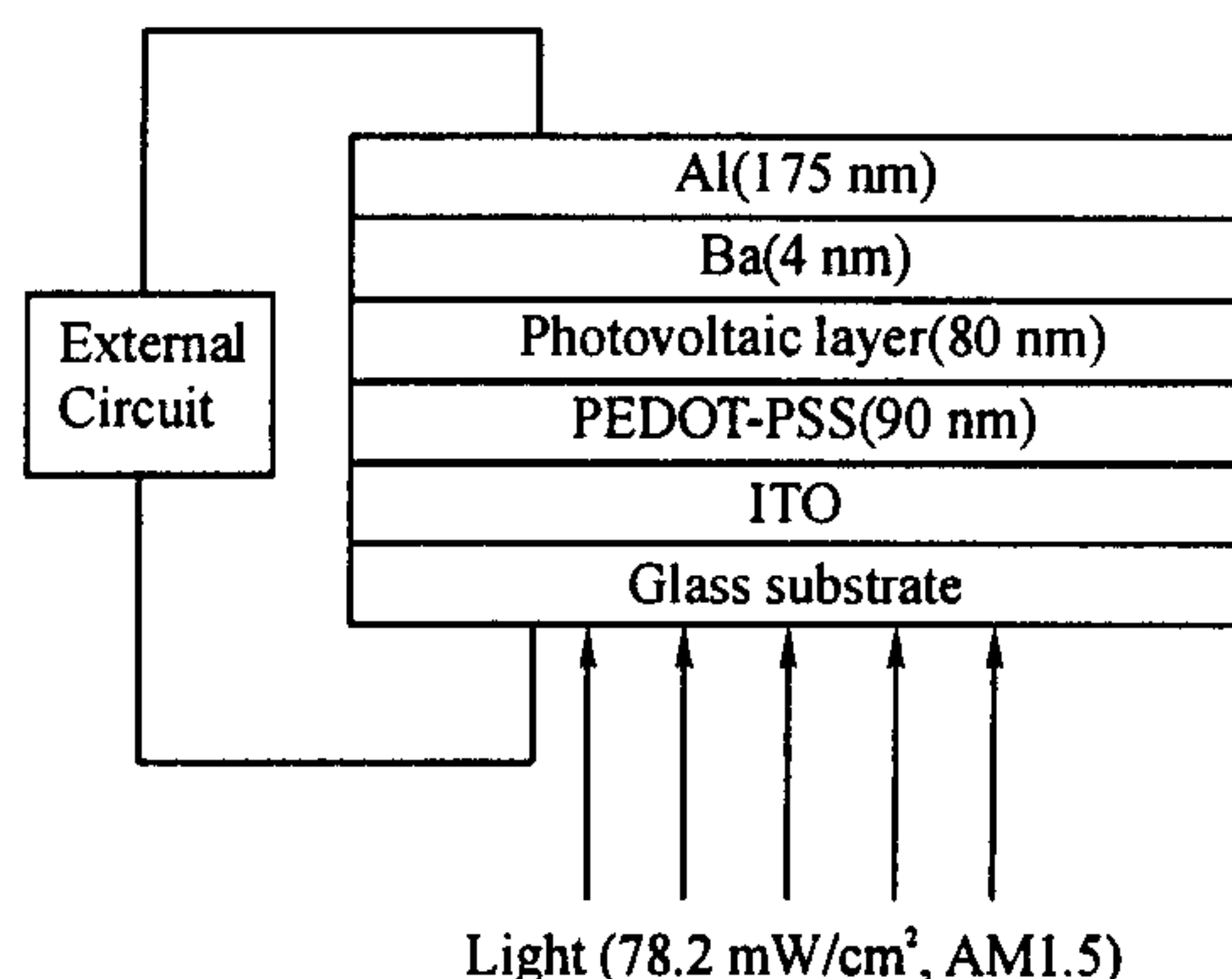


图 1 聚合物光伏器件复合结构示意图

1.2 单体、聚合物的合成

1.2.1 单体 Monomer 1 和 Monomer 2 的合成

Monomer 1 的合成见文献[11], Monomer 2 和 C12-PPE-DCNTB 的合成如图 2 所示。

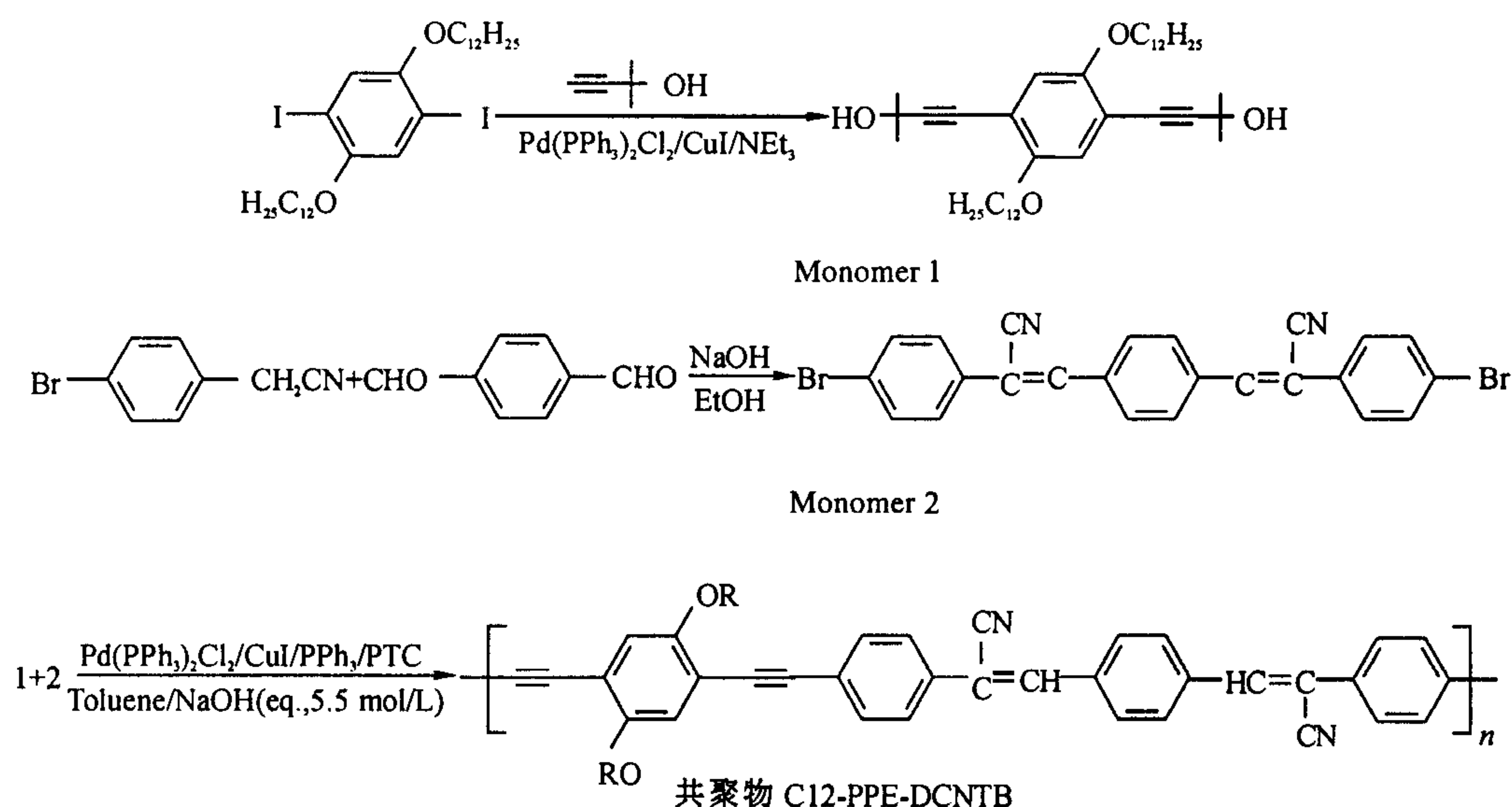


图 2 单体和共聚合物 C12-PPE-DCNTB 合成路线

1,4-二(β-氰基-对溴苯乙烯基)苯(Monomer 2)的合成:氩气氛中将 4-溴苯乙腈 1.96 g(10 mmol)和对苯二甲醛 0.62 g(5 mmol)溶于 50 mL 干燥的无水乙醇。慢慢滴加 50 mg NaOH 于 30 mL 干燥的无水乙醇混合液,室温搅拌 1 h,逐渐有沉淀生成,过滤水洗并真空干燥得黄色固体。产率 89%, M. p. (熔点):295~296 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm, 核磁氢谱):δ=8.0(s, 2H, vinyl H),

7.79(d, 2H, Ar-H), 7.52~7.60(m, 8H, Ar-H), 7.44(s, ¹H, Ar-H), 7.38(s, ¹H, Ar-H)。Anal, calcd for C₂₄H₁₄N₂Br₂(490.20); Calcd. C 58.80, H 2.88, N 5.71; Found C 58.47, H 2.86, N 5.54。

