



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102391479 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201110277995. 2

(56) 对比文件

(22) 申请日 2011. 09. 19

CN 1947275 A, 2007. 04. 11,

CN 101407574 A, 2009. 04. 15,

(73) 专利权人 南昌大学

审查员 王远洋

地址 330031 江西省南昌市红谷滩新区学府大道 999 号

(72) 发明人 陈义旺 湛烈 吴飞燕 李璠
查代军 周魏华

(74) 专利代理机构 南昌新天下专利商标代理有限公司 36115

代理人 施秀瑾

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006. 01)

H01L 51/46 (2006. 01)

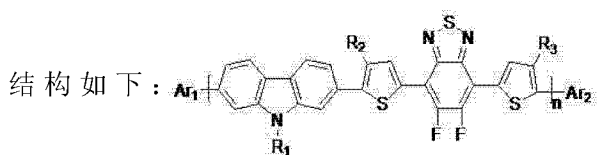
权利要求书3页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

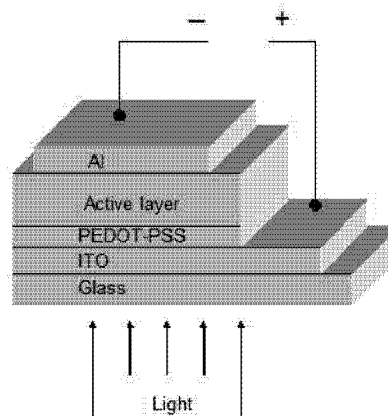
功能基封端的基于 N- 取代咪唑和氟代苯并噻二唑共轭聚合物及制备和应用

(57) 摘要

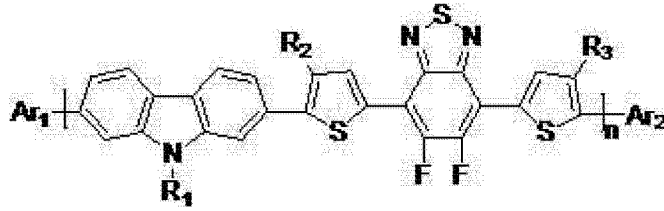
功能基封端的基于 N- 取代咪唑和氟代苯并噻二唑共轭聚合物及制备和应用, 所述聚合物



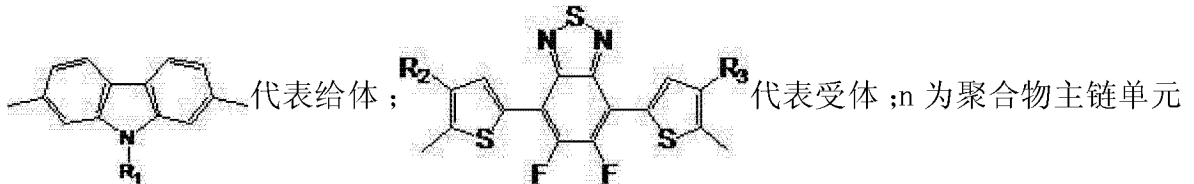
选用稠环大共轭、刚性共平面的咪唑为给体单元, 具有强吸电子性的氟代苯并噻二唑为受体单元, 不含氟、含多个氟的苯基、含氟烷基为封端基。本发明共轭聚合物应用于太阳能电池活性层, 制备的太阳能电池器件性能分别为: 标准模拟太阳光 (AM1. 5G, 100mW/cm²) 照射下, 开路电压 = 0. 61-0. 89V; 短路电流 = 10. 56-12. 85mA/cm²; 填充因子 = 45-61%; 能量转化效率 = 5. 30-6. 97%。



1. 一种功能基封端的基于N-取代咪唑和氟代苯并噻二唑共轭聚合物,其特征在于具有如下结构式:



