



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104205391 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201380017909. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 04. 05

H01L 51/42 (2006. 01)

H01L 51/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/620, 540 2012. 04. 05 US

61/771, 415 2013. 03. 01 US

13/842, 380 2013. 03. 15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 09. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/035409 2013. 04. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/152275 EN 2013. 10. 10

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 R·高迪安娜 D·沃勒 M·李

E·林德霍尔姆 C·莱波恩特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

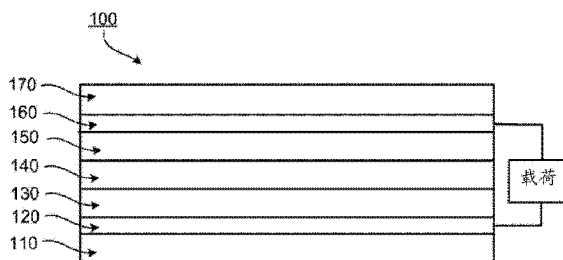
权利要求书15页 说明书34页 附图2页

(54) 发明名称

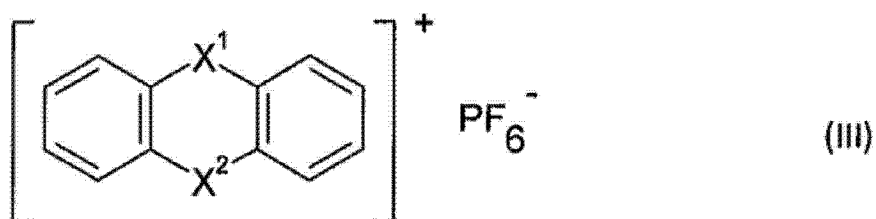
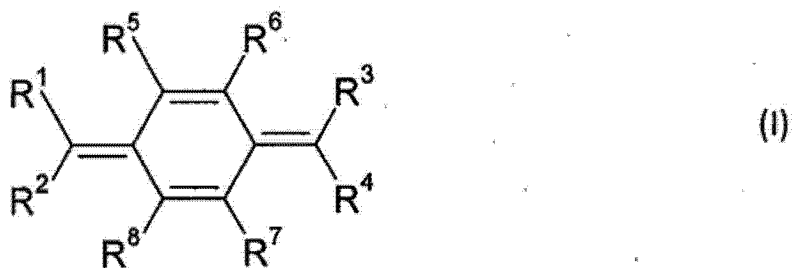
用于有机光生伏打器件的空穴载流子层

(57) 摘要

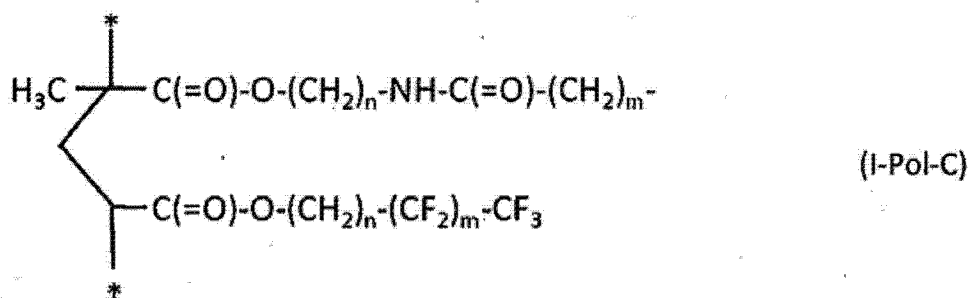
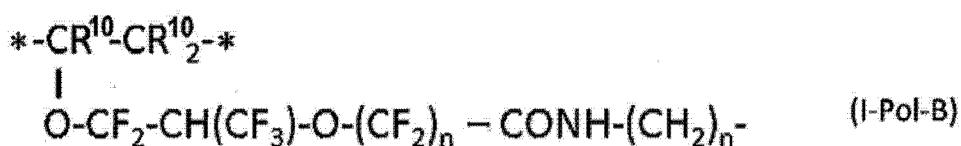
本发明涉及包含第一电极、第二电极、在第一电极与第二电极之间的光活性层和在第一电极与光活性层之间的空穴载流子层的光电池。在一个实施方案中,空穴载流子层包含氧化剂和空穴载流子聚合物。



1. 制品,其包含第一电极、第二电极、在第一电极与第二电极之间的光活性层和在第一电极与光活性层之间的空穴载流子层,其中空穴载流子层包含氧化剂和空穴载流子聚合物,其中氧化剂选自:



及其共混物,其中 $\text{R}^1\text{-R}^8$ 相互独立地选自氢、氟、氯、溴、碘、 NO_2 、 COOH 和 CN ,条件是 $\text{R}^1\text{-R}^8$ 中的至少两个不同于氢,且其中 X^1 和 X^2 相互独立地选自 O 、 S 、 Se 、 NR^9 ,其中 R^9 选自具有 1-10 个碳原子的烷基、苯基和被具有 1-10 个碳原子的烷基取代的苯基,或者 $\text{R}^5\text{-R}^8$ 中的一个可以为选自以下 (I-Pol-A)、(I-Pol-B)、(I-Pol-C) 的 $-\text{Sp-Pol}$:

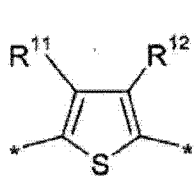


及其共混物,其中 R^{10} 为氢或氟,优选氟; n 和 m 各自相互独立地为 0-10,优选 0-5 的数,最优选 1 或 2 的数;且“*”表示与聚合物的其它单体单元的键。在某些优选实施方案中,

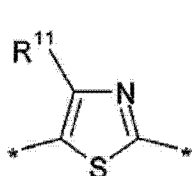
R^5-R^8 中的至少两个选自氢、氟、氯、 NO_2 、 $COOH$ 和 CN 。

2. 根据权利要求 1 的制品,其中空穴载流子聚合物选自聚噻吩、聚苯胺、聚吡唑、聚乙烯基吡唑、聚亚苯基、聚苯乙炔、聚硅烷、聚亚噻吩基亚乙烯基、聚异硫萘以及它们的共聚物或共混物。

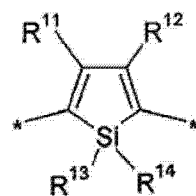
3. 根据前述权利要求中一项或多项的制品,其中空穴载流子聚合物包含一个或多个选自如下的单体单元:



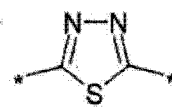
(D1)



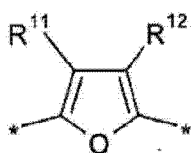
(D2)



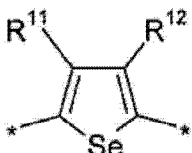
(D3)



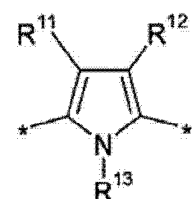
(D4)



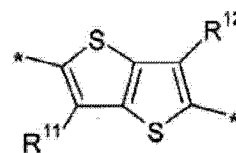
(D5)



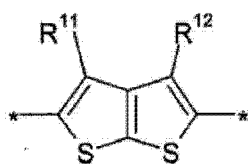
(D6)



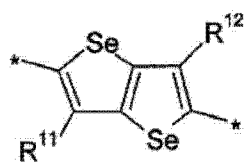
(D7)



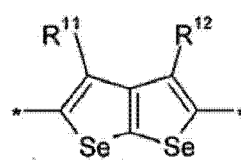
(D8)



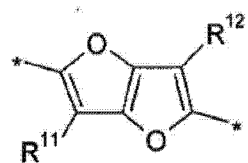
(D9)



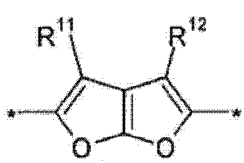
(D10)



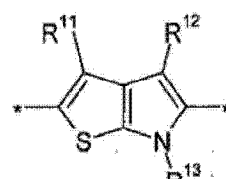
(D11)



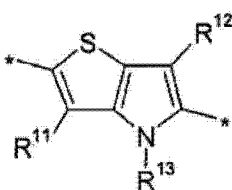
(D12)



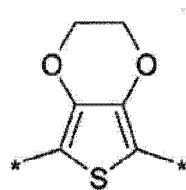
(D13)



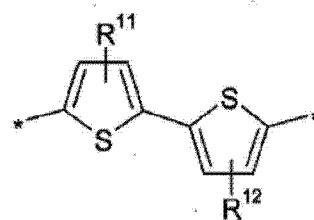
(D14)



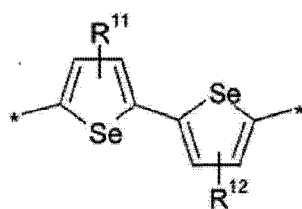
(D15)