1.2.2 共聚合物 C12-PPE-DCNTB 的合成 氩气氛中将 Pd(PPh₃)₂Cl₂ 0.06 g(0.08 mmol), CuI 0.06 g(0.33 mmol), PPh₃ 0.12 g(0.48 mmol)和苄基三乙基氯化铵(PTC)0.01 g(0.06 mmol)加入到 10 mL

甲苯和 3 mL NaOH (5.5 mol/L) 混合溶剂中, 室温搅拌 30 min。加入 Monomer 1 0.61 g (1 mmol) 和 Monomer 2 0.49 g (1 mmol), 在 90 °C 下反应 20 h, 反应物变得非常黏稠并且有强荧光。停止反应冷却至室温, 倾入到 300 mL 甲醇溶液中 (含 5% HCl), 产生大量沉淀, 过滤水洗并真空干燥得桔橘固体。¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.87 (d, 6H, CH₃-), 1.26~1.87 (m, 40H, -(CH₂)₁₀-), 4.07 (bs, 4H, -CH₂O-), 7.04 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (m, 4H, Ar-H), 7.53~7.72 (m, 8H, Ar-H), 8.04 (s, 2H, vinyl-H). IR (KBr, cm⁻¹): 2 924 and 2 852 (vs, ν (CH₃-, -CH₂-)), 2 216 (m, ν (C \equiv N) and (C \equiv C)), 1 601~1 414 (m, ν (aromatic and vinylene C=C)), 1 382 (s, δ (CH₃-)), 1 277 (m, ν (C-C)), 1 217 (s, ν (C_{aryl}-OR)), 1 016 (m, δ (trans-CH=C(CN)-)). Anal, calcd for (C₅₈H₆₆N₂O₂)_n (823.17)_n: Calcd. C 84.63, H 8.08, N 3.40; Found C 84.56, H 7.98, N 3.28。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 3 给出了 C12-PPE-DCNTB 的热重曲线 (TGA) 及差式扫描量热曲线 (DSC)。从 TGA 曲线上可知, 270 °C 以前有个平台; 270 °C 以后降解比较明显, 其失重 5% 时的温度为 335 °C; 369 °C 出现拐点; 450 °C 以前的失重分析是三键或双键处的断裂所引起的; 450 °C 以后, 降解相对比较缓慢, 分析主要是芳环或支链的降解。DSC 分析表明, 该共聚物有相变, 但没有玻璃化转变。在 187 °C 附近有个宽吸热峰, 在 256 °C 附近有个宽的放热峰。