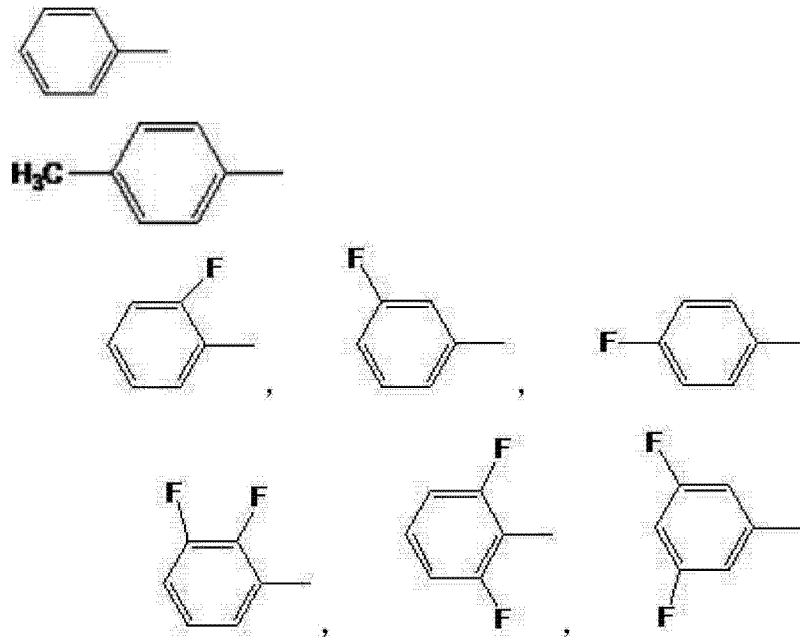
式中,

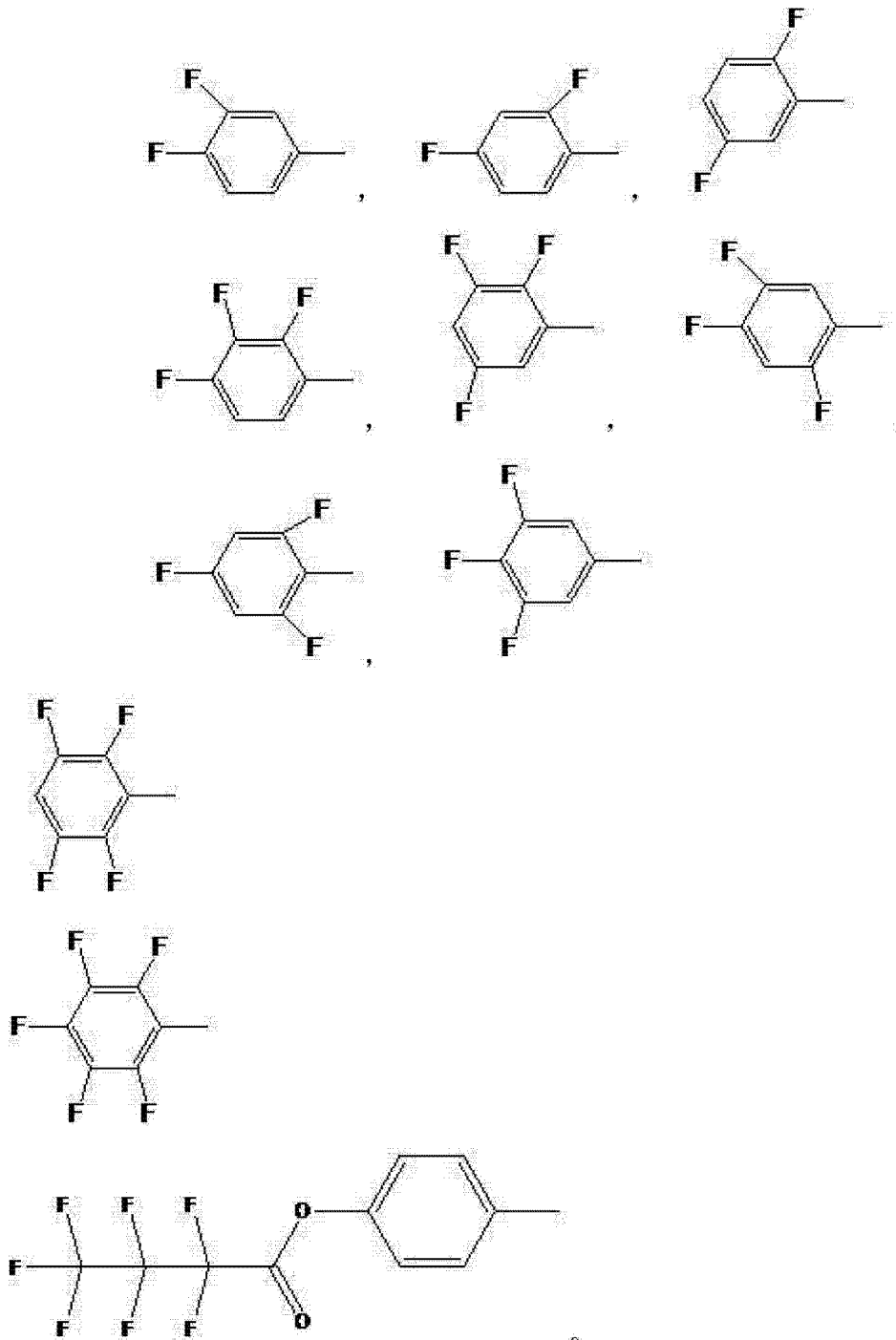


的重复个数,为自然数 1-100 ;Ar₁、Ar₂ 为封端保护基团 ;

结构式中,R₁ 为碳原子数为 6 到 20 的直链或支化链的烷基、碳原子数为 6 到 20 的直链或支化链的烷氧基 ;R₂ 和 R₃ 为氢、碳原子数为 1 到 20 的直链或支化链的烷基、碳原子数为 1 到 20 的直链或支化链的烷氧基 ;

所述的 Ar₁、Ar₂ 是聚合物的封端保护基团, Ar₁、Ar₂ 可以是相同或者不同的功能基团,为如下不含氟或者含氟的功能基团中的任意一个 :