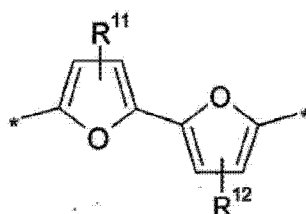
(D16)



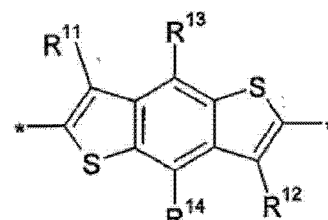
(D17)



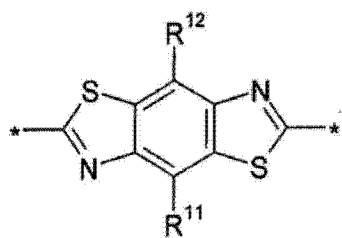
(D18)



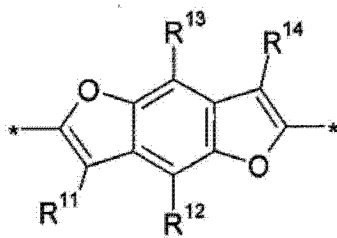
(D19)



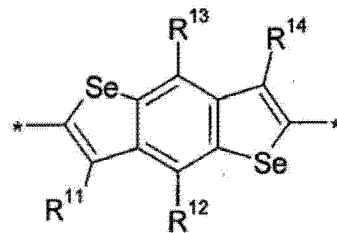
(D20)



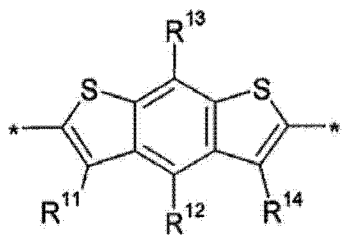
(D21)



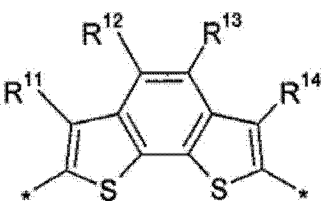
(D22)



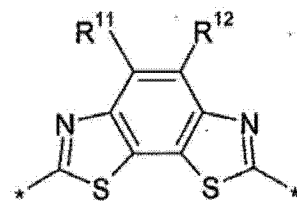
(D23)



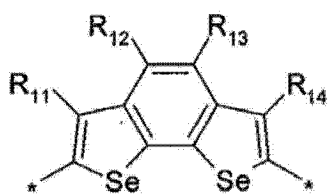
(D24)



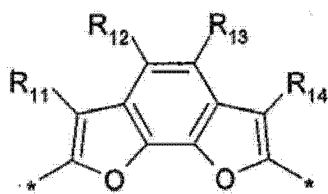
(D25)



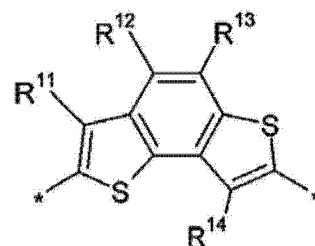
(D26)



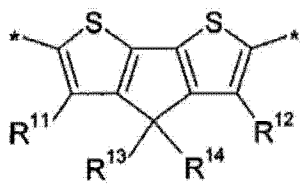
(D27)



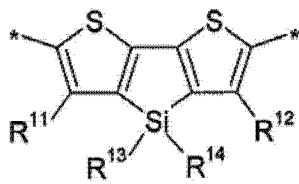
(D28)



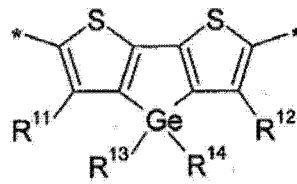
(D29)



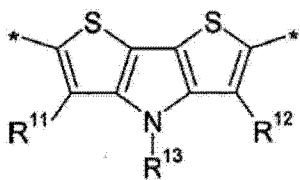
(D30)



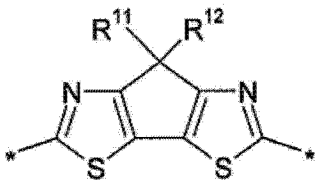
(D31)



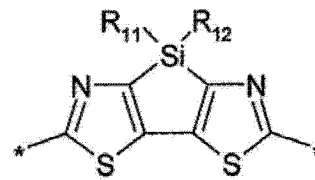
(D32)



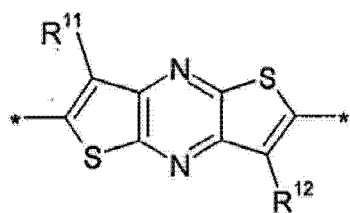
(D33)



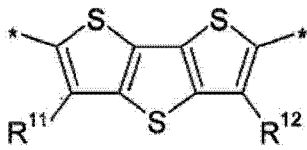
(D34)



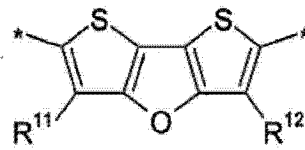
(D35)



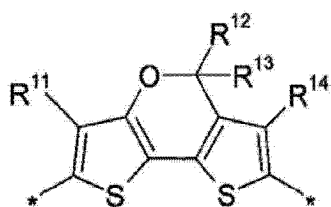
(D36)



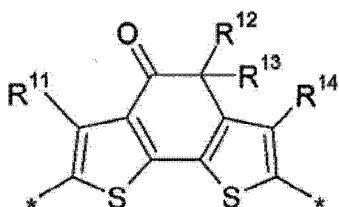
(D37)



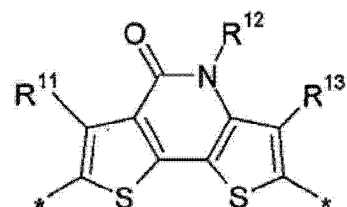
(D38)



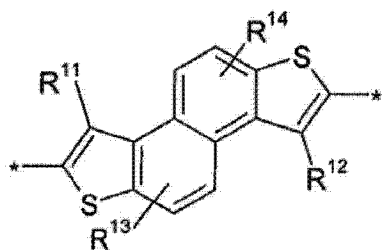
(D39)



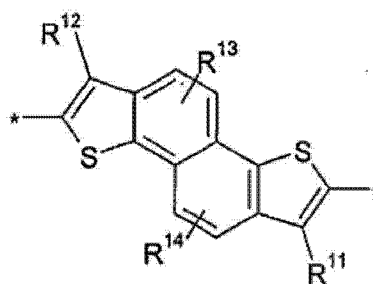
(D40)



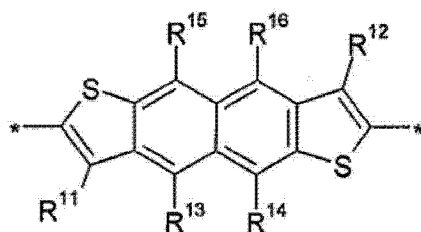
(D41)



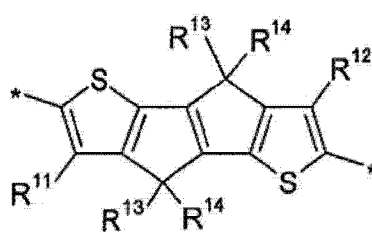
(D42)



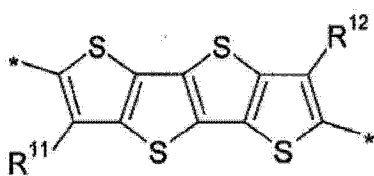
(D43)



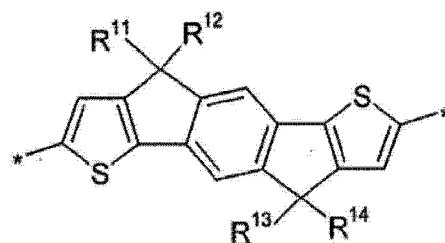
(D44)



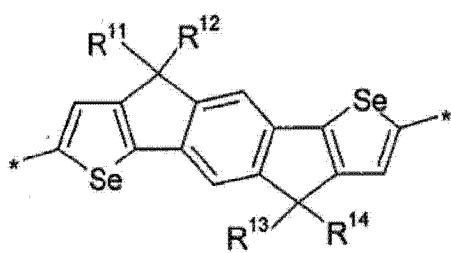
(D45)



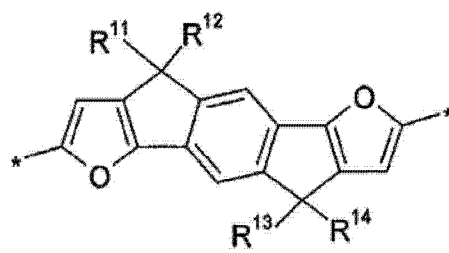
(D46)



