



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772665 A

(43) 申请公布日 2014.05.07

(21) 申请号 201410032435.4

(22) 申请日 2014.01.23

(71) 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北一街2号

(72) 发明人 张茂杰 国霞 侯剑辉

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅 王春霞

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图3页

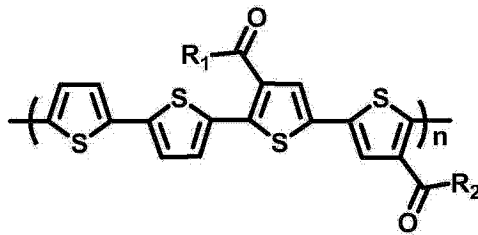
(54) 发明名称

一种聚噻吩衍生物及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种聚噻吩衍生物及其制备方法与应用。所述聚噻吩衍生物的结构式如式 I 所示,式 I 中,  $R_1$  和  $R_2$  均独立地代表具有 1 ~ 30 个碳原子的烷基或烷氧基,  $R_1$  与  $R_2$  相同或不同;  $n$  代表重复单元数, 为 1 ~ 5000 之间的自然数。本发明还保护一种光伏器件(包括太阳能电池器件), 通常包括空穴收集层、电子收集层、以及空穴收集层和电子收集层之间的光伏材料层; 所述光伏材料层中至少包括本发明提供的聚合物或半导体组合物。本发明提供的聚噻吩衍生物合成简单而且具有优异的光电性能, 有利于其推广应用。

1. 一种聚噻吩衍生物,其结构式如式 I 所示:



式 I

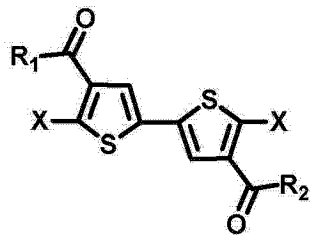
式 I 中,  $R_1$  和  $R_2$  均独立地代表具有 1 ~ 30 个碳原子的烷基或烷氧基,  $R_1$  与  $R_2$  相同或不同;  $n$  代表重复单元数, 为 1 ~ 5000 之间的自然数。

2. 根据权利要求 1 所述的聚噻吩衍生物,其特征在於:所述聚噻吩衍生物的分子量分布指数为 1.5 ~ 1.7。

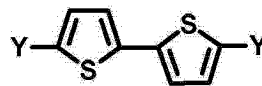
3. 式 I 所示聚噻吩衍生物的制备方法,包括如下步骤:

式 IV 所示化合物和式 V 所示化合物在催化剂的作用下进行共聚反应,得到式 I 所示聚合物;

所述催化剂为 [1, 3-双(二苯基膦基)丙烷] 二氯镍(II)、四(三苯基膦)钯(0)、[1, 2-双(二苯基膦基)乙烷] 二氯镍(II)、双(二亚苄基丙酮)钯(0)、氯化钯或醋酸钯;



式IV



式V

其中,  $R_1$  和  $R_2$  均独立地代表具有 1 ~ 30 个碳原子的烷基或烷氧基,  $R_1$  与  $R_2$  相同或不同;

式 V 中的 Y 选自硼酸基团、硼酸酯基团、卤化锌基团和三烷基锡基团,且式 IV 中的 X 选自 I、Br 和 Cl;

式 V 中的 Y 选自 I、Br 和 Cl,且式 IV 中的 X 选自硼酸基团、硼酸酯基团、卤化锌基团和三烷基锡基团;

其中,所述硼酸基团选自:1, 3, 2- 二氧杂硼烷 -2- 基、4, 4, 5, 5- 四甲基 -1, 2, 3- 二氧杂环戊硼烷 -2- 基和 5, 5- 二甲基 -1, 3, 2- 二氧杂硼烷 -2- 基;所述卤化镁基团选自:氯化镁、溴化镁和碘化镁;所述卤化锌基团选自:氯化锌和溴化锌;所述三烷基锡基团选自:三甲基锡、三乙基锡和三丁基锡。

4. 一种半导体组合物,其由权利要求 1 或 2 所述式 I 所示聚合物和掺加剂组成;

所述掺加剂选自富勒烯或其衍生物中的至少一种;所述富勒烯或其衍生物为 [6, 6]- 苯基  $C_{61}$  丁酸甲酯或 [6, 6]- 苯基  $C_{71}$  丁酸甲酯或含茈富勒烯。

5. 权利要求 1 或 2 所述式 I 所示聚合物或权利要求 4 所述半导体组合物在制备下述器件中的应用:薄膜半导体器件、电化学器件、光伏器件和光电器件。

6. 一种光伏器件,包括空穴收集层、电子收集层、以及空穴收集层和电子收集层之间的

光伏材料层；所述光伏材料层中包括权利要求 1 或 2 所述式 I 所示聚合物或权利要求 4 所述半导体组合物；

所述光伏器件为聚合物太阳能电池器件。

7. 一种光电器件,包括第一电极、与所述第一电极间隔开的第二电极、以及在所述第一电极和第二电极之间设置的至少一层活性材料层；所述活性材料层中含有权利要求 1 或 2 所述式 I 所示聚合物。

