



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103619902 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201280028860. 5

H01L 51/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 13

(30) 优先权数据

61/517, 205 2011. 04. 15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/033601 2012. 04. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/142469 EN 2012. 10. 18

(71) 申请人 芝加哥大学

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 俞陆平 H·J·孙

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

公司 11314

代理人 程伟 于高瞻

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006. 01)

C08L 65/00 (2006. 01)

权利要求书5页 说明书25页 附图6页

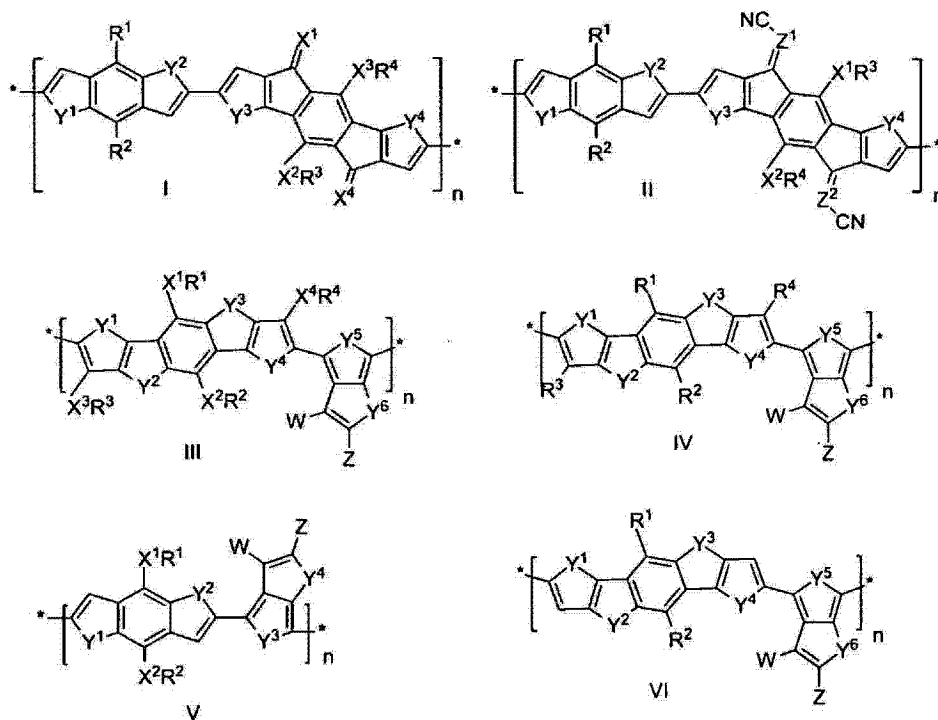
(54) 发明名称

半导体聚合物

(57) 摘要

本发明公开了可用于电光学器件和电子器件中的具有共轭单元的新型半导体光伏聚合物,所述聚合物提供改善的太阳能转换效率。所述聚合物在太阳能器件中表现出增强的太阳能转换效率。

1. 一种具有选自式 (I)-(VI) 的化学式的半导体聚合物：



其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 独立地选自 O、S、Se、NH 和 CH_2 ；

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自 H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚（乙二醇）；

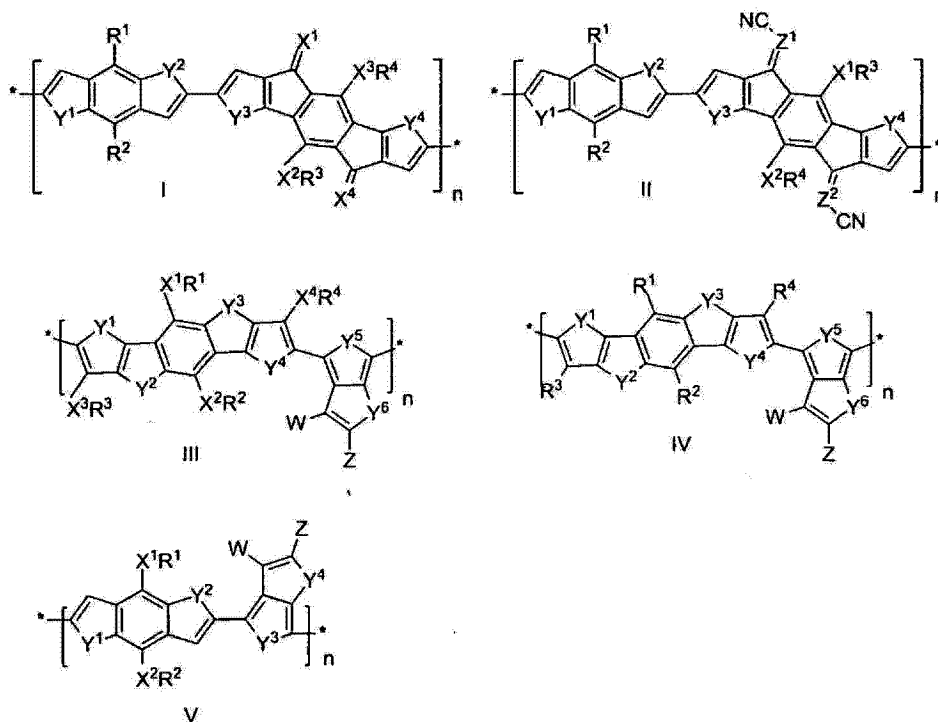
Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地选自 O、S、Se 和氨基；

Z 选自酯、酮、酰胺、氰基、烷基、多氟烷基、多氯烷基、芳基和杂芳基；

Z^1 和 Z^2 独立地选自 CH 和 N；

W 选自 H、卤素、氰基、二氰基乙烯基和三氰基乙烯基；并且 n 为大于 0 的整数。

2. 一种具有选自式 (I)-(V) 的化学式的半导体聚合物：



其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 独立地选自 O、S、Se、NH 和 CH_2 ；

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自 H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚（乙二醇）；

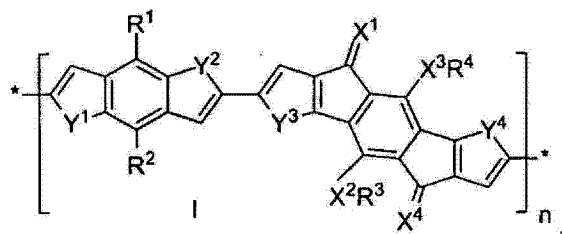
Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地选自 O、S、Se 和氨基；

Z 选自酯、酮、酰胺、氰基、烷基、多氟烷基、多氯烷基、芳基和杂芳基；

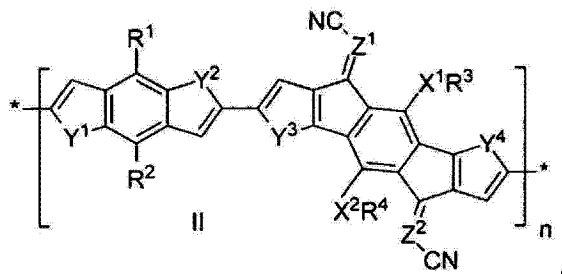
Z^1 和 Z^2 独立地选自 CH 和 N；

W 选自 H、卤素、氰基、二氰基乙烯基和三氰基乙烯基；并且 n 为大于 0 的整数。

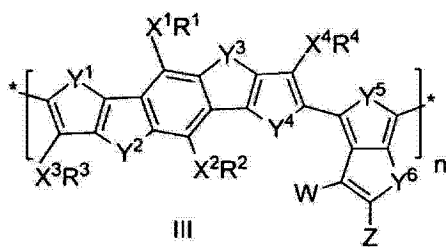
3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的半导体聚合物，其具有式 (I)：



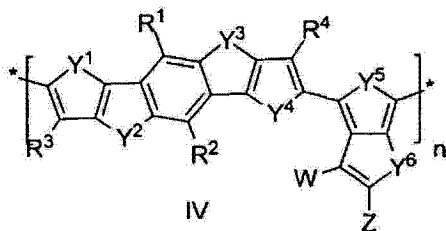
4. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的半导体聚合物，其具有式 (II)：



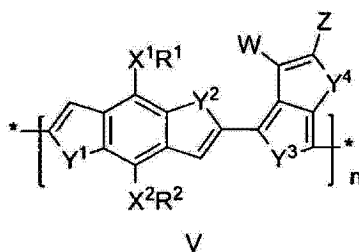
5. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的半导体聚合物，其具有式 (III)：



6. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的半导体聚合物,其具有式 (IV):



7. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的半导体聚合物,其具有式 (V):



8. 根据权利要求 7 所述的半导体聚合物,其中 X^1 和 X^2 独立地选自 O、S、NH 和 CH_2 。

9. 根据权利要求 7-8 中任一项所述的半导体聚合物,其中 X^1 和 X^2 独立地为 O。

10. 根据权利要求 7-9 中任一项所述的半导体聚合物,其中 R^1 和 R^2 独立地为烷基。

11. 根据权利要求 7-10 中任一项所述的半导体聚合物,其中 R^1 和 R^2 独立地为 C_{1-30} 烷基。

12. 根据权利要求 7-11 中任一项所述的半导体聚合物,其中 R^1 和 R^2 相同。

13. 根据权利要求 7-11 中任一项所述的半导体聚合物,其中 R^1 和 R^2 中的任一者为 2-乙基己基。

14. 根据权利要求 7-13 中任一项所述的半导体聚合物,其中 Y^1 和 Y^2 为 S。

15. 根据权利要求 7-13 中任一项所述的半导体聚合物,其中 Y^1 和 Y^2 为 Se。

16. 根据权利要求 7-15 中任一项所述的半导体聚合物,其中 Y^3 和 Y^4 为 Se。

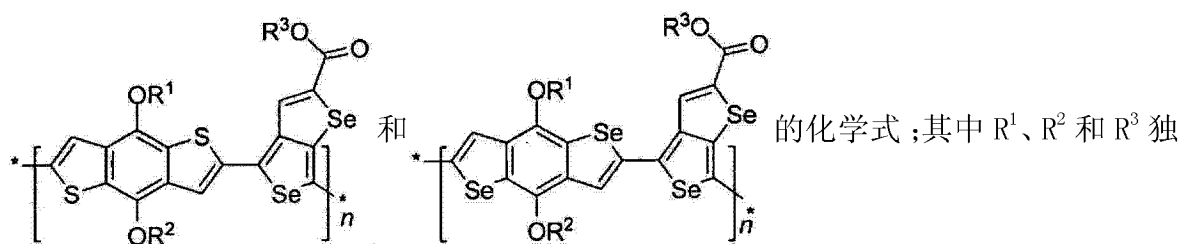
17. 根据权利要求 7-16 中任一项所述的半导体聚合物,其中 Z 为酯。

18. 根据权利要求 7-17 中任一项所述的半导体聚合物,其中 Z 为 $-C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ 。

19. 根据权利要求 7-18 中任一项所述的半导体聚合物,其中 W 为 H 或卤素。

20. 根据权利要求 7-19 中任一项所述的半导体聚合物,其中 W 为 F。

21. 根据权利要求 7 所述的半导体聚合物,其具有选自

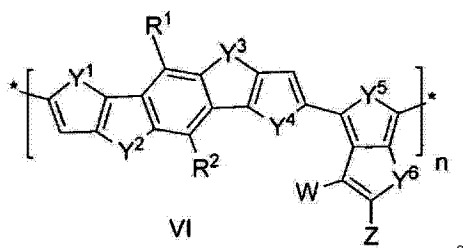


立地选自 H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚（乙二醇）。

22. 根据权利要求 21 所述的半导体聚合物, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为烷基。

23. 根据权利要求 21 和 22 中任一项所述的半导体聚合物, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 2-乙基己基。

24. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的半导体聚合物, 其具有式 (VI) :



25. 根据权利要求 24 所述的半导体聚合物, 其中 R^1 和 R^2 独立地为 C_{1-30} 烷基。

26. 根据权利要求 24 和 25 中任一项所述的半导体聚合物, 其中 R^1 和 R^2 独立地为 2-乙基己基或 2-丁基己基。

27. 根据权利要求 24-26 中任一项所述的半导体聚合物, 其中 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地为 S。

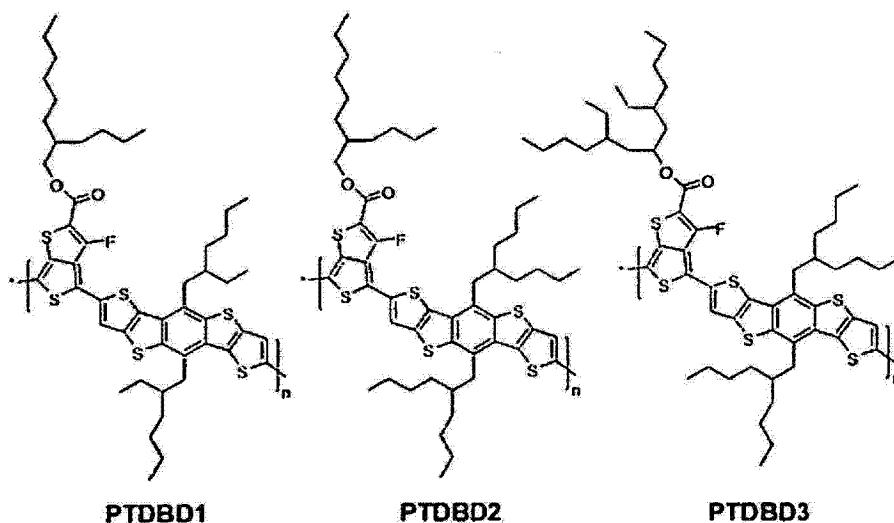
28. 根据权利要求 24-27 中任一项所述的半导体聚合物, 其中 W 为卤素。

29. 根据权利要求 24-28 中任一项所述的半导体聚合物, 其中 W 为 F。

30. 根据权利要求 24-29 中任一项所述的半导体聚合物, 其中 Z 为酯。

31. 根据权利要求 24-30 中任一项所述的半导体聚合物, 其中 Z 选自 $-C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ 和 $-C(O)OCH_2CH(C_4H_9)C_6H_{13}$ 。

32. 根据权利要求 24 所述的半导体聚合物, 其选自式 PTDBD1、PTDBD2 和 PTDBD3 :



33. 根据权利要求 1-32 中任一项所述的半导体聚合物,其中所述聚合物的数均分子量在约 15 至约 25kDa 之间。

34. 根据权利要求 1-32 中任一项所述的半导体聚合物,其中 n 为约 1 至约 200。

35. 根据权利要求 1-32 中任一项所述的半导体聚合物,其中多分散指数在约 1.5 至约 3 之间。

36. 一种包含权利要求 1-35 中任一项所述的半导体聚合物和吸电子的富勒烯衍生物的组合。

37. 根据权利要求 36 所述的组合物,其中所述吸电子的富勒烯衍生物选自 [6,6]- 苯基 -C₆₁- 丁酸甲酯和 [6,6]- 苯基 -C₇₁- 丁酸甲酯。

38. 权利要求 1-35 中任一项所述的半导体聚合物在太阳能电池、光学器件、电致发光器件、光伏电池、半导体电池或光电二极管中的用途。

39. 权利要求 36 和 37 中任一项所述的组合物在太阳能电池、光学器件、电致发光器件、光伏电池、半导体电池或光电二极管中的用途。

半导体聚合物

[0001] 交叉引用相关专利申请并且以引用的方式并入

[0002] 本专利申请要求提交于 2011 年 4 月 15 日的美国临时专利申请 No. 61/517, 205 的优先权, 特此将该临时专利申请的全文以引用的方式并入。

[0003] 政府许可权利

[0004] 本发明根据美国国家科学基金会 (National Science Foundation) 和美国空军科学研究处 (Air Force Office of Scientific Research) 授予的第 DMR-1004195 和 FA9550-09-1-0220 号资助在政府支持下完成。政府可享有本发明的某些权利。

技术领域

[0005] 本发明涉及基于半导体共轭聚合物的半导体聚合物。本发明还涉及它们在电光学器件和电子器件中的用途。

背景技术

[0006] 本体异质结 (bulk heterojunction, BHJ) 聚合物太阳能电池与其无机对应物相比具有许多优点, 例如低制造成本、易加工性、柔性和制备大面积器件的可能性 (Braga 等人, Sol. Energy Mater. Sol. Cells (《太阳能材料与太阳能电池》), 2008, 92, 418)。然而, 主要缺点是它们的功率转换效率 (PCE) 较低, 这严重阻碍了将聚合物太阳能电池进一步推向实际应用。近年来, 经过多个方面巨大努力, PCE 已得到改善。例如, 将镍氧化物和石墨烯氧化物引入作为空穴传输层的候选物以及防止电子从 BHJ 受体泄漏到阳极, 从而取代常规的聚 (3, 4- 乙烯二氧噻吩) (PEDOT) 层。将光反射材料沉积在电极与光活性层之间, 以接近定量地驱动内量子效率。采用缓慢生长、热退火和混合溶剂来优化双连续互穿网络。一般来讲, 聚合物的物理特性决定开路电压 (V_{oc}) 和短路电流密度 (J_{sc}), 并且 PCE 被定义为 $P_{out}/P_{in}=V_{oc}J_{sc}FF/P_{in}$ 。因此, 针对开发新型半导体聚合物的研究致力于: 1) 降低能带隙以增强 J_{sc} ; 以及 2) 降低最高占据分子轨道 (HOMO) 的能级以改善 V_{oc} 。