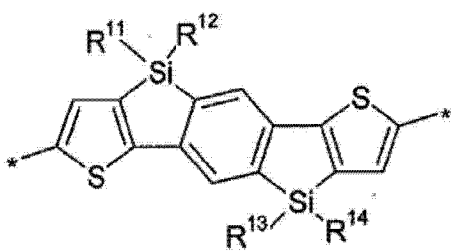
(D47)



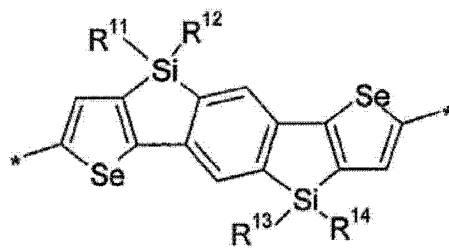
(D48)



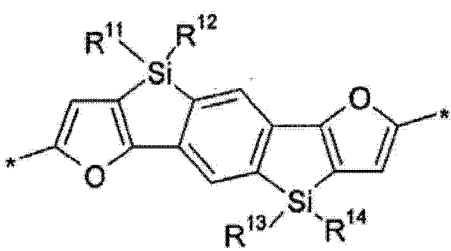
(D49)



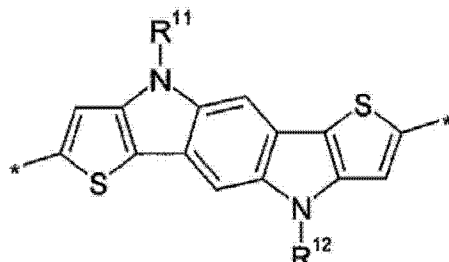
(D50)



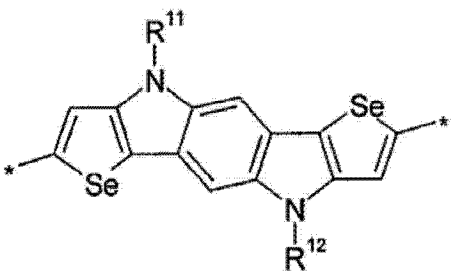
(D51)



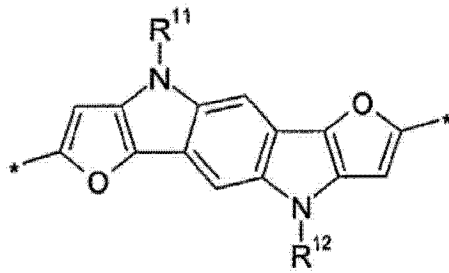
(D52)



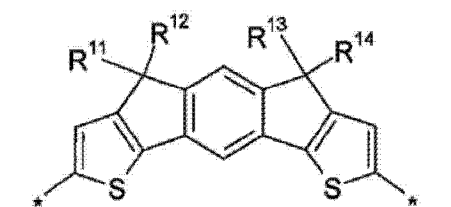
(D53)



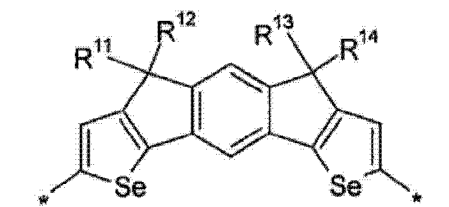
(D54)



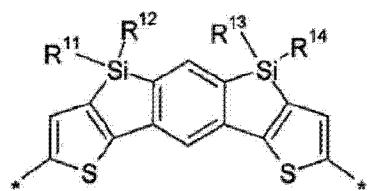
(D55)



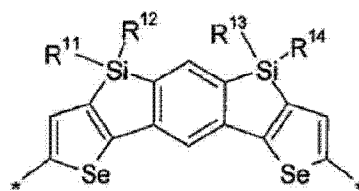
(D56)



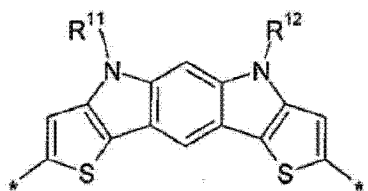
(D57)



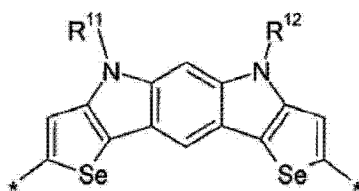
(D58)



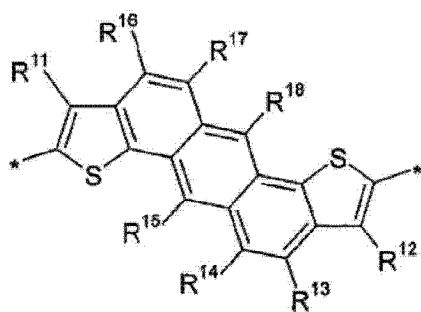
(D59)



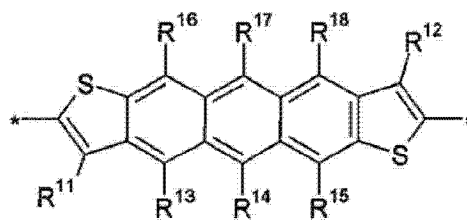
(D60)



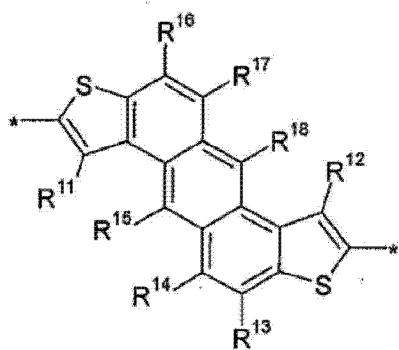
(D61)



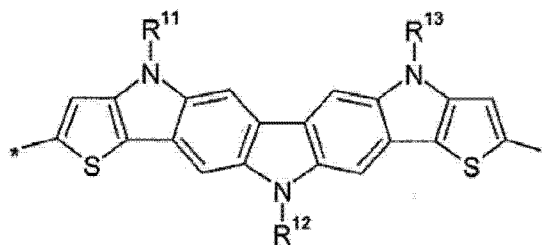
(D62)



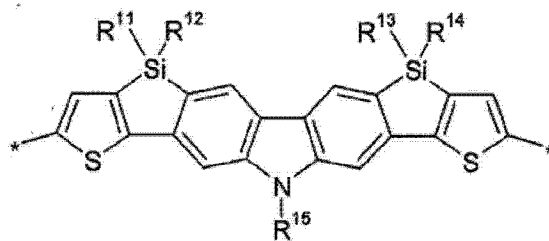
(D63)



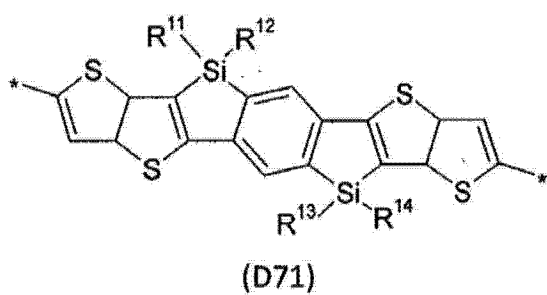
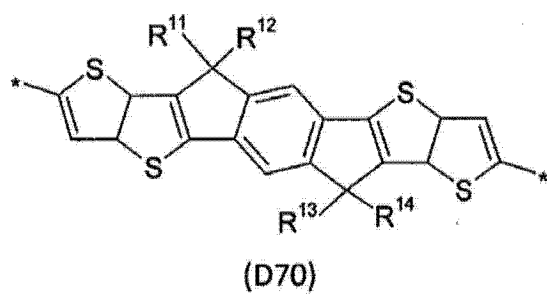
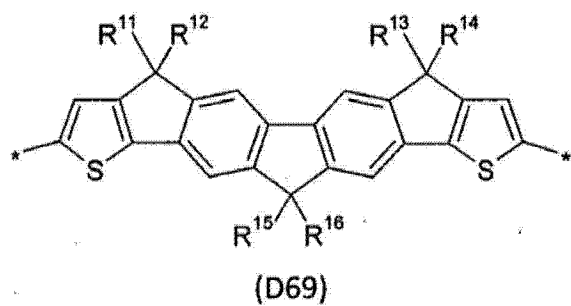
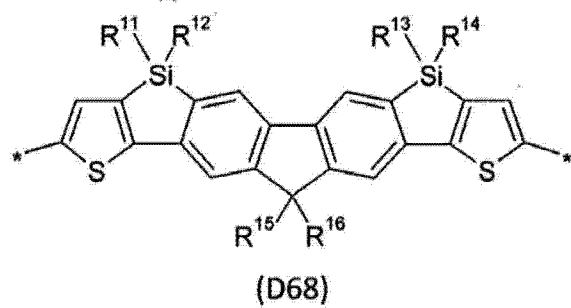
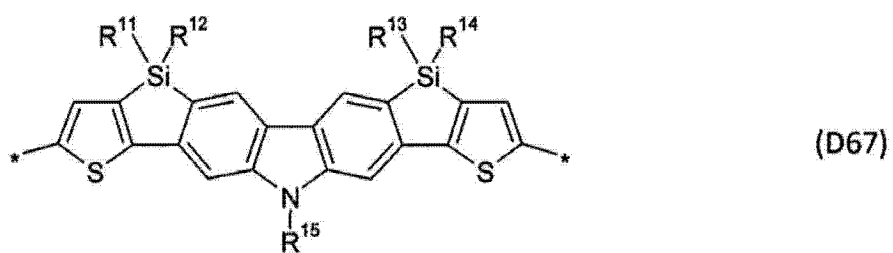
(D64)