## 一种聚噻吩衍生物及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚噻吩衍生物及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 近年来, 聚合物太阳能电池(polymer solar cells, PSCs) 作为一种新型有机薄膜太阳能电池, 它由共轭聚合物给体和富勒烯受体的共混薄膜(活性层) 夹在 ITO 透明导电玻璃正极和低功函数金属负极之间所组成, 由于具有制备过程简单、成本低、重量轻、可制备成柔性器件等突出优点, 从而受到广泛关注(X. Guo, M. J. Zhang, J. Tan, S. Zhang, L. Huo, W. P. Hu, Y. F. Li, J. H. Hou, *Adv. Mater.* 2012, 24, 6536 ;L. Huo, S. Zhang, X. Guo, F. Xu, Y. F. Li, J. H. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 9697 ;S. C. Price, A. C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4625 ;T. Chu, J. Lu, S. Beaupre, Y. Zhang, J. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4250 ;Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* 2010, 22, E135 ;H. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photonics*, 2009, 3, 649. )。

[0003] 在众多的聚合物给体材料中, 聚噻吩衍生物由于合成简单而引起广泛关注, 尤其是聚 3- 己基噻吩(P3HT) 已经成为最为经典的聚合物光伏材料, 基于 P3HT/PC<sub>61</sub>BM([6, 6]- 苯基 C<sub>61</sub> 丁酸甲酯) 或者 PC<sub>71</sub>BM([6, 6]- 苯基 C<sub>71</sub> 丁酸甲酯) 的聚合物太阳能电池的能量转化效率能够达到 4 ~ 5% (G. Li, V. Shrotriva, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, 2005, 4, 864-868;W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15, 1617-1622. )。尽管 P3HT 表现出了优异的传输性能和光伏性能, 但是其较高的 HOMO (the highest occupied molecular orbital, 最高占有分子轨道) 能级限制了其光伏器件的开路电压(~ 0.6V), 进而影响了光伏性能的进一步提高。为了解决这个问题, 人们尝试了多种途径。一种方法是合成具有比 PC<sub>61</sub>BM 或者 PC<sub>71</sub>BM 具有更高 LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital, 最低未占有分子轨道) 能级的新的富勒烯衍生物作为受体材料(Y. J. He, H. Y. Chen, J. H. Hou, Y. F. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 1377;X. Guo, C. H. Cui, M. J. Zhang, L. J. Huo, Y. Huang, J. H. Hou, Y. F. Li, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 7943;Y. J. He, G. J. Zhao, B. Peng, Y. F. Li, *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 3383;X. Guo, M. J. Zhang, L. J. Huo, C. H. Cui, Y. Wu, J. H. Hou, Y. F. Li, *Macromolecules* 2012, 45, 6930;H. Xin, S. Subramanian, W. T. Kwon, S. Shoaee, J. R. Durrant, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* 2012, 24, 1995;G. Han, W. R. Collins, T. L. Andrew, V. Bulović, and Timothy M. Swager, *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 3061. )。其中最具代表性的是何等合成的双茚加成的富勒烯衍生物 IC<sub>61</sub>BA 和 IC<sub>71</sub>BA, 基于 P3HT/IC<sub>71</sub>BA 的光伏器件的开路电压能够达到 0.87V, 同时能量转化效率能够达到 6 ~ 7%。但是这种方法的不利之处在于这种新型的富勒烯受体材料合成的成本比较高, 而且提纯比较困难, 这就限制了其推广应用。另一种方法是通过分子结构调整来降低聚合物的 HOMO 能级, 进而提高

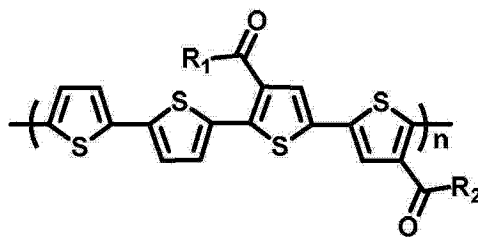
光伏性能。无论是通过减少烷基侧链在聚合物中的含量或者侧链引入酯基取代基都能够有效的降低聚合物的 HOMO 能级,提高器件的开路电压,但是受限于聚合物分子排列的规整性下降,器件的短路电流不高,从而使得器件的能量转化效率不高(J. H. Hou, H. Y. Chen, S. Q. Zhang, L. J. Huo, S. Sista, Y. Yang, *Macromolecules* 2009, 42, 9217; M. J. Zhang, X. Guo, Y. Yang, J. Zhang, Z. Zhang and Y. F. Li, *Polym. Chem.*, 2011, 2, 2900. )。因此,设计合成一种结构简单、具有较低的 HOMO 能级以及分子链规整排列的聚噻吩衍生物具有十分重要的意义。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种聚噻吩衍生物及其制备方法与应用,本发明提供的聚合物具有在光电转换和场效应器件等方面的应用。