2. 权利要求 1 所述的功能基封端的基于 N- 取代咪唑和氟代苯并噻二唑共轭聚合物的制备方法,其特征是以双噻吩基取代的氟代苯并噻二唑为摩尔量配比标准,将 1.02 倍摩尔量的 N- 取代咪唑双硼酸酯单体、1 倍摩尔量的双噻吩基取代的氟代苯并噻二唑的二溴代物单体、单体总量 20wt% 的甲基三辛基氯化铵,加入干燥的聚合瓶中,再加入甲苯溶剂;待所有单体都溶解后,再加入 2mol/L 的碳酸钠水溶液,通入氩气,将聚合瓶内的空气置换三次;在氩气氛围下,加入 0.005 倍摩尔量的催化剂四(三苯基膦)钯,再次置换气体三次;加热溶液回流反应 72 小时;加入 0.2 倍摩尔量的封端剂,继续反应 12 小时;冷却至室温后,将反应液在甲醇中沉降;将得到的聚合产物在甲醇与水体积比为 10 : 1 的溶液中再次沉降,过滤,收集到的产物在索氏提取器中依次用丙酮、正己烷、甲苯、二氯甲烷、氯仿抽提,氯仿抽液经浓缩后再次在甲醇与水体积比为 10 : 1 的溶液中沉降,过滤,干燥。

3. 权利要求 1 所述的功能基封端的基于 N- 取代呋唑和氟代苯并噻二唑共轭聚合物材料作为活性层在太阳能电池中的应用。

功能基封端的基于 N- 取代咪唑和氟代苯并噻二唑共轭聚合物及制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种功能基封端保护的基于 N- 取代咪唑和氟代苯并噻二唑给体 - 受体型共轭聚合物的制备及其在太阳能电池中的应用。

背景技术

[0002] 随着能源需求日益加大,环境污染日益严重,清洁、丰富、可再生的绿色能源成为全社会的追逐目标。满足所有要求的太阳能成为人们关注的焦点。太阳能电池是太阳能应用的最重要最方便的途径之一,其主要包括无机太阳能电池和有机太阳能电池。相比较于造价高昂的无机太阳能电池,集制造成本低,柔韧性好,制备工艺简单,制造面积大,价格低,重量轻等优点于一身的有机太阳能电池逐渐成为人们所关注的焦点,特别是聚合物薄膜太阳能电池,已成为近几年来国内外研究的热点。聚合物太阳能电池基本以本体异质结型为主,其活性层材料主要由有机半导体聚合物给体和受体(主要 PCBM)的共混膜组成,与非晶硅薄膜太阳能电池相比,聚合物太阳能电池虽然有无法比拟的优势,但低的能量转化效率限制了其广泛应用。影响能量转换效率的主要原因有以下两点,其一,有机半导体聚合物的吸收光谱与太阳光辐射光谱不匹配,常用的聚合物的吸收光谱在 600nm 之前,达不到太阳光的最大辐射范围 700nm 左右;其二,有机半导体材料的电子空穴迁移率相对低,与非晶硅的迁移率相比相差近一个数量级。针对以上问题,全世界的科学家们围绕提高能量转换效率进行了多方面的研究。一方面人们开发出了许多窄带隙的聚合物,以期能与太阳光最大光子流的光谱范围相匹配,特别是给体 - 受体型共轭聚合物,如:PFDPBT (MACROMOL. RAPID. COMMUN., 2009, 30, 1484-1491.), PCDTBT [J. AM. CHEM. SOC., 2007, 130, 732-742], PSiF-DBT [中国专利 200710028956. 2], 其中表现优异的给体分子主要有芴,硅芴,咪唑,苯并二噻吩等,而受体型分子主要集中于苯并噻二唑,及最新研究报道的双噻吩基氟代苯并噻二唑 (DTffBT) (Angew. Chem. 2011, 123, 3051-3054), 由于其结构中含有强吸电子的氟原子,在调控分子能级的同时,还大幅提高了开路电压。另一方面,为提高载流子迁移率,进行分子结构调整,增加分子的刚性、共平面性有利于空穴电子传输。如,咪唑类,苯并二噻吩类,这类材料由于有稠环烃的大共轭体系及刚性共平面,具有高载流子迁移率的优良特性。此外,有最新的报道表明,对共轭聚合物的末端基进行功能化保护 [Adv. Mater. 2010, 22, 1355-1360], 调整聚合物的表面能,降低聚合物表面能与 PCBM 表面能的差距,促进聚合物给体与 PCBM 受体的混合均匀性,提高了活性层的有序微相分离结构,从而提高了空穴电子传输率。然而要实现商品化,聚合物太阳能电池的光电转换效率还有待大幅度提高,因此开发新型的、覆盖近红外宽吸收,载流子迁移率高的共轭聚合物,对于改善聚合物太阳能电池活性层材料,获得较高能量转换效率及潜在的应用都有重要的意义。基于以上分析,本发明结合咪唑和 DTffBT 的优势,以及功能基保护的封端效果,我们将稠环烃咪唑和氟代苯并噻二唑共聚而得到窄带隙咪唑类聚合物,并用多种功能基团(包括无氟芳基,含氟芳基,含氟烷基)对其端基进行功能化,所制备的共轭聚合物材料具有宽的光谱吸收范围和高的开

路电压。同时结构中的高共平面性和末端基功能化保护,大幅提高了载流子迁移率。将这种结构的共轭聚合物应用于太阳能电池,赋予了器件高的能量转化效率,到目前为止,国内外并无相关文献和专利报道。