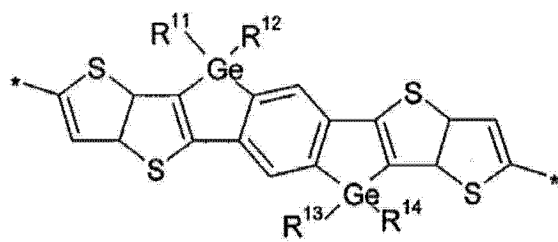


(D65)

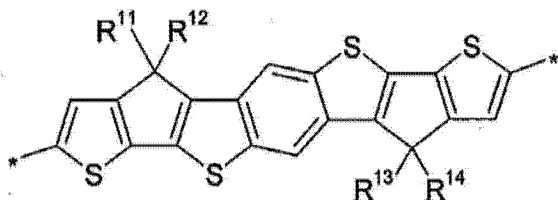


(D66)

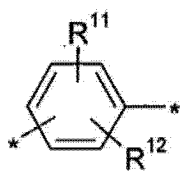




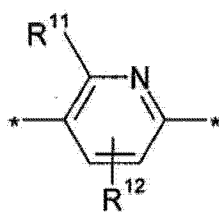
(D72)



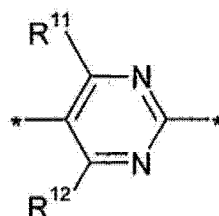
(D73)



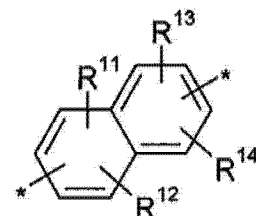
(D74)



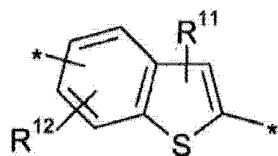
(D75)



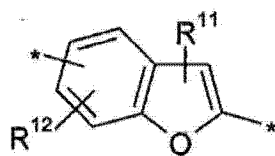
(D76)



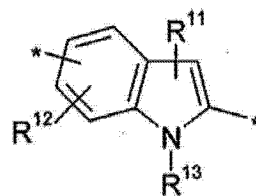
(D77)



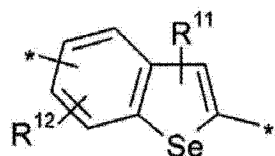
(D78)



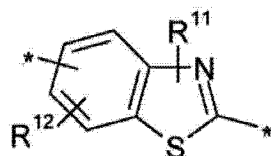
(D79)



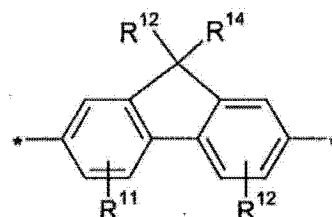
(D80)



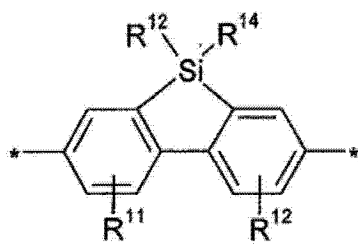
(D81)



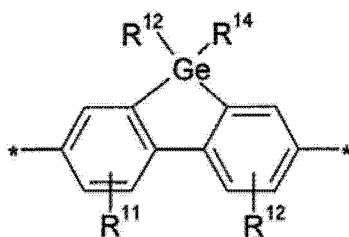
(D82)



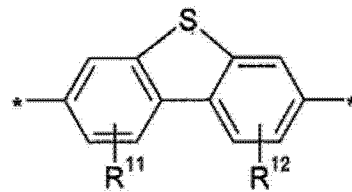
(D83)



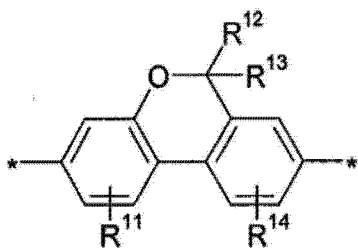
(D84)



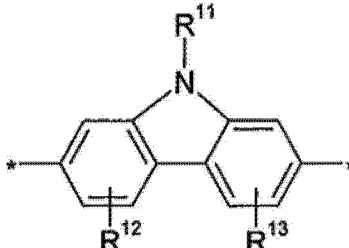
(D85)



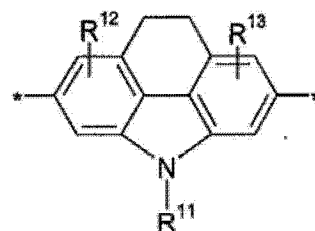
(D86)



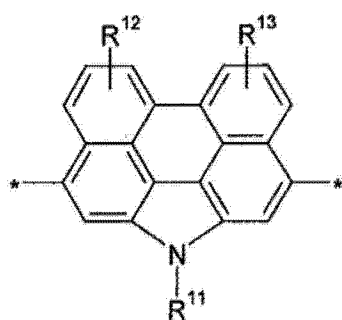
(D87)



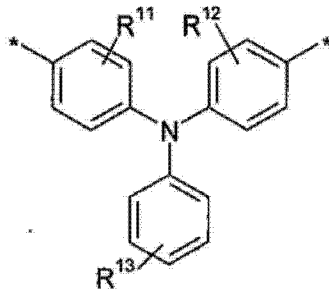
(D88)



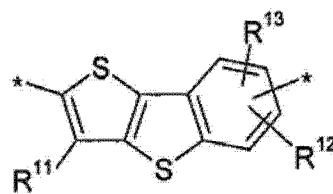
(D89)



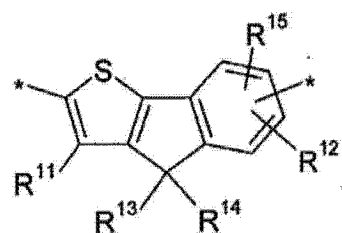
(D90)



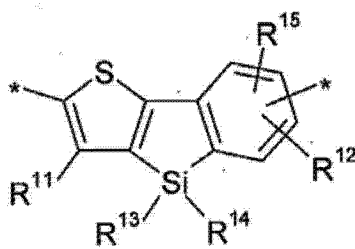
(D91)



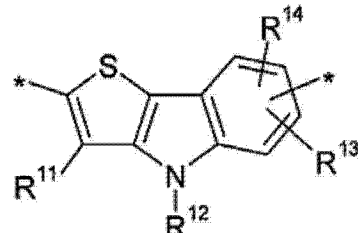
(D92)



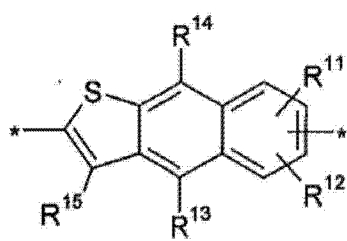
(D93)



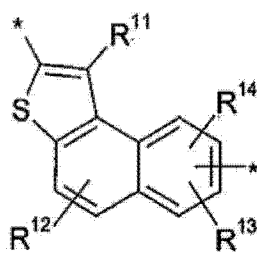
(D94)



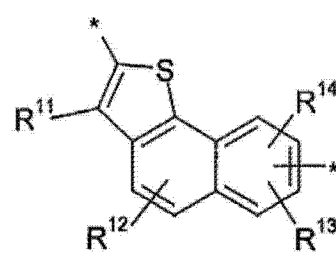
(D95)



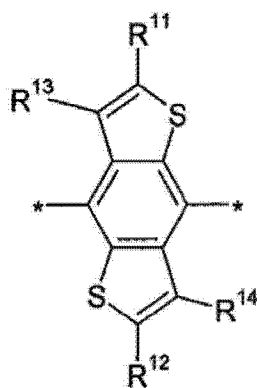
(D96)



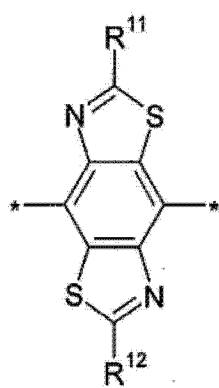
(D97)