[0007] 最近本体异质结 (BHJ) 有机光伏材料 (OPV) 因为它们在通过易行、低成本溶液加工技术来制造柔性、轻质太阳能电池方面的潜能引发了人们高涨的热情。(Thompson, B. C. 等人, Angew. Chem., Int. Ed. (《应用化学国际版》) 2008, 47, 58 - 77 ;Gunes, S. 等人, Chem. Rev. (《化学评论》) 2007, 107, 1324-1338 ;Spangaard, H. 等人, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. (《太阳能材料与太阳能电池》) 2004, 83, 125-146 ;Hoppe, H. 等人, J. Mater. Res. (《材料研究杂志》) 2004, 19, 1924-1945 ;Brabec, C. J. 等人, Adv. Funct. Mater. (《先进功能材料》) 2001, 11, 15-26)。为了使 OPV 从研发阶段完全成熟为高性价比的产品, 新材料是至关重要的。大面积 OPV 太阳能电池的功率转换效率 (PCE) 应不断地改善。(G. Dennler, G. 等人, J. Adv. Mater. (《先进材料杂志》) 2009, 21, 1323-1338 ;Scharber, M. 等人, Adv. Mater. (《先进材料》) 2006, 18, 789-794 ;Coakley, K. M. 等人, Chem. Mater. (《化学材料》) 2004, 16, 4533-4542)。设计新型聚合物的主要挑战之一是对诸如形态和供体 - 受体能级匹配之类的物理特性的同时优化。(Cheng, J. -Y. 等人, Chem. Rev. (《化学评

论》) 2009, 109, 5868-5923 ;Brabec, C. J. 等人, J. Chem. Soc. Rev. (《化学学会评论杂志》) 2011, 40, 1185-1199 ;

[0008] Bundgaard, E. 等人, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. (《太阳能材料与太阳能电池》) 2007, 91, 954-985)。

[0009] 除了这些参数之外, 当对能带隙、能级和形态均进行优化时, 结合大的局部偶极矩也可在电荷分离中发挥重要作用, 从而增强 OPV 电池的性能。(Carsten, B. 等人, J. Am. Chem. Soc. (《美国化学会会志》) 2011, 133, 20468-20475)。

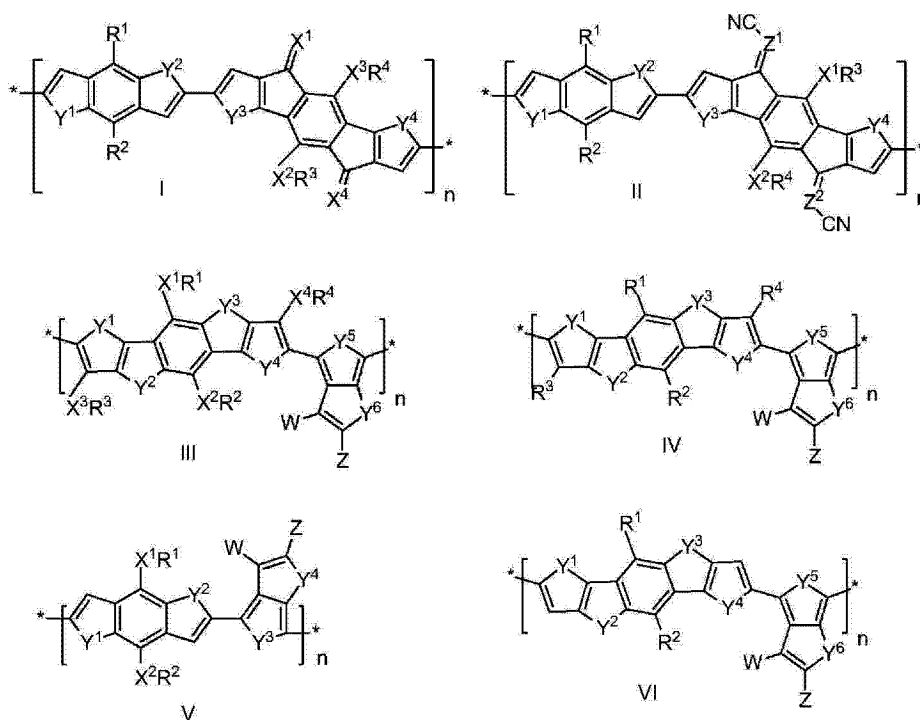
[0010] 对表现出增加的太阳能转换效率的聚合物太阳能电池, 本领域存在需要。

发明内容

[0011] 本文描述的是半导体光伏衍生物, 包括聚噻吩衍生物, 它们在用于电光学器件和电子器件中时表现出高太阳能转换效率。还存在在电光学器件和电子器件中用作空穴传输材料且以富勒烯衍生物作为受体的半导体聚合物。该聚合物被设计成针对太阳光谱中的宽吸收实现低能带隙。

[0012] 在一个方面, 半导体聚合物具有选自如下的化学式:

[0013]



[0014] 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 独立地选自 O、S、Se、NH 和 CH_2 。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自 H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚(乙二醇)。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地选自 O、S、Se 和氨基。 Z 选自酯、酮、酰胺、氰基、烷基、多氟烷基、多氯烷基、芳基和杂芳基。 Z^1 和 Z^2 独立地选自 CH 和 N。 W 选自 H、卤素、氰基、二氰基乙烯基和三氰基乙烯基。 n 为大于 0 的整数。

[0015] 在另一方面, 半导体聚合物具有含上文定义的取代基的式 I-VI 中的任一者。

附图说明

[0016] 图 1a 示出了 CHCl_3 溶液中的 PSeB1 的紫外-可见光谱(实线)和 PSeB2 的紫外-可见光谱(虚线)。图 1b 示出了 PSeB1:PC₆₁BM 共混膜的紫外-可见光谱(虚线)、PSeB1:PC₇₁BM 共混膜的紫外-可见光谱(点划线)和 PSeB2 的紫外-可见光谱(实线)。

[0017] 图 2 示出了 (a) 聚合物太阳能电池在 AM1.5G 条件 (100mW cm^{-2}) 下的电流-电压特性。(b) 聚合物太阳能电池的外部量子效率 (EQE) (PTB9, 深色方形; PSeB1, 方形; PSeB2, 三角形; PSeB3, 星形)。

[0018] 图 3 示出了 PSeB1 的循环伏安法曲线图。

[0019] 图 4 示出了阐释电荷分离动力学中的偶极效应的模型。

[0020] 图 5 示出了 PTDBD1-PTDBD3 的结构。

[0021] 图 6 示出了 DBD 单体和 PTDBD 聚合物的合成路线, a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 (或 NaOH), 甲苯/乙醇/ H_2O , 110°C , 24 小时; b) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, P_2O_5 , 3 天; c) 吡啶, 回流, 12 小时; d) Br_2 , CHCl_3 , 6 小时; e) $n\text{-BuLi}$, THF, -78°C , 25 分钟; f) Me_3SnCl , -78°C , 12 小时; g) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 甲苯/DMF, 120°C , 12 小时。

[0022] 图 7 示出了原始聚合物膜的吸收光谱。

[0023] 图 8 示出了由聚合物/PC₇₁BM 构成的太阳能电池的电流-电压图 (a), 以及由聚合物/PC₆₁BM 构成的太阳能电池的电流-电压图 (b)。

[0024] 图 9 示出了 PTDBD2 的循环伏安图 (A), 以及 PTDBD3 的循环伏安图 (B)。

[0025] 图 10 示出了 PTDBD2/PC₇₁BM 太阳能电池器件的 EQE 曲线。

[0026] 图 11 示出了在具有一层 PEDOT:PSS 的硅基板上的净 PTDBD2 聚合物的 2D GIWAXS 图 (a-b) 和净 PTDBD3 聚合物的 2D GIWAXS 图 (c-d) 的扣除背景的 q_y 和 q_z 线切 (linecut), 它们在图 4 中以文字呈现。在这里, 实线表示使用 Pseudo-Voigt1 型峰函数的峰的最佳拟合。

具体实施方式

[0027] 除非另外定义, 否则本文使用的所有技术和科学术语均具有本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。当描述本发明的化合物、组合物、方法和工艺时, 除非另外指明, 否则如下术语具有如下含义。

[0028] “烷基”自身或作为另一取代基的一部分是指可以为具有指定碳原子数(即 C_{1-8} 意指一个至八个碳原子)的直链、环状或支链或它们的组合的烃基。烷基的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、仲丁基、环己基、环戊基、(环己基)甲基、环丙基甲基、二环 [2.2.1] 庚烷、二环 [2.2.2] 辛烷等。除非另外指明, 否则烷基可以为取代的或未取代的。取代的烷基的例子包括卤代烷基、多卤代烷基(如多氟烷基和多氯烷基)、氨基烷基等。烷基还包括直链和支链烷基。

[0029] “烷氧基”是指 -O- 烷基。烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基等。

[0030] “芳基”是指具有单个环(单环)或可稠合在一起或共价连接的多个环(二环)的多不饱和芳族烃基。具有 6-10 个碳原子的芳基是优选的, 其中该碳原子数可通过例如 C_{6-10} 指定。芳基的例子包括苯基和萘-1-基、萘-2-基、联苯基等。除非另外指明, 芳基可以是取代的或未取代的。“芳氧基”是指 -O- 芳基; 而“杂芳氧基”是指 -O- 杂芳基。

[0031] 术语“氨基”是指 -NRR', 其中 R 和 R' 独立地选自氢、烷基、芳基、芳烷基和脂环烃,

它们中除氢之外所有均任选被取代。R 和 R' 均可形成环状环系。环系可为 5-7 元,并且可任选与另一环基(包括环烷基、芳基和杂芳基)稠合。

[0032] “氰基”是指 -CN。

[0033] “酯”是指 $R' C(=O)O-$, 其中 R' 为氢原子、烷基、芳基和芳基杂环,如本文所定义的。“芳基杂环”是指由如本文所定义的芳环构成的二环或三环,所述芳环通过芳环的两个相邻碳原子附接到杂环。示例性芳基杂环包括二氢吡啶、1, 2, 3, 4- 四氢喹啉等。

[0034] “酮”是指 $R' C(=O)-$, 其中 R' 为氢原子、烷基、芳基和芳基杂环。仅出于定义的目的,本文所述的酮包括醛。

[0035] “卤代”或“卤素”自身或作为取代基的一部分是指氯、溴、碘或氟原子。

[0036] 如本文所用,术语“杂芳基”是指具有五至十个环原子的单环、二环或三环芳基或芳环,在所述环原子之中,至少一个环原子选自 S、Se、O 和 N;零、一或两个环原子为独立地选自 S、Se、O 和 N 的另外的杂原子;并且其余的环原子为碳,其中环内所含的任何 N 或 S 可任选被氧化。杂芳基包括但不限于吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、异噁唑基、噻二唑基、噁二唑基、苯硫基、呋喃基、喹啉基、异喹啉基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、喹噁啉基等。杂芳环可通过碳或杂原子键合至化学结构上。

[0037] “杂原子”旨在包括氧 (O)、氮 (N)、硫 (S)、硒 (Se) 和硅 (Si)。

[0038] 作为取代的烷基的“卤代烷基”是指单卤代烷基或多卤代烷基,最通常的是被 1-3 个卤素原子取代。例子包括 1- 氯乙基、3- 溴丙基、三氟甲基等。

[0039] 在聚合物太阳能电池中研究了本文所述的聚合物的光伏特性。将简单的太阳能电池与具有本文所述化学式的半导体聚合物一起使用。在一些实施例中,功率转换效率 (PCE) 大于 6%。在可能优选的实施例中,半导体聚合物产生大于 5% 的 PCE。在一些优选的实施例中,PCE 达到 6.8%。

[0040] 本文所述的聚合物表现出的高转换效率可能是高效的光捕获的结果。使用所述聚合物的电池吸收几乎整个可见光谱中的光。聚合物形态也有利于电荷分离和电荷输送。这可以获得高填充因子。

[0041] 不希望受理论的束缚,本文所述的硒吩聚合物基于两大概念。首先,含有扩展的 π 共轭的供体 / 受体型聚合物的供体部分(苯并二硒吩)由于大 Se 电子轨道而将增强聚合物 / 富勒烯共混膜中的电荷转移,并有利于异质结太阳能电池器件中的电荷输送。

[0042] 其次,受体部分(在某一实施例中为硒吩并硒吩)可支持醌式结构并导致窄聚合物能带隙,这可能对捕获太阳能有影响。由于硒吩并硒吩部分富含电子,因此可以引入诸如酯基或酮之类的吸电子基团以稳定所得的聚合物。

[0043] 在另一方面,本公开还包括作为聚合物的基本单元的梯式杂并苯。梯式杂并苯具有较大的有效共轭长度,并且在理论上预测将相对于具有相同芳环数的聚杂芳族化合物显示出较窄的能带隙(Anthony, J. E. Angew. Chem. Int. Ed. (《应用化学国际版》) 2008, 47, 452-483 ;Morales, Y. R. J. Phys. Chem. A (《物理化学杂志 A 辑》) 2002, 106, 11283-11308 ;Anthony, J. E. Chem. Rev. (《化学评论》) 2006, 106, 5028-5048)。

[0044] 不希望受理论的束缚,如模型中所示(图 4),在光激发时,聚合物中较大的基态局部偶极矩导致聚合物中出现较大的局部偶极变化 ($\Delta \mu_{ge}(D)$),因此,激发态被大大极化。负电荷在缺电子噻吩并噻吩部分上集中,在这里将发生电荷向 PCBM 的转移(弯曲箭头),而

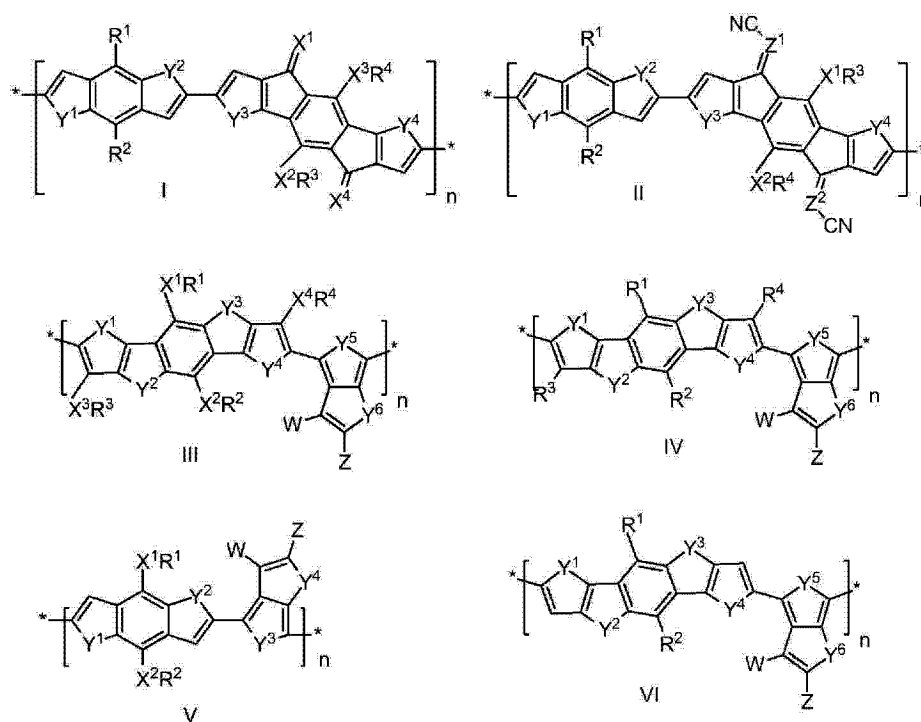
正电荷则留在苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩单元上 (+)。正负组分之间的高度分离降低了激子的库仑结合能,从而使得进一步的电荷分离 / 电荷载流子传输变得更容易。这导致太阳能电池效率提高。

[0045] 该模型指出了两种增强新型供体聚合物中的功率转换效率的方法:1. 进一步增加局部偶极矩,2. 扩展 BDT 单元中的共轭体系以增强正电荷的离域作用,从而降低电荷密度。新聚合物的设计基于增大电荷离域程度的第二种方法。选择了梯式杂并苯作为聚合物的基本单元。梯式杂并苯具有较大的有效共轭长度,并且预计将相对于具有相同芳环数的聚杂芳族化合物显示出较窄的能带隙。(Anthony, J. E. Angew. Chem. Int. Ed. (《应用化学国际版》) 2008, 47, 452-483; Morales, Y. R. J. Phys. Chem. A (《物理化学杂志 A 辑》) 2002, 106, 11283-11308; Anthony, J. E. Chem. Rev. (《化学评论》) 2006, 106, 5028-5048)。梯式杂并苯和 3- 氟噻吩并 [3,4-b] 噻吩 -2- 羧酸酯的共轭共聚物可同时产生共聚物的低带隙并满足上述设计标准,从而导致太阳能电池效率增强。

[0046] 不希望受任何理论的束缚,已假设了若干机理。梯式杂并苯和 3- 氟噻吩并 [3,4-b] 噻吩 -2- 羧酸酯的共轭共聚物可同时产生共聚物的低带隙,这将导致太阳能电池效率增强。

[0047] 本文所述的半导体聚合物可由式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V) 和 (VI) 表示:

[0048]



[0049] 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 独立地选自 O、S、Se、NH 和 CH_2 。优选地, X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 独立地选自 O、S 和 NH。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自 H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚(乙二醇)。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地选自 O、S、Se 和氨基。Z 选自酯、酮、酰胺、氰基、烷基、多氟烷基、多氯烷基、芳基和杂芳基。 Z^1 和 Z^2 独立地选自 CH 和 N。W 选自 H、卤素、氰基、二氰基乙烯基和三氰基乙烯基。n 为大于 0 的整数。

[0050] 在一些实施例中,聚合物的数均分子量在约 15 至约 25kDa 之间。在一些实施例中, n 为约 1 至约 200。在一些实施例中,多分散指数在约 1.5 至约 3 之间。

[0051] 在一些实施例中,半导体聚合物具有式(V)。X¹和X²独立地选自O、S和NH。R¹和R²独立地选自H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚(乙二醇)。Y¹、Y²、Y³和Y⁴独立地选自O、S、Se和氨基。Z选自酯、酮、酰胺、氰基、烷基、多氟烷基、多氯烷基、芳基和杂芳基。W选自H、卤素、氰基、二氰基乙烯基和三氰基乙烯基。n为大于0的整数。

[0052] 在一些实施例中,聚合物的数均分子量在约15至约25kDa之间。在一些实施例中,n为约1至约200。在一些实施例中,多分散指数在约1.5至约3之间。

[0053] 在一些实施例中,X¹和/或X²为O。

[0054] 在一些实施例中,R¹和R²独立地为烷基。在一些实施例中,R¹和R²独立地为C₁₋₃₀烷基。在一些实施例中,R¹和R²相同。在一些实施例中,R¹和R²为2-乙基己基。

