(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2016 年 9 月 15 日 (15.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2016/141862 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 61/12 (2006.01) *H01L 51/46* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/075708

(22) 国际申请日: 2016 年 3 月 4 日 (04.03.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201510100372.6 2015 年 3 月 6 日 (06.03.2015) CN
201510145506.6 2015 年 3 月 30 日 (30.03.2015) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(72) 发明人: 黄飞 (HUANG, Fei); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 孙辰 (SUN, Chen); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 吴志鸿 (WU, Zhihong); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 叶轩立 (YE, Xuanli); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 曹镛 (CAO, Yong); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。

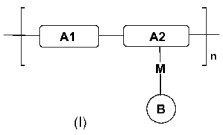
(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) Title: ELECTRON TRANSPORT LAYER MATERIAL AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称 : 一种电子传输层材料及其应用



(I)

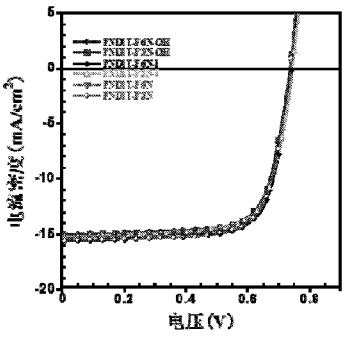


图 7

AA Current density
BB Voltage

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of optoelectronic devices. Disclosed are an electron transport layer material and an application thereof. The material has the following structure (I), wherein n is a natural number from 1 to 10000, B is a strongly polar group, A1 and A2 are identical or different aromatic ring derivatives or conjugate units containing a carbon-carbon double bond or a carbon-nitrogen bond, M is a connecting unit between A2 and B, and M is an alkyl group having 1-20 carbon atoms, one or a plurality of the carbon atoms on the alkyl group being substituted by one or more of the functional groups of an oxygen atom, an alkenyl group, an alkynyl group, an aryl group or an ester group, hydrogen atoms being substituted by fluorine atoms, chlorine atoms, bromine atoms, iodine atoms or the described functional groups. The present invention applies the conjugated polymer containing the strongly polar group to the electron transport layer material, and the polymer containing the strongly polar group side chain has a significant cathode interface modification effect, increasing a charge carrier transport capability, and obtaining better device performance.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2016/141862 A1

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明属于光电器件技术领域，公开了一种电子传输层材料及其应用。该材料具有如下所示结构：(I) 其中 n 为 1～10000 的自然数，B 为强极性基团，A1 和 A2 为相同或者不同的芳环衍生物或者含有碳碳双键、碳氮键的共轭单元，M 为 A2 与 B 之间的连接单元，M 为具有 1～20 个碳原子的烷基，或烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代，氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代。本发明将含强极性基团的共轭聚合物应用于电子传输层材料中，含强极性基团侧链的聚合物起明显的阴极界面修饰作用，提高载流子传输能力，获得了较好的器件性能。

一种电子传输层材料及其应用

技术领域

本发明属于光电器件技术领域，特别涉及一种电子传输层材料及其应用。

背景技术

近些年来，由于能源消耗与日俱增，而煤石油天然气等传统能源储量有限，人们越来越重视以太阳能为代表的清洁能源的发展。有机光电材料与器件由于其材料易得，可低温溶剂加工，机械性能好，可大面积制备等特点，十分适合工业化生产和推广，具有十分广大的商业化前景。自 1987 年美国柯达公司邓青云研究组[Tang, C.W.; Van Slyke S.A. et al.; Applied Physics Letters, 1987, 51, 913.]提出有机小分子薄膜电致发光器件和 1990 年英国剑桥大学 R.H.Friend 研究组[Burroughes J.H., Bradley D.C., Brown A.R., et al. Nature, 1990, 347: 539～541.]提出有机聚合物薄膜电致发光器件以来，有机平板显示技术取得巨大进展，目前已经步入产业化阶段，成为取代液晶显示器的下一代产品。与此同时，有机太阳电池、有机场效应晶体管、有机生物以及化学传感器等有机光电领域也取得蓬勃发展。现如今，经过科研工作者不断的努力，有机太阳电池的效率已突破 12%（http://www.orgworld.de），因此被业界所看好，市场化前景一片光明。

与此同时，基于溶液加工的有机-无机杂化钙钛矿类太阳电池最近在国际上倍受关注，该类钙钛矿材料具备吸收强，迁移率高，载流子寿命长，可调控带隙以及可采用多种方式加工等优点。2009 年，Tsutomu Miyasaka 研究组首次将钙钛矿结构的有机-无机杂化材料作为光活性层制备染料敏化太阳电池。其效率达到了 3.81% （J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050）。在短短几年内，实验室小面积器件的能量转换效率已经从 3.81%提高到 20%，成为最有潜力的太阳电池技术。

为了实现高效的有机薄膜电池器件，电子和空穴能否分别高效的被抽取到阴极和阳极是其中的关键。因此，很多高效的有机薄膜电池器件都是采用多层器件结构，即除了中间活性层外，还需要一层或多层的空穴传输层或电子传输

层。因此，除了开发优异的活性层材料，开发优异的电子传输层和空穴传输层也是实现高效有机薄膜电池器件的关键。

此前的研究发现共轭聚电解质及其中性前躯体是一类非常优异的电子传输层[Chem. Mater. 2004, 16, 708; J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9845-9853; 中国专利 ZL200310117518.5]，这类共轭聚电解质材料不但可用于发光器件，还可作为界面修饰层可大幅度提高有机太阳电池、场效应晶体管及钙钛矿太阳电池的性能[Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 2500]。然而，这类共轭聚电解质材料的最低未占有轨道（LUMO）能级较高，且电子迁移率较低，使得这类材料在光电器件中的最优厚度只有 5nm，对器件加工工艺的要求较为苛刻。

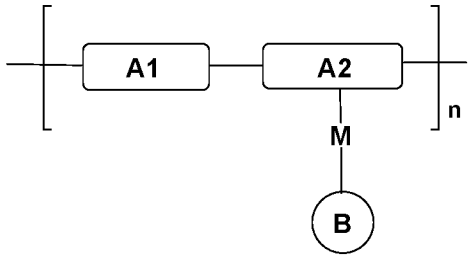
发明内容

为了克服上述现有技术的缺点与不足，本发明的首要目的在于提供一种电子传输层材料，极大的提高了太阳电池的开路电压及器件性能。

本发明再一目的在于提供上述电子传输层材料在光电器件中的应用。

本发明的目的通过下述方案实现：

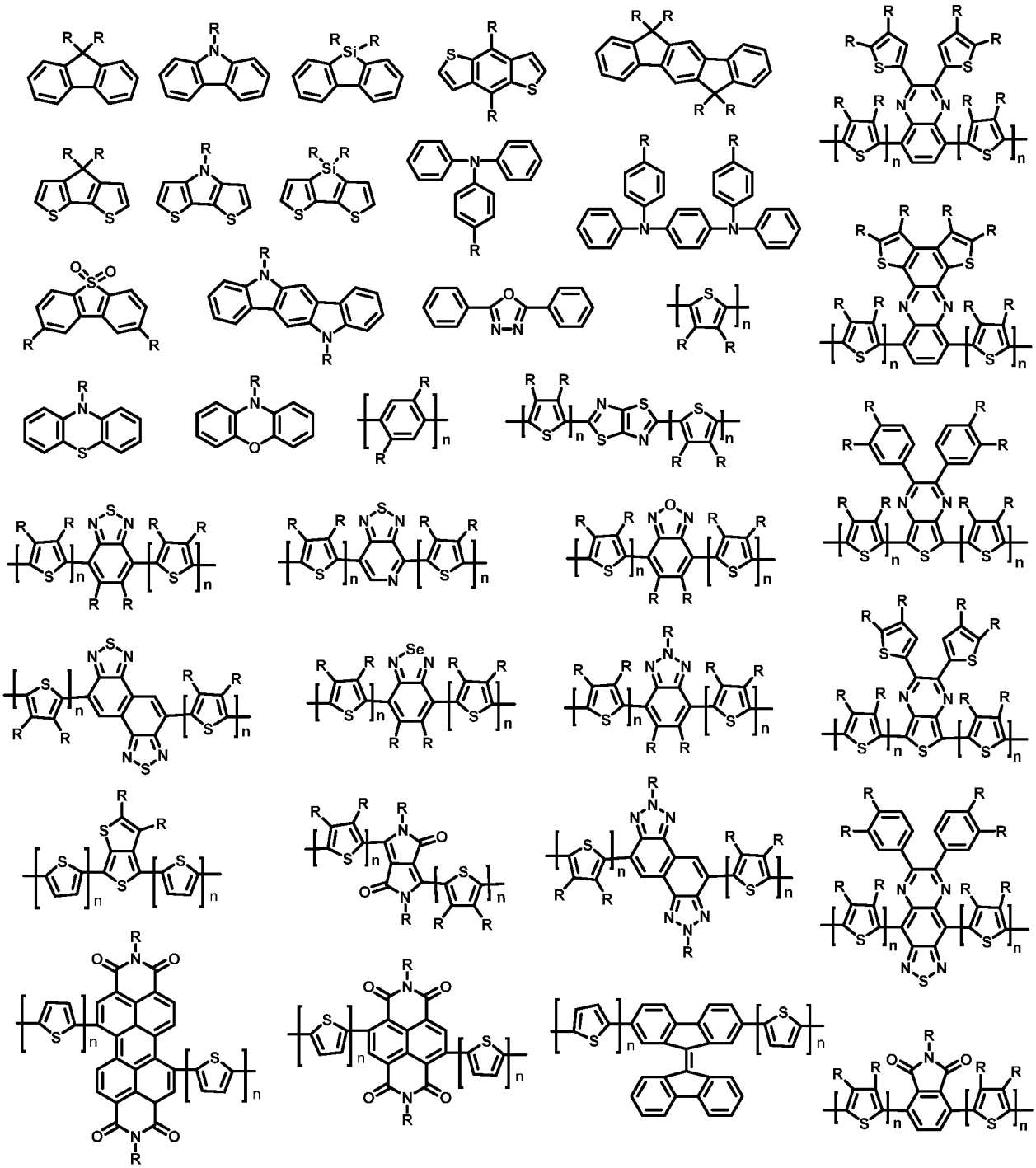
一种电子传输层材料，具有如下结构：



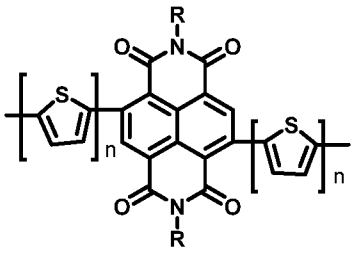
其中，n 为 1～10000 的自然数，B 为强极性基团，A1 和 A2 为相同或者不同的芳环衍生物或者含有碳碳双键、碳氮键的共轭单元，M 为 A2 与 B 之间的连接单元，M 为具有 1~20 个碳原子的烷基，或烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代，氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代。