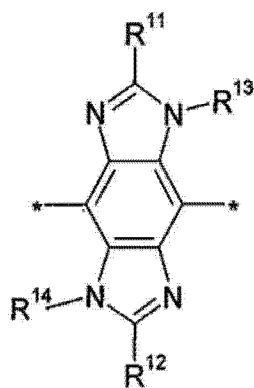
(D98)



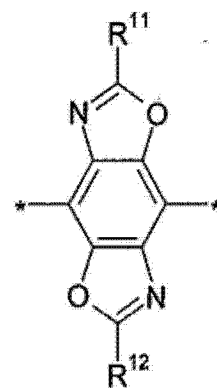
(D99)



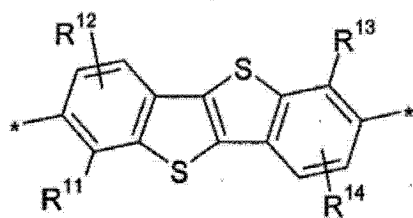
(D100)



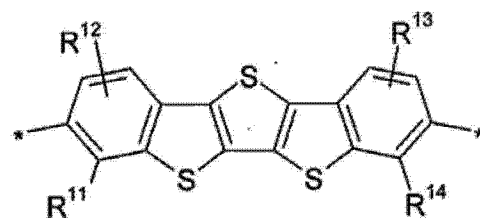
(D101)



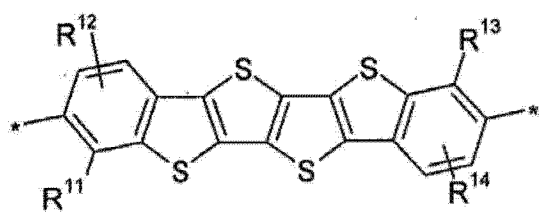
(D102)



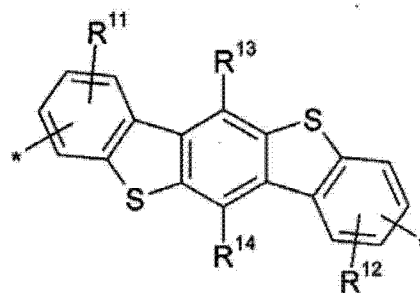
(D103)



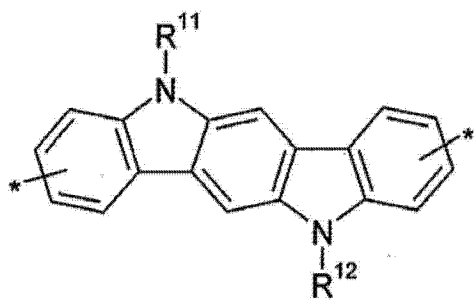
(D104)



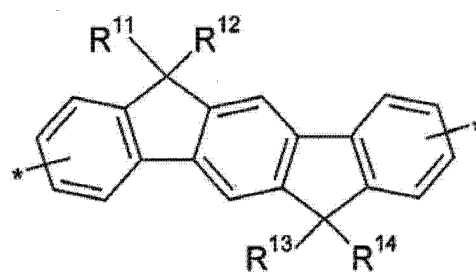
(D105)



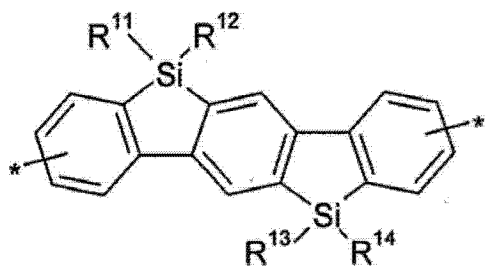
(D106)



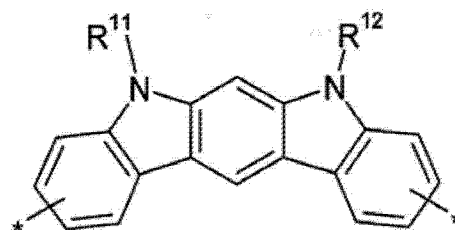
(D107)



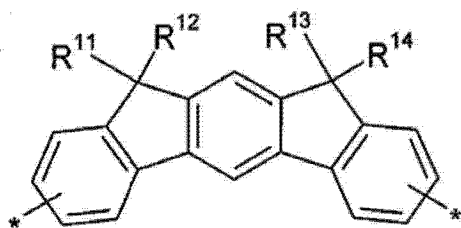
(D108)



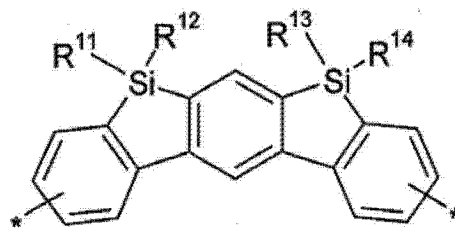
(D109)



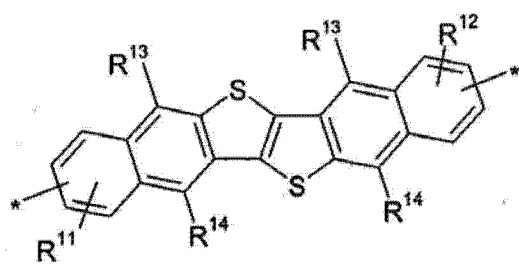
(D110)



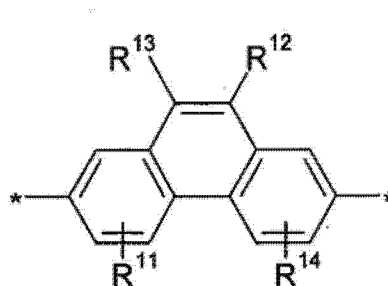
(D111)



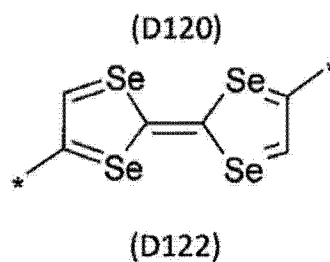
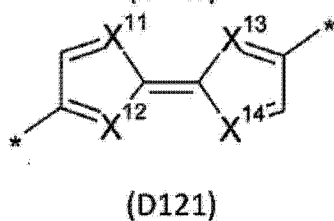
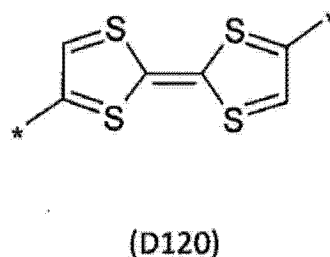
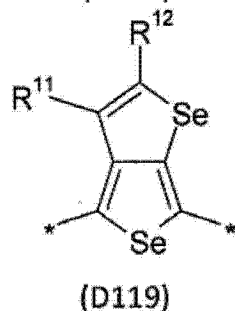
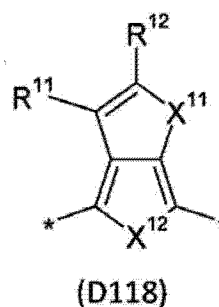
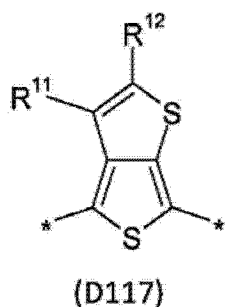
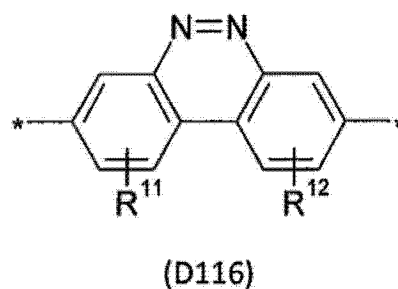
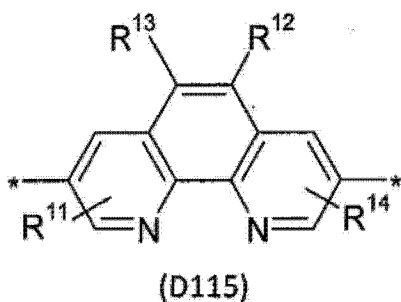
(D112)



(D113)



(D114)



及其各自的镜像,其中 X^{11} 和 X^{12} 中的一个为 S,且另一个为 Se,且 X^{13} 和 X^{14} 中的一个为 S,且另一个为 Se,且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 相互独立地选自氢、F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR¹R²、-C(O)X⁰、-C(O)R¹、-NH₂、-NR¹R²、-SH、-SR¹、-SO₃H、-SO₂R¹、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅,任选取代的甲硅烷基或任选取代且任选包含一个或多个杂原子的具有 1-40 个 C 原子的烃基。