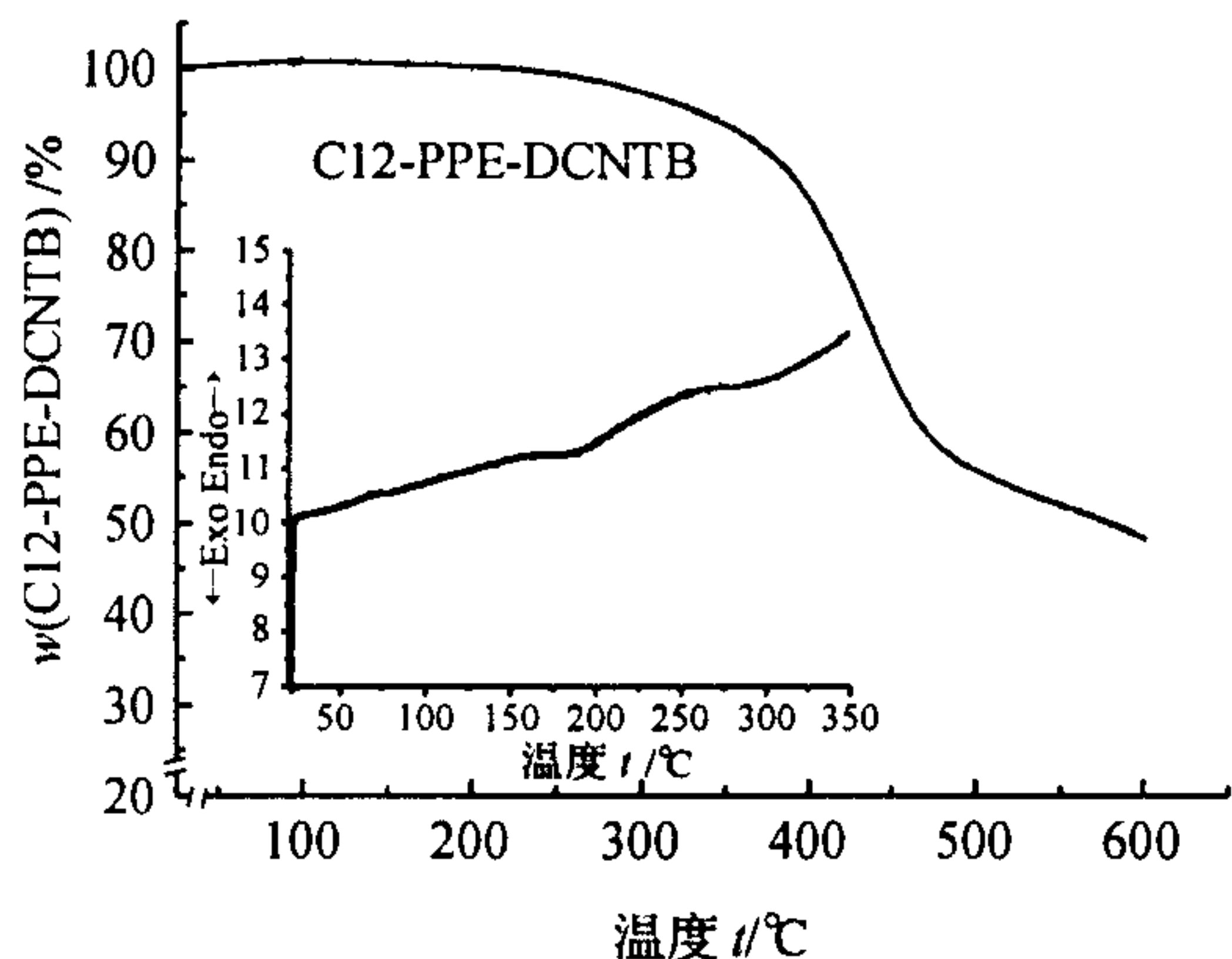


图 3 C12-PPE-DCNTB 的 TGA 和 DSC 曲线
氮气氛, 升温速率 20 °C/min

2.2 紫外和荧光分析

图 4 给出了 C12-PPE-DCNTB 在氯仿溶液和

固态薄膜的 UV-Vis 和 PL 光谱。从溶液 UV 吸收光谱可知, 该共聚物的 π - π^* 电子跃迁最大吸收处位于 418 nm, 其吸收边位于 513 nm。其光带隙为 2.417 eV, 比其电化学带隙要大。固态薄膜的 UV 最大吸收峰位于 428 nm 处, 比溶液最大吸收峰红移了 10 nm。共聚物在溶液中的 PL 最大发射峰位于 563 nm, 固态薄膜的最大发射峰位于 596 nm, 共聚物溶液的 Stokes 位移达 145 nm, 而固态薄膜的 Stokes 达 168 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^[12-14]。