所述强极性基团为胺基、季铵盐基团、磷酸根、磷酸酯基、磺酸根、羧基和羟基中的一种或两种以上。

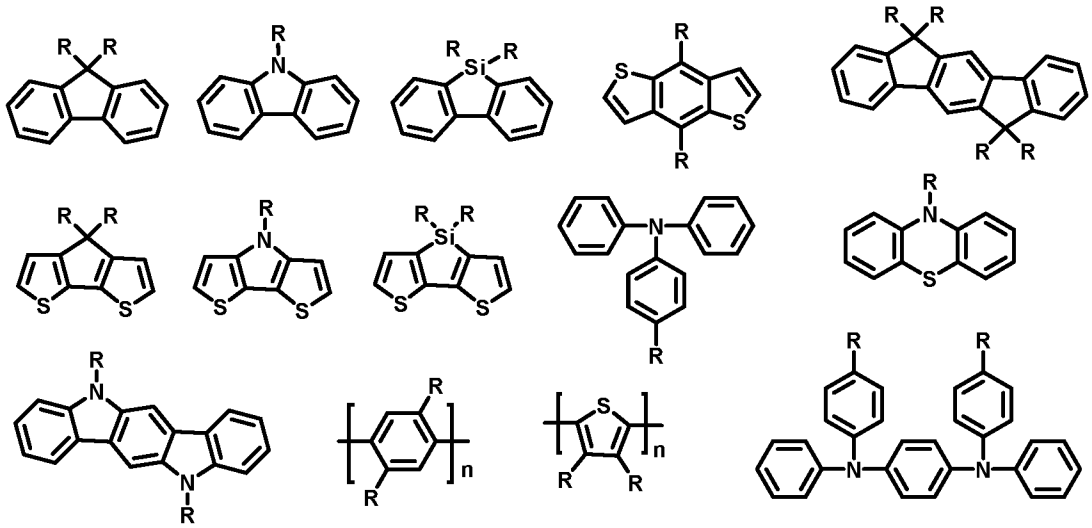
所述的 A1、A2 为如下所示结构的一种或两种以上：



其中 n 为 1～10000 的自然数，R 为具有 1~20 个碳原子的烷基，或烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代，氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代；



优选的，所述的 A1 为 ，其中 n 为 1～3 的自然数，R 为具有 1~20 个碳原子的烷基，或烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代，氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代；所述的 A2 为如下所示结构的一种或两种以上：



，其中 n 为 1～10000 的自然数，R 为具有 1~20 个碳原子的烷基，或烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代，氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代；

当 A1、A2 为上述优选结构时，所述的电子传输层的材料可由以下方法制备得到：先将含有极性基团的 A2 单体和萘并酰亚胺环的单体等摩尔量混合，在有机碱和钯催化剂作用下得到极性基团未离子化的聚合物，接着将得到的聚合物在室温避光下进行盐化反应，得到极性基团离子化的聚合物，接着进一步将得到的离子化聚合物用含有不同对离子的离子交换树脂进行处理，再进行分离，即得到所述电子传输层材料。

上述电子传输层材料在光电器件中的应用。

本发明相对于现有技术，具有如下的优点及有益效果：

（1）本发明将含强极性基团的共轭聚合物应用于电子传输层材料中，含的强极性基团侧链的聚合物起到明显的阴极界面修饰作用，提高载流子传输能力，获得了较好的器件性能。

（2）含有萘并二酰亚胺环等吸电子基团的共轭聚合物材料具有和活性层中的电子受体材料相匹配的 LUMO 能级，因此更有利于电子由活性层中的受

体材料传输到电子传输层中。可以作为具有良好电荷传输能力的电子传输层应用在发光、光伏等光电器件中，改善器件的加工工艺和性能。

附图说明

图 1 为实施例 1-4 所得聚合物的傅立叶红外吸收图，其中，a 图为聚合物 PNDIT-F6N、PNDIT-F6N-I、PNDIT-F6N-OH 的傅立叶红外吸收谱图；b 图为聚合物 PNDIT-F3N、PNDIT-F3N-I、PNDIT-F3N-OH 的傅立叶红外吸收谱图。

图 2 为实施例 1-4 所得聚合物的热失重分析图。

图 3 为实施例 1-4 所得聚合物在甲醇溶液中的吸收光谱图。

图 4 为实施例 1-4 所得聚合物的薄膜吸收光谱图。

图 5 为实施例 1-4 所得聚合物的还原电势曲线比较图。

图 6 为实施例 1-4 所得聚合物的氧化电势曲线比较图。

图 7 为实施例 1-4 所得聚合物为电子传输层制备的有机太阳电池器件 J-V 曲线图。

图 8 为实施例 1、2 所得聚合物（PNDIT-F6N、PNDIT-F3N）单电子器件表征图。

图 9 为实施例 5 所得聚合物溶液和薄膜的紫外可见光吸收光谱。

图 10 为实施例 7 采用不同电子传输层的有机-无机平面异质结钙钛矿太阳电池（以 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 为光活性层）正装器件的 J-V 曲线图；

具体实施方式

下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

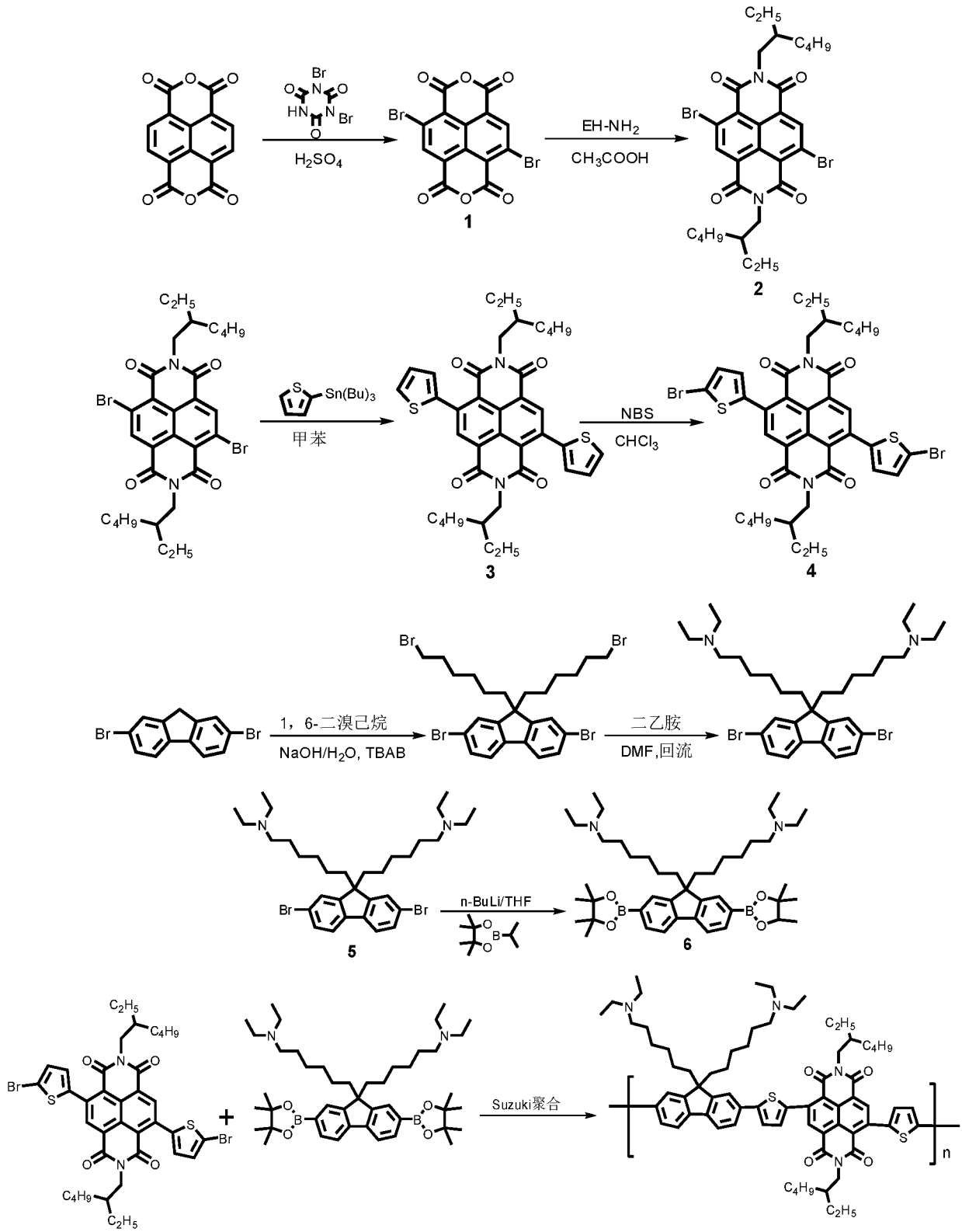
本发明的实践可采用本领域技术内的聚合物化学的常规技术。在以下实施例中，努力确保所用数字（包括量、温度、反应时间等）的准确性，但应考虑一些实验误差和偏差。在以下实施例中所用的温度以℃表示，压力为大气压或接近大气压。所有溶剂为分析级或色谱级购买，并且所有反应在氩气惰性气氛下进行。除非另外指出，否则所有试剂都是商业获得的。