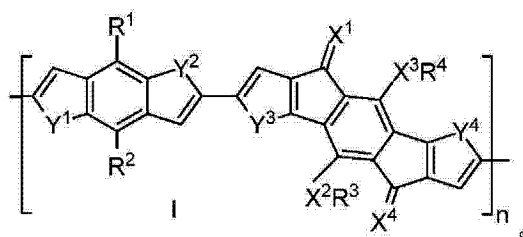
[0055] 在一些实施例中,Y¹和Y²为S。在一些实施例中,Y¹和Y²为Se。在一些实施例中,Y³和Y⁴为Se。

[0056] 在一些实施例中,Z为酯。在一些实施例中,Z为C₁₋₃₀烷基酯。在一些实施例中,Z为-C(O)OCH₂CH(C₂H₅)C₄H₉。

[0057] 在一些实施例中,W为H或卤素。在一些实施例中,W为卤素。在一些实施例中,W为F。

[0058] 在一些实施例中,聚合物具有式(I):

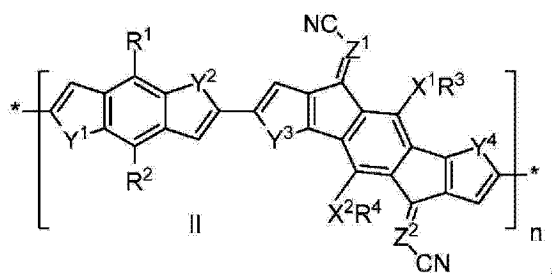
[0059]



[0060] 优选地,X¹、X²、X³和X⁴独立地选自O、S和NH。R¹、R²、R³和R⁴独立地选自H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚(乙二醇)。可交联基团可以是将一个基团通过共价化学键连接至另一个基团的任何基团。Y¹、Y²、Y³和Y⁴独立地选自O、S、Se和氨基。n为大于0的整数。

[0061] 在一些实施例中,聚合物具有式(II):

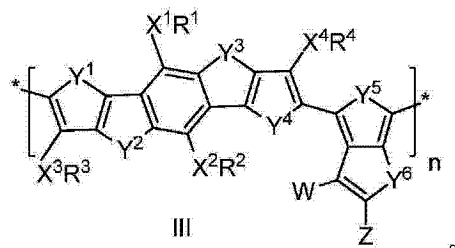
[0062]



[0063] 优选地,X¹和X²独立地选自O、S和NH。R¹、R²、R³和R⁴独立地选自H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚(乙二醇)。Y¹、Y²、Y³和Y⁴独立地选自O、S、Se和氨基。Z¹和Z²独立地选自CH和N。n为大于0的整数。

[0064] 在一些实施例中,聚合物具有式(III):

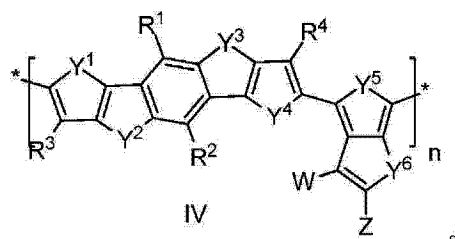
[0065]



[0066] 优选地, X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 独立地选自 O、S 和 NH。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自 H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚(乙二醇)。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地选自 O、S、Se 和氨基。 Z 选自酯、酮、酰胺、氰基、烷基、多氟烷基、多氯烷基、芳基和杂芳基。 W 选自 H、卤素、氰基、二氰基乙烯基和三氰基乙烯基。 n 为大于 0 的整数。

[0067] 在一些实施例中, 聚合物具有式 (IV) :

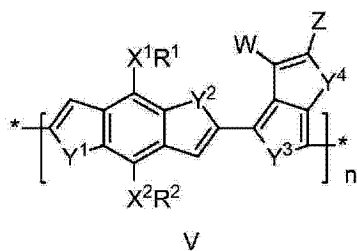
[0068]



[0069] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自 H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚(乙二醇)。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地选自 O、S、Se 和氨基。 Z 选自酯、酮、酰胺、氰基、烷基、多氟烷基、多氯烷基、芳基和杂芳基。 W 选自 H、卤素、氰基、二氰基乙烯基和三氰基乙烯基。 n 为大于 0 的整数。

[0070] 在一些实施例中, 聚合物具有式 (V) :

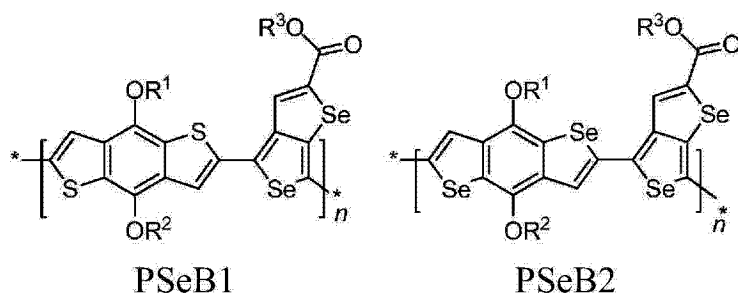
[0071]



[0072] 优选地, X^1 和 X^2 独立地选自 O、S 和 NH。 R^1 和 R^2 独立地选自 H、烷基、芳基、杂芳基、可交联部分和低聚(乙二醇)。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地选自 O、S、Se 和氨基。 W 选自 H、卤素、氰基、二氰基乙烯基和三氰基乙烯基。 n 为大于 0 的整数。

[0073] 本公开的聚合物的具体实施例在下文示出。 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自 H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚(乙二醇)。

[0074]



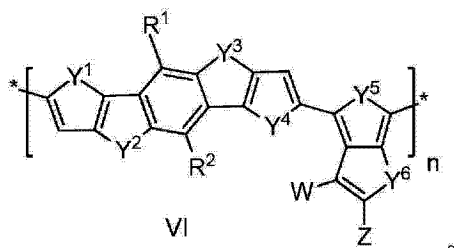
[0075] 在一些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为烷基。在一些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 C_{1-30} 烷基。在一些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 相同。在一些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 为 2-乙基己基。

[0076] 在某些实施例中, 富电子的 Se 杂原子可具有减小聚合物的能带隙的作用, 从而允许更高效的光捕获。它们还可以增大电荷迁移率。因此合成了具有不同侧链的多种单体, 以便获得可加工的聚合物。同时, 还合成了另一种噻吩 PTB 家族聚合物 PTB-8, 其具有与 PTAT-3 上的那些相似的大体积侧链, 且在苯并二噻吩部分上具有两个 2-丁基辛氧基。(He, Feng ; 等人 J. Am. Chem. Soc. (《美国化学学会杂志》) 2011, 133(10), 3284-3287)。

[0077] 合成了梯式大型并苯:3,7-二烷基-二噻吩并[2,3-d:2',3'-d']苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(DBD), 并将其掺入到共轭聚合物中。

[0078] 聚合物具有式(VI):

[0079]



[0080] R^1 和 R^2 独立地选自 H、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、杂芳氧基、可交联部分和低聚(乙二醇)。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地选自 O、S、Se 和氨基。W 选自 H、卤素、氰基、二氰基乙烯基和三氰基乙烯基。Z 选自酯、酮、酰胺、氰基、烷基、多氟烷基、多氯烷基、芳基和杂芳基。n 为大于 0 的整数。

[0081] 在一些实施例中, 聚合物的数均分子量在约 15 至约 25kDa 之间。在一些实施例中, n 为约 1 至约 200。在一些实施例中, 多分散指数在约 1.5 至约 3 之间。

[0082] 在一些实施例中, R^1 和 R^2 独立地为 C_{1-30} 烷基。在一些实施例中, R^1 和 R^2 独立地为 2-乙基己基或 2-丁基己基。

[0083] 在一些实施例中, Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地为 S。

[0084] 在一些实施例中, W 为卤素。优选地, W 为 F。

[0085] 在一些实施例中, Z 为酯。在一些实施例中, Z 为 C_{1-30} 烷基酯。在一些实施例中, Z 为 $-C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ 。在一些实施例中, Z 为 $-C(O)OCH_2CH(C_4H_9)C_6H_{13}$ 。

[0086] 本公开还包括本文所述的聚合物在太阳能电池、光学器件、电致发光器件、光伏电池、半导体电池或光电二极管中的用途。在一些实施例中, 聚合物具有选自式(I)-(VI)的化学式。

[0087] 在一些实施例中,组合物包含本文所述的半导体聚合物和吸电子富勒烯衍生物。在一些实施例中,聚合物具有选自式(I)-(VI)的化学式。在一些实施例中,吸电子富勒烯衍生物可以为[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM)或[6,6]-苯基-C₇₁-丁酸甲酯(PC₇₁BM)。该组合物可用在太阳能电池、光学器件、电致发光器件、光伏电池、半导体电池或光电二极管中。

[0088] 成功地合成了新的梯式大型并苯:3,7-二烷基-二噻吩并[2,3-d:2',3'-d']苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(DBD)并将其掺入到共轭聚合物中,该聚合物表现出低于1.7eV的能带隙(图5)。在优化聚合物的溶解性和与PC₇₁BM的形态相容性后,聚合物BHJ太阳能电池器件实现了7.71%的PCE,这是针对太阳能电池聚合物所报道的最佳PCE。

[0089] DBD单体的合成路线在图6中示出。化合物22a-b和26的合成如本文所述。将DBD单体与4,6-二溴-3-氟噻吩并[3,4-b]噻吩-2-羧酸烷基酯(FTT)共聚。(Carsten, B. 等人, P. Chem. Rev. (《化学评论》) 2011, 111, 1493-1528)。

[0090] 初始聚合物PTDBD1(图5)显示了低溶解性并且难以在有机溶剂中加工。为了提高聚合物的溶解性,通过将体积更大的烷基侧链掺入到FTT和/或DBD单元中而对聚合物的结构进行调整。所得的聚合物PTDBD2和PTDBD3(图5)显示出108.6和105.5KDa的相似重均分子量,且多分散指数分别为2.84和2.32。热重量分析(TGA)表明两种聚合物在最高至约250℃的条件下均是稳定的。

[0091] PTDBD2和PTDBD3在聚合物膜中表现出450nm至800nm的吸收,但是PTDBD3的吸收更宽并且更无特征(图7)。从吸收光谱的起始处($\lambda_{\text{起始}}$)估计的聚合物的光学能带隙为1.67~1.68eV。通过在薄膜中进行的循环伏安法(CV)测量,PTDBD3的HOMO能级(-5.30eV)略低于PTDBD2的HOMO能级(-5.24eV)(图9)。(Pommerehne, J. 等人, J. Adv. Mate. (《先进材料杂志》) 1995, 7, 551-554)。PTDBD2显示出比PTDBD3高的电荷载流子迁移率,其中前者的该值为 $2.70 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,后者的该值为 $1.09 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,如通过对原始聚合物膜的空间电荷限制电流(SCLC)进行测量所确定。不受理论的约束,这可归因于在PTDBD3的FTT中的大非导电性双(2-乙基己基)甲基,其可能干扰聚合物膜中的有效电荷载流子传输,但与富勒烯共混时通常改变聚合物堆积形态。

[0092] 为了表征PTDBD2和PTDBD3的光伏特性,以(ITO/PEDOT:PSS/聚合物:PCBM/Ca/Al)的结构制备了太阳能电池器件。用于形成聚合物太阳能电池的活性层的PTDBD2和PTDBD3的优化聚合物/PC₇₁BM比率分别为1:1.2和1:1.3。相同的比率用于聚合物/PC₆₁BM太阳能电池。聚合物活性层由氯苯(CB)/3%(v/v)1,8-二碘辛烷(DIO)助溶剂中的溶液旋涂。J-V曲线在图8中报告,器件性能在表1中汇总。基于PTDBD2的太阳能电池在将PC₇₁BM用作受体材料时表现出7.71%的最高PCE。图10中的外量子效率(EQE)谱表明PTDBD2/PC₇₁BM器件的EQE在450nm至700nm的范围内接近60%。在器件的J-V曲线中,短路电流密度(J_{sc})达到最高13.7mA/cm²,而开路电压(V_{oc})为869mV并且填充因子(FF)为64.8%。使用相同的制造条件(除了PTDBD3/PCBM比率不同外)制备的基于PTDBD3/PC₇₁BM的太阳能电池器件表现出882mV的改善 V_{oc} ,不受理论的束缚,这可能是由于其HOMO值较低而引起的。然而,PTDBD3实现了10mA/cm²的较低 J_{sc} ,这与其52.1%的FF值相结合,导致4.92%的PCE值。当使用PC₆₁BM制造器件时,PTDBD2还显示出更佳的太阳能电池性能,具有较高的 J_{sc} 和FF值。不受理论的束缚,PTDBD2相对于PTDBD3的光电流改善归因于其较高的电荷载流子

迁移率。

[0093] 表 1 :PTDBD2 和 PTDBD3

的聚合物太阳能电池的性能 聚合物/PCBM (w/w)		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
[0094]	PTDBD2/ PC ₇₁ BM (1:1.2)	13.7	869	64.8	7.71
	PTDBD3/ PC ₇₁ BM (1:1.3)	10.7	882	52.1	4.92
	PTDBD2/ PC ₆₁ BM (1:1.2)	9.72	869	63.0	5.32
[0095]	PTDBD3/ PC ₆₁ BM (1:1.3)	7.54	873	59.4	3.91

[0096] 透射电子显微镜 (TEM) 研究表明,PTDBD2 相对于 PTDBD3 的器件性能增强可能与由聚合物 FTT 单元中的不同烷基侧链引起的聚合物 /PCBM 共混膜的形态变化相关。与 PC₇₁BM 或 PC₆₁BM 共混的 PTDBD3 膜表现出更大且更暗的具有约 100nm 尺寸的特征,该特征可指示聚集的 PCBM 簇,而 PTDBD2 的共混膜显示出大小为约 10 ~ 15nm 的均匀精细特征。假设器件中较小的畴允许较高的聚合物 -PCBM 界面面积,并因此允许更有效地生成电荷载流子,从而导致在 PTDBD2 太阳能电池中产生更高的光电流。引入共轭聚合物的大体积侧链往往减小聚合物与 PCBM 分子的互混性,从而导致聚合物与 PCBM 分子之间出现较大的相分离。(He, F. 等人, J. Am. Chem. Soc. (《美国化学会会志》) 2011, 133, 3284-3287)。

[0097] 为了更深入地了解共混膜中的纳米级形态和分子排序,应用了掠入射广角 X 射线衍射 (GIWAXS) 来研究这些体系。净 PTDBD2 和 PTDBD3 聚合物的 2D GIWAXS 图在 $q \sim 0.35 - 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ 表现出环状散射,对应于聚合物主链的周期性层片,且在约 $q \sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ 表现出平面散射,对应于聚合物的 π 堆叠。对于 PTDBD2,层片间距为 $15.4 \text{ \AA}$ ($q_y=0.408 \text{ \AA}^{-1}$),而 π 堆叠距离为 $4.0 \text{ \AA}$ ($q_z=1.55 \text{ \AA}^{-1}$)。对于 PTDBD3,其层片间距为 $17.3 \text{ \AA}$ ($q_y=0.364 \text{ \AA}^{-1}$),而其 π 堆叠距离为 $3.9 \text{ \AA}$ ($q_z=1.62 \text{ \AA}^{-1}$) (图 11)。仅出平面观察到的 π 堆叠散射表明 PTDBD2 和 PTDBD3 聚合物链优先地出膜平面堆叠,但具有更随机的取向。

[0098] 在与 PC₇₁BM 共混时,PTDBD2 和 PTDBD3 均保持了其结构特性,但是与主链层片相关的峰的半峰全宽 (FWHM) 分别从 $0.132 \text{ \AA}^{-1}$ 变窄到 $0.110 \text{ \AA}^{-1}$ (对于 PTDBD2) 以及从 $0.061 \text{ \AA}^{-1}$ 变窄到 $0.042 \text{ \AA}^{-1}$ (对于 PTDBD3)。这表明因与 PC₇₁BM 混合而在两种聚合物中产生了更高的结晶度,这有益于 OPV 器件中的电荷输送。除了从聚合物或 PC₇₁BM 的漫散射外,还在聚合物 /PC₇₁BM 共混膜的 2D GIWAXS 图中检测到了归因于界限明确的、纯的 PC₇₁BM 晶体的一对清晰的散射斑点,从而表明在聚合物 /PC₇₁BM 共混相中存在漂浮的 PC₇₁BM 晶体。由于这些散射斑点在聚合物 /PC₆₁BM 共混物中很少被观察到,因此不受理论的束缚,可能的是这些漂浮的 PC₇₁BM 晶体可将光激发的电子从聚合物 /PC₇₁BM 共混相中排出并将它们传输至电极,从而促进电荷分离和传输。(Clarke, T. M. 等人, Chem. Rev. (《化学评论》) 2010, 110, 6736 ; Deibel, C. 等人, J. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. (《IEEE 量子电子学选题杂志》) 2010, 16, 1517)。此外,由于 PTDBD2/PC₇₁BM 膜的聚合物主链峰的 FWHM 是 PTDBD3/PC₇₁BM 膜的两倍大,故表明 PTDBD2 的结晶度低得多。PTDBD2 的这种低结晶度能够导致在聚合物 /PC₇₁BM 共混相内在分子水平上的更佳互混性,这通过 TEM 观察得到证实。综合起来,不受理

论的束缚,这些结构和形态特征(PTDBD2 与 PCBM 的更佳互混性、PCBM 引起的结晶度和以及漂浮的界限明确的纯 PCBM 晶体)是 PTDBD2 聚合物在与 PC₇₁BM 共混时具备优异的 OPV 性能的原因。

[0099] 基于将 π 共轭体系扩展至较低正电荷密度和结合能这一想法,合成了含有梯式 DBD 衍生物的一系列新型半导体聚合物。聚合物中的烷基侧链的最佳结构可改善聚合物链与 PCBM 分子的相容性,从而改善聚合物/PCBM 共混膜的形态,同时增加共混膜中聚合物链的结晶度。因此,太阳能电池效率增大高达 7.71%。该结果表明含有梯式 DBD 的共聚物可构成高性能有机太阳能电池。