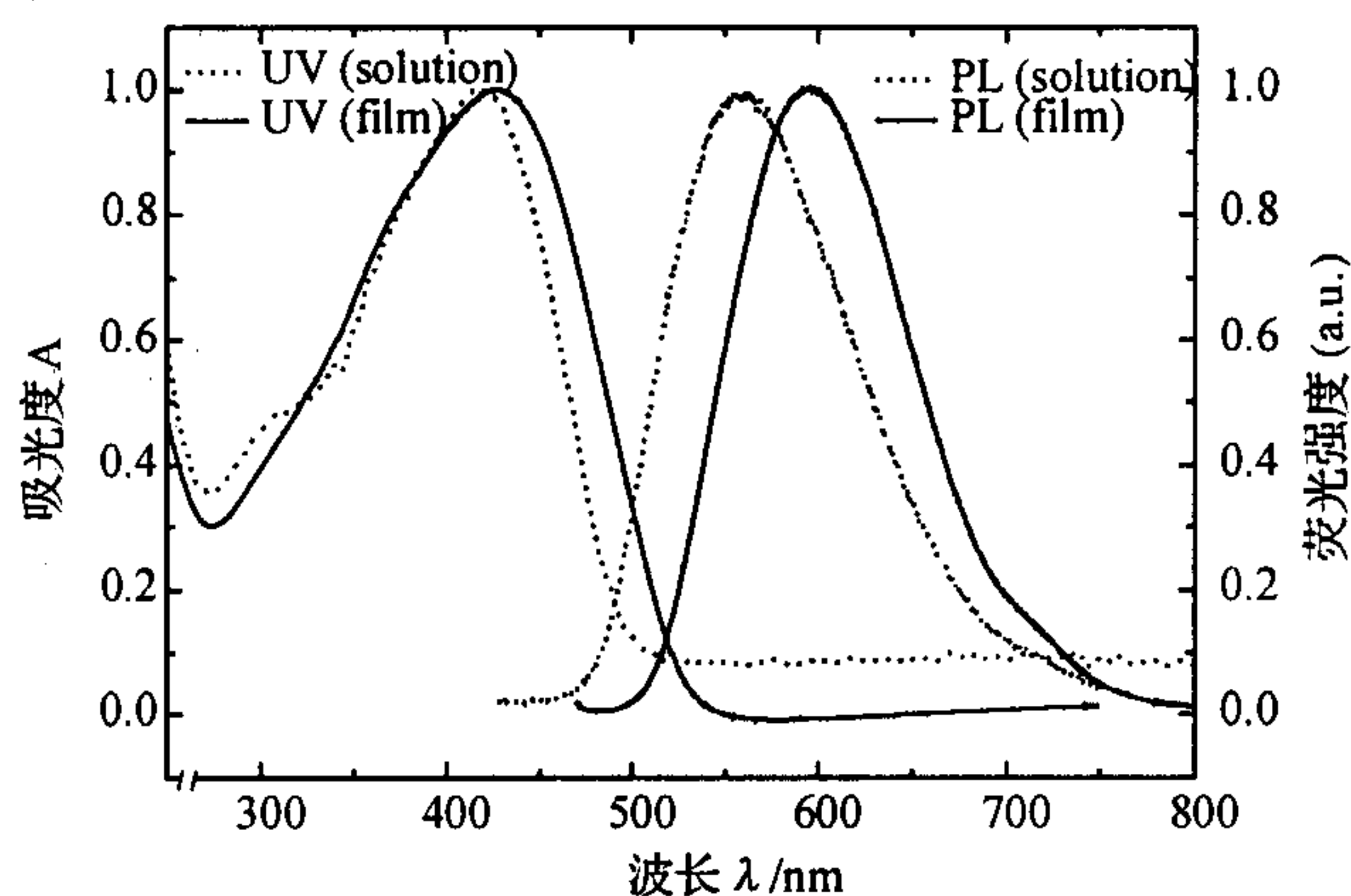


图 4 C12-PPE-DCNTB 在氯仿溶液中的紫外和荧光光谱

图 5 给出了 C12-PPE-DCNTB, MEH-PPV 及两者质量比为 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。