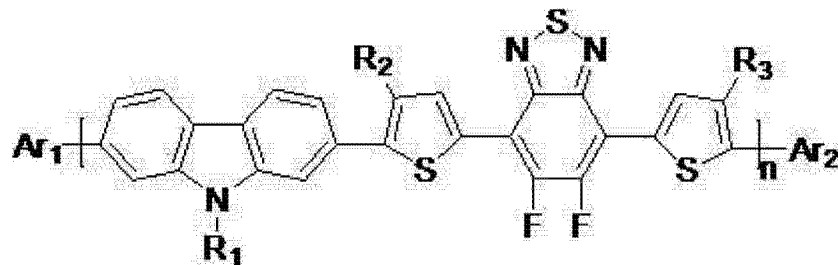
发明内容

[0003] 本发明提供了功能基封端保护的基于 N-取代咪唑和氟代苯并噻二唑给体-受体型共轭聚合物及其制备方法,以及在太阳能电池中的应用。将咪唑和氟代苯并噻二唑共聚而得一系列共轭聚合物,通过多种功能基进行端基保护,将其应用于太阳能电池的活性层材料。该类材料吸收光谱覆盖紫外可见近红外区,光谱响应范围宽,该类材料应用到聚合物太阳能电池中,具有开路电压大,载流子迁移率高,能量转化效率高等优点。

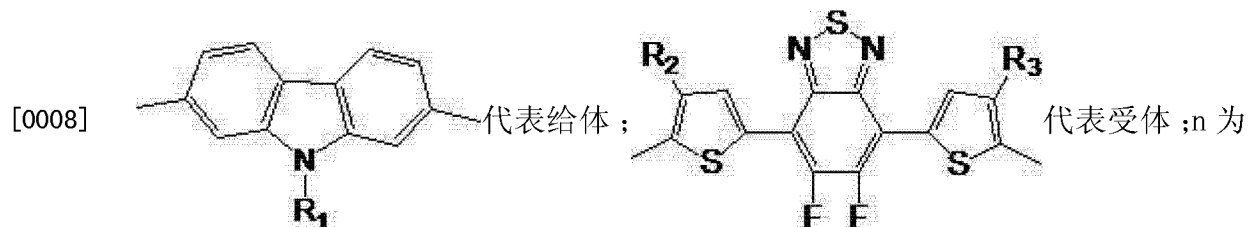
[0004] 本发明是通过以下技术方案实现的。

[0005] 一、本发明采用 Suzuki 交替共聚的方法制备了一类功能基封端保护的基于 N-取代咪唑和氟代苯并噻二唑给体-受体型共轭聚合物,其特征在于它们具有以下结构:

[0006]