4. 根据前述权利要求中一项或多项的制品,其中空穴载流子层进一步包含粘结剂。
5. 根据权利要求 4 的制品,其中粘结剂包含聚合物。
6. 根据权利要求 5 的制品,其中聚合物包括丙烯酸系树脂、离子聚合物,或者包含受电子基团的聚合物。
7. 根据权利要求 4 的制品,其中粘结剂包含溶胶凝胶。
8. 根据权利要求 4 的制品,其中粘结剂为空穴载流子层的至多 50 体积%。
9. 根据权利要求 4 的制品,其中粘结剂为空穴载流子的至少 1 体积%。
10. 根据前述权利要求中一项或多项的制品,其中空穴载流子层具有至少 5nm 的厚度。
11. 根据前述权利要求中一项或多项的制品,其中空穴载流子层具有至多 500nm 的厚

度。

12. 根据前述权利要求中任一项或多项的制品,其中光活性层包含电子供体材料和电子受体材料。

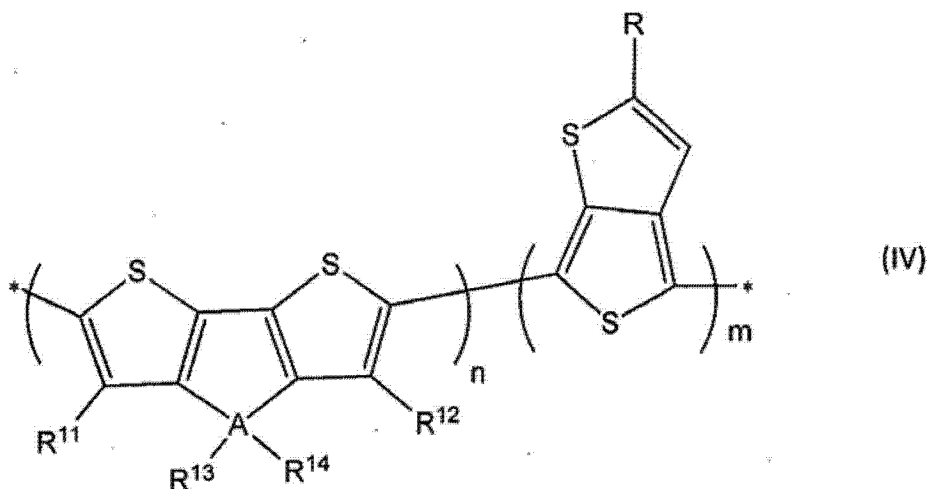
13. 根据权利要求 12 的制品,其中电子供体材料包含选自如下的聚合物:聚噻吩、聚苯胺、聚吡唑、聚乙炔基吡唑、聚亚苯基、聚苯乙炔、聚硅烷、聚亚噻吩基亚乙炔基、聚异硫萘、聚环戊二烯并二噻吩、聚硅杂环戊二烯并二噻吩、聚环戊二烯并二噻唑、聚噻唑并噻唑、聚噻唑、聚苯并噻二唑、聚(噻吩氧化物)、聚(环戊二烯并二噻吩氧化物)、聚噻二唑并喹啉、聚苯并异噻唑、聚苯并噻唑、聚噻吩并噻吩、聚(噻吩并噻吩氧化物)、聚二噻吩并噻吩、聚(二噻吩并噻吩氧化物)、聚茈、聚四氢异吡啶,以及它们的共聚物。

14. 根据权利要求 12 或 13 的制品,其中电子供体材料包含聚噻吩或聚环戊二烯并二噻吩。

15. 根据权利要求 12-14 中任一项或多项的制品,其中电子受体材料包含选自富勒烯、无机纳米颗粒、噻二唑、碟型液晶、碳纳米棒、无机纳米棒、含 CN 基团的聚合物、含 CF_3 基团的聚合物以及它们的组合的材料。

16. 根据权利要求 12-15 中任一项或多项的制品,其中电子受体材料包含取代的富勒烯。

17. 根据权利要求 12-16 中任一项或多项的制品,其中电子供体材料包含具有式 IV 重复单元的聚合物:



其中 R 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 相互独立地选自氢,或者任选被取代且任选包含一个或多个杂原子的具有 1-40 个 C 原子的烃基,且 A 为 C 或 Si。

18. 根据权利要求 17 的制品,其中 R 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 相互独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{24} 烷基、被一个或多个氧间隔的 C_1 - C_{24} 烷基,芳基、 C_1 - C_{24} 烷氧基和芳氧基。

19. 生产根据权利要求 1-18 中任一项或多项的制品的方法,其中所述方法包括步骤:

(a) 将空穴载流子聚合物和氧化剂混合并将它们一起溶于溶剂中,或者将空穴载流子聚合物溶于第一溶剂并将氧化剂溶于第二溶剂中,然后将两种溶液混合;和

(b) 随后将来自步骤 (a) 的所得溶液涂覆在下面的层上,

其中第一和第二溶剂可以是相同或不同的,且其中制品为光电池。

20. 生产根据权利要求 1-18 中任一项或多项的制品的方法,其中所述方法包括步骤:

- (a) 将空穴载流子聚合物溶于第一溶剂中以得到第一溶液；
 - (b) 将第一溶液涂覆于下面的层上；
 - (c) 将所得空穴载流子聚合物层干燥；
 - (d) 将氧化剂溶于第二溶剂中以得到第二溶液；和
 - (e) 将第二溶液涂覆于步骤 (c) 中所得空穴载流子聚合物层上；
- 其中第一和第二溶剂可以是相同或不同的，且其中制品为光电池。

21. 根据权利要求 19 或 20 的方法，其中溶剂、第一溶剂和第二溶剂相互独立地选自有机溶剂。

22. 根据权利要求 19-21 中任一项或多项的方法，其中溶剂、第一溶剂和第二溶剂相互独立地选自脂族烃、氯化烃、芳族烃、酮、醚及其混合物。可使用的其它溶剂包括 1, 2, 4- 三甲基苯、1, 2, 3, 4- 四甲基苯、戊基苯、均三甲基苯、异丙基苯、甲基异丙基苯、环己基苯、二乙基苯、1, 2, 3, 4- 四氢化萘、十氢化萘、2, 6- 卢剔啶、2- 氟间二甲苯、3- 氟邻二甲苯、2- 氯三氟甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺、2- 氯 -6- 氟甲苯、2- 氟茴香醚、茴香醚、2, 3- 二甲基吡嗪、4- 氟茴香醚、3- 氟茴香醚、3- 三氟甲基茴香醚、2- 甲基茴香醚、苯乙醚、4- 甲基茴香醚、3- 甲基茴香醚、4- 氟 -3- 甲基茴香醚、2- 氟苄腈、4- 氟藜芦醚、2, 6- 二甲基茴香醚、3- 氟苄腈、2, 5- 二甲基茴香醚、2, 4- 二甲基茴香醚、苄腈、3, 5- 二甲基茴香醚、N, N- 二甲基苯胺、苯甲酸乙酯、1- 氟 -3, 5- 二甲氧基苯、1- 甲基萘、N- 甲基吡咯烷酮、3- 氟三氟甲苯、三氟甲苯、二噁烷、三氟甲氧基苯、4- 氟三氟甲苯、3- 氟吡啶、甲苯、2- 氟甲苯、2- 氟三氟甲苯、3- 氟甲苯、4- 异丙基联苯、苯醚、吡啶、4- 氟甲苯、2, 5- 二氟甲苯、1- 氯 -2, 4- 二氟苯、2- 氟吡啶、3- 氯氟苯、1- 氯 -2, 5- 二氟苯、4- 氯氟苯、氯苯、邻二氯苯、2- 氯氟苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯或者邻 -、间和对异构体的混合物。

23. 根据权利要求 19-22 中任一项或多项的方法，其中溶剂、第一溶剂和第二溶剂相互独立地选自二氯甲烷 (CH_2Cl_2)、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯以及体积比为 2:1 的二氯甲烷和正丙醇的混合物。

用于有机光生伏打器件的空穴载流子层

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请是 2013 年 3 月 15 日提交的美国申请 13/842,380 的继续,并要求 2012 年 4 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/620,540 和 2013 年 3 月 1 日提交的美国临时申请序列号 61/771,415 在 35U. S. C. § 119 下的权益,通过引用将它们的全部内容并入本文中。

[0003] 关于联邦资助研究或开发的陈述

[0004] 在 National Institutes of Standards and Testing 授予的 70NAN7H7048 下以政府自助作出本申请。政府具有在本发明中的某些权力。

[0005] 发明背景

发明领域

[0006] 本发明涉及一种光电池,所述光电池包含第一电极、第二电极、在第一电极与第二电极之间的光活性层,和在第一电极与光活性层之间的空穴载流子层,其中空穴载流子层包含氧化剂和空穴载流子聚合物。

[0007] 背景描述

[0008] 光电池通常用于将光形式的能量转换成电。典型的光电池包含第一电极、第二电极和在第一与第二电极之间的光活性层。通常地,电极中的一个容许光穿过至光活性层。该透明电极可例如由半导体材料(例如氧化铟锡)的膜制成。