实施例 1

聚｛2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴]-共-5,5'-[2,6-(双-2-噻吩

基)-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺]} (PNDIT-F6N)的制备

化学反应流程如下所示，具体反应步骤和反应条件如下：



（1）单体 2,7-二(三亚甲基硼酸酯)-9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴是按照文献（Adv. Mater., 2011, 23, 1665）公开方法制备。单体 2,6-(双-5-溴-2-噻吩基)-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺是按照文献（*Chem. Mater.*, 2011, 23,

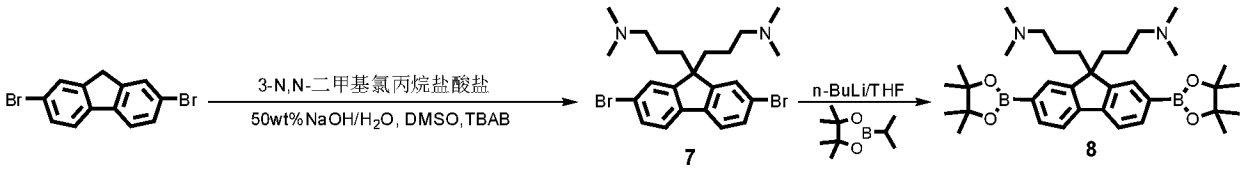
4563）公开方法制备。具体步骤如下：取单体 2,6-二溴-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺（按专利[PCT WO2011/144537 A1]公开的方法制备）1.944g（3mmol）加入到带有搅拌子的 100mL 双口瓶中，通氮气 10 分钟后，取干净的甲苯 40mL 加入到反应瓶中，搅拌溶解，在氮气保护下，加入噻吩三丁基锡（按文献[Synthetic Metals 2006, 156(2-4), 166-175]公开的方法制备）2.5g（6.1mmol），然后再加入催化剂四三苯基磷钯，搅拌加热至 90℃，反应 5 小时。反应结束后倒入氯化铵的水溶液中，用二氯甲烷萃取，干燥，抽虑浓缩，所得固体用二氯甲烷石油醚（体积比 1:1）为洗脱剂，硅胶过柱，得到的固体用甲醇-氯仿重结晶，得到红色纯品 1.7g，产率 86.7%。取上述步骤得到的产物 1.308g（2mmol）加入到带有搅拌子的 250mL 双口瓶中，加入 20mLDMF 和 60mL 氯仿，搅拌溶解，然后取 NBS 0.7832g 溶于 20mL 氯仿和 40mLDMF 的混合溶剂中，于冰浴下缓慢滴加到反应瓶中，避光反应两天。反应结束后直接浓缩至固体，以固体用二氯甲烷石油醚（体积比 1：1）为洗洗脱剂，硅胶过柱，得到的固体在用甲醇-氯仿重结晶，得到红色针状晶体 1.6g，即单体 2,6-(双-5-溴-2-噻吩基)-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺，产率 96%。

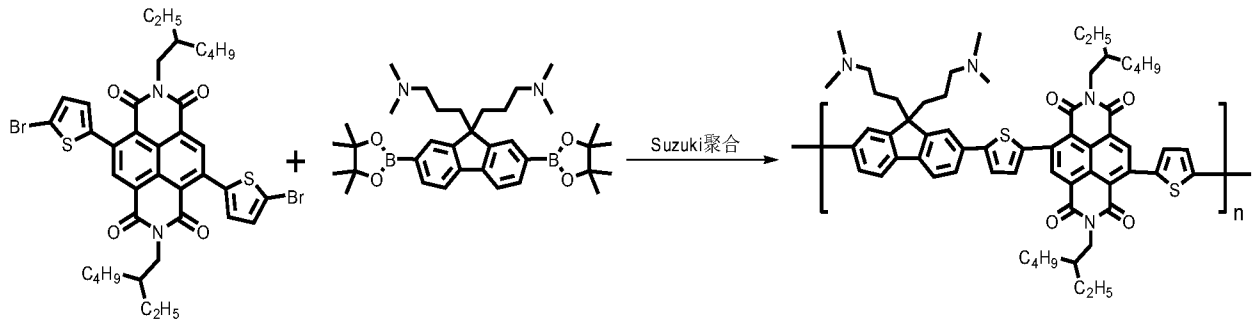
（2）将单体 2,6-(双-5-溴-2-噻吩基)-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺 0.406g 和单体 2,7-二(三亚甲基硼酸酯)-9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-胺基)芴 0.364g 加入到带有搅拌子的 15mL 厚壁耐压管，加入 1mL20%的四丁基氢氧化胺水溶液，加入 2mL 纯化过的四氢呋喃和 4mL 干净甲苯，加入 25mg 催化剂四三苯基膦钯，通氮气 20 分钟，密封，搅拌加热至 110℃反应 1 小时，将反应液沉到甲醇中得到粗品，过滤，干燥，然后将聚合物用丙酮在索氏提取器中洗涤 24 小时，然后再用氯仿反抽提出目标聚合物 0.532g，产率 89.7%。M_n=17000，PDI=1.6。

实施例 2

聚｛2,7-[9,9'-二(N,N-二甲基丙基-3-胺基)芴]-共-5,5'-[2,6-(双-2-噻吩基)-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺]｝(PNDIT-F3N)的制备

化学反应流程如下所示，具体反应步骤和反应条件如下：



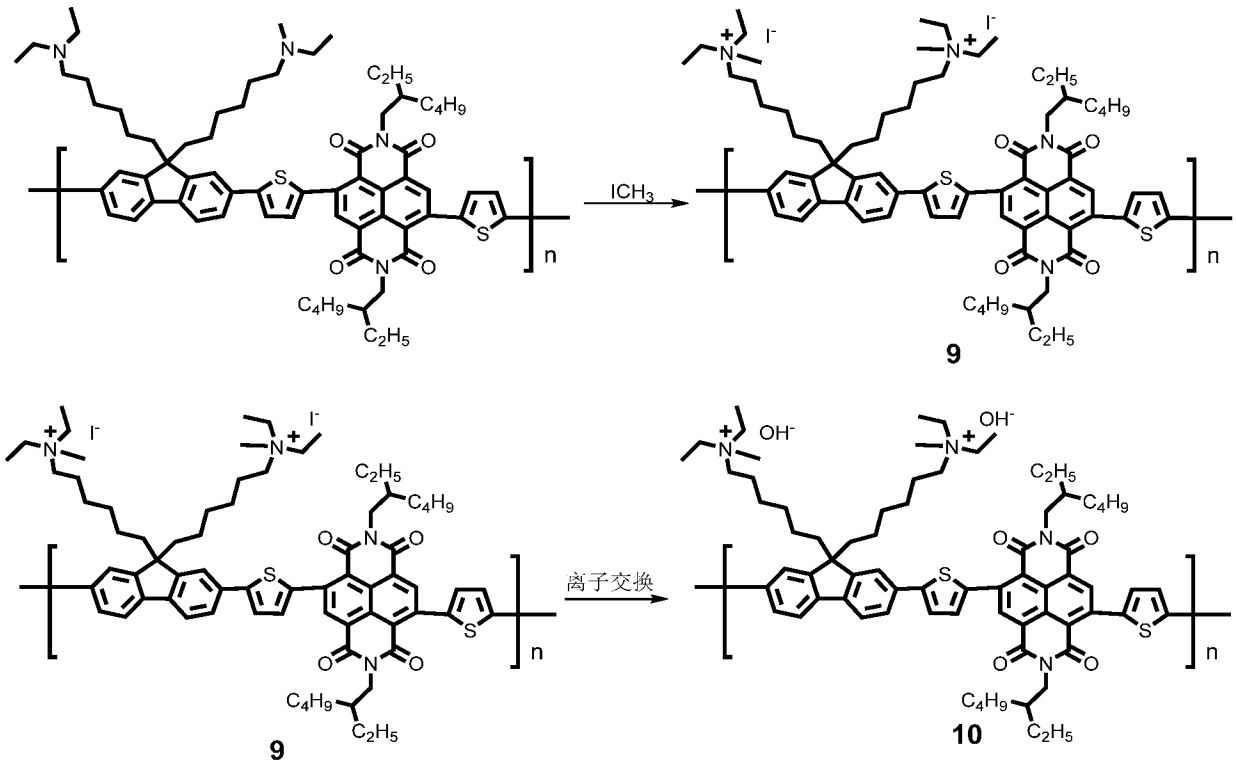


将单体 2,6-(双-5-溴-2-噻吩基)-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺 0.406g（制备方法同实施例 1）和单体 2,7-二(三亚甲基硼酸酯)-9,9'-二(N,N-二甲基丙基-3-胺基)芴（按照文献[J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9845-9853]公开的方法制备）0.294g 加入到带有搅拌子的 15mL 厚壁耐压管，加入 1mL20%的四丁基氢氧化胺水溶液，加入 2mL 纯化过的四氢呋喃和 4mL 干净甲苯，加入 25mg 催化剂四三苯基膦钯，通氮气 20 分钟，密封，搅拌加热至 110℃反应 1 小时，将反应液沉到甲醇中得到粗品，过滤，干燥，然后将聚合物用丙酮在索氏提取器中洗涤 24 小时，然后再用氯仿反抽提出目标聚合物 0.497g，产率 94.3%。M_n=25000, PDI=1.4。

实施例 3

聚｛2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-氢氧化胺)芴]-共-5,5'-[2,6-(双-2-噻吩基)-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺]｝(PNDIT-F6N-OH)的制备