[0007] 式中,

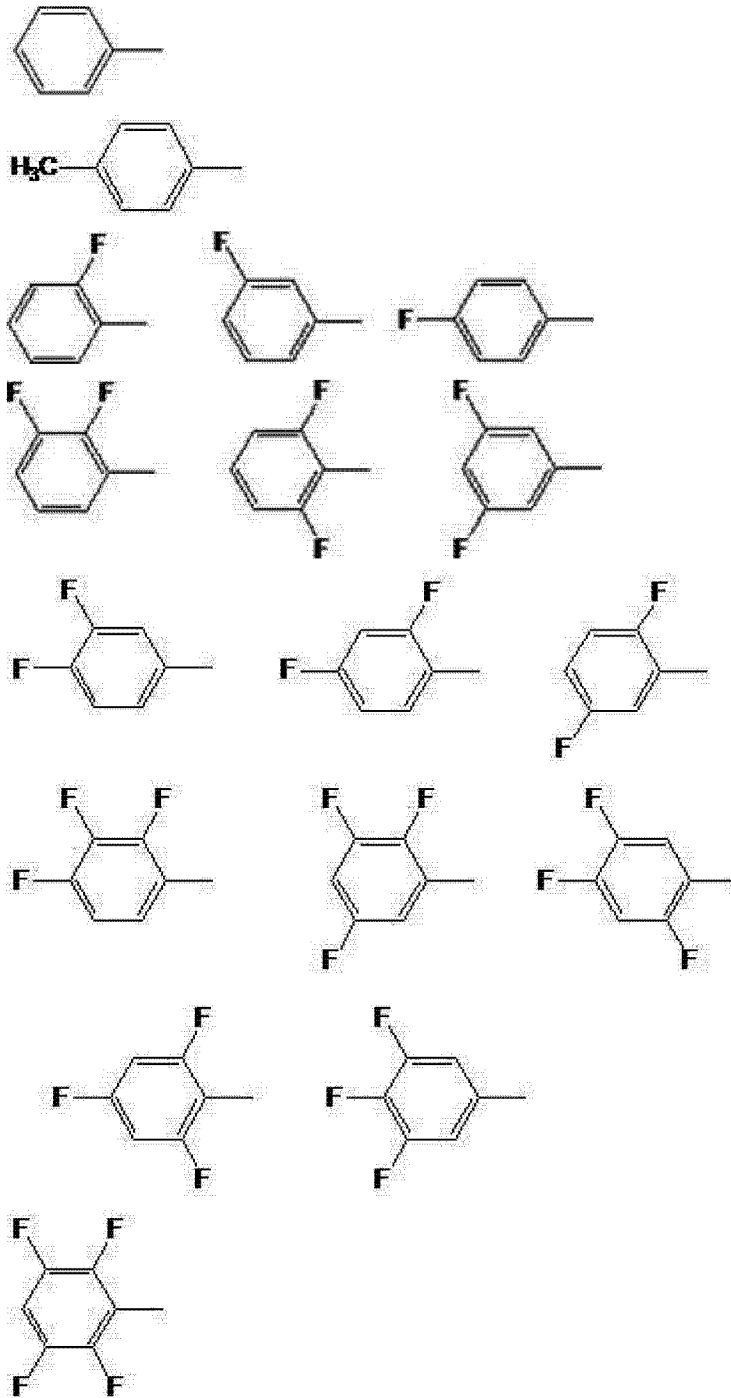


聚合物主链单元的重复个数,为自然数 1-100; Ar_1 、 Ar_2 为封端保护基团。

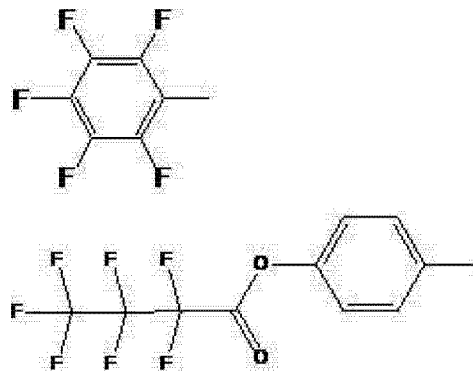
[0009] 式中, R_1 为碳原子数为 6 到 20 的直链或支化链的烷基或者碳原子数为 6 到 20 的直链或支化链的烷氧基; R_2 和 R_3 为相同或不同的氢、碳原子数为 1 到 20 的直链或支化链的烷基、碳原子数为 1 到 20 的直链或支化链的烷氧基。

[0010] 所述的 Ar_1 、 Ar_2 是聚合物的封端功能基团, Ar_1 、 Ar_2 为相同或者不同的功能基团,优选为如下不含氟或者含氟的功能基团中的任意一个:

[0011]



[0012]



[0013] 所述的共轭聚合物主要吸收光谱位于紫外可见及近红外区(300-900nm)。

[0014] 二、本发明聚合物的制备方法如下。

[0015] 以双噻吩基取代的氟代苯并噻二唑为摩尔量配比标准,将 1.02 倍摩尔量的 N- 取代咪唑双硼酸酯单体、1 倍摩尔量的双噻吩基取代的氟代苯并噻二唑的二溴代物单体、单体总量 20wt% 的甲基三辛基氯化铵,加入干燥的聚合瓶中,再加入甲苯溶剂;待所有单体都溶解后,再加入 2mol/L 的碳酸钠水溶液,通入氩气,将聚合瓶内的空气置换三次。在氩气氛围下,加入 0.005 倍摩尔量的催化剂四(三苯基膦)钯,再次置换气体三次。加热溶液回流反应 72 小时。加入 0.2 倍摩尔量的封端剂,继续反应 12 小时。冷却至室温后,将反应液在甲醇中沉降。将得到的聚合产物在甲醇与水体积比为 10 : 1 的溶液中再次沉降,过滤,收集到的产物在索氏提取器中依次用丙酮、正己烷、甲苯、二氯甲烷、氯仿抽提,氯仿抽液经浓缩后再次在甲醇与水体积比为 10 : 1 的溶液中沉降,过滤,干燥,得到功能基封端保护的基于 N- 取代咪唑和氟代苯并噻二唑给体-受体型共轭聚合物。

[0016] 三、本发明提供的聚合物在太阳能电池中的应用。

[0017] 功能基封端保护的基于 N- 取代咪唑和氟代苯并噻二唑给体-受体型共轭聚合物在太阳能电池中应用:该太阳能电池器件结构如图 1 所示,底层为基质玻璃材料,其上第二层 ITO 玻璃电极,第三层为聚(3,4-二氧乙烷噻吩)/(聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT/PSS),其厚度为 30-50nm,第四层为活性层,具体为功能基封端保护的基于 N- 取代咪唑和氟代苯并噻二唑给体-受体型共轭聚合物和 1-(3-甲氧基羰基)丙基-1-苯基 [6,6]-C-61 (PCBM) 的共混薄膜,其厚度为 60-200nm,最上一层为经 LiF 过渡层的 Al 电极;所述的共轭聚合物用作太阳能电池的光敏层(即活性层)。