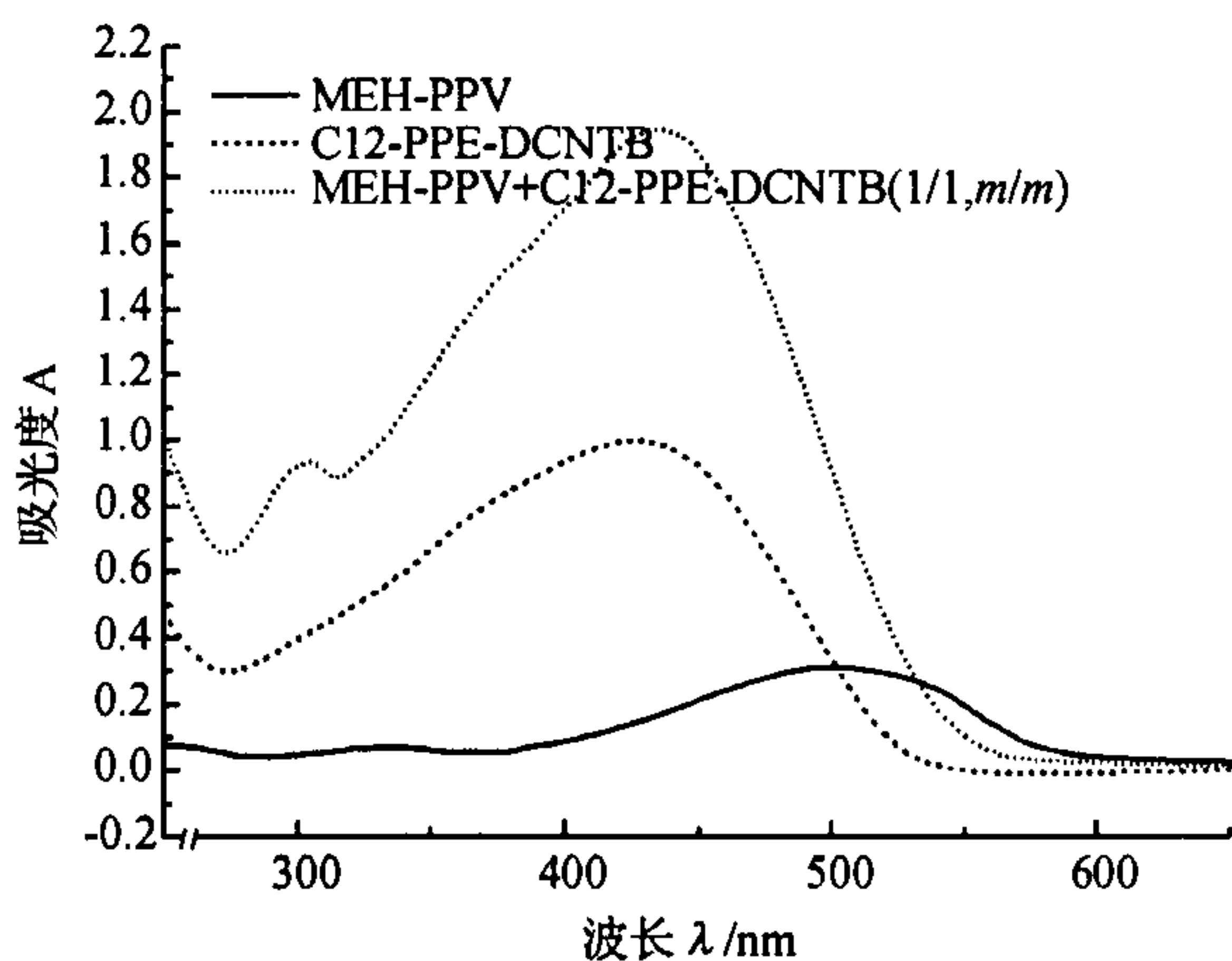


图 5 C12-PPE-DCNTB, MEH-PPV 及两者质量比为 1:1 时的薄膜吸收光谱

2.3 电化学分析

图6给出了C12-PPE-DCNTB的循环伏安(CV)曲线,从图6可以看出,阴极扫描峰是不可逆的,其启动还原电位 $E_{\text{on}}^{\text{red}} = -0.73\text{V}$ (vs. Ag/AgCl)。高于 MEH-PPV (-1.48V) 及 CN-PPV (-1.38V)。表明该共聚物比后两者有更大的电子亲和能,这可归结于共聚物主链即有弱吸电子的刚性碳碳三键结构,又有强吸电子的 CN 基。共聚物阳极扫描峰也是不可逆的,启动氧化电位 $E_{\text{on}}^{\text{ox}} = 1.195\text{V}$ (vs. Ag/AgCl),同样的也高于 MEH-PPV (0.7V) 和 CN-PPV (1.15V)。高的氧化电位说明该共聚物难于被氧化,即难以给出电子或者接受空穴,同时也说明共聚物对水和氧是比较稳定的,经计算知其电化学带隙是 1.93eV 。