化学反应流程如下所示，具体反应步骤和反应条件如下：



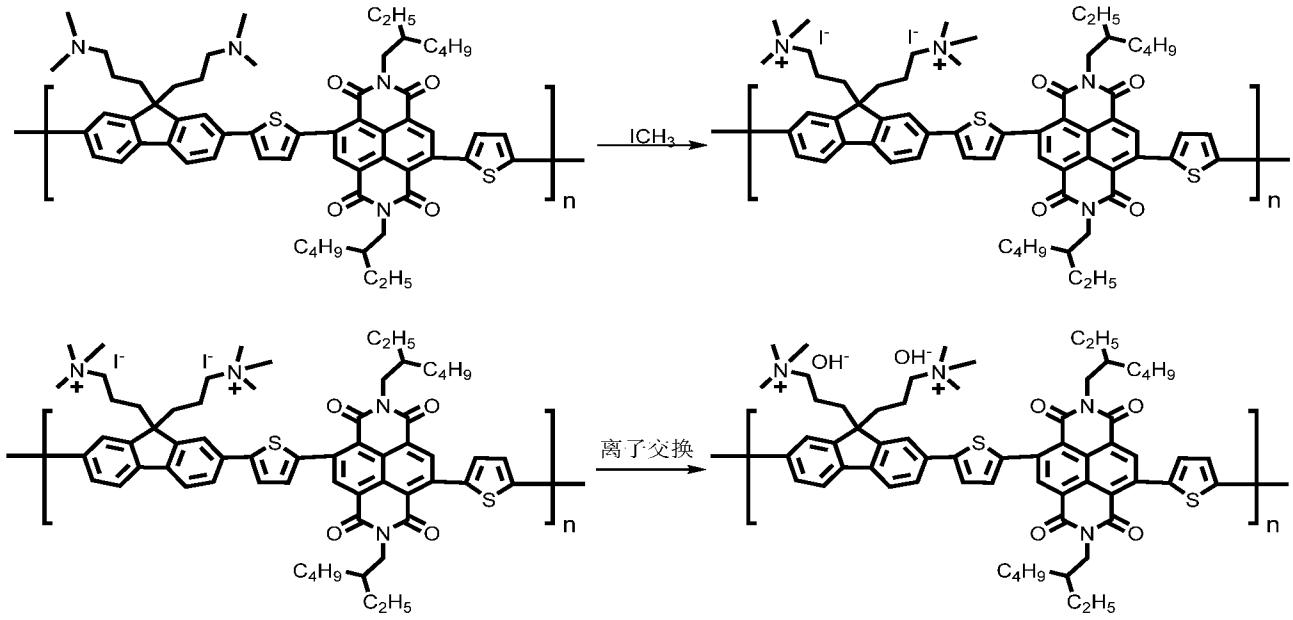
取实施例 1 制备得到的 PNDIT-F6N 50mg 于 50mL 单口瓶中，加入 10mL 干净氯仿，搅拌溶解，然后往反应液中加入 0.5mL 碘甲烷，密封，避光，于室温下反应 48 小时，反应过程中，若有固体析出，则往反应液中加入 DMSO 至溶解。反应结束后，浓缩，于乙酸乙酯中沉出固体，固体再溶解，再沉出，过滤，干燥后得到产物聚｛2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-碘化胺)芴]-共-5,5'-[2,6-(双-2-噻吩基)-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺]｝(PNDIT-F6N-I)；

先将 Acros 公司出售的阴离子交换树脂 IRN-78 用去离子水浸泡 2 小时，然后填充到具砂板填充柱中，取聚合物 PNDIT-F6N-I 30mg 用 10mL DMSO 溶解，加入到离子交换树脂柱中，用 DMSO 水（体积比 1：1）混合溶剂过柱，将过柱后得到的溶液浓缩，于乙酸乙酯中沉出，干燥得到产物聚｛2,7-[9,9'-二(N,N-二乙基己基-6-氢氧化胺)芴]-共-5,5'-[2,6-(双-2-噻吩基)-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺]｝(PNDIT-F6N-OH)。

实施例 4

聚｛2,7-[9,9'-二(N,N-二甲基丙基-3-氢氧化胺)芴]-共-5,5'-[2,6-(双-2-噻吩基)-N,N'-二异辛基-1,4,5,8-萘并二酰亚胺]｝(PNDIT-F3N-OH)的制备

化学反应流程如下所示，具体反应步骤和反应条件如下：

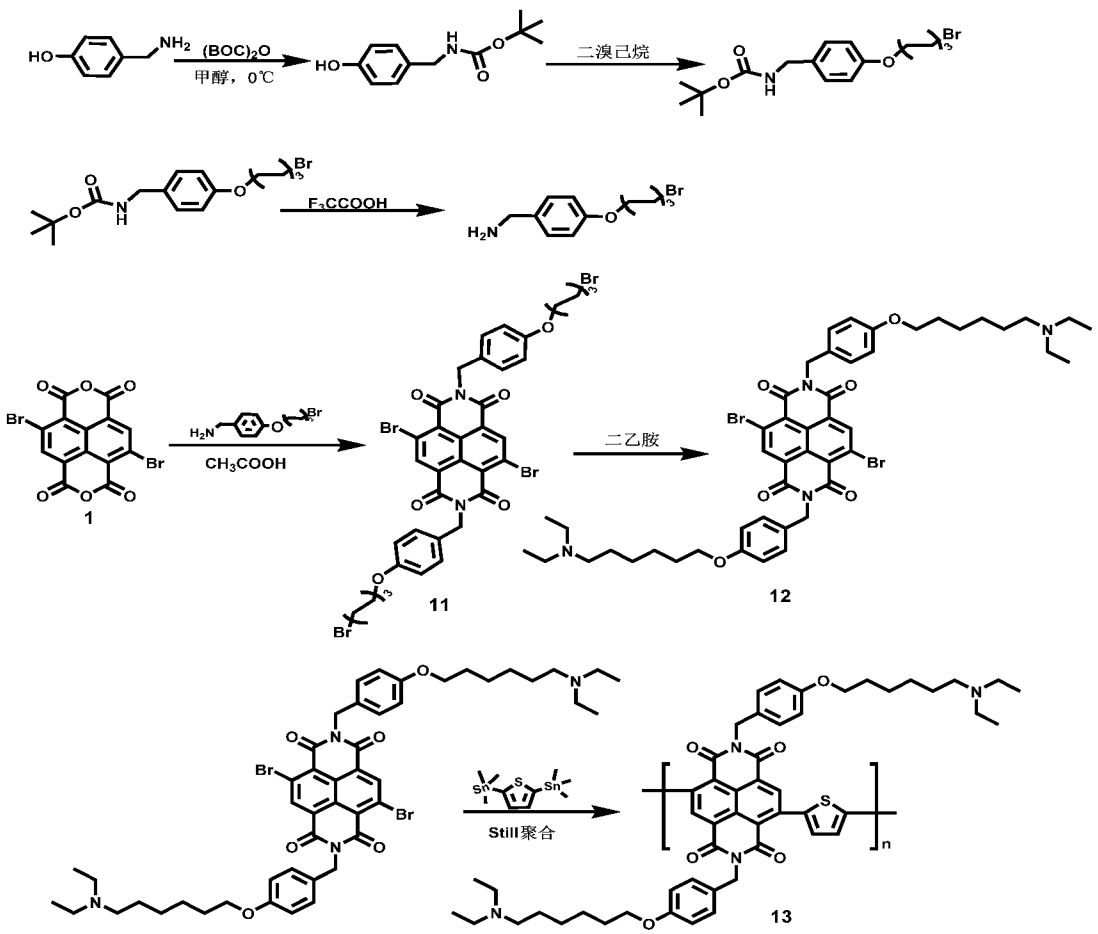


具体实施方法同实施例 3，将原料由实施例 1 制备得到的 PNDIT-F6N 替换为实施例 2 中制备得到的 PNDIT-F3N。

实施例 5

聚｛2,5-噻吩-共-N,N'-(4-[6-(二乙基胺基)己氧基]苄基)-1,4,5,8-萘并二酰亚胺]｝(PNDIPNT)的制备

化学反应流程如下所示，具体反应步骤和反应条件如下：



（1）单体 N-叔丁酯基-4-羟基苄胺的制备

取单体对羟基苄胺 12.3g（100mmol）加入到带有搅拌子的 100mL 双口瓶中，通氮气 10 分钟后，取干净的甲醇 40mL 加入到反应瓶中，搅拌溶解，在氮气保护下，将反应瓶置于冰浴下冷却至溶液温度为 4℃，取二碳酸二叔丁酯 26.2g（120mmol）缓慢滴加到反应液中，在冰浴下继续反应 2 小时，反应结束后，浓缩，减压蒸馏得到产物 18.3g，产率 83%。

（2）单体 4-(6-溴已氧基)苄胺的制备

取反应（1）得到的产物 13.4g（90mmol）加入到带有磁力搅拌子的 500mL 三口瓶中，通氮气 10 分钟，加入二溴已烷 100mL，加入 2mol/L 的 KOH 水溶液 50mL，加入溴化四丁基铵 1g，加热至回流反应 6 小时。反应结束后，倒入水中，萃取分离，得到有机相，减压蒸馏除去过量二溴已烷，得到粗产物，不提纯直接将过量的三氟乙酸加入到含粗产物的二氯甲烷溶液中反应，室温下反应 3 小时，浓缩后得到油状液体溶于甲醇溶液，用 4mol/L 的氢氧化钠溶液中和至碱性，用二氯甲烷萃取得到有机相，无水硫酸镁干燥，过滤，浓缩得到粗产物，减压蒸馏得到产物 20.0g，产率 78%。

（3）单体 2,6-二溴-N,N'-二[4-(6-溴已氧基)苄基]-1,4,5,8-萘并二酰亚胺的

制备

具体实施方法参考[PCT WO2011/144537 A1]公开的方法制备。

（4）单体 2,6-二溴-N,N'-二[4-(6-二乙胺基)己氧基)苄基]-1,4,5,8-萘并二酰亚胺的制备

取反应（3）得到的产物 4.0g（5mmol）加入到带有磁力搅拌子的 100mL 单口瓶中，加入干净二氯甲烷 30mL，搅拌，在氮气保护下，加入过量二乙胺，室温下避光反应 36 小时。反应结束后，直接浓缩，烘干，过硅胶柱后得到黄色固体 1.4g，产率 30%。