[0018] 以上所述的共轭聚合物为活性层制备聚合物太阳能电池的制备方法如下。

[0019] 将负载在基质玻璃材料上的 ITO 玻璃经洗涤剂清洗,去离子水清洗,去离子水超声,异丙醇超声,彻底清洁后在 120°C 烘 30 分钟,冷却后在其表面旋涂 PEDOT/PSS 的水溶液以制备出约 30-50nm 厚的 PEDOT/PSS 薄膜,在 120°C 烘 30 分钟,然后在 ITO/PEDOT/PSS 薄膜上旋涂重量比为 1 : 3 的功能基封端保护的基于 N- 取代咪唑和氟代苯并噻二唑给体-受体型共轭聚合物和 1-(3-甲氧基羰基)丙基-1-苯基 [6,6]-C-61 (PCBM) 的氯苯溶液制备出活性层,活性层厚度控制在 60-200nm,50°C 干燥 10 分钟后,放入真空镀膜机腔内,抽真空至 4×10^{-4} Pa,蒸镀 LiF 和 Al 电极,控制其厚度分别为 1nm 和 100nm,得到聚合物太阳能电池。

[0020] 本发明的有益效果:选用咪唑这种电子云密度高的稠环大共轭、刚性共平面的构造单元为给体单元,具有强吸电子性的氟代苯并噻二唑为受体单元,不含氟、含多个氟的苯基、含氟烷基为封端基来制备功能基封端保护的给体-受体型共轭聚合物,通过调控分子能级,扩大其光谱吸收范围。充分利用主链含氟降低聚合物 HOMO 能级提高开路电压,封端基含氟提高活性层的有序微相分离,提高载流子迁移率。本发明所述的共轭聚合物在太阳能电池中的应用效果优异,能量转化效率高达 6.97%。

附图说明

[0021] 图 1 是共轭聚合物应用于太阳能电池器件的结构示意图。

[0022] 图 2 是五氟苯基封端的聚 [2,7-N(1-辛基壬基)咪唑-5,6-二氟-4,7-双(2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑] (F5Ph-PCDTffBT) 作为给体材料的太阳能电池器件的电压-电流曲线。

具体实施方式

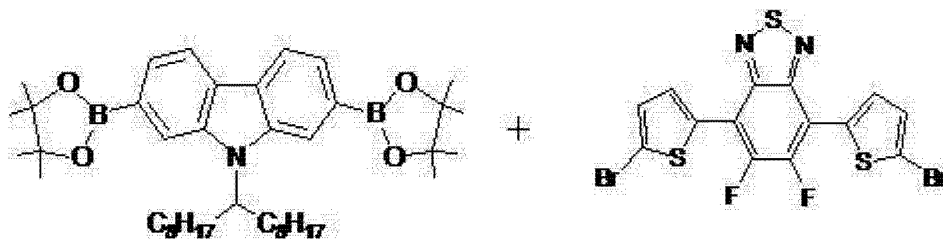
[0023] 实施例 1。

[0024] 五氟苯封端的聚 [2,7-N(1-辛基壬基) 咪唑 -5,6-二氟 -4,7-双(2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑] 交替共聚物(F5Ph-PCDTffBT) 的制备。

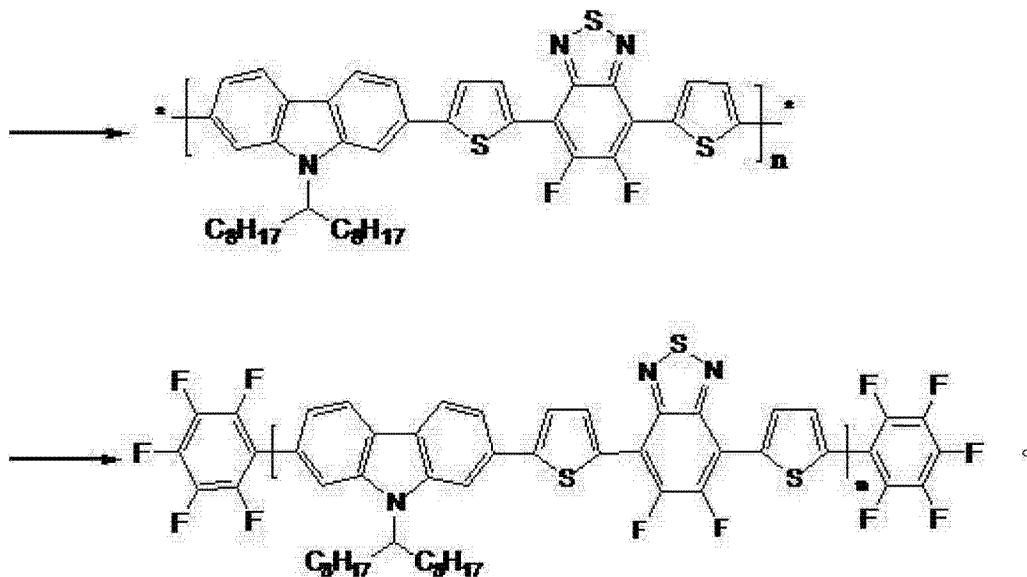
[0025] 实施步骤如下。

[0026] 参照 Adv. Mater. 2007, 19, 2295-2300 公开的方法合成 N-(1-辛基壬基) 咪唑 -2,7-双硼酸酯, 参照 Angew. Chem. 2011, 123, 3051-3054 公开的方法合成 4,7-双(5-溴-2-噻吩)-5,6-二氟-2,1,3-苯并噻二唑。N-(1-辛基壬基) 咪唑 -2,7-双硼酸酯和 4,7-双(5-溴-2-噻吩)-5,6-二氟-2,1,3-苯并噻二唑经 Suzuki 偶联, 再加入功能基封端, 得到共轭聚合物。