[0005] 本发明所提供的一种聚噻吩衍生物,其结构式如式 I 所示:

[0006]

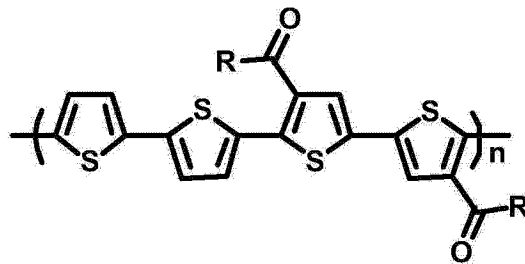


式 I

[0007] 式 I 中,  $R_1$  和  $R_2$  均独立地代表具有 1 ~ 30 个碳原子的烷基或烷氧基,  $R_1$  与  $R_2$  相同或不同;  $n$  代表重复单元数,为 1 ~ 5000 之间的自然数。

[0008] 本发明具体公开了式 II 所示结构的聚噻吩衍生物,

[0009]



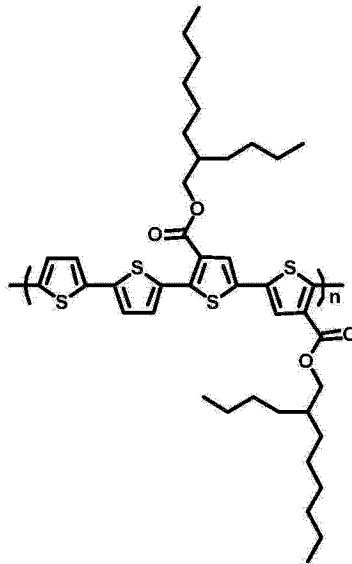
式 II

[0010] 式 II 中,  $R$  代表具有 1 ~ 30 个碳原子的烷基或者烷氧基,  $n$  代表聚合物的重复单元数,为 1 ~ 5000 之间的自然数。在该实施方案中,当期望提高溶解度时,一些更具体的实例为其中的  $R$  选自具有 4 ~ 30 个碳原子的烷基或者烷氧基;

[0011] 所述聚噻吩衍生物的分子量分布指数为 1.5 ~ 1.7。

[0012] 本发明具体公开了式 III 所示结构的聚噻吩衍生物,

[0013]



式III

[0014] 式III中, n 代表聚合物的重复单元个数, 为 1 ~ 5000 之间的自然数。

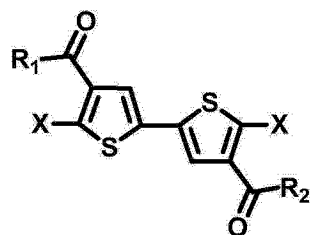
[0015] 通常, 本发明提供的聚合物的数均分子量为约 1000 至 1,000,000, 该聚合物可进一步具有约 3000 至 500,000 的数均分子量, 并可进一步具有约 20,000 至 200,000 的数均分子量; 应理解可改变分子量以优化聚合物性质。例如, 较低的分子量可确保溶解度, 而较高的分子量可确保良好的成膜性质。

[0016] 本发明所提供的式 I 所示聚合物的制备方法, 包括如下步骤:

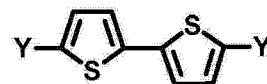
[0017] 式 IV 所示化合物和式 V 所示化合物在催化剂的作用下进行共聚反应, 得到式 I 所示聚合物;

[0018] 所述催化剂为 [1, 3-双(二苯基膦基)丙烷]二氯化镍(II)、四(三苯基膦)钯(0)、[1, 2-双(二苯基膦基)乙烷]二氯化镍(II)、双(二亚苄基丙酮)钯(0)、氯化钯或醋酸钯;

[0019]



式IV



式V

[0020] 其中,  $R_1$  和  $R_2$  均独立地代表具有 1 ~ 30 个碳原子的烷基或烷氧基,  $R_1$  与  $R_2$  相同或不同;

[0021] 式 V 中的 Y 选自硼酸基团、硼酸酯基团、卤化锌基团和三烷基锡基团, 且式 IV 中的 X 选自 I、Br 和 Cl;

[0022] 式 V 中的 Y 选自 I、Br 和 Cl, 且式 IV 中的 X 选自硼酸基团、硼酸酯基团、卤化锌基团和三烷基锡基团;

[0023] 其中, 所述硼酸基团选自包括但不限于: 1, 3, 2-二氧杂硼烷-2-基、4, 4, 5, 5-四甲基-1, 2, 3-二氧杂环戊硼烷-2-基和 5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷-2-基; 所述卤化