（5）聚｛2,5-噻吩-共-N,N'-(4-[6-(二乙基胺基)己氧基]苄基)-1,4,5,8-萘并二酰亚胺]｝(PNDIPNT)的制备

取步骤（4）得到的产物 236.4mg（0.25mmol），2,5-二三甲基锡噻吩 102.4mg（0.25mmol），加入到 25mL 带有磁力搅拌子的两口圆底烧瓶中，氮气抽换气 3 次，取氯苯 10mL 注射到反应瓶中搅拌，在通氮气的条件下，加入催化剂 $Pd_2(dba)_3$ 4mg，加入配体 P-$(toyl)_3$ 8mg，加热至 95℃反应 48 小时。反应结束后将反应液沉到甲醇中得到粗品，过滤，干燥，然后将聚合物先后用丙酮，正己烷和二氯甲烷抽提洗涤 24 小时，然后再用氯仿反抽提出目标聚合物 201.8mg，产率 87%。Mn=34000, PDI=1.6。

实施例 6

以实施例 1-4 所得聚合物材料为例说明此类聚合物材料能作为电子传输层在有机太阳电池器件中应用

ITO导电玻璃若干，方块电阻约20欧/方，规格为15毫米×15毫米方片。依次用丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇超声清洗半小时以上，置于恒温烘箱备用。使用前，ITO玻璃片在氧等离子体处理4分钟。将PEDOT:PSS（聚乙烯二氧基噻吩）水分散液（购自Bayer公司，Clevios P VP AI 4083）作为空穴传输层，采用匀胶机（KW-4A）高速旋涂于ITO上，膜厚40纳米左右为佳，厚度由溶液浓度和转速决定，用表面轮廓仪（Tritek公司Alpha-Tencor-500型）实测监控。成膜后，于空气中150度加热20分钟，转移至手套箱备用。

将活性层给体材料共轭聚合物 PTB7 和受体材料 $PC_{71}BM$ 于干净瓶中称量后（质量比为 1:1.5），转入氮气保护成膜专用手套箱（VAC 公司），在氯苯/1,8-二碘辛烷的混合溶剂（体积比 100:3）中溶解，浓度为 11mg/mL，在 PEDOT:PSS

膜上甩 100nm 厚的膜。将上述实施例 1-4 所得聚合物材料置于洁净小瓶中，转入氮气保护成膜专用手套箱中，用极性溶剂甲醇配成浓度为 0.5mg/ml 的溶液，置于搅拌台上搅拌均匀。将上述溶液在活性层上旋涂为电子传输层。在电子传输层上真空蒸镀铝（80nm）为电子收集层。所有制备过程均在氮气保护手套箱中进行。器件的电流-电压特性，由 Keithley236 电流电压-测量系统及一个经校正的硅光二极管中测得。器件的能量转换效率在标准太阳光谱 AM1.5G 模拟器（Oriel model 91192）下测得。模拟太阳光的能量在测试前用标准硅电池校正为 100mW/cm^2。器件在光照下的电流密度与电压关系如图 7 所示，具体器件效率如表 1 所示。

由图 1 中可以看出，季铵化前后红外吸收光谱图差别不大，但通过离子交换后，将碘离子交换为氢氧根离子，在红外谱图上明显多了一个氢氧根的红外吸收峰。

由图 2 可以看出，这几个聚合物材料的分解温度分别为：358℃、216℃、178℃、332℃、240℃、178℃。

从图 3、4 中可以明显看出含氢氧根的聚合物的吸收光谱和它们本身对应的两个前驱体聚合物材料的吸收光谱差很多，表现出共轭主链被 n-型掺杂的现象，这说明本发明中所举实施例材料可以通过在胺基上引入不同对离子而实现对聚合物材料吸收光谱的改变。

由图 5 可以看出，这几个聚合物材料的 LUMO 能级都很低，和活性层中的电子受体材料有较匹配的能级，其中含氢氧根的聚合物的还原电位要比它们本身对应的两个前驱体聚合物的还原电位低，这说明含氢氧根的聚合物材料被还原的能力要比它们本身对应的两个前驱体聚合物差，对应的 LUMO 能级也较高。这几个聚合物材料的 LUMO 能级分别为：-3.81eV、-3.91eV、-3.83eV、-3.90eV、-3.97eV、-3.83eV。

从图 6 中可以看出，芴上连接不同烷基链的中性胺的聚合物材料在氧化电位上有差别，此外含氢氧根的聚合物的氧化电位要比它们本身对应的两个前驱体聚合物的氧化电位低，这说明含氢氧根的聚合物材料被氧化的能力要比它们本身对应的两个前驱体聚合物强，对应的 HOMO 能级也较高。

图 7 为以 PTB7:PC$_{71}$BM 为活性层，实施例 1-4 所得聚合物作为电子传输层制备的太阳能电池器件的 J-V 曲线图，相关器件性能如表 1 所示。

表 1 以 PTB7:PC$_{71}$BM（质量比 1:1.5）为活性层,实施例 1-4 所得聚合物为电子传输层的太阳能器件性能。

器件结构为：ITO/PEDOT:PSS/PTB7:$PC_{71}BM$/电子传输层(5nm)/Al

表 1

电子传输层	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm^2)	FF(%)	PCE(%)
PNDIT-F3N	0.74	15.63	72.87	8.4
PNDIT-F6N	0.74	15.39	73.03	8.3
PNDIT-F3N-I	0.74	15.34	72.78	8.3
PNDIT-F6N-I	0.74	15.59	73.12	8.4
PNDIT-F3N-OH	0.73	15.05	73.65	8.1
PNDIT-F6N-OH	0.74	14.96	73.85	8.2

其中 Voc 为：开路电压，Jsc 为：短路电流，FF 为：填充因子，PCE 为：能量转化效率。

从中可以看出以含萘并二酰亚胺环的 n-型水醇溶共轭聚合物材料为电子传输层的器件都表现出优异的器件性能，表明这类材料都具有优异的界面修饰性能。

图 8 为实施例 1、2 所得聚合物 PNDIT-F6N、PNDIT-F3N 的单电子器件表征图，相关器件性能如表 2 所示。

表 2 为实施例 1、2 所得聚合物做成单电子器件的器件性能。

器件结构为：ITO/Al/聚合物(100nm)/Al

表 2

聚合物	电子迁移率
PNDIT-F3N	1.9×10^{-4} cm^{2}V^{-1}s^{-1}
PNDIT-F6N	1.1×10^{-4} cm^{2}V^{-1}s^{-1}

从中可以看出含萘并二酰亚胺环的 n-型水醇溶共轭聚合物材料本身具有较高的电子迁移率，表明其具有成为在有机薄膜电池器件加工工艺中可厚膜加工的电子传输层的可能性。

从图 9 可以看出聚合物 PNDIPNT 的薄膜吸收光谱要明显比溶液的红移，其中分子内电荷转移吸收峰的红移更为明显由原来的 542nm 红移到 607nm，表明在薄膜状态下，聚合物有很好的堆积，有利于电子的传输。

实施例 7

有机-无机平面异质结钙钛矿太阳电池的制备：

ITO导电玻璃若干，方块电阻约20欧/方，规格为15毫米×15毫米方片。依次用丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇超声清洗半小时以上，置于恒温烘箱备用。使用前，ITO玻璃片在氧等离子体处理4分钟。将PEDOT:PSS（聚乙烯二氧基噻吩）水分散液（购自Bayer公司，Clevios P VP AI 4083）作为空穴传输层，采用匀胶机（KW-4A）高速旋涂于ITO上，膜厚40纳米左右为佳，厚度由溶液浓度和转速决定，用表面轮廓仪（Tritek公司Alpha-Tencor-500型）实测监控。成膜后，于空气中150度加热20分钟，转移至手套箱备用。

取CH_3NH_3I、PbI_2和$PbCl_2$（比例为4:1:1）共混溶于1 mL DMF中，配成质量分数为40%的溶液，加热至60℃，搅拌12小时得到光活性层材料前驱体溶液，在3000 rpm的转速下将其旋涂到PEDOT:PSS层上，然后100℃加热退火1小时。电子传输层通过在光活性层表面旋涂一层PNDIT-F6N溶液得到，将实施例1中的PNDIT-F6N溶于氯苯、二氯苯、甲苯、氯仿、二甲苯等溶剂配制电子传输层溶液，浓度范围为1~60毫克/毫升。PNDIT-F6N膜厚通常采用50~200纳米。同时，在对比器件中采用$PC_{61}BM$（溶于氯苯，30毫克/毫升）作为电子传输材料。最后采用蒸镀的方法蒸镀一层银电极。

从图 10 中可以看出，在器件结构为正装：ITO/PEDOT/Perovskite/PNDIT-F6N/Ag 下效率最高的器件的短路电流(J_{sc})和开路电压(V_{oc})分别为 22.8 mA/cm^2 和 0.93 V。而对比器件采用 $PC_{61}BM$ 作为电子传输层，V_{oc} 及填充因子（FF）明显减低。

具体太阳电池器件效率如表 3 所示。

从表 3 中可以看出，将通常所用的电子传输层 $PC_{61}BM$ 替换为新材料 PNDIT-F6N, V_{oc} 、J_{sc} 及 FF 均有明显提高，器件效率由 10.1%提高至约 14%，这说明整个器件内载流子传输更平衡。特别的，由于 PNDIT-F6N 材料含有强极性基团，在与金属接触时，可减低金属功函，起到明显的界面修饰作用，提高开路电压。

表 3　器件结构：ITO/PEDOT/Perovskite/ETL/Ag

阴极界面层	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm^2)	FF(%)	PCE(%)
$PC_{61}BM$	0.88	20.1	57.1	10.1

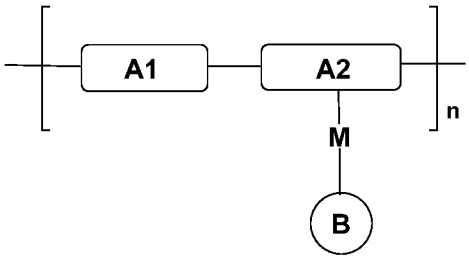
PNDIT-F6N	0.93	22.7	64.0	14.0

由此可见，本发明的电子传输层材料引入钙钛矿太阳电池，可以显著的改善钙钛矿材料的载流子传输性能，提高器件的开路电压，并显著提高器件的光电转换性能。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