[0027]



[0028]



[0029] 将 N-(1-辛基壬基) 咪唑 -2,7-双硼酸酯(0.41mmol), 5,6-二氟 -4,7-双(5-溴-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑 (0.40mmol), 甲基三辛基氯化铵(单体量的 20wt%) 加入 50mL 干燥的聚合瓶中, 再加入经处理的甲苯 8mL, 待所有单体都溶解后, 再加入 2mol/L 的碳酸钠水溶液 0.66mL, 装好冷凝管, 通入氩气, 将聚合瓶内的空气置换三次。在氩气氛围下, 加入催化剂四(三苯基膦) 钯(0.002mmol), 再次置换气体三次。加热溶液回流反应 72 小时。加入 0.2 倍摩尔量的五氟溴苯, 继续反应 12 小时。停止加热冷却至室温后, 将反应液在甲醇中沉降。将得到的聚合产物在甲醇/水(10 : 1)中再次沉降, 过滤, 收集到的产物在索氏提取器中依次用丙酮、正己烷、甲苯、二氯甲烷、氯仿抽提, 氯仿抽提液经浓缩后在甲醇/水(10 : 1)中再次沉降, 过滤, 干燥, 得到五氟苯基封端的聚 [2,7-N(1-辛基壬基) 咪

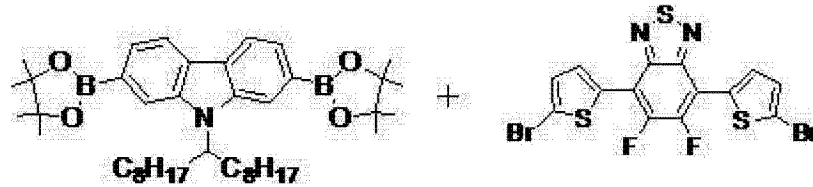
唑-5,6-二氟-4,7-双(2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑]交替共聚物(F5Ph-PCDTffBT)。

[0030] 实施例 2。

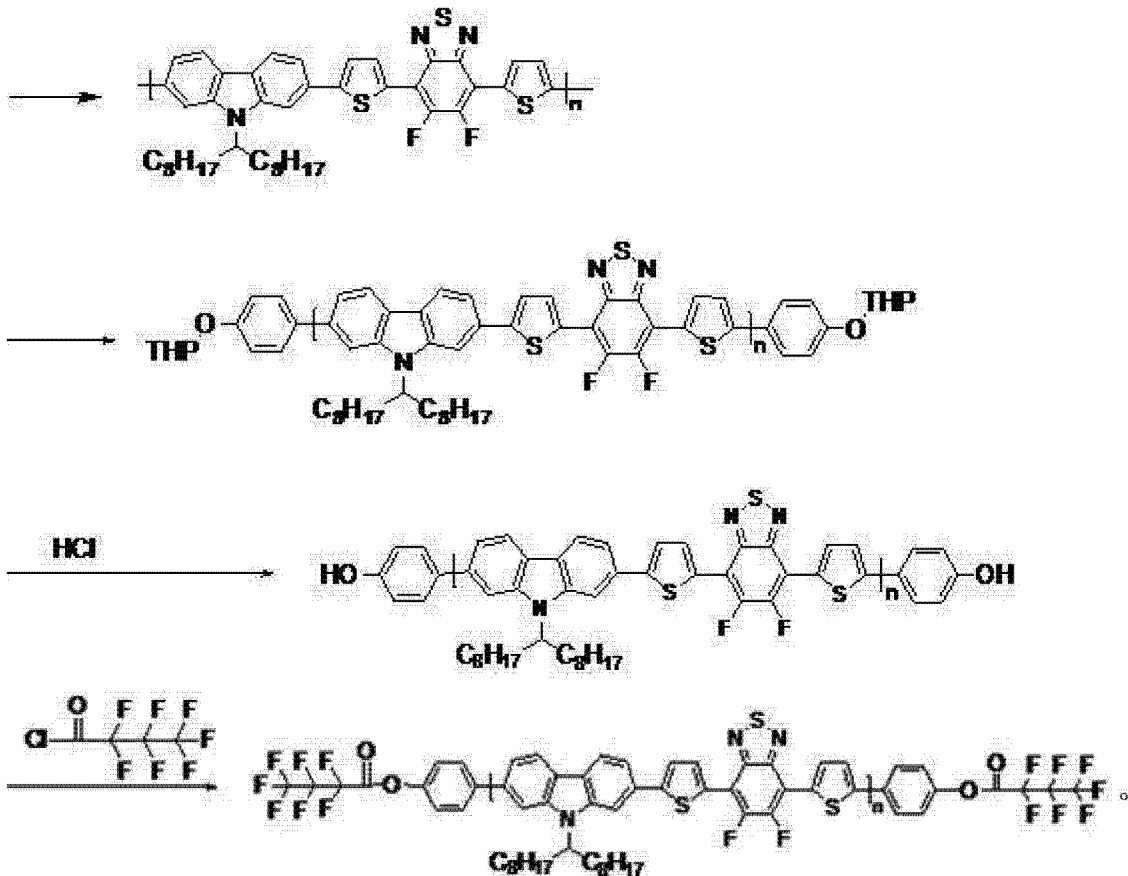
[0031] 七氟丁酸苯酯封端的聚[2,7-N(1-辛基壬基)咪唑-5,6-二氟-4,7-双(2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑]交替共聚物的制备。