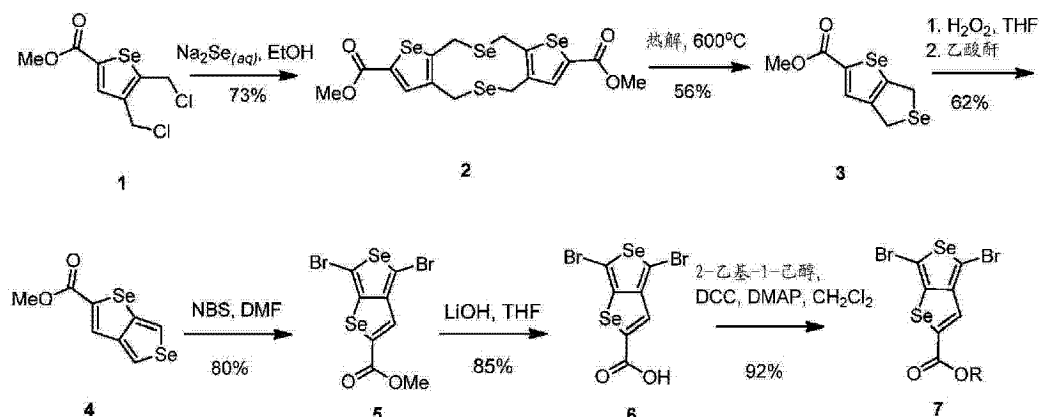
[0100] 除非另行指出,否则所有化学品均购自奥德里奇公司 (Aldrich),并且不进一步纯化而使用。除非另外指明,否则所有反应均在氮气气氛下进行。将四氢呋喃 (THF) 和二乙醚 (Et₂O) 在钠和二苯甲酮上蒸馏。4,6-二溴-3-氟噻吩并 [3,4-b] 噻吩-2-羧酸烷基酯根据文献中报道的程序进行制备。(Liang, Y. Y. 等人, J. Am. Chem. Soc. (《美国化学会会志》) 2009, 131, 7792-7799)。分别在 Bruker DRX-400 或 DRX-500 光谱仪上记录了 400 或 500MHz 下的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱。化学位移从低频到高频以份每一百万份 (ppm) 报告,并参考残余溶剂共振。指示多重性的标准缩写如下使用:s=单峰,d=二重峰,t=三重峰,m=多重峰,q=四重峰以及 b=宽峰。使用 337nm 氮激光器以四氰基对醌二甲烷 (TCNQ) 作为基质,在 Bruker Reflex II-TOF 质谱仪上记录 MALDI-TOF 质谱。EI 质谱分析使用 Varian Saturn 2000GC/MS 质谱仪进行。聚合物的分子量和分布通过配备 Waters510HPLC 泵、Waters410 差示折光计和 Waters486 可调吸收检测器的 Waters Associates 液相色谱仪使用 GPC 进行测定。将 THF 用作洗脱剂,将聚苯乙烯用作标准品。使用 Shimadzu UV-2401PC 分光光度计获得光学吸收谱。聚合物的薄膜由其氯苯溶液旋涂,并测量了膜吸收谱。

[0101] 用于合成 4,6-二溴噻吩并 [3,4-b] 噻吩羧酸乙基己酯单体 7 的方法是基于改良的报道程序(合成路线 1)。通过将硼氢化钠缓慢添加至硒粉在碱性水溶液中的混合物而制备硒化钠。将所得的无色 Na₂Se 水溶液经 30 分钟滴加至 2,3-双氯甲基-5-甲氧羰基噻吩 1 的醇溶液以产生二聚体 2 作为唯一产物,其收率为 73%。通过 ¹H NMR 确认结构,且质谱显示出 592 处的确切分子离子和 296 处的基峰。未观察到 3 的形成,因为 Na₂Se 溶液以这些类型的环化典型的较快速率添加。遵循报道的程序将导致形成主要产物 2 (~70%) 和副产物 3 (~10%)。由于化合物 3 是关键的原料,因此需要提高其收率。因此,使用了多种不同的实验条件,包括使用极性溶剂(乙醇、水和 THF)中的 NaHSe 或 Na₂Se、改变添加的模式和添加试剂时的温度,结果是形成了作为唯一产物或作为主要产物的 2 以及作为副产物的 3。据报道,二聚体 2 的苯类似物可按定量的收率以热或光化学的方式转变为相应的二氢苯并噻吩。这可通过双自由基中间体有利地分子内环化成五元环中的两个而形成。因此,二聚体 2 经减压闪速热解以良好的收率 (56%) 转变成了二氢噻吩并噻吩 3。前两个步骤的总收率为 41%,该收率是此前报道的方法的收率 (10-12%) 的约四倍。所有的光谱数据均符合报道的 4,6-二氢噻吩并 [3,4-b] 噻吩-2-羧酸甲酯 (3) 的那些数据。通过使用 H₂O₂ 进行氧化而使 3 芳化得到 N-硒亚砷,其在用冷乙酸酐小心处理时得到相应的噻吩并 [3,4-b] 噻吩羧酸甲酯 4。添加未冷却的乙酸酐将导致一些原料由于发生的瞬间自发放热反应而分解。使用 NBS 进行溴化得到了 4,6-二溴噻吩并 [3,4-b] 噻吩羧酸甲酯 5,其在碱性条件下水解时产生 4,6-二溴噻吩并 [3,4-b] 噻吩羧酸 6。为了增强聚合物的溶解性,将羧酸 6 通过支链

2-乙基-1-己醇使用 DCC 和 DMAP 进行酯化,从而以高收率 (88%) 得到了相应的 4,6-二溴吩并 [3,4-b] 噻吩羧酸乙基己酯 7 单体。

[0102] 合成路线 1

[0103]



[0104] R=2-乙基己基

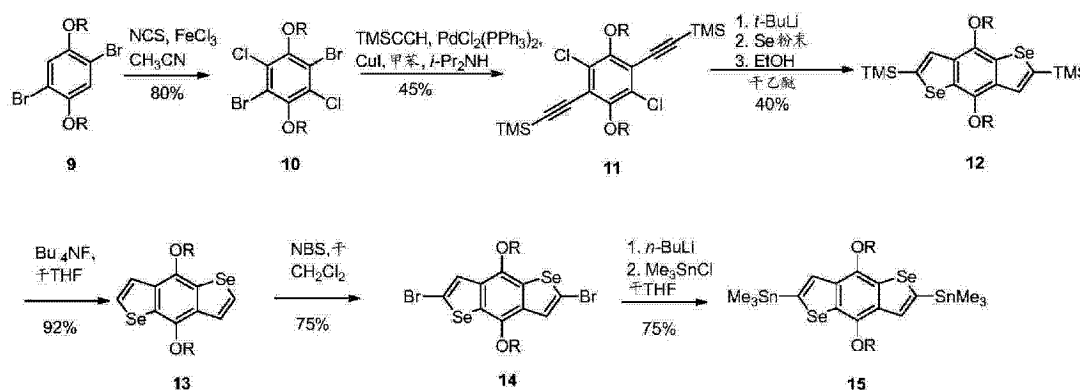
[0105] 合成 4,8-双(烷氧基)苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 (BDT) 的便利方法需要噻吩衍生物作为关键原料(Yu 等人, Science (《科学》) 1995, 270, 1789); Brabec 等人, Adv. Funct. Mater. (《先进功能材料》) 2001, 11, 15; Shaheen 等人, Appl. Phys. Lett. (《应用物理学快报》) 2001, 78, 84; Li 等人, Nat. Mater. (《自然-材料学》) 2005, 4, 864; Thompson 等人, Angew. Chem. Int. Edit. (《应用化学国际版》) 2008, 47, 58; Yu, G.; Heeger, A. J. J. Appl. Phys. (《应用物理学杂志》) 1995, 78, 4510)。由于噻吩衍生物的可用性受到限制,因此采用了其中中心苯为原料并通过分子内环化构建噻吩环的合成方法。(Wang 等人, Appl. Phys. Lett. (《应用物理学快报》) 2008, 92, 33307; Peet 等人, Nat. Mater. (《自然-材料学》) 2007, 6, 497; Muhlbacher 等人, Adv. Mater. (《先进材料》) 2006, 18, 2884; Zou 等人, J. Am. Chem. Soc. (《美国化学会会志》) 2010, 132, 5330; Piliego 等人, J. Am. Chem. Soc. (《美国化学会会志》) 2010, 132, 7595)。

[0106] 为了制备 4,8-双(烷氧基)苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 (BDSe), 中心苯应在如合成路线 2 所示的合成方法的早期阶段具有烷氧基。因此,合成 4,8-双(2-乙基己基)苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩的原料从 1,4-二溴-2,5-双(2-乙基己基)苯 9 开始。在存在 FeCl₃ 作为催化剂的情况下使用 N-氯代琥珀酰胺 (NCS) 将化合物 9 氯化,从而以良好的收率得到了 1,4-二溴-2,5-二氯-3,6-双(2-乙基己基)苯 10 (Liang 等人, J. Am. Chem. Soc. (《美国化学会会志》) 2009, 131, 56; Liang 等人, J. Am. Chem. Soc. (《美国化学会会志》) 2009, 131, 7792; Chen 等人, Nat. Photonics (《自然光子学》) 2009, 3, 649; Liang 等人, Adv. Mater. (《先进材料》) 2010, 22, E135; Liang 等人, Acc. Chem. Res. (《化学研究评述》) 2010, 43, 1227)。通过钯催化的 Sonogashira 偶联使 10 与三甲基甲硅烷基乙炔反应而以中等收率 (45%) 得到 1,4-二溴-2,5-双(2-三甲基甲硅烷基乙炔)-3,6-双(2-乙基己基)苯 11。在用叔丁基锂对化合物 11 进行处理、接着添加元素硒再通过乙醇淬灭后,以中等收率 (40%) 得到所需的 BDSe 核 12。该环化通过乙炔与硒化物阴离子中间体之间的分子内环化反应而发生(Wang 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 33307 (Wang 等人,《应用物理学快报》, 2008 年, 第 92 卷, 第 33307 页); Peet 等人, Nat. Mater. (《自然材料学》) 2007, 6, 497;

Muhlbacher 等人, Adv. Mater. (《先进材料》) 2006, 18, 2884; Zou 等人, J. Am. Chem. Soc. (《美国化学会会志》) 2010, 132, 5330; Piliego 等人, J. Am. Chem. Soc. (《美国化学会会志》) 2010, 132, 7595)。12 的 ^1H NMR 显示在芳族区域中出现了作为唯一单峰的在 7.88pm 处共振的硒吩质子。通过用四丁基氟化铵处理使化合物 12 去甲硅烷基化而以极佳的收率 (92%) 得到 13。用正丁基锂或叔丁基锂处理 13 即便进行很长的时间也未发生明显的反应。为了获得所需的单体, 将 13 优选首先用 NBS 进行溴化而得到 14, 14 将易于与正丁基锂发生锂-卤素交换。用 SnMe_3Cl 淬灭得到目标 15。经由 Pd 催化的 Stille 缩聚反应使单体聚合以良好的收率获得了聚合物 PSeB1 和 PSeB2。

[0107] 合成路线 2

[0108]



[0109] $\text{R} = 2\text{-乙基己基}$

[0110] 数均分子量和重均分子量通过凝胶渗透色谱法分别表征为 9.2kg/mol 和 15.4kg/mol, 且多分散度分别为 1.68 和 2.68。热重量分析 (TGA) 指示聚合物在高达 200 $^\circ\text{C}$ 时是稳定的。通过电子吸收光谱确认了关于聚合物能带隙的假定。氯仿溶液中 PSeB1 和 PSeB2 的紫外-可见光谱显示出分别在 703 和 707nm 处 (PTB1 ~ 692nm) 的最大吸收。对于两种聚合物, 固体聚合物膜的吸收略微红移至 713nm。从光谱起始处估计, 获得 1.60eV 的光学能带隙。通过使用循环伏安法研究了 PSeB1 薄膜对玻璃碳电极的电化学行为。如图 1b 所示, 观察到了两种材料的还原和氧化的准可逆特性。前线分子轨道的能级可使用公式 $E_{\text{LUMO}} = -(4.71 + E_{\text{red}})$ 、 $E_{\text{HOMO}} = -(4.71 + E_{\text{ox}})$ 由起点推导得出。PSeB1 的 LUMO 和 HOMO 能级计算值分别为 -3.27eV 和 -5.05eV, 而 PSeB2 的相应值分别为 -3.26eV 和 -5.04eV。由其得到两种聚合物的能带隙为 1.78eV。

[0111] 用 ITO/PEDOT:PSS/ 聚合物:富勒烯 /Ca/Al 的器件结构制备 BHJ 聚合物太阳能电池。通过分别使用 1:1 的聚合物与 PC_{61}BM 的重量比以及 1:1.2 的聚合物与 PC_{71}BM 的重量比旋转浇注出活性层。膜厚度在 100 ~ 110nm 的范围内。

[0112] 图 2 示出了在 PSeB1 的不同溶剂加工条件下在 1.5G 照射下记录的光电流密度与电压的关系图。相应的物理参数收集在表 2 中。研究了由氯苯 (CB) 和邻二氯苯 (DCB) 溶剂制备的 PSeB1/ PC_{61}BM 的共混膜。使用 CB 得到的 V_{oc} 和 J_{sc} 均比用 DCB 得到的高得多, 这表明 CB 是用于该体系的更佳的溶剂。将 1,8-二碘辛烷 (DIO, 2%v/v) 加入 CB 和 DCB 有效地将填充因子 (FF) 从约 41% 增至约 54% 并导致了 5.33% 的高 PCE 值 (条目 4)。DIO 对改变 V_{oc} 无明显效果 (条目 3, 4: 626 至 624mV), 且对改变 J_{sc} 亦无明显效果 (15.21 至 15.89mA/ cm^2)。值得注意的是, 15.89mA/ cm^2 的 J_{sc} 显然属于聚合物太阳能电池的最佳值。由于 PC_{71}BM

在可见光区具有更佳吸收并同时保持与 PC₆₁BM 相似电子特性,因此通过使用 1:1.2 的 PSeB1:PC₇₁BM 重量比制备出活性层。膜厚度也在约 100 ~ 110nm。令人惊讶的是,得到了 16.77mA/cm² 的高 J_{sc}。器件具有 618mV 的 V_{oc}、55% 的 FF 和 5.70% 的 PCE。

[0113] 表 2:具有 PSeB1 和 PSeB2 的器件的太阳能电池参数。

[0114]

条目	溶剂	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
1 ^a	DCB	483	11.34	0.41	2.25
2 ^a	DCB/DIO	521	11.9	0.53	3.26
3 ^a	CB	626	15.21	0.43	4.11
4 ^a	CB/DIO	624	15.89	0.54	5.33
5 ^b	CB/DIO	618	16.77	0.55	5.70
6 ^c	CB/DIO	621	15.7	0.67	6.56
7 ^c	DCB/DIO	628	13.3	0.58	4.82

[0115] a1:1PSeB1/PC₆₁BM。b1:1.2PSeB1/PC₇₁BM。c1:1.2PSeB2/PC₇₁BM。

[0116] 与 PSeB1 相似,PSeB2 在 CB 中浇铸的 BHJ 太阳能电池与使用 DCB 的那些相比具有更优异的性能。使用 DCB 而以 DIO 作为添加剂导致了 628mV 的 V_{oc}、13.3mA/cm² 的 J_{sc}、58% 的 FF 以及 4.82% 的 PCE。当用 CB 替代 DCB 时,J_{sc} 增至 15.7mA/cm²,这与 PSeB1 中发现的增加相似。然而,FF 增至 67%,而 V_{oc} 保持相对不变。这与 PSeB1 形成鲜明的对比,对于 PSeB1,在由 DCB 换成 CB 时表现出 V_{oc} 和 J_{sc} 的增加而 FF 不变。在这些最佳条件下,PSeB2 提供了 6.56% 的 PCE,这明显高于 PSeB1 表现出的 5.70%。

[0117] 测量了在优化的条件下 PSeB1 和 PSeB2 二者的 EQE,发现它们几乎相同(图 2b)。二者均跨越了宽波长范围(350 - 800nm),且最大值在 645nm 处。两种聚合物的最大 EQE 对于 PSeB1 和 PSeB2 而言分别为 63% 和 61%。PSeB2 的曲线与 PSeB1 的相比略微红移,这是由于 PSeB2 的吸光度发生了红移(图 1)。这使得 PSeB2 与 PSeB1 相比能够捕集更宽跨度的能量。

[0118] 进行了透射电子显微镜检查(TEM)来研究共混膜。由 CD 而无 DIO 添加剂浇铸的 PSeB1/PC₇₁BM 膜表现出粗糙的外观,从而表明形成了大的单独的聚集聚合物和富勒烯畴。由 CB/DIO 浇铸的 PSeB1/PC₇₁BM 膜表现出了均匀精细的特征,从而表明形成了纳米级相分离,该现象是由有效的供体-受体相互作用所导致的。该特征性特征有利于电荷分离。PSeB1 的空穴迁移率通过使用空间电荷限制电流(SCLC)方法测定,据发现其为约 2.9×10⁻⁴cm²/V·s。该值落在此前所述 PTB 聚合物的同一水平中,并且足以在共混物中形成平衡的载流子迁移率并导致高填充因子。由 CB/DIO 浇铸的 PSeB2/PC₇₁BM 膜显示出令人惊讶的粗糙外观,尽管其在结构上与 PSeB1 相似。实际上,其形态更接近由无 DIO 添加剂的 CB 浇铸的 PSeB1/PC₇₁BM 膜的形态。然而,由 CB/DIO 浇铸的 PSeB2/PC₇₁BM 膜表现出极高的 PCE,这与聚合物的噻吩 PTB 系列的观察结果形成鲜明的对比。