镁基团选自包括但不限于：氯化镁、溴化镁和碘化镁；所述卤化锌基团优选：氯化锌或溴化锌；所述三烷基锡基团选自包括但不限于：三甲基锡、三乙基锡和三丁基锡。

[0024] 上述制备的方法中，

[0025] 1)、若在二镁卤代芳烃化合物和芳烃二卤化物之间进行缩聚反应，则该聚合反应为如 McCullough 和 Lowe 所报道的典型的“McCullough 法”[J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1992, 70]。在 McCullough 法中，四氢呋喃和甲苯作为常用的溶剂，有时也可使用四氢呋喃和甲苯的混合溶剂。含有 Pd 或 Ni 的一些催化剂，如 [1, 3- 双(二苯基膦基)丙烷] 二氯镍(II)和四(三苯基膦)钯(0)，可用作该反应的催化剂，且催化剂与原料之间的摩尔比为 10% ~ 0.1%。所述反应通常在约 10°C 至溶剂回流温度下进行。对于反应物的不同反应活性，聚合反应可进行 30 分钟至 72 小时。在该反应中所用的二镁卤代芳烃可由如 Loewe 和 McCullough 报道的 Grignard 置换反应 [Macromolecules, 2001, 34, 4324-4333]，或由芳烃二卤化物和镁之间的反应制得。在一些实施方案中，在用本发明的聚合物的“McCullough 法”中所用的芳烃二卤化物和二镁卤代芳烃为芳烃二溴化物和二镁溴代芳烃。

[0026] 2)、若在二锌卤代芳烃化合物和芳烃二卤化物之间进行缩聚反应，则该聚合反应为如 Chen 和 Rieke 所报道的典型的“Rieke 法”[Synth. Met. 1993, 60, 175]。在该方法中，四氢呋喃通常作为溶剂，[1, 2- 双(二苯基膦基)乙烷] 二氯镍(II)，可用作该反应的催化剂，且催化剂与原料的摩尔比为 10% ~ 0.1%。所述反应通常在约 10°C 至溶剂的回流温度下进行。依据反应物的反应活性，聚合可进行 30 分钟至 72 小时。在优选的实施方案中，在用本发明的聚合物的“Rieke 法”所用的芳烃二卤化物和二锌卤代芳烃为芳烃二溴化物和二锌氯代芳烃。

[0027] 3)、若在芳烃二硼酸化合物或芳烃二硼酸酯化合物和芳烃二卤化物之间进行缩聚反应，则该聚合反应为如 Miyaura 和 Suzuki 报道的典型的“Suzuki 反应”[Chem. Rev. 1995, 95, 2457-2483]。在该方法中，包括但不限于四氢呋喃和甲苯的许多类型的溶剂通常可用作溶剂，含有 Pd 的一些催化剂如四(三苯基膦)钯(0)，可用作该反应的催化剂，且催化剂和原料之间的摩尔比为 10% ~ 0.1%。所述反应通常在 30 ~ 150°C 之间进行。聚合反应的时间在 6 ~ 72 小时。在一些实施方案中，在用于本发明的一些实施方案的聚合物“Suzuki 反应”中所用的芳烃二卤化物为芳烃二溴化物或二锌氯代芳烃。

[0028] 4) 若在三烷基锡代芳烃化合物和芳烃二卤化物之间进行缩聚反应，则该聚合反应为如 John K. Stille 和 Luping Yu 报道的典型的“Stille 反应”[Angew. Chem. Int. Ed. 1986, 25, 508-524, Chem. Rev. 2011, 111, 1493 - 1528]。在该方法中，包括但不限于四氢呋喃、N, N- 二甲基甲酰胺、甲苯和氯苯的许多类型的溶剂通常可用作溶剂，有时也可使用混合溶剂如四氢呋喃和甲苯混合溶剂、甲苯和 N, N- 二甲基甲酰胺混合溶剂但不限于这两种混合溶剂的混合。含有 Pd 的一些催化剂如四(三苯基膦)钯(0)，氯化钯，醋酸钯，双(二亚苄基丙酮)钯(0)可用作该反应的催化剂，且催化剂和原料之间的摩尔比为 10% ~ 0.1%。所述反应通常在 30 ~ 200°C 之间进行。聚合反应的时间在 2 ~ 72 小时。在一些实施方案中，在用于本发明的一些实施方案的聚合物“Stille 反应”中所用的芳烃二卤化物为芳烃二溴化物和双三甲基锡代芳烃。

[0029] 定义和命名：

[0030] 除非另外指出，否则本发明不局限于特定的原料、试剂或者反应条件，而是可以变

化。本文所用的术语“烷基”指支化的或未支化的饱和烷基,其通常但并非必需地含有 1 至 30 个碳原子,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正辛基、异辛基、癸基等;以及环烷基,如环戊基、环己基等。

[0031] 通常,本发明的聚合物可用作共轭聚合物,特别是共轭光伏聚合物具有效用的任意应用中。例如,本发明的聚合物可适合作为如下光电器件中的活性材料:薄膜半导体器件如太阳能电池、发光二极管、晶体管;电化学器件如可充电电池、电容器、超级电容器和电致变色器件以及传感器;光伏器件如光检测器和光导体。

[0032] 本发明的另一个目的是保护一种光电器件。

[0033] 本发明所提供的光电器件,包括第一电极、与所述第一电极间隔开的第二电极、以及在所述第一电极和第二电极之间设置的至少一层活性层;所述活性层中包括本发明提供的聚合物。具体实例如图 1 或图 2 所示。