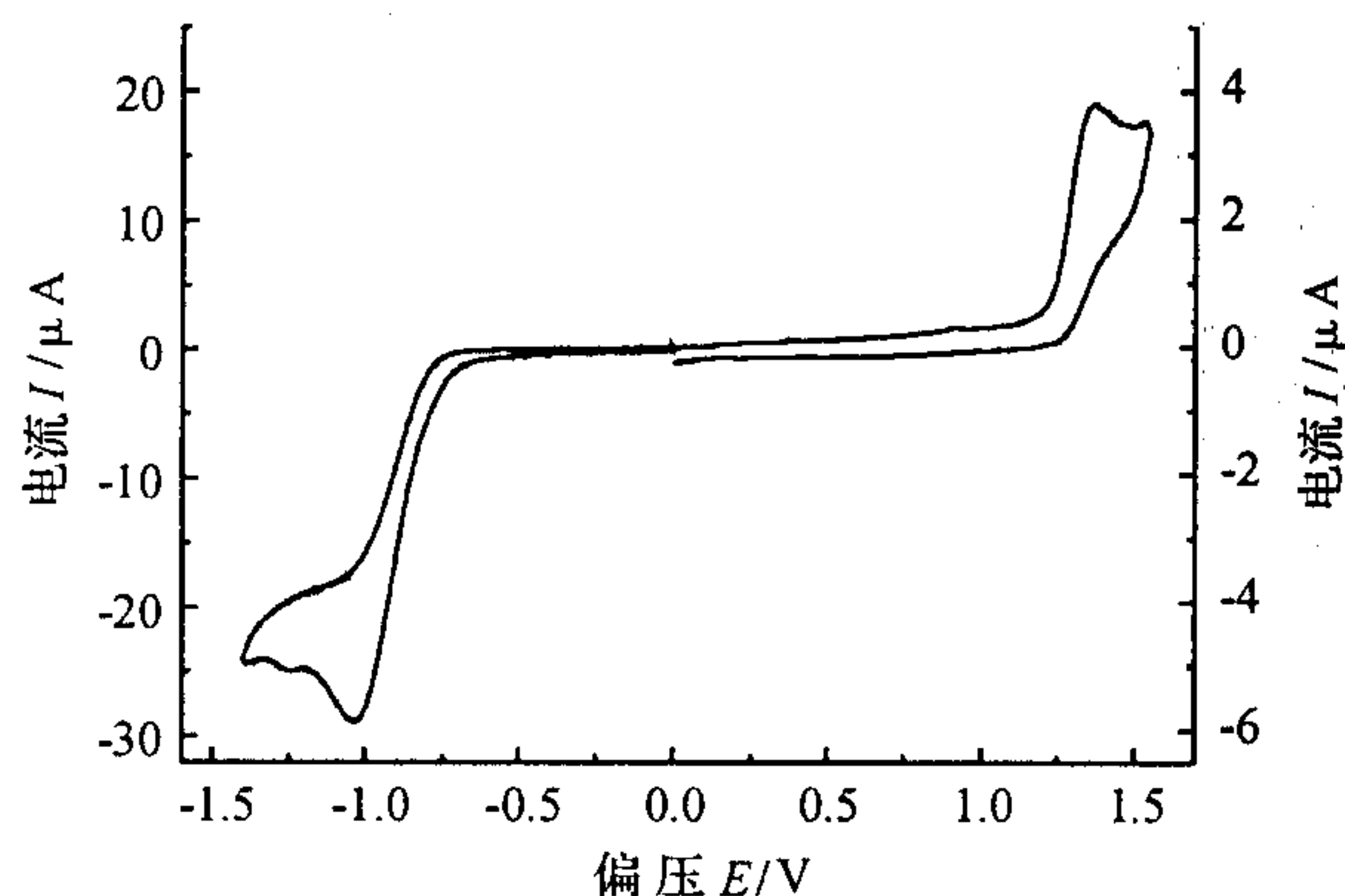


图6 C12-PPE-DCNTB 在 CH_2Cl_2 溶液 (Bu_4NPF_6 为电极,参比 Ag/AgCl 电极)中的循环伏安曲线

2.4 C12-PPE-DCNTB 与 MEH-PPV 构成本体异质结器件

制备的本体异质结光伏器件构型为 ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV+C12-PPE-DCNTB(1/1, m/m)/Ba/Al,图7是光伏器件的电流/电压曲线,从图中可以看出,零偏压下的暗电流密度 (I_{dark}) $= 5.14 \times 10^{-8}\text{mA}/\text{cm}^2$,在 $\pm 2\text{V}$ 处的整流率非常小,几乎表现不出二极管的整流特性。AM1.5 ($78.2\text{mW}/\text{cm}^2$) 光照条件下的开路电压 $V_{\text{oc}} = 1.05\text{V}$,短路电流密度 $I_{\text{sc}} = 0.0081\text{mA}/\text{cm}^2$,填充因子 $\text{FF} = 23.22\%$,能量转换效率 $\eta_c = 2.54 \times 10^{-3}\%$ 。器件的能量转换效率比较低,分析是由于 C8-PPE-DCNTB 的电荷迁移率较小的原因。