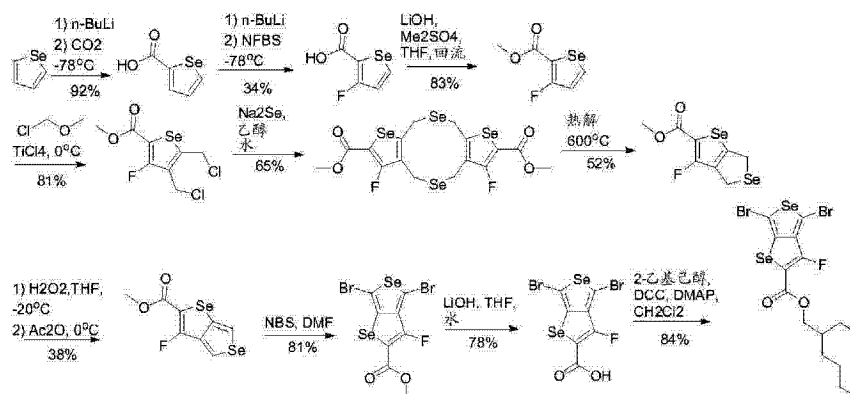
[0119] 在本发明中,合成了半导体聚合物聚硒吩并[3,4-b]硒吩-co-苯并二噻吩(PSeB1)和聚硒吩并[3,4-b]硒吩-co-苯并二噻吩(PSeB2)。光伏研究表明 PSeB2 是用于如 BHJ 太阳能电池的应用的非常有前景的材料。当与 PC₇₁BM 共混时实现了 6.56% 的优异 PCE。然而,AFM 研究反映了较差的膜形态,从而表明使用该聚合物可能获得甚至更高的 PCE。

[0120] 在本公开中,对硒吩并硒吩单体进行了选择性氟化以增强 PCE。该体系使用氟取代

以增强 PCE。已显示噻吩并噻吩的氟化对 PCE 有影响。氟化噻吩聚合物的合成在合成路线 3 中示出。

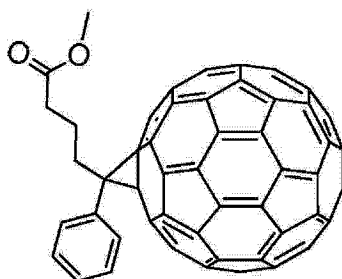
[0121] 合成路线 3

[0122]



[0123] 本发明还包括半导体聚合物和电子接受材料的组合物,所述电子接受材料包括但不限于巴克敏斯特富勒烯(“富勒烯”)衍生物。任何电子接受富勒烯均可与本文所述的半导体聚合物一起使用。此类富勒烯可为 C60 至 C90。在优选的实施例中,富勒烯可以为 C61、C71、C81 或 C91。富勒烯可以是具有下式的 [6, 6]- 苯基 -C61- 丁酸甲酯 (PC61BM) :

[0124]



[0125] 聚合物和富勒烯可共混为混合物。在一个实施例中,可将共轭物与富勒烯如下所示进行连接。

[0126] 本公开的一个实施例包括本文所述的半导体聚合物和共轭物在诸如太阳能电池、光学器件、电致发光器件、光伏电池、半导体电池或光电二极管之类的器件中的应用。本公开的另一个实施例包括本文所述的半导体聚合物的共轭物在太阳能电池、光学器件、电致发光器件、光伏电池、半导体电池、光电二极管或聚合物场效应晶体管中的应用。

[0127] 将本文所述的半导体聚合物掺入到基板上的方法包括将一种或多种本文所述的聚合物与富勒烯衍生物溶解于溶剂中,然后将所得的复合材料涂布到基板上。

[0128] 一种或多种聚合物可以与富勒烯衍生物共溶在例如 1, 2- 二氯苯、氯苯、氯仿或甲苯中。聚合物的浓度可以为约 5 至约 20mg/mL,或者为其中的任意组合或子组合。

[0129] 然后可将聚合物 / 富勒烯复合材料涂布到基板上。可以使用合适的基板,如本领域中已知的铟锡氧化物 (ITO) 涂布的玻璃。可以使用适于层涂布或浇注的任何种类的工艺来将该复合材料涂布到基板上。可以利用旋转浇注将复合物共混物的薄层或膜涂布到基板上。复合物共混物的层可以为约 80nm 至约 150nm 厚。层厚将根据复合材料共混物的涂布和基板而不同。因此,本文提供的是包含如本文所述的半导体聚合物和富勒烯衍生物的光

伏膜。

[0130] 本文所述的半导体聚合物可以具有交替的四噻吩并蒽和噻吩并 [3, 4-b] 噻吩单元。可针对光伏应用而精细调整这些聚合物的物理性质。聚合物的 HOMO 能级可以通过如下方式降低：将烷氧基侧链替换为供电子性较低的烷基侧链，或者向聚合物主链中引入吸电子的氟，从而引起聚合物太阳能电池的 V_{oc} 提高。侧链和取代基也影响聚合物的吸收性和空穴迁移率以及与富勒烯的混溶性，这些都会影响聚合物太阳能电池性能。由混合溶剂制备的膜表现出精细分布的聚合物 / 富勒烯相互贯穿的网络和显著提高的太阳能电池转换效率。在基于由混合溶剂制备的氟化 PTAT-3/PC₆₁BM 复合膜的太阳能电池中，可以实现超过 5.6% 的功率转换效率。

[0131] 在整个本说明书中，对本发明的优选实施例和替代实施例给出了各种指示。然而，应当理解，本发明不限于其中的任何一种。因此，应该认为上述详细描述是说明性而非限制性的，并且还应理解所附权利要求（包括所有等同物）旨在限定本发明的精神和范围。

[0132] 实例

[0133] 二聚体 (2). 将硒金属 (1.65g, 21.0mmol) 悬浮进氢氧化钠 (1.93g, 48.3mmol) 在 60mL 水中的溶液中。将硼氢化钠 (1.79g, 48.3mmol) 溶解于 20mL 水中，然后在氮气氛下将其缓慢添加至硒悬浮液中。该反应为放热反应，剧烈地放出氢气。将所得的混合物在室温下进一步搅拌 4 小时。将无色的硒化钠溶液滴加至 2, 3- 双氯甲基硒吩 -5- 羧酸甲酯 1 (5.00g, 17.4mmol) 在 200mL 脱气乙醇中的溶液。在添加完成后，将所得的混合物进一步搅拌 2 小时。移除溶剂，将固体残余物与 100mL 水一起搅拌 30 分钟。然后，将混合物过滤而得到纯度足以用于下一步的 2 (3.76g, 73%)。通过从吡啶 / 水中重结晶而获得纯样品。¹H NMR(CDCl₃) : δ 3.27 (4H, s), 3.78 (4H, s), 3.85 (6H, s), 8.05 (2H, s)。MS(EI) : 计算值 591.8 ; 实测值 [M+1]⁺592.8。

[0134] 4, 6- 二氢硒吩并 [3, 4-b] 硒吩 -2- 羧酸甲酯 (3) : 将一端封闭的 Pyrex 管 (长 40cm, 直径 2cm) 用于热解。将 2 的样品 (0.25g, 0.425mmol) 置于管的封闭端中。将开口端连接至真空系统。将具有样品的封闭端置于电炉中 (在约 600°C 下预热)。热解立即 (约 2 分钟) 发生，化合物 3 冷凝在玻璃管的冷部分 (位于炉外) 上。将有机产物溶解于 CH₂Cl₂ 中，浓缩，使用 CH₂Cl₂/ 己烷 =1:1 在硅胶上进行层析，得到作为黄色固体的 0.14g (56%) 纯的 3。¹H NMR(CDCl₃) : δ 3.85 (3H, s), 4.08 (2H, m), 4.29 (2H, m), 7.73 (1H, s)。MS(EI) : 计算值 295.9 ; 实测值 [M+1]⁺296.7。

[0135] 硒吩并 [3, 4-b] 硒吩 -2- 羧酸甲酯 (4) : 在搅拌下向在 -20 °C 下冷却的 0.90g (3.06mmol) 3 在 7mL 无水 THF 中的溶液滴加 0.62g (5.3mmol) 30% H₂O₂ 在 3mL 无水 THF 中的溶液。在 -20 °C 下搅拌过夜后，将无色固体滤除，从而得到了 0.66g 硒亚砷。将滤液真空浓缩，过滤得到了另外 0.12g 硒亚砷 (81%)。将硒亚砷用冷 Ac₂O (15mL) 处理，于是发生自发放热反应，溶液颜色变得非常深。在室温下搅拌 1 小时后，将 Ac₂O 用水水解，然后将混合物用 CH₂Cl₂ 提取，将有机提取物用冷的饱和 NaHCO₃ 和水仔细洗涤，再用 MgSO₄ 干燥并浓缩。使用 CH₂Cl₂ 在硅胶上进行柱层析，得到 0.55g 4 (62%)。¹H NMR(CDCl₃) : δ 3.90 (3H, s), 7.83 (1H, s), 7.95 (1H, dd, J=2.3, 0.85Hz), 8.44 (1H, d, J=2.4Hz)。MS(EI) : 计算值 293.9 ; 实测值 [M+1] 294.9。

[0136] 4, 6- 二溴硒吩并 [3, 4-b] 硒吩 -2- 羧酸甲酯 (5) : 在氮气保护下在暗处向

0.34g (6.0mmol) 4 在 3mL DMF 中的溶液滴加 NBS (0.52g, 15.0mmol) 在 3mL DMF 中的溶液, 搅拌 24 小时。将反应混合物倾注进处于冰水浴中的饱和亚硫酸钠溶液, 随后用二氯甲烷提取。收集有机相, 并通过硫酸钠干燥。移除溶剂, 使用二氯甲烷 / 己烷 (1:1) 在硅胶上进行柱纯化, 得到作为浅黄色固体的 0.42g (80%) 标题化合物 5。¹H NMR (CDCl₃): δ 3.90 (3H, s), 7.75 (1H, s)。MS (EI): 计算值 449.7; 实测值 [M+1]⁺450.7。

[0137] 4,6-二溴硒吩并 [3,4-b] 硒吩-2-羧酸 (6): 向 0.41g (0.91mmol) 5 在 15mL THF 中的溶液加入 LiOH·H₂O (0.12g, 2.86mmol) 在 3mL H₂O 中的溶液。将所得的混合物在室温和 N₂ 下搅拌 4 小时, 然后倾注进冰水中, 再通过 1N HCl 溶液酸化。将黄色固体过滤, 用冷水洗涤, 然后干燥得到 0.34g 6 (85%)。¹H NMR (DMSO): δ 7.65 (1H, s), 13.80 (1H, s)。MS (EI): 计算值 435.7; 实测值 [M-1]⁺434.7。

[0138] 4,6-二溴硒吩并 [3,4-b] 硒吩-2-羧酸-2-乙基己酯 (7): 将 0.34g (0.78mmol) 6、0.21g (1.02mmol) DCC、20mg (0.16mmol) DMAP 添加至具有 5mL CH₂Cl₂ 的 10mL 圆底烧瓶中。将 0.75g (10.0mmol) 2-乙基己-1-醇添加至烧瓶中, 然后在 N₂ 保护下保持搅拌 20 小时。将反应混合物倾注进 30mL 水中, 用 CH₂Cl₂ 提取。使用己烷 / CH₂Cl₂=5:1 将反应混合物直接在硅胶上层析, 得到作为浅黄色固体的 0.37g (88%) 纯标题化合物。¹H NMR (CDCl₃): δ 0.90-0.96 (6H, m), 1.32-1.46 (8H, m), 1.66-1.75 (1H, m), 4.22 (2H, m), 7.75 (1H, s)。MS (EI): 计算值 547.8; 实测值 [M+2]⁺549.8。

[0139] PSeB1 的合成:

[0140] 称取 4,6-二溴硒吩并 [3,4-b] 硒吩-2-羧酸 2-乙基己酯 (7) (0.238mg, 0.432mmol) 加到 25mL 圆底烧瓶中。加入 2,6-双(三甲基锡)-4,8-双(2-乙基己氧基)苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 (8) (334mg, 0.432mmol) 和 Pd(PPh₃)₄ (30mg)。使烧瓶经受真空随后是再充注氩气的三个连续循环。然后, 将无水 DMF (2mL) 和无水甲苯 (8mL) 通过注射器加入。在氮气保护下于 120°C 进行聚合反应 12 小时。将粗产物沉淀进甲醇中, 并通过过滤收集。将沉淀溶于氯仿, 然后用硅藻土过滤以除去金属催化剂。通过在己烷中沉淀并在真空中干燥 12 小时而获得聚合物, 产生 325mg (92%)。¹H NMR (CDCl₃): δ 0.80-2.40 (45H, br), 3.90-4.70 (6H, br), 7.00-7.90 (2H, br)。GPC: Mw (15×10³g/mol), PDI (1.68)。

[0141] 2,5-二溴-3,6-二氯-1,4-二乙基己氧基苯 (10):

[0142] 向 2,5-二溴-1,4-二乙基己氧基苯 (8.60g, 17.4mmol) 在 CH₃CN (10mL) 中的溶液添加 NCS (7.00g, 52.2mmol) 和无水 FeCl₃ (0.85g, 5.22mmol)。(Z. N. Bao 等人, 1995, J. Am. Chem. Soc. (《美国化学会志》), 117, 12426)。将所得的混合物在 55°C 下加热并搅拌过夜。将反应混合物用 H₂O (100mL) 处理, 然后用己烷 (2×100mL) 提取。将合并的有机提取物用无水 MgSO₄ 干燥, 然后真空浓缩得到油状残余物, 通过柱层析 (己烷:CH₂Cl₂, 95:5) 将其纯化得到无色油 (7.8g, 80%)。¹H NMR (CDCl₃): δ 3.87 (m, 4H), 1.81 (m, 2H), 1.31-1.64 (m, 12H), 0.97 (t, J=7.5Hz, 6H), 0.92 (t, J=7.5Hz, 6H)。MS (EI): 计算值 561.2; 实测值 [M+1]⁺562.2。

[0143] 2,5-二氯-3,6-双(2-三甲基甲硅烷基乙炔基)-1,4-二乙基己氧基苯 (11)。将三甲基甲硅烷基乙炔 (3.1mL, 21.43mmol)、PdCl₂(PPh₃)₂ (400mg, 0.6mmol) 和 CuI (235mg, 0.79mmol) 相继添加至 2,5-二溴-3,6-二氯-1,4-二乙基己氧基苯 (10) (4.00g, 7.14mmol) 在二异丙胺 (25mL) 和甲苯 (55mL) 中的脱气溶液。将所得混合物回流 48 小时, 然后用水 (150mL) 稀释, 并用己烷 (2×80mL) 提取。将提取物用水 (2×80mL) 洗涤

并干燥 (MgSO₄)。蒸发溶剂得到油状残余物,通过柱层析(己烷:CH₂Cl₂, 98:2)将其纯化得到橙红色固体 (1.90g, 45%)。¹H-NMR(CDCl₃): δ 3.87(m, 4H), 1.81(m, 2H), 1.31-1.64(m, 12H), 0.97(t, J=7.5Hz, 6H), 0.92(t, J=7.5Hz, 6H)。MS(EI): 计算值 595.8; 实测值 [M+1]⁺596.8。

[0144] 2,6-双(三甲基甲硅烷基)-4,8-双(2-乙基己氧基)苯并[1,2-b:4,5-b']二硒吩(12)。

[0145] 在 -78 °C 下向 11(1.0g, 1.67mmol) 在乙醚(20mL)中的溶液添加 tBuLi(1.7M, 4.0mL, 7.5mmol) 的戊烷溶液。将所得的混合物在相同的温度下搅拌 30 分钟, 然后逐渐升至室温。然后将硒粉末(0.27g, 3.34mmol) 一次性加入, 将所得的混合物搅拌 30 分钟。在添加乙醇(30mL) 后, 将混合物进一步搅拌 2 小时, 并添加水(50mL), 然后用氯仿(3×30mL) 提取。将提取物用 MgSO₄(无水)干燥, 然后真空浓缩。将残余物通过柱层析在硅胶(己烷:CH₂Cl₂, 98:2) 上纯化, 得到无色微晶(0.45g, 40%): ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.88(s, 2H), 4.12(d, J=5.3Hz, 4H), 1.78(m, 2H), 1.35-1.70(m, 12H), 1.03(t, J=7.4Hz, 6H), 0.94(t, J=6.9Hz, 6H), 0.38(s, 18H)。MS(EI): 计算值 684.9; 实测值 [M+1]⁺685.9。

[0146] 4,8-双(2-乙基己氧基)苯并[1,2-b:4,5-b']二硒吩(13)。

[0147] 向 2,6-双(三甲基甲硅烷基)-4,8-双(2-乙基己氧基)苯并[1,2-b:4,5-b']二硒吩(11)(0.29g, 0.423mmol) 在 THF(10mL) 中的溶液添加 1.3mL 四丁基氟化铵(THF 中的 1M 溶液)。将所得的溶液在室温下搅拌 3 小时, 加入水(40mL), 然后用氯仿(2×40mL) 提取。将提取物用 MgSO₄(无水)干燥, 然后真空浓缩。将残余物通过柱层析在硅胶(己烷:CH₂Cl₂, 98:2) 上纯化, 得到黄色油(0.21g, 92%)。 ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.90(d, J=5.9Hz, 2H), 7.73(d, J=5.9Hz, 2H), 4.12(d, J=5.5Hz, 4H), 1.80(m, 2H), 1.35-1.70(m, 12H), 1.03(t, J=4.9Hz, 6H), 0.94(t, J=4.8Hz, 6H)。MS(EI): 计算值 540.5; 实测值 [M+1]⁺541.5。

[0148] 2,6-二溴-4,8-双(2-乙基己氧基)苯并[1,2-b:4,5-b']二硒吩(14):