[0034] 本发明再一个目的是保护一种半导体组合物,其包含任选地与掺加剂组合的本发明提供的聚合物,两者可按照任意比例混合如聚合物与掺加剂的质量比 1:1.5 等。所述掺加剂通常为一种化合物,选择该化合物使得当包括光或电压的激发源施加至该组合物时,在掺加剂和聚合物之间发生电荷转移和/或能量转移。例如,所述掺加剂可为富勒烯,如: $C_{60}$ 、 $C_{70}$  或  $C_{80}$ ,或一些取代的富勒烯化合物,如 PCBM([6,6]-苯基  $C_{61}$  丁酸甲酯、[6,6]-苯基  $C_{71}$  丁酸甲酯)和含茈富勒烯。根据本发明的一些实施方案的聚合物特别地可用作如光检测器器件、太阳能电池器件等光伏器件中的光伏材料。

[0035] 本发明还保护一种光伏器件(包括太阳能电池器件),通常包括空穴收集层、电子收集层、以及空穴收集层和电子收集层之间的光伏材料层;所述光伏材料层中至少包括本发明提供的聚合物或半导体组合物。所述光伏器件中另外的层、原件或衬底可存在或可不存在。

[0036] 本发明涉及的聚噻吩衍生物合成步骤简单,容易制备;具有优异的光电转化性能;同时,由于其具有较宽的光学带隙,在叠层器件中也将有很好的应用前景。

## 附图说明

[0037] 图 1 为光电器件 100 的示意图。该光电器件 100 具有第一电极 102、与第一电极 102 间隔开的第二电极 104,和在第一电极和第二电极之间设置的活性层 106。例如,该光电器件 100 可在电极和活性层之间具有多个活性材料层和/或材料层,例如层 108。所述活性层可包含根据本发明的一个或更多个实施方案的共轭聚合物材料。本发明的一些实施方案中,电极 102 和 104 之一或两者可为透明电极。

[0038] 图 2 为光电器件 200 的示意图。该光电器件 200 具有第一电极 202、与第一电极 202 间隔开的第二电极 204,和在第一电极和第二电极之间设置的活性层 206。该实施方案为第一电极 202 和第二电极 204 之间具有第二活性层 210 的光电器件的实例。该光电器件 200 可在活性层和电极之间和/或在两个活性层之间具有另外的材料层。例如,在活性层 206 和 210 之间可存在层 208。根据本发明的器件不局限于仅有一个或两个活性层;在本发明的一些实施方案中,它们可具有多个活性层。图 1 和图 2 的示意图作为实例显示。根据本发明的其他实施方案的器件不限于这些特定的实例。

[0039] 图 3 为实施例 1 制备的聚合物的吸收光谱图,其中,空心圆的线代表聚合物在溶液

中的吸收,实心圆的线代表聚合物在固体膜中的吸收。

[0040] 图 4 显示了铂电极上的聚 {[2,2'-联二噻吩-5,5'-二基]-共-[二(2-丁基辛基)-2,2'-联噻吩-4,4'-二酯-5,5'-二基]} 的膜在 0.1mol/L  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  的乙腈溶液中的电化学循环伏安图。

[0041] 图 5 显示了具有结构 ITO/PEDOT:PSS/聚 {[2,2'-联二噻吩-5,5'-二基]-共-[二(2-丁基辛基)-2,2'-联噻吩-4,4'-二酯-5,5'-二基]}/ $\text{PC}_{71}\text{BM}(1:1, \text{wt}/\text{wt})/\text{Ca}/\text{Al}$  的聚合物太阳能电池器件的 I-V 曲线。

[0042] 图 6 显示了具有结构 ITO/PEDOT:PSS/聚 {[2,2'-联二噻吩-5,5'-二基]-共-[二(2-丁基辛基)-2,2'-联噻吩-4,4'-二酯-5,5'-二基]}/ $\text{PC}_{71}\text{BM}(1:1, \text{wt}/\text{wt})/\text{Ca}/\text{Al}$  的聚合物太阳能电池器件的外量子效率(EQE)曲线。

[0043] 图 7 为实施例 1 制备聚 {[2,2'-联二噻吩-5,5'-二基]-共-[二(2-丁基辛基)-2,2'-联噻吩-4,4'-二酯-5,5'-二基]} (聚合物 PDCBT) 的化学反应流程图。

### 具体实施方式

[0044] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0045] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0046] 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 $^{\circ}\text{C}$ 表示,压力为大气压或接近大气压。所有溶剂都是以 HPLC 级购得,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。

[0047] 实施例 1、聚 {[2,2'-联二噻吩-5,5'-二基]-共-[二(5-(2-丁基辛基)-2,2'-联噻吩-4,4'-二酯-5,5'-二基]} (聚合物 PDCBT) 的合成。

[0048] 化学反应流程图如图 7 所示,具体反应步骤和反应条件如下:

[0049] 在 50ml 毫升两口瓶中加入二(2-丁基辛基)-5,5'-二溴-2,2'-联噻吩-4,4'-二酯(224.4mg, 0.3mmol) 和 5,5'-双(三甲基锡基)-2,2'-联噻吩(147.6mg, 0.3mmol),再加入甲苯(10mL),搅拌溶解,用氩气排空气 20 分钟,再加入催化剂四(三苯基膦)钯(0)(15mg)后继续排空气 30 分钟。然后在甲苯回流温度下聚合 12 小时候停止。将聚合物溶液冷却至室温,慢慢倾倒入甲醇(50mL)中,沉析出的固体聚合物在索氏提取器内依次用甲醇、正己烷、三氯甲烷来抽提。最后将三氯甲烷抽提下来的溶液浓缩,沉析到甲醇中,过滤,真空干燥 1 天得到红棕色聚合物 PDCBT(172mg, 产率 76%)。以氯仿为溶剂,通过凝胶渗透色谱来测定它的重均分子量为  $M_w=40.2\text{K}$ ;  $M_n=24.8\text{K}$ ;  $\text{PDI}=1.62$ 。元素分析计算值( $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{S}_4$ ):C, 66.98;H, 7.49;实验值:C, 67.05;H, 7.55。

[0050] 实施例 2、本发明聚合物的可加工性和利用吸收光谱的光学带隙的测量

[0051] 将实施例 1 制得的聚合物与各种有机溶剂混合,该有机溶剂包括氯化溶剂,如氯仿、氯苯和二氯苯,以及其他溶剂,如甲醇、甲苯和四氢呋喃。发现聚合物 PDCBT 在氯化溶剂中具有良好的溶解度。通过将聚合物 PDCBT 的二氯苯溶液旋涂至玻璃片上而制得高品质薄膜。

[0052] 实施例 1 制备的聚合物在氯仿溶液和膜状态下测得的吸收光谱示于图 3。聚合物

的光学带隙使用经验公式( $E_g^{opt}=1240/\lambda_{\text{吸收起始}}$ ,其中: $E_g$ 为聚合物的光学带隙; $\lambda_{\text{吸收起始}}$ 为吸收光谱在长波方向的起点)计算并示于表1中。

[0053] 表1 聚合物 PDCBT 的光学吸收数据

[0054] 聚合物	$\lambda_{\text{最大吸收}}$ (nm)		$\lambda_{\text{吸收起始}}$ (nm)		$E_g^{opt}$ (eV)
	溶液	膜	溶液	膜	
PDCBT	465	545	565	650	1.90

[0055] 聚合物 PDCBT 在溶液中的最大吸收位置为 465nm,吸收起始位置为 545nm。当聚合物 PDCBT 旋涂成膜后,它的最大吸收和起始吸收都分别为 565nm 和 650nm。从聚合物膜起始吸收的位置,根据公式  $E_g^{opt}=1240/\lambda_{\text{吸收起始.膜}}$  (eV),得到聚合物 PDCBT 的光学带隙为 1.90eV。

[0056] 实施例 3、利用电化学循环伏安法的最高占用分子轨道(HOMO)测量

[0057] 根据李永舫(Synth. Met. 1999, 99, 243)的方法测定聚合物的 HOMO 能级。将在实施例 1 中制得的聚合物(1.0mg)溶解于 1mL 氯仿中,然后滴加该溶液至工作电极如铂片上;使用 0.1mol/L  $Bu_4NPF_6$  的乙腈溶液作为电解质;以铂丝作为对电极;银丝作为参比电极。使用电化学循环伏安法测量在该体系中进行。本发明的实施例 1 制备的聚合物的循环伏安数据示于图 4 中。本发明的实施例 1 聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.25eV 和 -2.90eV。

[0058] 实施例 4、制备聚合物太阳能电池器件

[0059] 将商业购买的氧化铟锡(ITO)玻璃先用洗洁剂清洗,然后依次水、去离子水、丙酮和异丙醇超声清洗,干燥后旋涂一层 30nm 厚的聚乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐 PEDOT:PSS(1:1)(4083)阳极修饰层,150°C 下干燥 15 分钟,备用。将实施例 1 中制得的聚合物与  $PC_{71}BM$  共混溶液旋涂于 PEDOT:PSS(4083)阳极修饰层上形成器件的活性层,厚度为 100nm 左右。所有厚度均通过 Ambios Tech. XP-2 膜厚仪测定。最后在活性层上真空蒸镀( $3 \times 10^{-5}Pa$ )金属钙和铝作为光伏器件的阴极,得到聚合物太阳能电池。在填充  $N_2$  的手套箱中使用氙灯太阳模拟器的 AM1.5G 强度( $100mW/cm^2$ )下对所制备的聚合物太阳能电池器件的开路电压、短路电流以及填充因子这三个参数进行测试,所述氙灯太阳模拟器在国家可再生能源实验室(NREL)中使用硅二极管(具有 KG5 可见滤光器)校正。