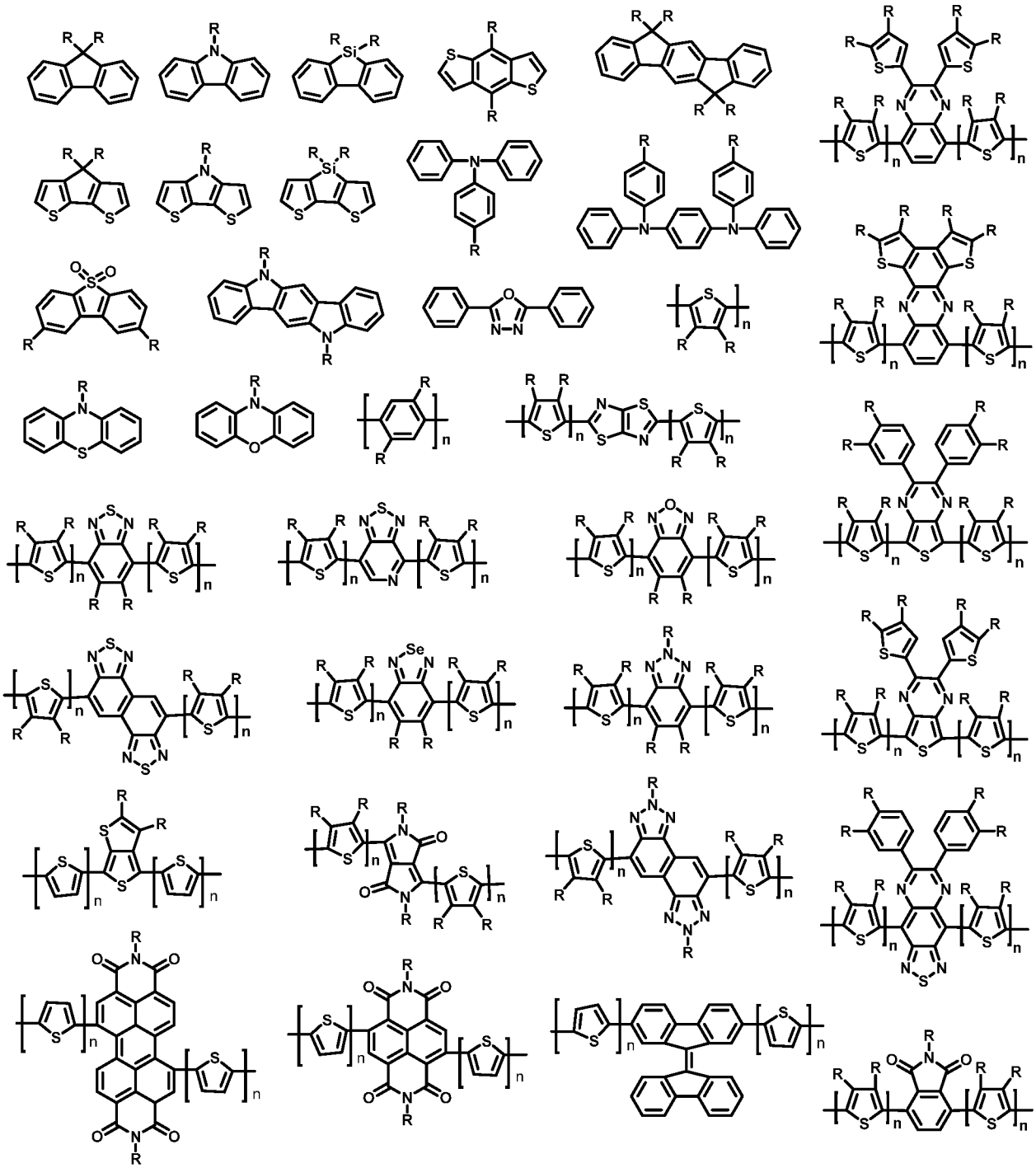
1、一种电子传输层材料，其特征在于具有如下结构：



其中，n 为 1～10000 的自然数，B 为强极性基团，A1 和 A2 为相同或者不同的芳环衍生物或者含有碳碳双键、碳氮键的共轭单元，M 为 A2 与 B 之间的连接单元，M 为具有 1~20 个碳原子的烷基，或烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代，氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代。

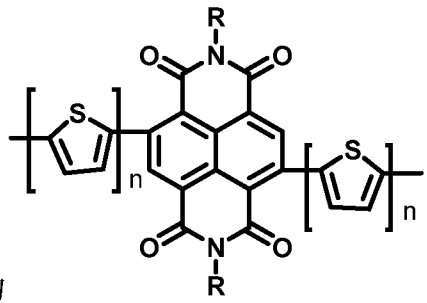
2、根据权利要求 1 所述的电子传输层材料，其特征在于：所述强极性基团为胺基、季铵盐基团、磷酸根、磷酸酯基、磺酸根、羧基和羟基中的一种或两种以上。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的电子传输层材料，其特征在于：所述的 A1、A2 为如下所示结构的一种或两种以上：



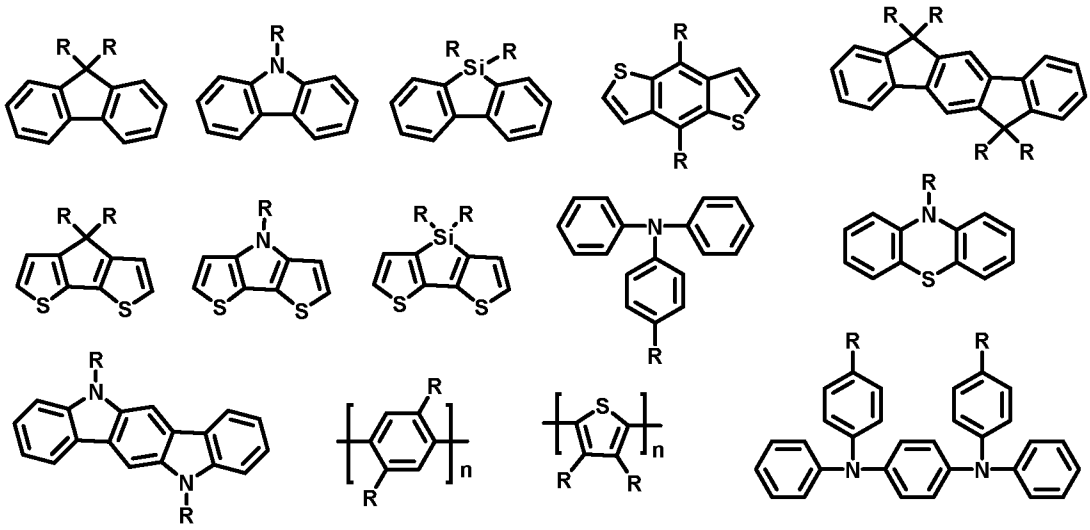
其中 n 为 1～10000 的自然数，R 为具有 1~20 个碳原子的烷基，或烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代，氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的电子传输层材料，其特征在于：



所述的 A1 为 ，其中 n 为 1～3 的自然数，R 为具有 1~20 个碳原子的烷基，或烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代，氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代；

所述的 A2 为如下所示结构的一种或两种以上：



，其中 n 为 1～10000 的自然数，R 为具有 1~20 个碳原子的烷基，或烷基上一个或多个碳原子被氧原子、烯基、炔基、芳基或酯基中的一种以上官能团取代，氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或上述官能团取代。

5、一种根据权利要求 4 所述的电子传输层材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：先将含有极性基团的 A2 单体和萘并酰亚胺环的单体等摩尔量混合，在有机碱和钯催化剂作用下得到极性基团未离子化的聚合物，接着将得到的聚合物在室温避光下进行盐化反应，得到极性基团离子化的聚合物，接着进一步将得到的离子化聚合物用含有不同对离子的离子交换树脂进行处理，再进行分离，即得到所述聚合物材料。

6、根据权利要求 1~4 任一项所述的电子传输层材料在光电器件中的应用。

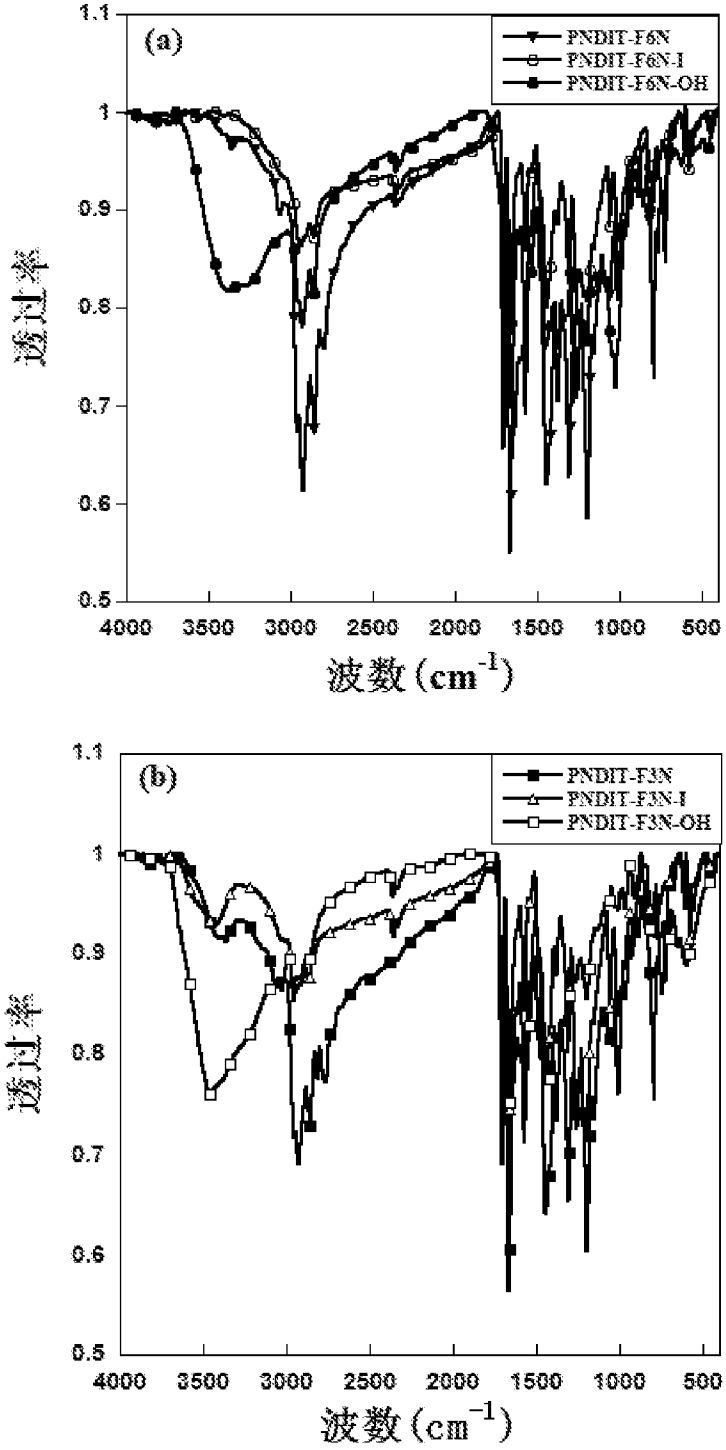

(a)
PNDIT-F6N
PNDIT-F6N-I
PNDIT-F6N-OH
透过率
波数(cm-1)
(b)
PNDIT-F3N
PNDIT-F3N-I
PNDIT-F3N-OH
透过率
波数(cm-1)