[0149] 将化合物 13(1.08g, 2.0mmol) 在 N₂ 和避光的条件下溶于无水 CH₂Cl₂(35mL) 中。将 NBS(0.906g, 5.09mmol) 一次性加入, 然后将混合物搅拌一小时或直至 TLC 表明反应完成。将混合物用己烷稀释, 然后用 H₂O 和盐水洗涤。干燥有机层并蒸发溶剂。将残余物用己烷通过柱洗脱, 得到作为橙色油的纯 5(1.05g, 75%)。 ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.68(s, 2H), 4.07(d, J=5.5Hz, 4H), 1.80(m, 2H), 1.35-1.70(m, 12H), 1.03(t, J=4.9Hz, 6H), 0.94(t, J=4.8Hz, 6H)。MS(EI): 计算值 698.3; 实测值 [M+1]⁺699.3。

[0150] 2,6-双(三甲基锡)-4,8-双(2-乙基己氧基)苯并[1,2-b:4,5-b']二硒吩(15):

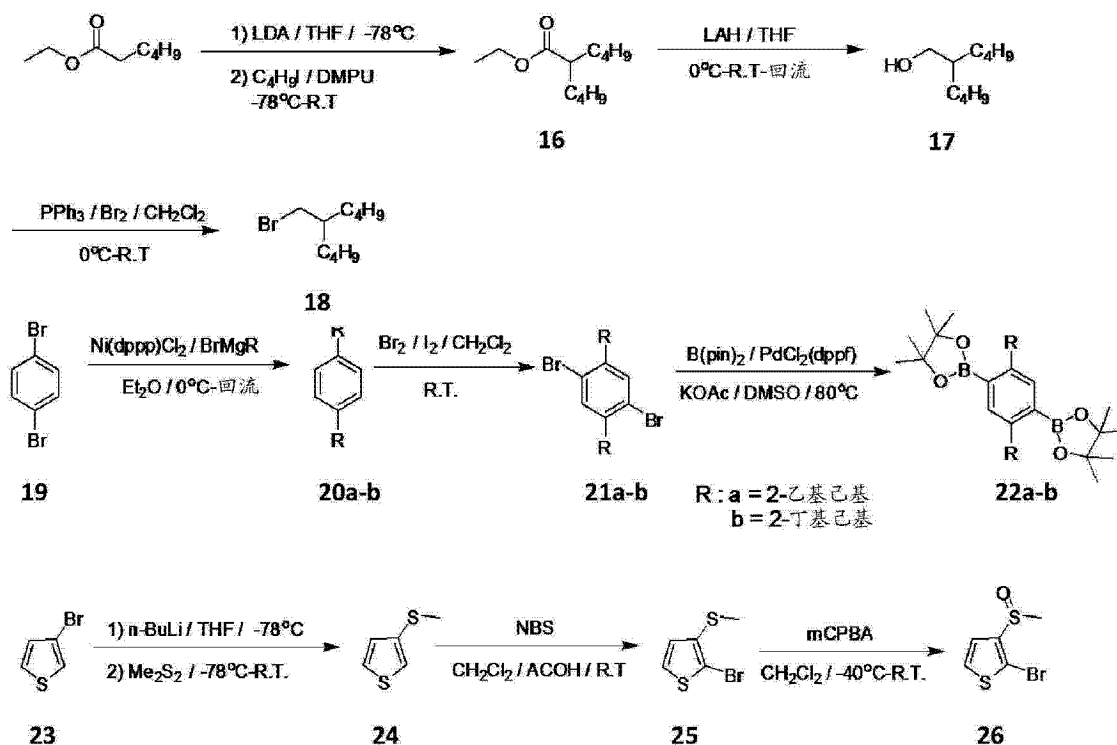
[0151] 将化合物 14(0.08g, 1.14mmol) 在 N₂ 和避光的条件下溶于新蒸馏的 THF(30mL) 中。将溶液冷却至 -78°C, 然后滴加 2.5M n-BuLi(1.14mL) 的己烷溶液。搅拌 15 分钟后, 让混合物缓慢升至室温, 在此期间, 溶液变得浑浊。向其中滴加 1M SnMe₃Cl(1.075mL) 的己烷溶液, 然后在室温下搅拌 12 小时。将混合物倾注进 H₂O 中, 然后用己烷提取。将有机层用 H₂O 提取三次, 干燥, 得到缓慢结晶的橙色油。将残余物用异丙醇再次结晶, 得到略带橙色的针状目标单体(0.74g, 75%)。 ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.86(s, 2H), 4.12(d, J=5.5Hz, 4H), 1.80(m, 2H), 1.35-1.70(m, 12H), 1.03(t, J=4.9Hz, 6H), 0.94(t, J=4.8Hz, 6H), 0.44(s, 12H)。MS(EI): 计算值 866.1; 实测值 [M+1]⁺866.2)

[0152] PSeB2 的合成。

[0153] 称取化合物 7 (0.095g, 0.173mmol) 加到干燥的 10mL 圆底烧瓶中。添加化合物 15 (0.15g, 0.173mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.012g, 0.0103mmol)。使烧瓶经受真空随后是再充注氩气的三个连续循环。然后, 经由注射器加入无水 DMF (1mL) 和无水甲苯 (3mL)。聚合反应在 120℃ 和氩气保护下进行 12 小时。将粗产物沉淀进甲醇中, 并通过过滤收集。将沉淀溶于氯仿, 然后用硅藻土过滤以除去金属催化剂。通过在己烷中沉淀并在真空中干燥 12 小时, 得到最终聚合物, 产量为 0.11g (45%)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.90–7.00 (2H, br), 4.70–3.90 (6H, br), 2.40–0.80 (45H, br)。GPC: M_w ($41 \times 10^3 \text{g/mol}$), PDI (2.68)。

[0154] 合成路线 4: 化合物 20a-b 和 26 的合成路线。

[0155]



[0156] 2-丁基己酸乙酯 (16)

[0157] 在氮气保护下将二异丙胺 (45.5g, 450mmol) 溶于无水 THF (150mL) 中, 然后在乙腈 / 干冰浴中冷却至 -40℃。在搅拌下添加 2.5M 正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) / 己烷溶液 (126mL, 315mmol)。加入后, 将混合物在冰水浴中保持 30 分钟, 在丙酮 / 干冰浴中冷却至 -78℃, 并滴加己酸乙酯 (43.3g, 300mmol)。将反应混合物在相同温度下搅拌 1 小时, 然后滴加碘丁烷 (60.7g, 330mmol) 在 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮 (DMPU) (11.5g, 90mmol) 中的溶液。将所得的溶液升温至 -40℃, 搅拌 2 小时, 保持在室温下过夜。将反应混合物用饱和的 NH_4Cl 水溶液淬灭, 然后通过旋转蒸发浓缩。将 200mL Et_2O 和 200mL 水添加进烧瓶中。在用 2N HCl 水溶液酸化该混合物后, 分离有机层, 然后用 10% (v/v) HCl 水溶液 (150mL $\times$ 2) 洗涤, 并通过旋转蒸发浓缩。将所得的粗黄色油通过真空蒸馏纯化。收集作为无色油的化合物 16 (45.0g, 75%)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0.86–0.90 (6H, m), 1.07–1.62 (12H, m), 1.25 (3H, t), 2.27–2.32 (1H, m), 4.12 (2H, q)。MS (EI): 计算值 200.3; 实测值 $M+\text{H}^+$ 201.2。

[0158] 2-丁基己醇 (17)

[0159] 在氮气保护下将化合物 16 (54.1g, 270mmol) 溶于无水 THF (450mL) 中并在冰 / 水浴

中冷却。将氢化铝锂 (LAH) (15.3g, 404mmol) 分成小份添加进反应烧瓶中。将反应溶液的温度升至室温, 然后回流过夜。将反应混合物冷却至室温, 然后非常缓慢地倾注进冰 / 水溶液中。将溶液用 2N HCl 水溶液酸化, 用 Et_2O (150mL $\times$ 3) 提取, 然后通过旋转蒸发浓缩。将所得的粗制油通过真空蒸馏纯化。收集作为无色油的化合物 17 (32.6g, 76.2%)。 ^1H NMR (CDCl_3) : δ 0.87-0.92 (6H, m), 1.17-1.42 (12H, m), 1.40-1.50 (1H, m), 3.53 (2H, d)。MS (EI) : 计算值 158.3 ; 实测值 $\text{M}+\text{H}^+$ 159.2。

[0160] 2-丁基己基溴 (18)

[0161] 在氩气保护下于室温下将溴 (61.4g, 384mmol) 加入三苯基膦 (100.7g, 384mmol) 和 450mL 二氯甲烷的溶液中。然后, 经由另外的漏斗用时 50 分钟滴加 2-丁基己醇 (60.8g, 384mmol), 将反应溶液保持在室温下搅拌过夜。蒸发掉二氯甲烷, 通过用戊烷洗涤而对浓缩物进行过滤。将滤液通过旋转蒸发浓缩, 将所得的粗制黄色油通过真空蒸馏纯化。收集作为无色油的标题化合物 (70.8g, 83.3%)。 ^1H NMR (CDCl_3) : δ 0.89-0.92 (6H, m), 1.21-1.45 (12H, m), 1.54-1.67 (1H, m), 3.45 (2H, d)。

[0162] 1,4-二-2-乙基己基苯 (20a)

[0163] 将配有衔接至氮气入口的回流冷凝器的 500mL 双颈烧瓶装入 10.1g (0.422mol) 镁屑。将反应混合物在真空下加热 3 分钟并将其冷却至室温后, 充入 200mL 无水 Et_2O , 然后滴加 54.3g (0.281mol) 2-乙基己基溴在 50mL 干乙醚中的溶液。将溶液回流 3 小时, 然后冷却至室温。将制得的 2-乙基己基溴化镁溶液用时一小时滴加至 1,4-二溴苯 (24.5g, 0.104mol) 与 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (0.564g, 1.04mmol) 在干乙醚 (300mL) 中的冰冷搅拌混合物中。移除冷却浴, 将温度升至室温。然后将反应溶液回流过夜, 冷却至 0°C , 再用水 (50mL) 接着用 2N HCl (300mL) 小心淬灭。在分离有机层后, 将有机层用水 (300mL) 洗涤两次, 用无水硫酸钠干燥, 然后真空蒸发。柱层析 (硅胶, 己烷) 得到纯化合物 20a (18.2g, 58%)。 ^1H NMR (CDCl_3) : δ 0.84-0.92 (12H, m), 1.25-1.35 (16H, m), 1.50-1.58 (2H, m), 2.50 (4H, d), 7.04 (4H, s)。MS (EI) : 计算值 302.5 ; 实测值 M^+ 302.3。

[0164] 1,4-二-2-丁基己基苯 (20b) 根据与 20a 相同的程序用 1,4-二溴苯 (24g, 0.102mol) 和 2-丁基己基溴 (54.1g, 0.245mol) 合成。(18.3g, 50%) ^1H NMR (CDCl_3) : δ 0.84-0.92 (12H, m), 1.23-1.34 (24H, m), 1.54-1.65 (2H, m), 2.49 (4H, d), 7.03 (4H, s)。MS (EI) : 计算值 358.6 ; 实测值 M^+ 358.2。

[0165] 1,4-二溴-2,5-双(2-乙基己基)苯 (21a)

[0166] 将催化碘添加至 20a (17.9g, 59.3mmol) 的浓 CH_2Cl_2 溶液。在用铝箔包裹整个烧瓶以避光后, 滴加溴 (47.4g, 0.297mol)。将反应物搅拌 1 天, 然后添加 200mL CH_2Cl_2 。用亚硫酸氢钠水溶液除去过量的溴, 然后分离有机部分。将有机部分用碳酸氢钠水溶液洗涤, 并用无水硫酸钠干燥。移除溶剂, 然后使用己烷在硅胶上进行柱纯化, 得到目标产物 (26.2g, 96%)。 ^1H NMR (CDCl_3) : δ 0.81-0.91 (12H, m), 1.23-1.35 (16H, m), 1.64-1.75 (2H, m), 2.57 (4H, d), 7.31 (4H, s)。MS (EI) : 计算值 460.3 ; 实测值 M^+ 460.0。

[0167] 1,4-二溴-2,5-双(2-丁基己基)苯 (21b) 根据与 21a 相同的程序使用 20b (16.6g, 46.3mmol) 合成。(22.7g, 95%) ^1H NMR (CDCl_3) : δ 0.85-0.91 (12H, m), 1.21-1.31 (24H, m), 1.65-1.75 (2H, m), 2.57 (4H, d), 7.31 (4H, s)。MS (EI) : 计算值 516.4 ; 实测值 M^+ 516.2。

[0168] 2, 2'-(2, 5-双(2-乙基己基)-1, 4-亚苯基)双(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂环戊硼烷)(22a)。

[0169] 将装有在 250mL DMSO 中的 21a(26.1g, 56.8mmol)、双(频那醇合)二硼(34.5g, 0.136mol)、PdCl₂(dppf)(2.5g, 6mol%) 和乙酸钾(33.4g, 0.341mol) 的烧瓶在氮气氛下于 80℃ 搅拌过夜。冷却后, 将溶液真空浓缩, 用 150mL CH₂Cl₂ 稀释, 用水和盐水洗涤, 干燥(无水 Na₂SO₄), 然后蒸发掉溶剂。将粗产物通过柱层析(硅胶, 己烷/EtOAc=20/1) 纯化。(9.4g, 30%)。¹H NMR(CDCl₃): δ 0.86-0.90(12H, m), 1.15-1.31(16H, m), 1.33(24H, s), 1.49-1.57(2H, m), 2.77(4H, d), 7.48(4H, s)。MS(EI): 计算值 554.5; 实测值 M⁺554.9。

[0170] 2, 2'-(2, 5-双(2-丁基己基)-1, 4-亚苯基)双(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂环戊硼烷)(22b) 根据与 22a 相同的程序使用 21b(10.4g, 20.2mmol) 合成。(3.1g, 25%)¹H NMR(CDCl₃): δ 0.83-0.90(12H, m), 1.17-1.33(24H, m), 1.34(24H, s), 1.67-1.78(2H, m), 2.78(4H, d), 7.48(4H, s)。MS(EI): 计算值 610.6; 实测值 M⁺, 610.9。

[0171] 3-甲硫基噻吩(24)。

[0172] 将 3-溴噻吩(8.7g, 53.4mmol) 在氩气氛下溶于干乙醚(200mL) 中, 然后将溶液冷却至 -78℃。滴加 2.5M n-BuLi 的己烷溶液(21.5mL, 53.8mmol), 将反应混合物在 -78℃ 下再搅拌 20 分钟。然后滴加二甲基二硫醚(12.5g, 0.133mol), 将反应混合物搅拌 30 分钟, 然后升至室温。然后将混合物搅拌过夜。将反应溶液使用饱和氯化铵溶液淬灭。将分离的有机相用水(2×150mL) 洗涤并干燥。通过旋转蒸发除去溶剂, 将所得的粗制黄色油通过真空蒸馏纯化。(3.5g, 50%)¹H NMR(CDCl₃): δ 2.52(3H, s), 6.97(1H, q), 7.0(1H, q), 7.32(1H, q)。MS(EI): 计算值 130.2; 实测值 M⁺129.8。

[0173] 2-溴-3-甲硫基噻吩(25)

[0174] 在氮气氛下于 0℃ 向化合物 24(6.69g, 51.34mmol) 在乙酸(50mL) 和 CH₂Cl₂(50mL) 中的搅拌溶液分批加入 N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)(9.14g, 51.34mmol)。让所得的反应混合物升至室温并搅拌过夜。将溶剂在真空下蒸发, 然后添加 CH₂Cl₂(150mL) 和水(150mL)。分离有机相, 然后用水(2×150mL) 洗涤。将有机提取物用无水硫酸钠干燥, 然后真空蒸发。柱层析(硅胶, 己烷) 得到纯的化合物 25。(5.37g, 50%)¹H NMR(CDCl₃): δ 2.43(3H, s), 6.89(1H, d), 7.25(1H, d)。MS(EI): 计算值 209.1; 实测值 M⁺209.9。

[0175] 2-溴-3-甲基亚磺酰基噻吩(26)

[0176] 在 -40℃ 下向化合物 25(3.64g, 17.4mmol) 在 CH₂Cl₂(100mL) 中的溶液滴加 3-氯过苯甲酸(3g, 17.4mmol) 在 CH₂Cl₂(50mL) 中的溶液, 然后使所得的溶液在室温下搅拌过夜。将反应混合物用 Na₂CO₃ 水溶液洗涤, 用无水硫酸钠干燥并真空蒸发。使用柱层析(硅胶, 己烷/EtOAc(1/2)) 得到纯化合物 26(2.74g, 70%)。¹H NMR(CDCl₃): δ 2.82(3H, s), 7.35(1H, d), 7.43(1H, d)。MS(EI): 计算值 225.1; 实测值 M⁺210.1=产物-16。

[0177] 27a:

[0178] 在氩气氛下将化合物 22a(3.09g, 5.57mmol)、化合物 26(3.01g, 13.4mmol)、2M K₂CO₃ 水溶液(11g, 40mL) 和 Pd(PPh₃)₄(644mg, 10mol%) 在甲苯/乙醇(60/15mL) 中混合。将混合物在 110℃ 下加热 24 小时, 然后冷却。将溶液真空浓缩, 然后添加 CH₂Cl₂(150mL) 和水(150mL)。将有机层用水和盐水洗涤, 干燥(无水 Na₂SO₄), 然后蒸发掉溶剂。将粗产物通过柱层析(硅胶, 己烷/THF=10/1) 纯化。(2.4g, 73%)。¹H NMR(CDCl₃): δ 0.69-0.83(12H, m),

1.11-1.26 (16H, m), 1.30-1.45 (2H, m), 2.40-2.64 (4H, m), 2.71 (2H, s), 2.81 (4H, s), 7.29 (2H, d), 7.50-7.60 (4H, m)。MS (MALDI-TOF): 计算值 591.0; 实测值 M^+ 587.3。

[0179] 27b:

[0180] 在氩气氛下将化合物 22b (1.75g, 2.87mmol)、化合物 26 (1.55g, 6.88mmol)、2M NaOH 水溶液 (1.68g, 21mL) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (332mg, 10mol%) 在甲苯/乙醇 (34/10mL) 中混合。将混合物在 110°C 下加热 24 小时, 然后冷却。将溶液真空浓缩并添加 CH_2Cl_2 (100mL) 和水 (100mL)。将有机层用水和盐水洗涤, 干燥 (无水 Na_2SO_4), 然后蒸发掉溶剂。将粗产物通过柱层析 (硅胶, 己烷/THF=20/1) 纯化。(1.2g, 65%)。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.71-0.85 (12H, m), 1.13-1.28 (24H, m), 1.40-1.53 (2H, m), 2.38-2.61 (4H, m), 2.69 (2H, s), 2.78 (4H, s), 7.31 (2H, d), 7.50-7.60 (4H, m)。MS (MALDI-TOF): 计算值 647.1; 实测值 M^+ 646.3。

[0181] 29a:

[0182] 将烧瓶装上化合物 27a (6.9g, 11.7mmol)、五氧化二磷 (627mg, 4.42mmol) 和三氟甲磺酸 (150mL)。将混合物在室温下搅拌 3 天, 然后倾注入冰水 (1L) 中。通过抽滤收集棕色沉淀并真空干燥。将粗化合物溶于吡啶 (200mL) 中并在 140°C 加热过夜。将反应溶液冷却至室温, 真空浓缩, 然后添加 150mL CH_2Cl_2 和 150mL 2N HCl 水溶液。将提取的有机相用 2N HCl 水溶液 (3×150mL) 洗涤, 用无水硫酸钠干燥并真空蒸发。柱层析 (硅胶, 己烷) 得到纯化合物 29a (2.47g, 40%)。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.81-0.92 (12H, m), 1.20-1.59 (16H, m), 2.17-2.21 (2H, m), 3.21-3.31 (4H, m), 7.36 (2H, d), 7.56 (2H, d)。MS (MALDI-TOF): 计算值 526.9; 实测值 M^+ 527.0。

[0183] 29b 根据与 29a 相同的程序使用 27b (1.9g, 2.93mmol) 合成。(0.34g, 20%) ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.82-0.94 (12H, m), 1.20-1.61 (24H, m), 2.15-2.22 (2H, m), 3.19-3.30 (4H, m), 7.34 (2H, d), 7.53 (2H, d)。MS (MALDI-TOF): 计算值 583.0; 实测值 M^+ 583.2。

[0184] 30a

[0185] 将化合物 29a (0.266g, 0.505mmol) 溶于 4mL CHCl_3 。将 0.5mL CHCl_3 中的溴 (0.052mL, 1.01mmol) 溶液滴加至该反应溶液。将所得的混合物在室温下搅拌 6 小时。将该溶液倾注入处于冰水浴中的饱和亚硫酸钠溶液并用二氯甲烷提取。将有机提取物用无水硫酸钠干燥, 然后真空蒸发。使用己烷和二氯甲烷混合洗脱液在硅胶上进行柱层析, 得到化合物 30a (0.286g, 83%)。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.82 (6H, t), 0.82-0.89 (6H, t) 1.21-1.55 (16H, m), 2.10-2.13 (2H, m), 3.13 (4H, q), 7.35 (2H, s)。MS (MALDI-TOF): 计算值 684.7; 实测值 M^+ 685.6。

[0186] 30b 根据与 30a 相同的程序使用 29b (0.33g, 0.566mmol) 合成。(0.31g, 74%) ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.79 (12H, t), 1.18-1.51 (24H, m), 2.12-2.22 (2H, m), 3.13 (4H, d), 7.36 (2H, s)。MS (MALDI-TOF): 计算值 740.8; 实测值 M^+ 741.6。

[0187] 31a

[0188] 在氮气保护下将化合物 30a (0.3g, 0.43mmol) 溶于 10mL 无水 THF 中, 并在丙酮/干冰浴中冷却至 -78°C。伴随搅拌添加 2.5M *n*-BuLi/己烷溶液 (0.35mL, 0.88mmol)。添加后, 将混合物保持在干冰浴中 25 分钟, 滴加三甲基氯化锡溶液 (1.12mL, 1.12mmol, 1M 溶液), 然后将该混合物在室温下搅拌过夜。将混合物用 20mL 水淬灭并用二乙醚提取。将有机相用无水硫酸钠干燥并真空蒸发。将残余物从 CH_2Cl_2 和异丙醇再结晶, 得到化合物 31a (0.22g, 60%)。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.49 (18H, s), 0.86-0.94 (12H, m), 1.25-1.61 (16H, m),

2. 15-2. 29 (2H, m), 3. 23-3. 32 (4H, m), 7. 41 (2H, s)。

[0189] 31b 根据与 31a 相同的程序使用 30b (0. 31g, 0. 42mmol) 合成。(336mg, 88%) ^1H NMR (CDCl_3) : δ 0. 46 (18H, s), 0. 80 (12H, t), 1. 18-1. 50 (24H, m), 2. 20-2. 28 (2H, m), 3. 26 (4H, d), 7. 38 (2H, s)。

[0190] 聚合物的合成

[0191] PTDBD2

[0192] 称取 4, 6- 二溴噻吩并 [3, 4-b] 噻吩 -2- 羧酸 -2- 丁基辛酯 (32. 7mg, 0. 062mmol) 加到 10mL 圆底烧瓶中。添加 31b (56. 3mg, 0. 062mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3mg)。使烧瓶经受真空随后是再充注氩气的五个连续循环。然后, 经由注射器添加无水 DMF (0. 4mL) 和无水甲苯 (1. 6mL)。在氮气保护下于 120°C 进行聚合反应 12 小时。将粗产物沉淀进甲醇中, 并通过过滤收集。使用己烷、甲醇、氯仿和氯苯通过索氏提取而将聚合物纯化。真空干燥过夜后, 获得来自氯苯级分的所得固体 (30mg, 50%)。 ^1H NMR ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$) : δ 0. 50-2. 10 (61H, br), 2. 50-2. 90 (4H, br), 4. 0-4. 50 (2H, br), 7. 20-7. 70 (2H, br)。GPC : M_w ($108. 6 \times 10^3 \text{g/mol}$), PDI (2. 82)。

[0193] PTDBD3 根据与 PTDBD2 相似的程序使用相应的单体合成。聚合物的 ^1H NMR 和凝胶渗透色谱 (GPC) 数据在下面列出。

[0194] ^1H NMR ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$) : δ 0. 40-2. 20 (72H, br), 2. 50-2. 90 (4H, br), 4. 0-4. 40 (1H, br), 7. 20-7. 70 (2H, br)。GPC : M_w ($105. 5 \times 10^3 \text{g/mol}$), PDI (2. 34)。

[0195] 器件制造。

[0196] 在 80°C 下将聚合物 PSeB1 和 PSeB2 以及富勒烯受体以 10mg/ml 的 PTB1 浓度共同溶于溶剂中 5 小时。将涂布有 ITO 的玻璃基板在超声下逐步于水、丙酮和异丙醇中清洁, 各进行 10 至 30 分钟, 然后在烘箱中干燥 5 小时。随后将 ITO 用臭氧清洁。将 PEDOT (聚 (乙烯二氧噻吩)) : PSS (聚 (苯乙烯磺酸)) (Baytron P VP A14083) 的薄层 ($\sim 30\text{nm}$) 旋涂于 ITO 表面上。在 120°C 下烘焙约 20 分钟后, 将基板转移进充满氮气的手套箱 ($<0. 1\text{ppm}$ O_2 & H_2O) 中。然后由共混溶液以 800-1000rpm 在 ITO/PEDOT:PSS 基板上旋转浇注约 100nm 厚的聚合物 /PCBM 复合层, 不作进一步特殊处理。然后, 将膜转移进位于同一手套箱中的热蒸发仪中。在 2×10^{-6} 托的真空下依次沉积 25nm 的 Ca 层和 80nm 的 Al 层。测得有效区域的面积为 $0. 095\text{cm}^2$ 。

[0197] 仪器。

[0198] 紫外 - 可见光吸收和循环伏安法

[0199] 通过 Shimadzu UV-2401PC 分光光度计采集光学吸收光谱。使用循环伏安法 (CV) 来研究聚合物的电化学特性。在 0. 10M 四丁基六氟磷酸铵 (Bu_4NPF_6) 的乙腈溶液中以 100mVs^{-1} 的扫描速率研究涂布在玻璃碳电极上的聚合物薄膜。为了校准, 在相同的条件下测量二茂铁 / 二茂铁⁺ (Fc/Fc^+) 的氧化还原电位, 相对于 Ag/Ag^+ 电极其位于 0. 1V。假设 Fc/Fc^+ 的氧化还原电位相对于真空的绝对能级为 -4. 80eV。(G. Dennler, G. 等人, Adv. Mater. (《先进材料》) 2009, 21, 1323 - 1338 ; Scharber, M. 等人, Adv. Mater. (《先进材料》) 2006, 18, 789-794 ; Coakley, K. M. 等人, Chem. Mater. (《材料化学》) 2004, 16, 4533-4542)。

[0200] 然后根据如下公式计算最高 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 的能级 :

[0201] $E_{\text{HOMO}} = -(\phi_{\text{ox}} + 4. 74) \text{eV}$; $E_{\text{LUMO}} = -(\phi_{\text{red}} + 4. 74) \text{eV}$

[0202] 其中 ϕ_{ox} 是来自 CV 数据的第二次扫描的起始氧化电位。

[0203] 空穴迁移率。

[0204] 空穴迁移率通过采集 0-6V 范围内的电流 - 电压曲线并将结果拟合为空间电荷限制形式,使用 ITO/PEDOT:PSS/ 聚合物 /Al 的二极管构造根据文献中所述的相似方法进行测量,其中空间电荷限制电流 (SCLC) 由 $J=9 \epsilon_0 \epsilon_r \mu V^2/8L^3$ 表述,其中 ϵ_0 是真空电容率, ϵ_r 是聚合物的介电常数, μ 是空穴迁移率, V 是横跨器件的电压降 ($V=V_{\text{appl}} - V_r - V_{\text{bi}}$, V_{appl} : 向器件施加的电压; V_r : 由于整个电极的接触电阻和串联电阻而导致的电压降; V_{bi} : 由于两个电极的逸出功差异导致的内建电压), 并且 L 为聚合物膜厚度。器件的电阻使用空白构造 ITO/PEDOT:PSS/Al 进行测量,并测得为约 10-20 Ω 。 V_{bi} 由 $J^{0.5}$ 与 V_{appl} 的关系图在 2.5V 以上电压处的最佳拟合推导出,并测得为约 1.5V。介电常数 ϵ_r 在分析中假定为 3,该值是共轭聚合物的典型值。聚合物膜的厚度通过使用 AFM 进行测量。

[0205] 太阳能电池制造和电流 - 电压测量

[0206] 以优化的重量比将聚合物与 PCBM 共同溶解于含有或不含 3%(v/v) 1,8- 二碘辛烷的氯苯 (CB) 中。聚合物浓度为 10mg/mL。将涂布有 ITO 的玻璃基板 (15 Ω/sq) 在超声下逐步于清洁剂、水、丙酮和异丙醇中清洁,各进行 15 分钟,然后在烘箱中在 80°C 和真空下干燥 1 分钟。然后在用紫外线臭氧处理 20 分钟后,以 4000rpm 将 PEDOT:PSS 的薄层旋涂至 ITO 表面上。在 80°C 和真空下烘焙 45 分钟后,将基板转移进充满氮气的手套箱 (<0.1ppmO₂ 和 H₂O) 中,以形成活性涂层和电极。然后由共混溶液将聚合物/PCBM 复合层旋转浇注于该基板上。旋涂速度为 1200rpm。然后,将膜转移至位于同一手套箱中的热蒸发仪中。在 2×10^{-6} 托的真空压力下依次沉积 20nmCa 层和 60nm Al 层。膜的有效面积被测量为 0.0314cm²。

[0207] 使用 Keithley2420 源测量单元在充满氮气的手套箱中测量电流密度 - 电压 (J-V) 曲线。在 Newport Thermal Oriel Sol3A AAA 级 450W 太阳模拟器 (型号: 94023A, 2 英寸 $\times$ 2 英寸光束尺寸) 下,以 100mW/cm² 于 AM1.5G 照度下测量光电流。重复用于器件制造的条件以确保可重复性。外部量子效率 (EQE) 测量使用 Newport Oriel IQE200 系统进行。

[0208] 掠入射广角 X 射线衍射 (GIWAXS)

[0209] GIWAXS 测量在高级光子源阿贡国家实验室 (Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory) 使用波长 $\lambda=1.6868 \text{ \AA}$ 而光束尺寸为约 100 μm (h) 和 50 μm (v) 的 X 射线在 8ID-E 光束线下进行。为了使结果与 OPV 器件的那些结果相当,在与用于制造太阳能电池器件的那些相同的条件下在 PEDOT:PSS 改性的 Si 基板上制备用于测量的样品。使用 2-D PILATUS1M-F 检测器捕获衍射图,该检测器位于距离样品 208.7mm 处。典型的 GISAXS 图以 0.20° 的入射角采集,其高于 PTDBD 聚合物或 PTDBD:PCBM 共混物的临界角并低于硅基板的临界角。因此,可检测薄膜的整个结构。此外,通过穿过反射光束中心的线切得到了 q_y 线切,而 q_z 线切则使用作为零的反射光束中心通过 $q_y=0 \text{ \AA}^{-1}$ 处的线切实现。这些线切的背景通过拟合指数函数进行估计,并且衍射峰的参数通过使用 Pseudo-Voigt1 型峰函数通过最佳拟合获得。

[0210] 透射电子显微镜 (TEM) 测量

[0211] TEM 测量在 EI Tecnai F30 (300KV) 的 Gatan CCD 数码显微照片上进行。用于 TEM 的聚合物/PCBM 膜的制备条件与用于在涂布有 PEDOT:PSS 的 ITO 基板上制造器件的那些条件相同。将样品浸入水中,然后将漂浮到水面上的活性层转移至 TEM 网格。

[0212] 受益于以上说明中提供的教导,本公开所属领域的技术人员将想到本公开的许多

修改形式和其他实施例。对本领域技术人员将显而易见的是,可在不脱离本公开的范围或精神的情况下得到本公开的变型形式和修改形式。因此,应当理解,本发明不限于所公开的具体实施例,并且修改形式和其他实施例旨在包括在所附权利要求书的范围内。虽然本文采用了特定的术语,但这些术语仅用于一般性和描述性目的,并不旨在进行任何限制。