[0032] 实施步骤如下：

[0033]



[0034]



[0035] 将 N-(1-辛基壬基)咪唑-2,7-双硼酸酯 (0.41mmol), 5,6-二氟-4,7-双(5-溴-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑 (0.40mmol), 甲基三辛基氯化铵 (单体量的 20wt%) 加入 50mL 干燥的聚合瓶中, 再加入经处理的甲苯 8mL, 待所有单体都溶解后, 再加入 2mol/L 的碳酸钠水溶液 0.66mL, 装好冷凝管, 通入氩气, 将聚合瓶内的空气置换三次。在氩气氛围下, 加入催化剂四(三苯基膦)钯 (0.002mmol), 再次置换气体三次。加热溶液回流反应 72 小时。停止加热冷却至室温, 甲醇中沉降, 索氏提取器中抽提。将得到的聚合物与 4-(2-四氢-2H-吡喃氧代)苯基溴化镁用 Ni(dppp)Cl₂ 催化反应过夜, 沉降, 抽提; 再溶于 THF 后加 10M 的 HCl 40℃ 反应 3h, 甲醇中沉降, 抽提, 得到羟基封端的聚合物再溶于 THF, 加三乙胺, 搅拌 15 分钟后, 滴加七氟丁酰氯, 室温反应 48 小时后, 甲醇中沉降, 抽提得到七氟丁酸苯酯封端的聚[2,7-N(1-辛基壬基)咪唑-5,6-二氟-4,7-双(2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二

唑]交替共聚物。

[0036] 实施例 3。

[0037] 聚合物在太阳能电池中的应用。

[0038] 以五氟苯基封端的聚[2,7-N(1-辛基壬基)咪唑-5,6-二氟-4,7-双(2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑](F5Ph-PCDTffBT)在太阳能电池中的应用为例:10mg F5Ph-PCDTffBT与30mg PCBM混合,加入2mL氯苯溶液,通过旋涂方式在经PEDOT:PSS修饰过的ITO玻璃上制备出薄膜,然后真空蒸镀氟化锂和铝制备出阴极。

[0039] 器件性能为:标准模拟太阳光(AM 1.5G,100mW/cm²)照射下,开路电压=0.89V;短路电流=12.85mA/cm²;填充因子=61%;能量转化效率=6.97%。其电流-电压曲线如附图2所示。

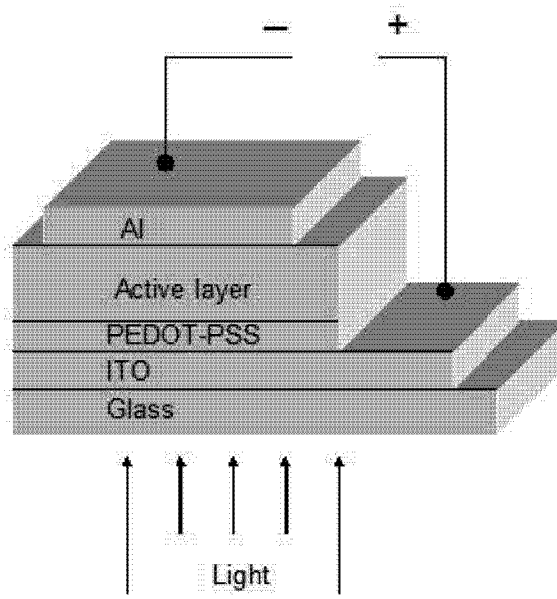


图 1

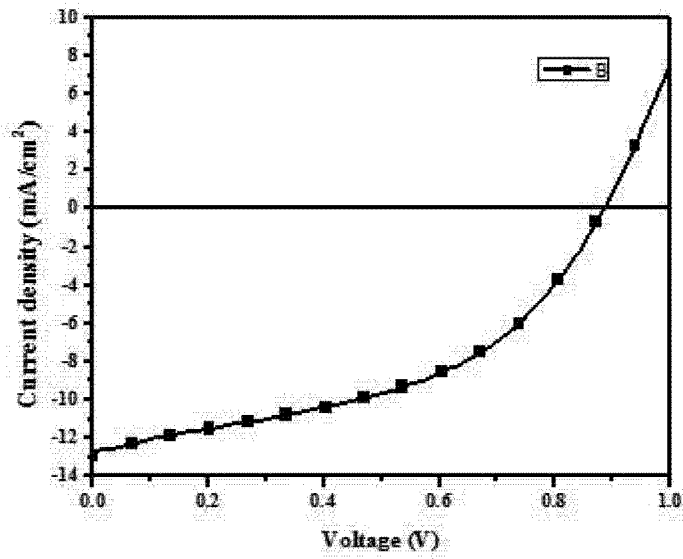


图 2