[0060] 实施例 5、

[0061] 基于实施例 1 的聚合物,按照实施例 4 的程序制造并表征聚合物太阳能电池器件。其 I-V 曲线示于图 5,其中开路电压  $V_{oc}=0.91V$ ,短路电流  $J_{sc}=11.0mA/cm^2$ ,填充因子  $FF=72.0\%$ ,转化效率  $PCE=7.2\%$ 。

[0062] 本发明参照特定的实施方案和实施例进行描述。然而,本发明不局限于仅仅所述的实施方案和实施例。本领域普通技术人员应认识到,基于本文的教导,在不偏离权利要求书所限定的本发明的范围下可进行许多改变和替代。

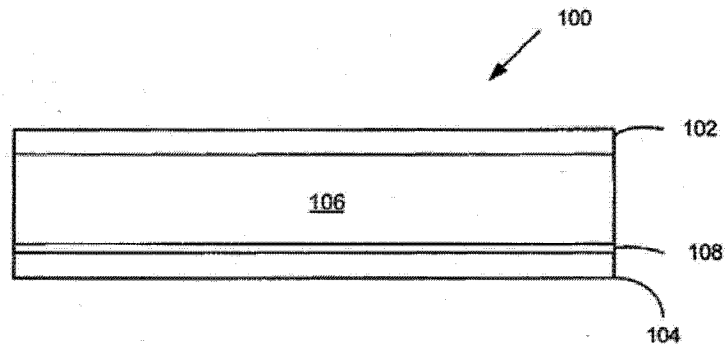