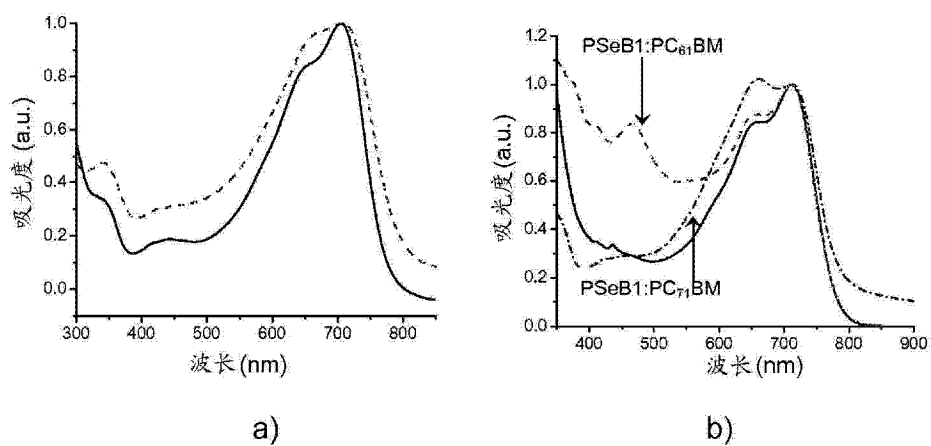


图 1

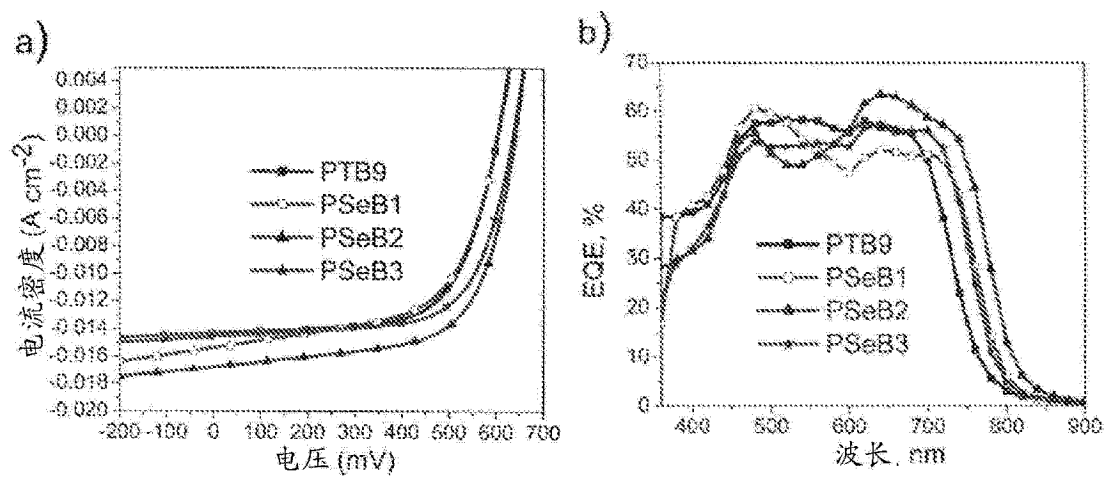


图 2

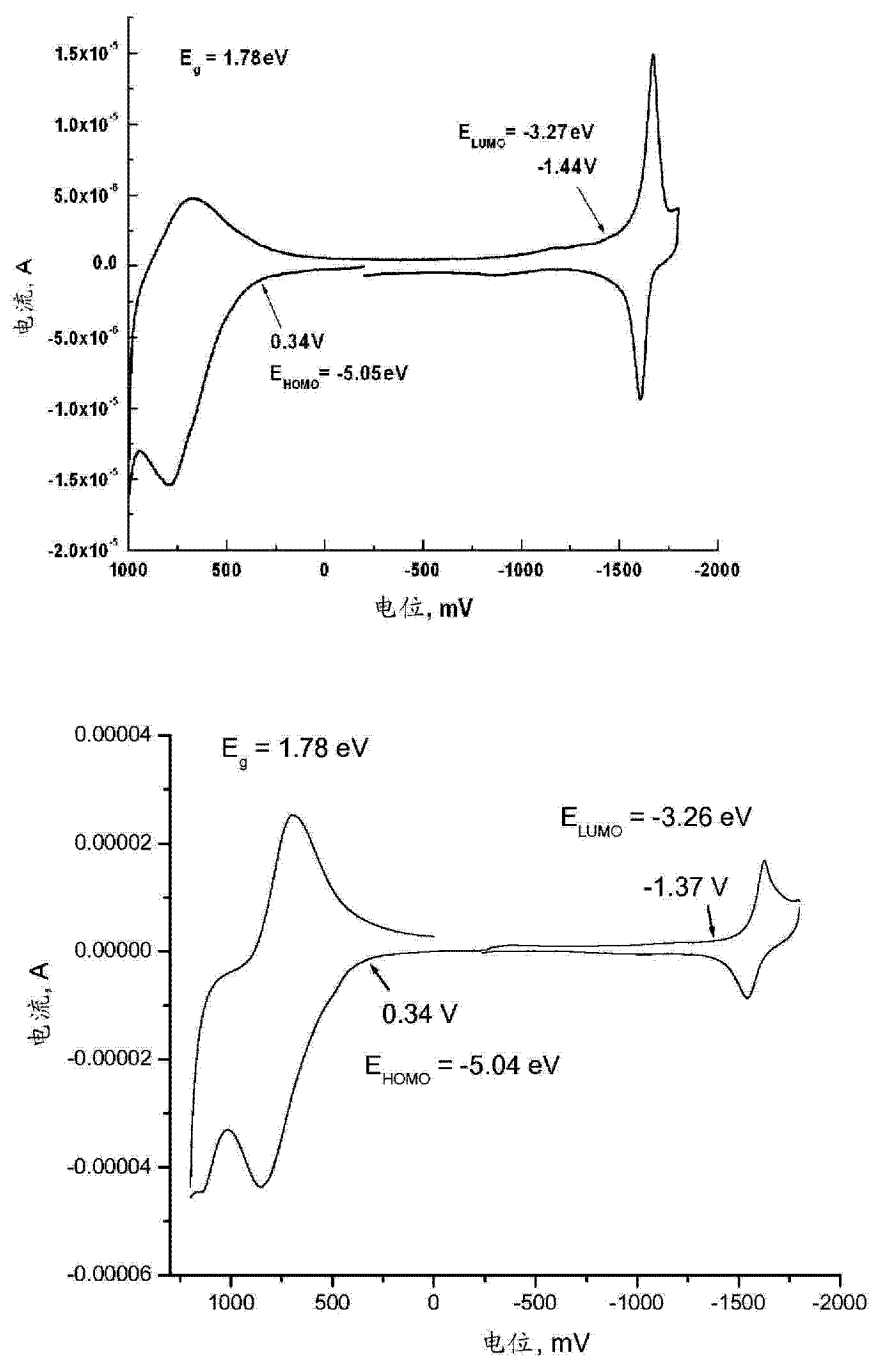


图 3

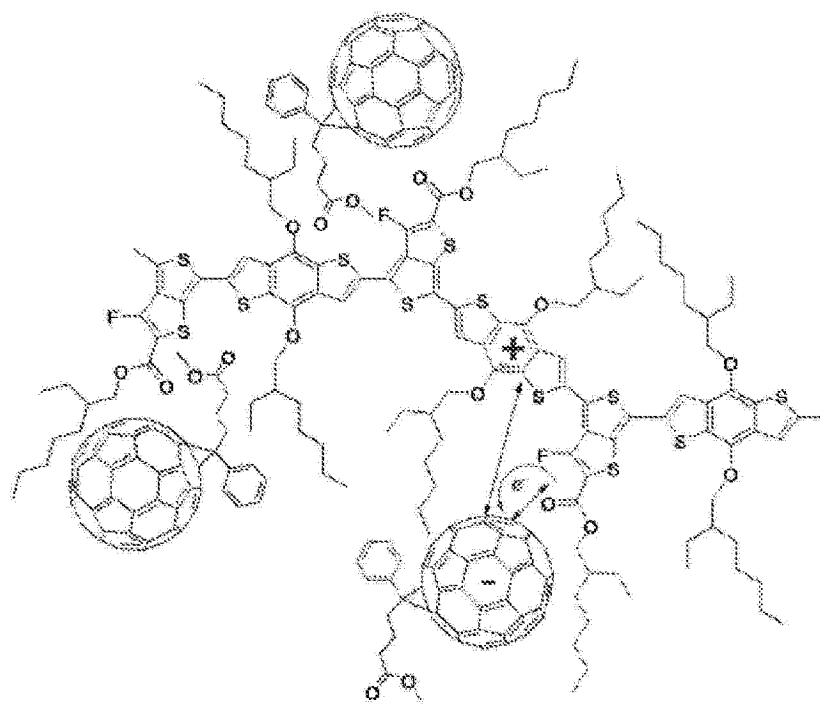


图 4

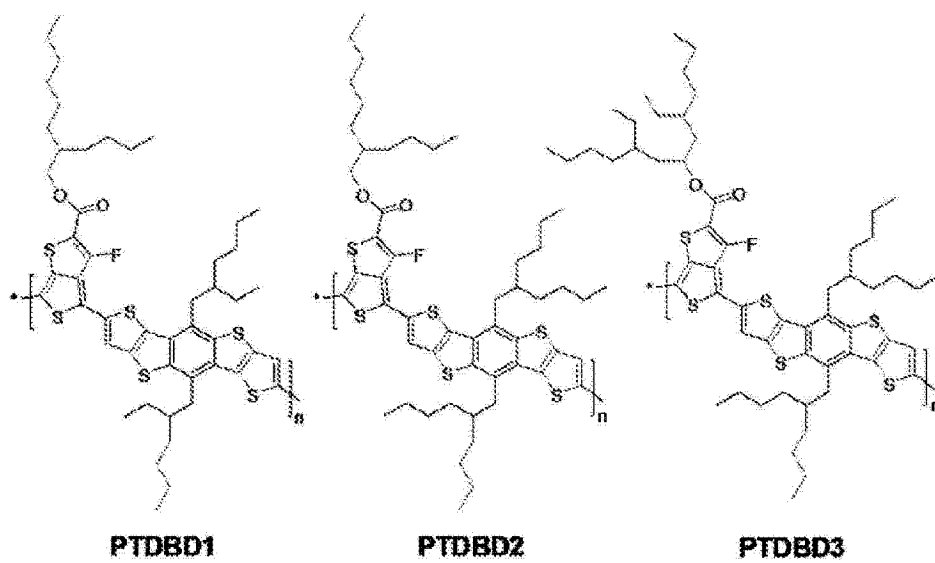


图 5

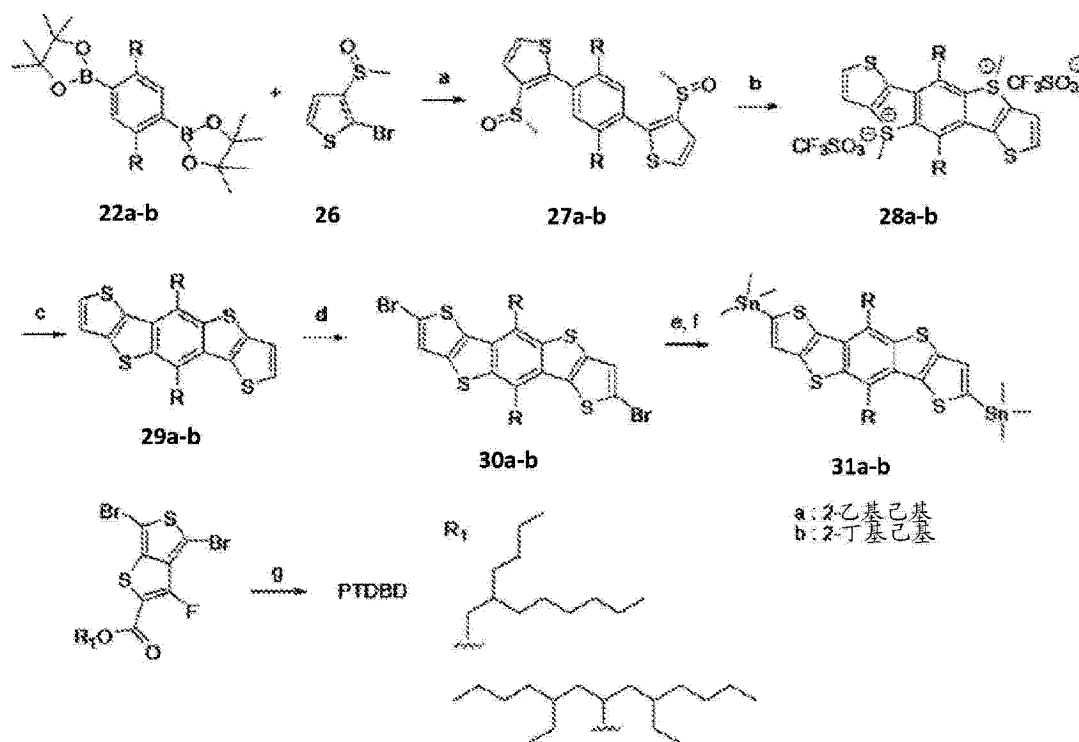


图 6

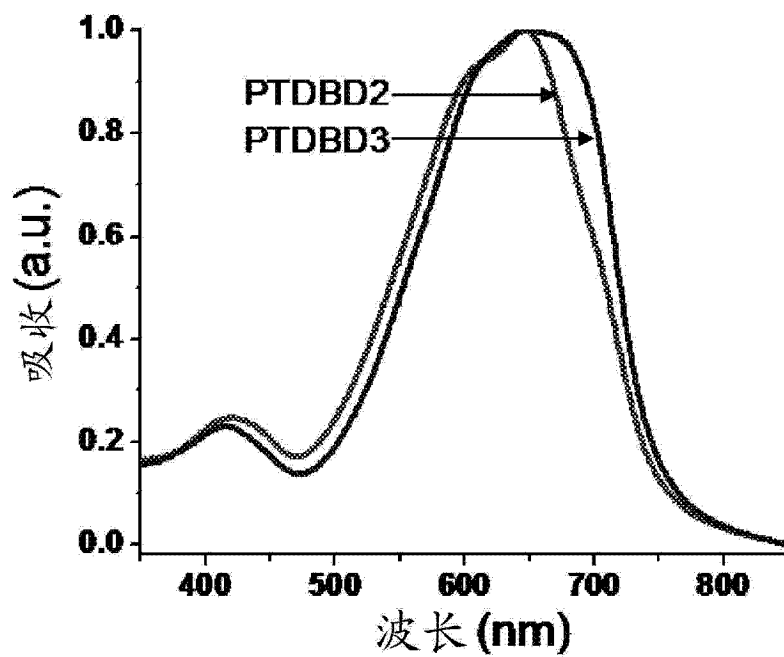


图 7

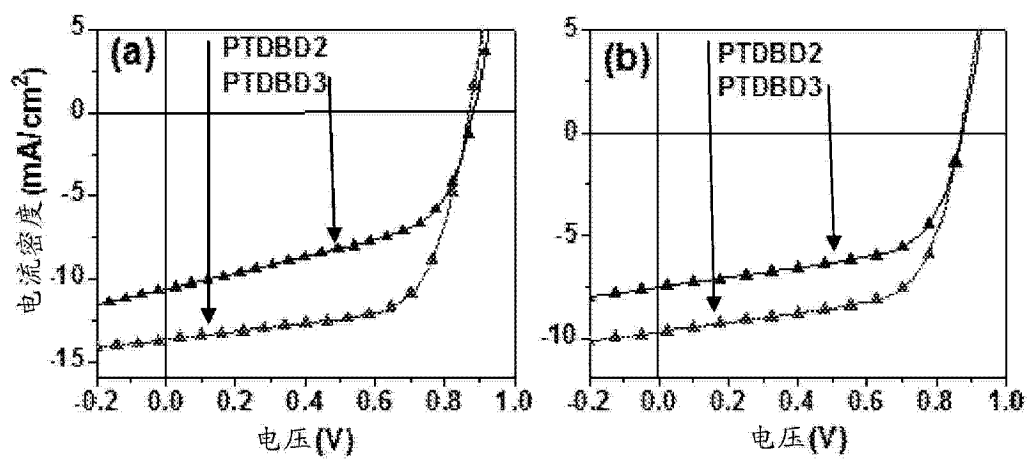


图 8

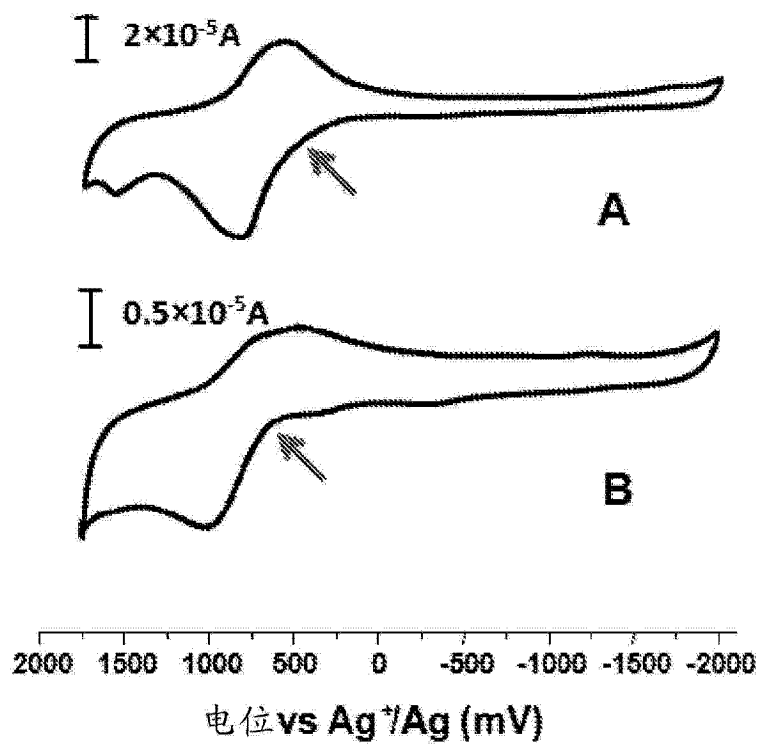


图 9

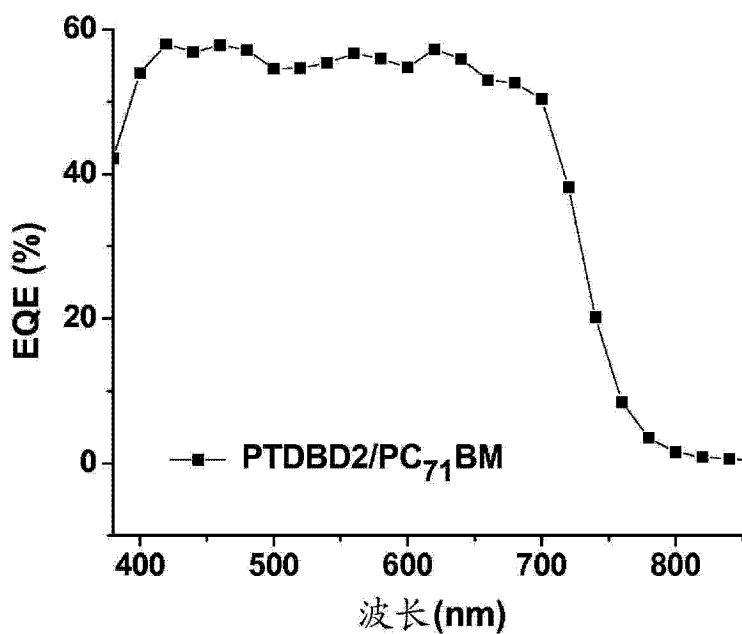


图 10

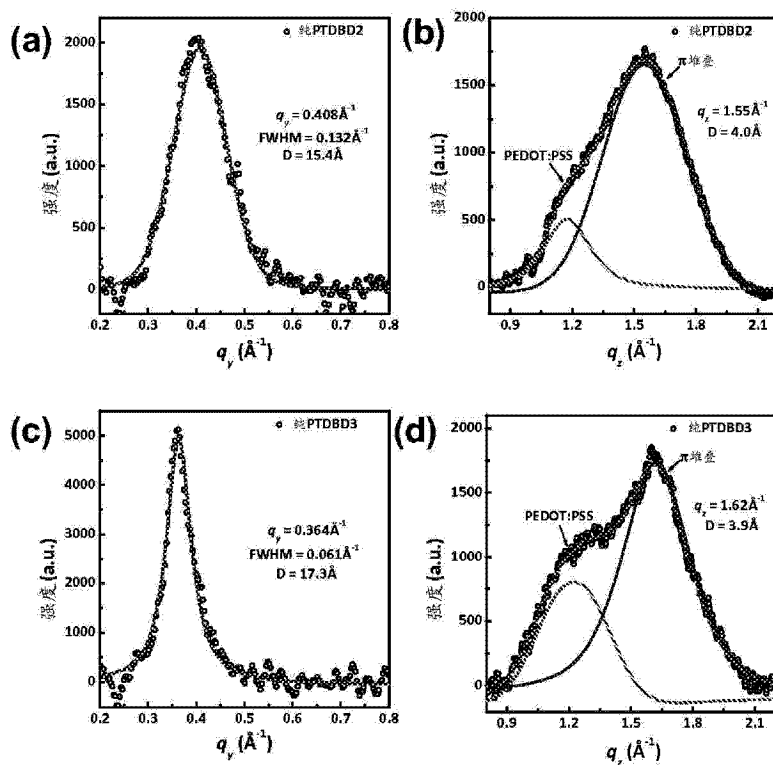


图 11