图 1

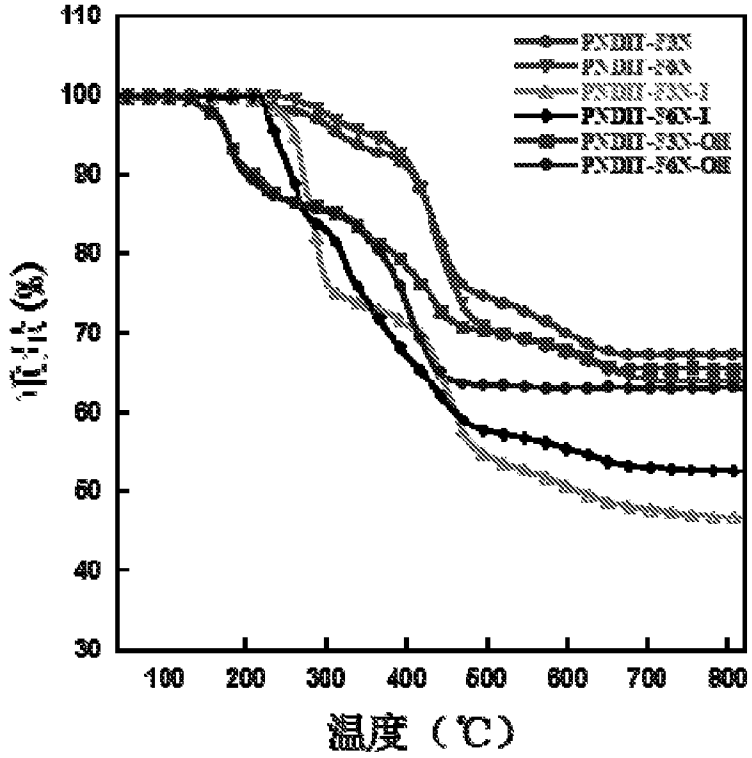

110
100
90
80
70
60
50
40
30
100
200
300
400
500
600
700
800
温度（℃）

图 2

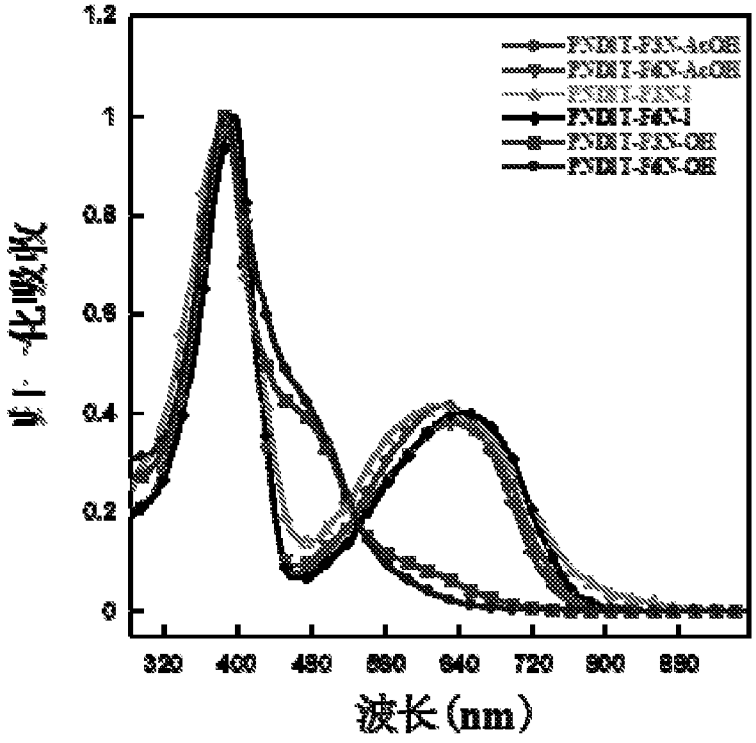

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
320
400
480
560
640
720
800
880
波长(nm)

图 3

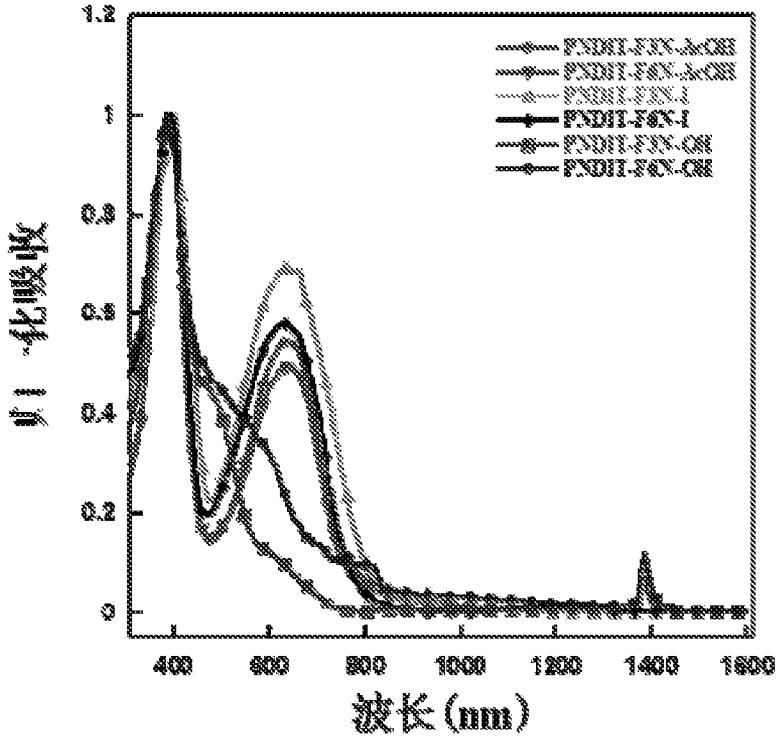

PNDIT-FBN-4ClH
PNDIT-FBN-4ClH
PNDIT-FBN-4
PNDIT-FBN-H
PNDIT-FBN-OH
PNDIT-FBN-OH
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
600
800
1000
1200
1400
1600
波长(nm)

图 4

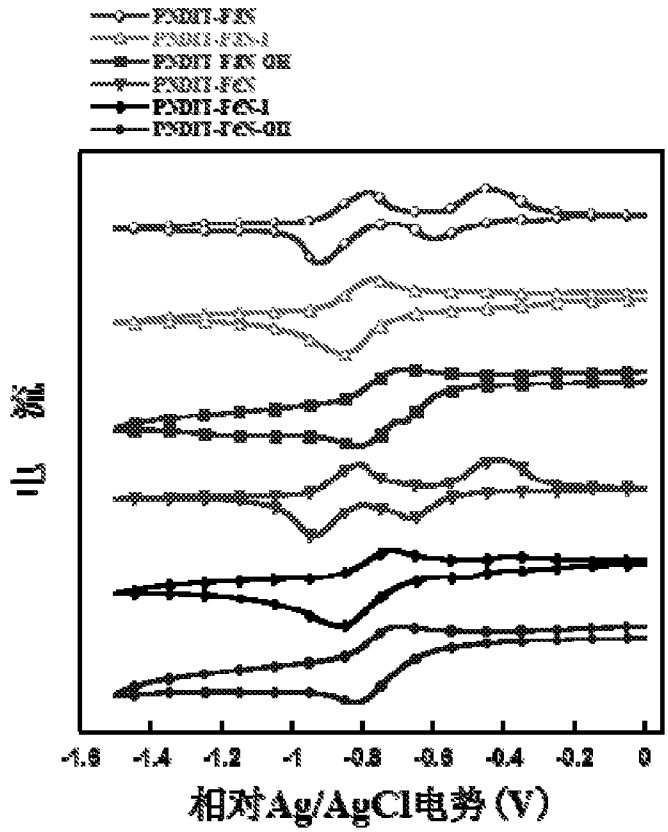

PNDIT-FBN
PNDIT-FBN-4
PNDIT-FBN-OH
PNDIT-FeN
PNDIT-FeN-H
PNDIT-FeN-OH
-1.6
-1.4
-1.2
-1
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0
相对Ag/AgCl电势(V)