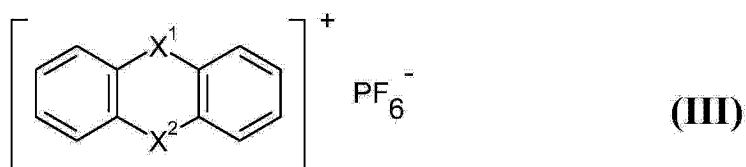
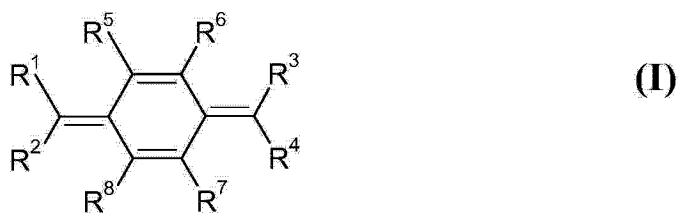
[0009] 通常,光电池具有包含酸性空穴载流子材料如掺有聚苯乙烯磺酸盐的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(“PEDOT:PSS”)的空穴载流子层以提供具有足够高的转化效率的光电池。

[0010] 然而,这类酸性空穴载流子材料是腐蚀性的并倾向于降低光电池的寿命。需要提供容许光转变成电能且具有改进的寿命的光电池。

[0011] 发明概述

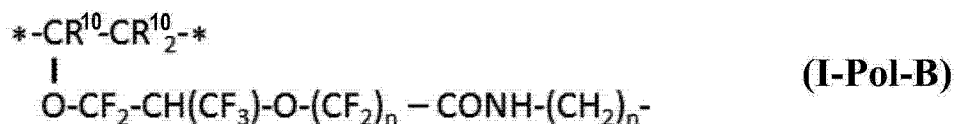
[0012] 本申请公开了包含第一电极、第二电极、在第一电极与第二电极之间的光活性层和在第一电极与光活性层之间的空穴载流子层的制品,其中空穴载流子层包含氧化剂和空穴载流子聚合物,其中氧化剂选自:

[0013]

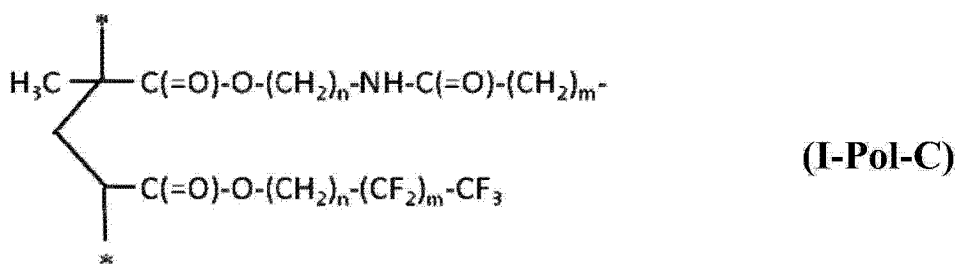


[0014] 及其共混物,其中 $\text{R}^1\text{--R}^8$ 相互独立地选自氢、氟、氯、溴、碘、 NO_2 、 COOH 和 CN ,条件是 $\text{R}^1\text{--R}^8$ 中的至少两个不同于氢,且其中 X^1 和 X^2 相互独立地选自 O 、 S 、 Se 、 NR^9 ,其中 R^9 选自具有 1-10 个碳原子的烷基、苯基和被具有 1-10 个碳原子的烷基取代的苯基,或者 $\text{R}^5\text{--R}^8$ 中的一个可以为选自以下 (I-Pol-A)、(I-Pol-B)、(I-Pol-C) 的 $-\text{Sp-Pol}$:

[0015]



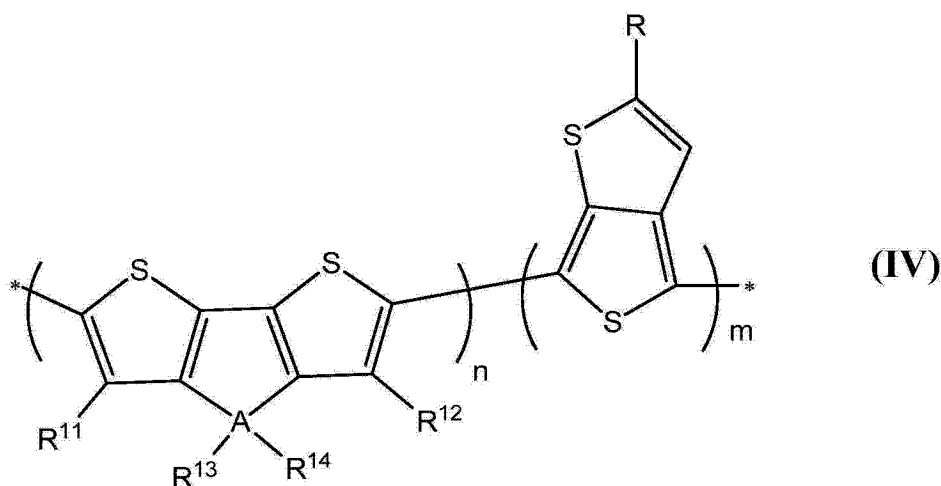
[0016]



[0017] 及其共混物,其中 R^{10} 为氢或氟,优选氟; n 和 m 各自相互独立地为 0-10,优选 0-5 的数,最优选 1 或 2;且“*”表示与聚合物的其它单体单元的键,其中制品为光电池。在某些优选实施方案中, $\text{R}^5\text{--R}^8$ 中的至少两个选自氢、氟、氯、 NO_2 、 COOH 和 CN 。

[0018] 在某些优选实施方案中,电子供体材料包含具有以下式 IV 重复单元的聚合物:

[0019]



[0020] 其中 R 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 相互独立地选自氢, 和任选被取代且任选包含一个或多个杂原子的具有 1-40 个 C 原子的烷基, 且 A 为 C 或 Si。在某些实施方案中, R 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 相互独立地选自氢、取代或未取代 C_1 - C_{24} 烷基、被一个或多个氧间隔的 C_1 - C_{24} 烷基, 芳基、 C_1 - C_{24} 烷氧基和芳氧基。

[0021] 本申请还提供生产本发明制品的方法, 其中该方法包括步骤:

[0022] (a) 将空穴载流子聚合物和氧化剂混合并将它们一起溶于溶剂中, 或者将空穴载流子聚合物溶于第一溶剂并将氧化剂溶于第二溶剂中, 然后将两种溶液混合; 和

[0023] (b) 随后将来自步骤 (a) 的所得溶液涂覆在下面的层上,

[0024] 其中第一和第二溶剂可以是相同或不同的, 且其中制品为光电池。

[0025] 另外, 本申请提供生产本发明制品的方法, 其中所述方法包括步骤:

[0026] (a) 将空穴载流子聚合物溶于第一溶剂中以得到第一溶液;

[0027] (b) 将第一溶液涂覆在下面的层上;

[0028] (c) 将所得空穴载流子聚合物层干燥;

[0029] (d) 将氧化剂溶于第二溶剂中以得到第二溶液; 和

[0030] (e) 将第二溶液涂覆于步骤 (c) 中所得空穴载流子聚合物层上;

[0031] 其中第一和第二溶剂可以是相同或不同的, 且其中制品为光电池。

[0032] 附图简要说明

[0033] 前述和其它特征和优点从以下对公开内容的如附图所述的举例实施方案的更具体描述中获悉, 其中在不同的视图中, 类似的参考符号指类似的元件。图未必是按比例的, 而是强调阐述公开内容的原理。

[0034] 图 1 为光电池的一个举例实施方案的横截面视图。

[0035] 图 2 为包含串联电连接的多个光电池的系统的示意图。

[0036] 图 3 为包含并联电连接的多个光电池的系统的示意图。

[0037] 优选实施方案详述

[0038] 通常方面, 本公开内容提供包含第一电极、第二电极、在第一电极与第二电极之间的光活性层和在第一电极与光活性层之间的空穴载流子层的光电池, 其中空穴载流子层包含氧化剂和空穴载流子聚合物。

[0039] 另一方面, 公开了用于形成这类光电池中的空穴载流子层的组合物。在某些实施

方案中,所公开的组合物包含当将它们共混在一起时形成离子交联聚合物的聚合物或聚合物加小分子。在优选实施方案中,组合物的组分形成氧化还原对。在一些实施方案中,组合物不是水敏感的。在优选实施方案中,组合物不是酸性的,因此不腐蚀金属和半导体电极。在一些实施方案中,组合物为无色的。在的某些实施方案中,组合物的氧化还原对的组分可分开地合成。在某些实施方案中,聚合物是溶剂可溶的。