3 结论

合成了一种新型共聚物(C12-PPE-DCNTB),其电化学分析显示它具有较高的氧化及还原势能,说明

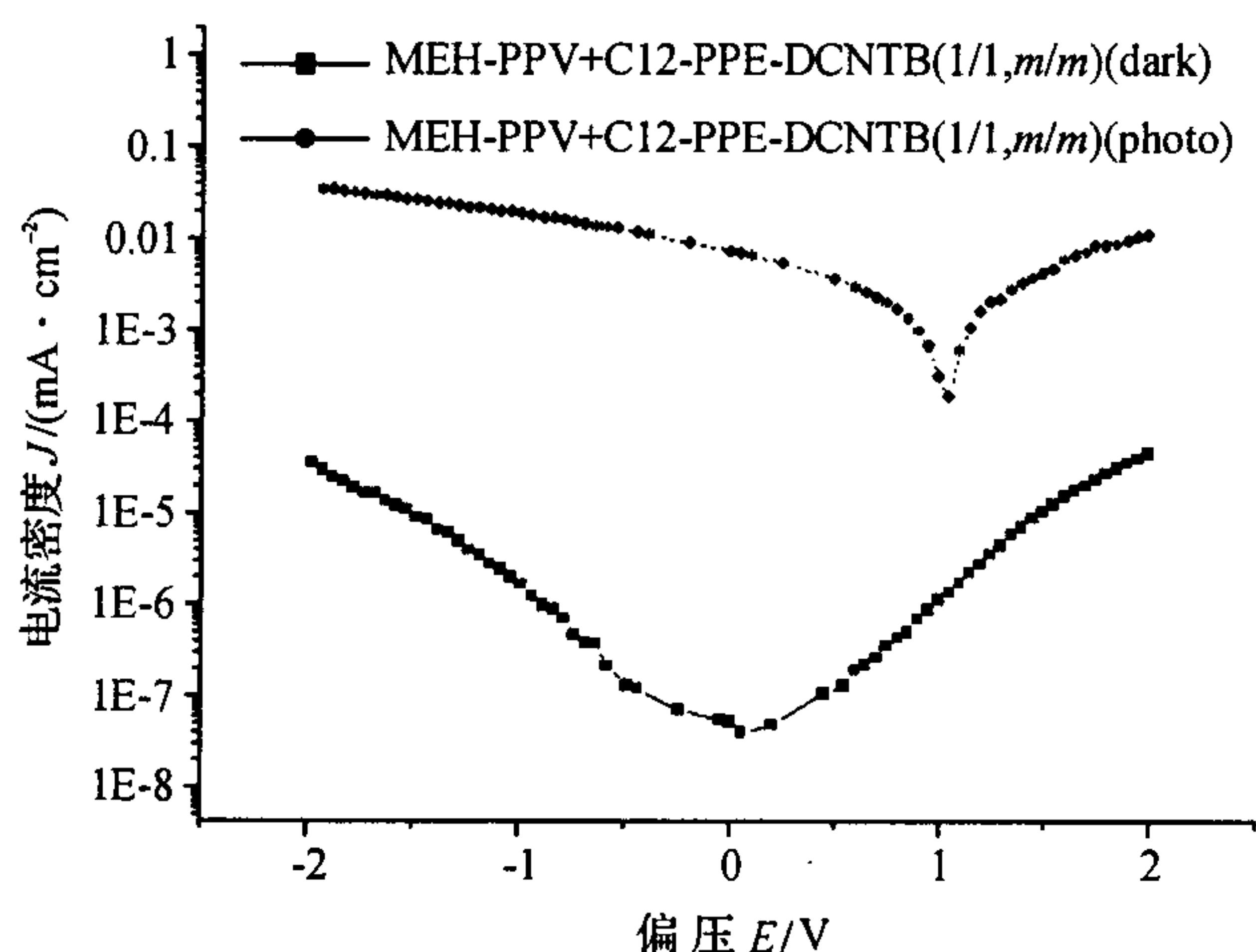


图7 器件 ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV+C12-PPE-DCNTB (1/1, m/m)/Ba/Al 的 I-V 特征曲线

该聚合物不仅有较强的电子亲和能,同时还具有良好的耐水、耐氧化学稳定性。固体薄膜的 UV-vis 吸收和 PL 发射均比溶液状态有明显红移,并具有良好的热稳定性。PPE-DCNTB 与给体 MEH-PPV 构成本体异质结器件时的 EQE 比单层器件有大幅度提高,表明在两相界面处存在光诱导的电荷转移过程。

参考文献:

- [1] SARICIFTCI N S, SMILOWITZ L, HEEGER A J, et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymers onto Buckminsterfullerene [J]. Science, 1992, 258(27): 1474-1476.
- [2] MORITA S, ZAKHIDOV A A, YOSHINO K. Doping polythiophenes with fullerenes [J]. Solid State Commun, 1992, 82: 249-252.
- [3] NEUGEBAUER H, LOI M A, WINDER C, et al. Photophysics and photovoltaic device properties of phthalocyanine-fullerene dyad: conjugated polymer mixtures [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 83: 201-209.
- [4] CAMAIONI N, RIDOLFI G, CASALBORE-MICELI G, et al. A stabilization effect of fullerene in donor-acceptor organic solar cell [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 76: 107-113.
- [5] YU G, GAO J, HUMMELEN J C, et al. Polymer photovoltaic cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions [J]. Science, 1995, 270: 1789-1791.
- [6] MOZER A J, DENK P, SCHARBER M C, et al. Novel Regiospecific MDMO-PPV Polymers with Improved Charge Transport Properties for Bulk Heterojunction Solar Cells [J]. Synthetic Metals, 2005, 153(1-3): 81-84.

(下转第 98 页)