图 1

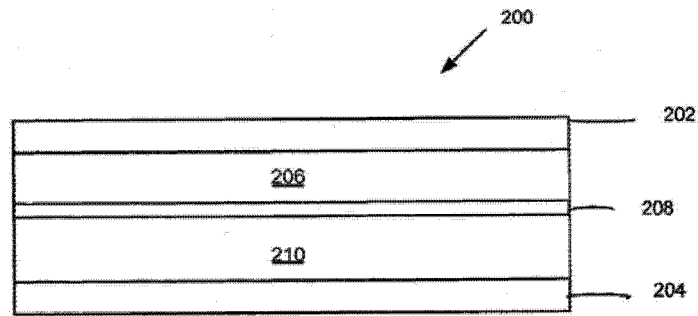


图 2

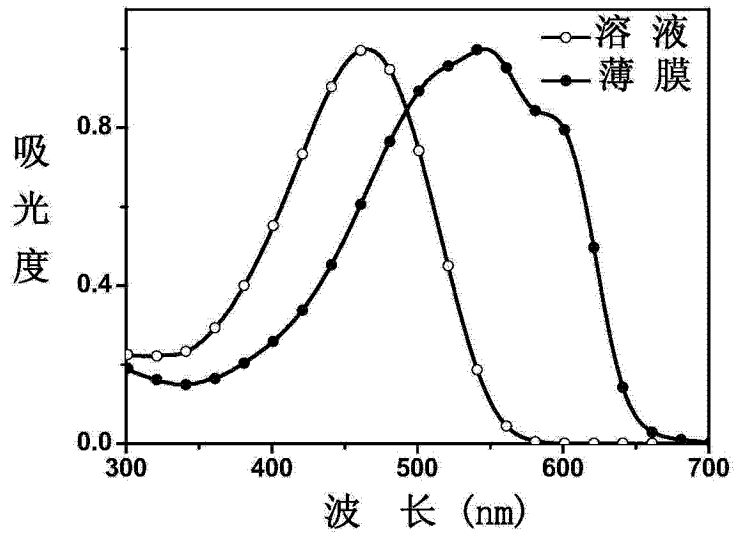


图 3

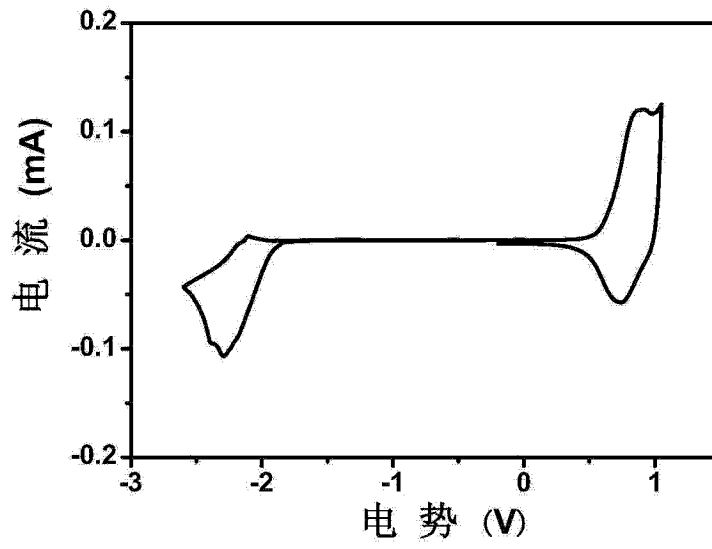


图 4

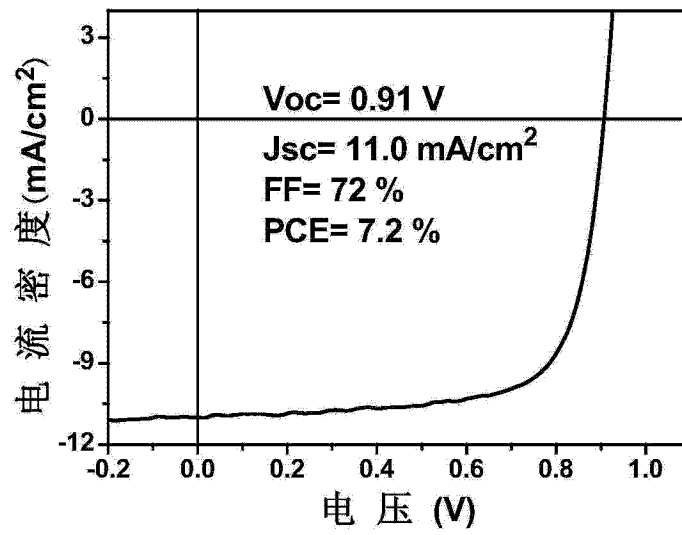


图 5

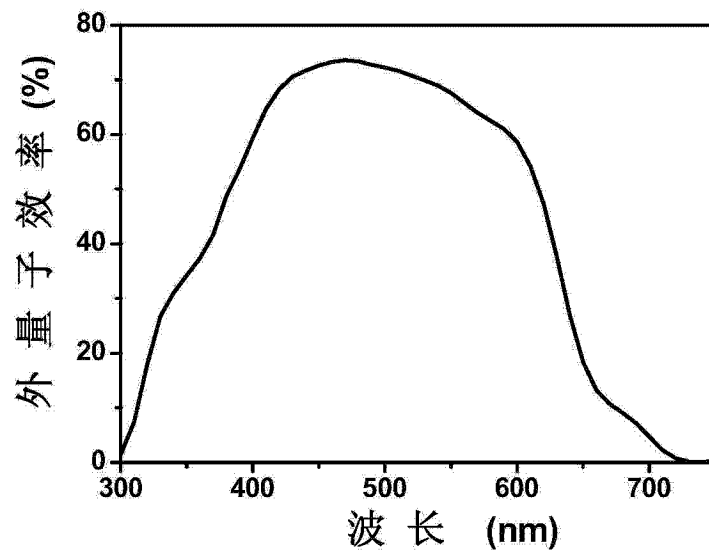


图 6

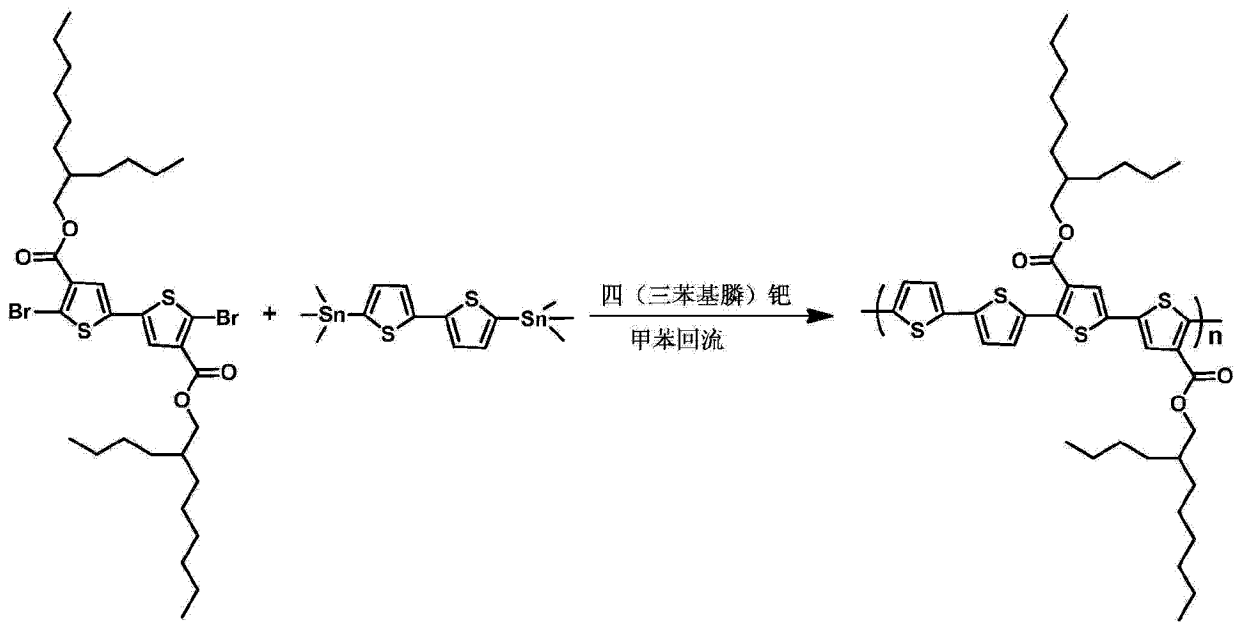


图 7