图 5

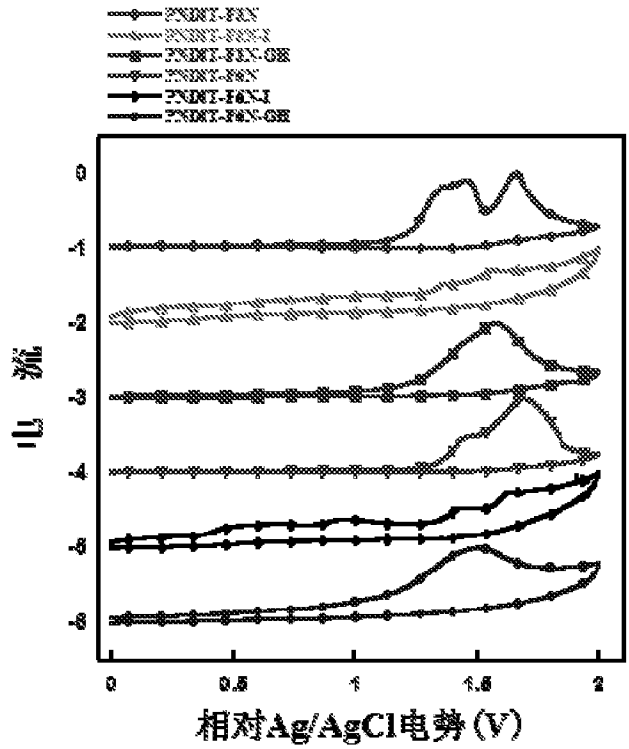

PNDIT-HEN
PNDIT-HEN-OH
PNDIT-F6N
PNDIT-F6N-OH
电流
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
0
0.5
1
1.5
2
相对Ag/AgCl电势(V)

图 6

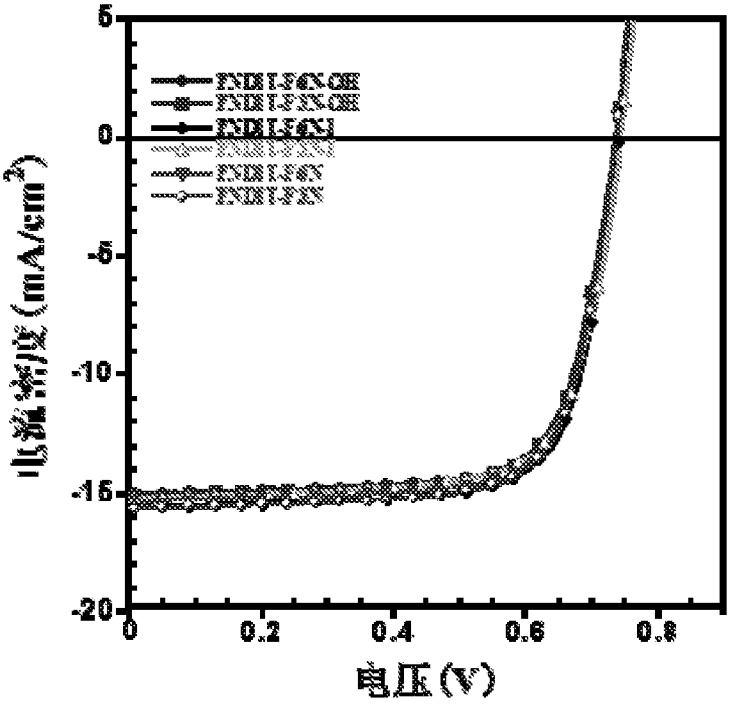

PNDIT-F6N-OH
PNDIT-HEN-OH
PNDIT-F6N
电流密度(mA/cm²)
5
0
-5
-10
-15
-20
0
0.2
0.4
0.6
0.8
电压(V)

图 7

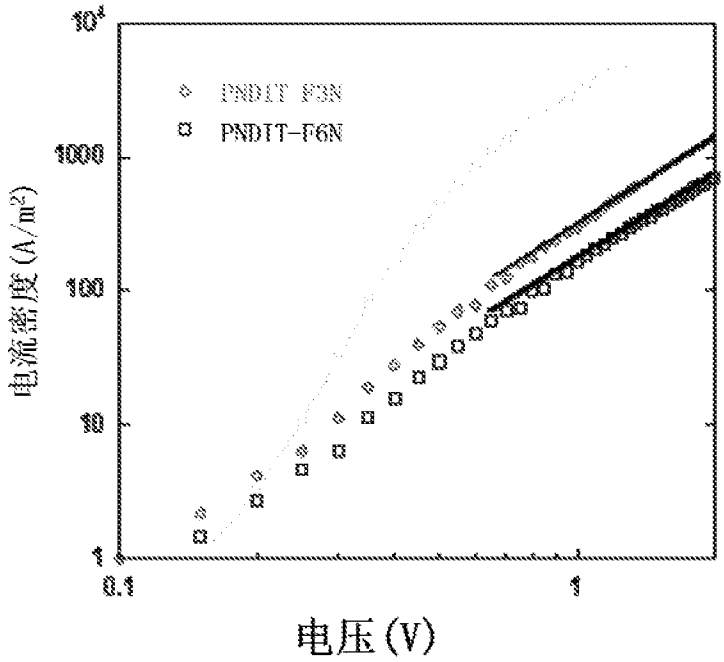

PNDIT-F3N
PNDIT-F6N
电流密度(A/m²)
电压(V)

图 8

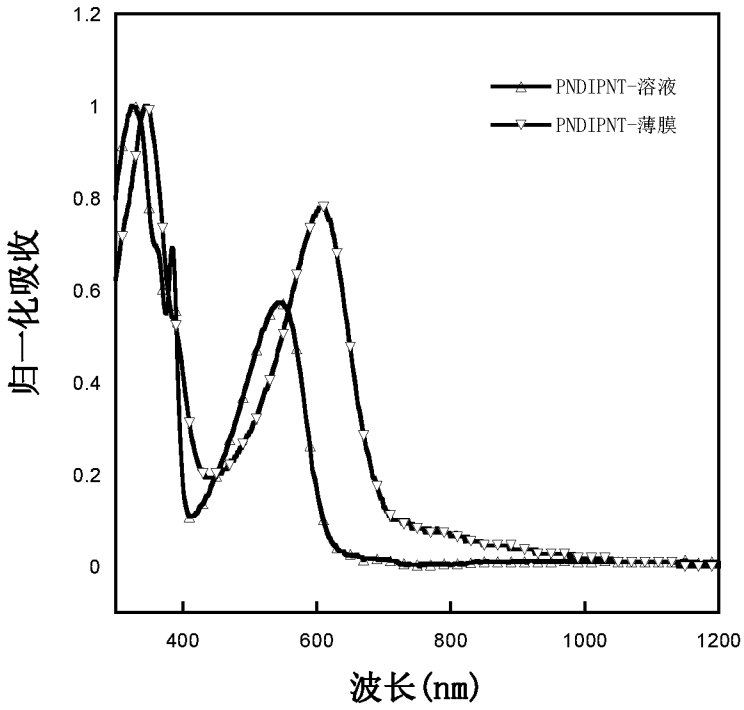

PNDIPNT-溶液
PNDIPNT-薄膜
归一化吸收
波长(nm)

图 9

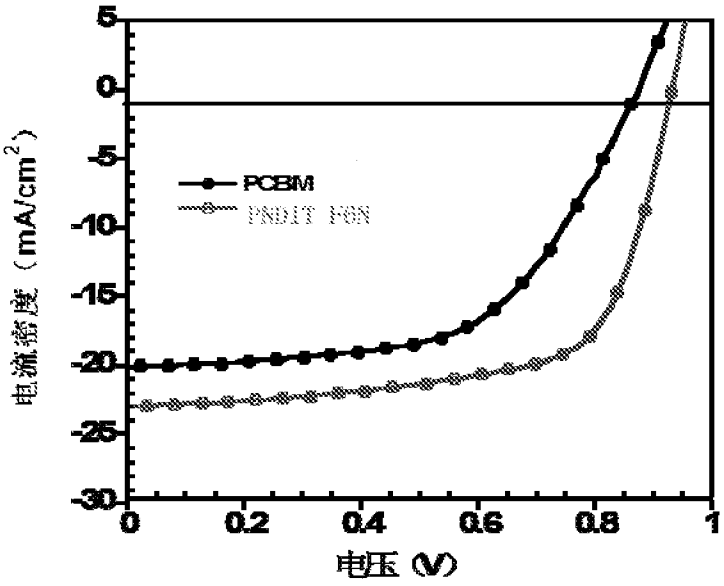


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/075708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 61/12 (2006.01) i; H01L 51/42 (2006.01) i; H01L 51/46 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 61/-; H01L 51/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI; CPRS; WPI; EPODOC; STN: electroluminescent, polarity, electron trans+, solar cell, light emit+, LED, polar, group, substitut+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104788649 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 22 July 2015 (22.07.2015), description, paragraphs 0007-0013, and embodiment 1	1-4
PX	CN 104725613 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 24 June 2015 (24.06.2015), claims 1-7	1-6
X	CN 103224486 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 31 July 2013 (31.07.2013), claims 1-7, and embodiment 16	1-3, 6
A	WO 2010006698 A1 (ENI S.P.A. et al.), 21 January 2010 (21.01.2010), the whole document	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 June 2016 (09.06.2016)	**20 June 2016 (20.06.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **WANG, Dongtao** Telephone No.: (86-10) **62084413**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/075708

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104788649 A	22 July 2015	None	
CN 104725613 A	24 June 2015	None	
CN 103224486 A	31 July 2013	CN 103224486 B	22 April 2015
WO 2010006698 A1	21 January 2010	IT MI20081211 A1	01 January 2010

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/075708

A. 主题的分类

C08L 61/12(2006.01)i; H01L 51/42(2006.01)i; H01L 51/46(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G 61/-; H01L 51/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNKI;CPRS;WPI;EPODOC;STN:电子传输，太阳能电池，电致发光，极性，基团，取代基，electron trans+, solar cell, light emit+, LED, polar, group, substitut+

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104788649 A (华南理工大学) 2015年 7月 22日 (2015-07-22) 说明书的0007-0013段和实施例1	1-4
PX	CN 104725613 A (华南理工大学) 2015年 6月 24日 (2015-06-24) 权利要求1-7	1-6
X	CN 103224486 A (华南理工大学) 2013年 7月 31日 (2013-07-31) 权利要求1-7和实施例16	1-3，6
A	WO 2010006698 A1 (ENI SPA等) 2010年 1月 21日 (2010-01-21) 全文	1-6

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2016年 6月 9日	2016年 6月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	王东涛
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084413

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/075708

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 104788649 A	2015年 7月 22日	无	
CN 104725613 A	2015年 6月 24日	无	
CN 103224486 A	2013年 7月 31日	CN 103224486 B	2015年 4月 22日
WO 2010006698 A1	2010年 1月 21日	IT MI20081211 A1	2010年 1月 1日