[0040] 光电池的一个实施方案与一些任选层一起描述于图 1 中,所述图显示示例性的光电池 100 的横截面视图,所述光电池包含基底 110、电极 120、任选空穴阻挡层 130、光活性层 140 (例如包含电子受体材料和电子供体材料)、空穴载流子层 150、电极 160 和基底 170。

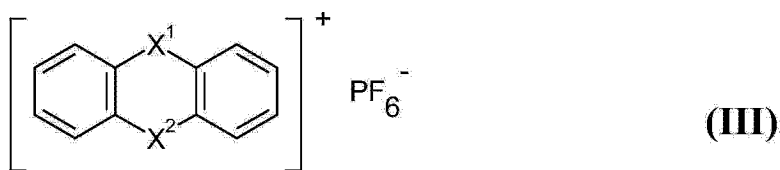
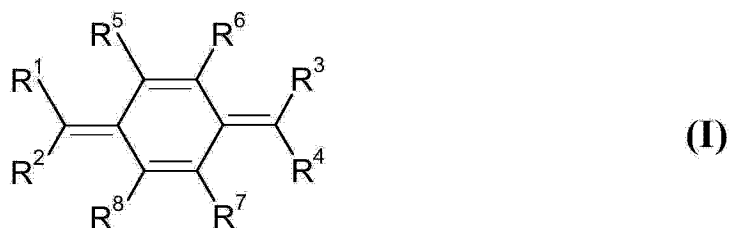
[0041] 一般而言,在使用期间,光可冲击基底 110 的表面,并穿过基底 110、电极 120 和任选空穴阻挡层 130。然后光与光活性层 140 相互作用,导致电子从电子供体材料 (例如共轭聚合物) 传送至电子材料 (例如取代的富勒烯)。电子受体材料然后将电子通过任选空穴阻挡层 130 传送至电极 120,且电子供体材料将空穴通过空穴载流子层 150 传送至电极 160。电极 120 和 160 借助外载荷电连接使得电子从电极 120 通过载荷进入电极 160。

[0042] 本发明空穴载流子层包含如下文所定义的氧化剂和如下文所定义的空穴载流子聚合物。

[0043] 氧化剂

[0044] 合适的氧化剂可选自:

[0045]



[0046] 及其共混物, R^1-R^8 相互独立地选自氢、氟、氯、溴、碘、 NO_2 、 COOH 和 CN , 条件是 R^1-R^8 中的至少两个不同于氢, 且其中 X^1 和 X^2 相互独立地选自 O 、 S 、 Se 、 NR^9 , 其中 R^9 选自具有 1-10 个碳原子的烷基、苯基和被具有 1-10 个碳原子的烷基取代的苯基。作为选择, R^5-R^8 中的一个可以为如下文所定义的 $-\text{Sp-Pol}$ 。在某些优选实施方案中, R^5-R^8 中的至少两个选自氢、氟、氯、 NO_2 、 COOH 和 CN 。

[0047] 具有 1-10 个碳原子的烷基的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基, 其中优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。

[0048] 如果 R^1-R^4 为 CN 且 R^5-R^8 为氢, 则式 (I) 化合物为四氰基醌二甲烷 (TCNQ)。式 (I) 化合物的优选实例为其中 R^1-R^4 中的至少 2、3 或 4 个、 R^5-R^8 中的至少 2、3 或 4 个不同于氢

的那些。

[0049] 特别合适的取代基 R^1 – R^8 选自氟、 NO_2 和 CN ;尤其是氟和 CN。

[0050] 特别非常合适的示例性式 (I) 化合物为如下：

[0051]

化合物	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8
(I-a)	CN	CN	CN	CN	F	F	F	F
(I-b)	CN	CN	CN	CN	F	H	F	H
(I-c)	CN	CN	CN	CN	F	H	H	F
(I-d)	CN	CN	CN	CN	F	F	H	H
(I-e)	NO_2	NO_2	NO_2	NO_2	F	F	F	F
(I-f)	NO_2	NO_2	NO_2	NO_2	F	H	F	H
(I-g)	NO_2	NO_2	NO_2	NO_2	F	H	H	F
(I-h)	NO_2	NO_2	NO_2	NO_2	F	F	H	H

[0052] 其中优选化合物 (I-a) 和 (I-f), 最优选 (I-a)。

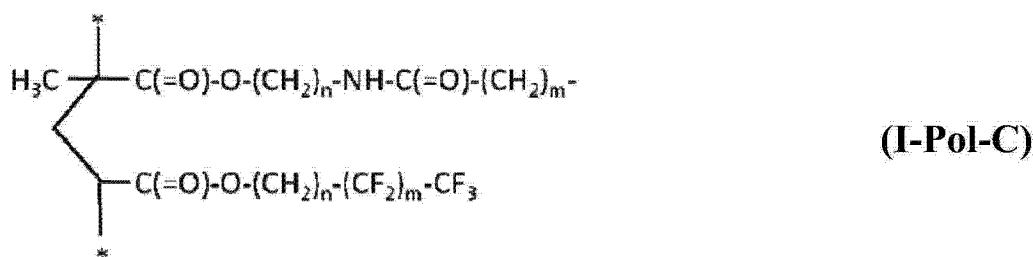
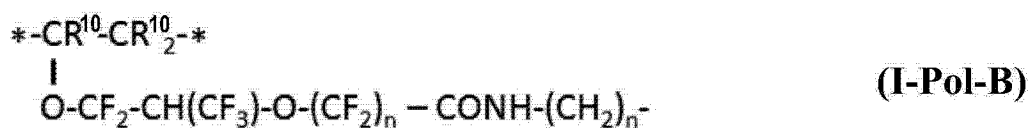
[0053] 就本申请而言, 化合物 (I-a) 也可称为 F4TCNQ, 化合物 (I-b) 也可称为 F2TCNQ。

[0054] 化合物 (I) 也可以以包含单体单元的聚合物的形式提供, 其中化合物 (I) 的 R^5 – R^8 中的一个可以为 –Sp–Pol, 其中 –Sp–Pol 选自以下 (I-Pol-A)、(I-Pol-B)、(I-Pol-C)：

[0055]



[0056]



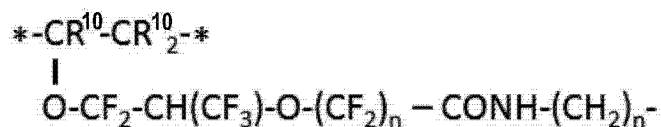
[0057] 及其共混物, 其中 R^{10} 为氢或氟, 优选氟; n 和 m 各自相互独立地为 0–10, 优选 0–5 的数, 最优选 1 或 2 的数; 且 “*” 表示与聚合物的其它单体单元的键。

[0058] 在式 (I-Pol-B) 中, n 优选为 2。

[0059] 在式 (I-Pol-C) 中, n 优选为 2 且 m 优选为 7。

[0060] 示例性的式 (I-Pol-B) 化合物可例如根据 WO 2009/138010 由化合物 (I) 制备, 其中 R^5-R^8 中的一个被 $(CH_2)_2-NH_2$ 取代, 和

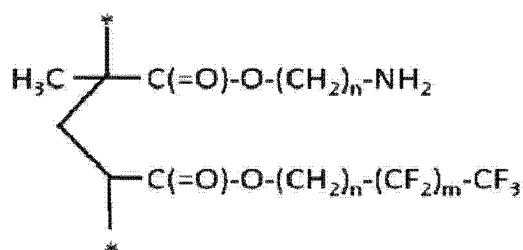
[0061]



[0062] 二者都是市售的。

[0063] 示例性的式 (I-Pol-C) 化合物可例如根据 Journal of Applied Polymer Science 114 (2009) 2476 由如下组分合成：

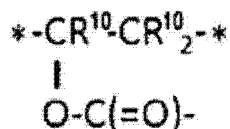
[0064]



[0065] 和化合物 (I), 其中 R^5-R^8 中的一个被 $(CH_2)_2-COOH$ 取代, 且其可根据 Journal of Organic Chemistry 48 (1948) 3852 合成。

[0066] 包含选自 (I-Pol-A)、(I-Pol-B) 和 (I-Pol-C) 的单体单元的聚合物可包含下式的其它单元：

[0067]



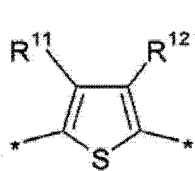
[0068] 其中 R^{10} 相互独立地为氢或氟, 优选氟, 且 R^{11} 如上文所定义。氧化化合物中的所需含量可通过改变单体单元 (I-k-A) 与 (I-k-B) 之间的摩尔比调整。

[0069] 空穴载流子聚合物

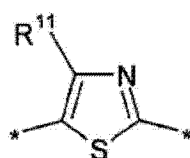
[0070] 优选, 空穴载流子聚合物为能够贡献电子的聚合物。合适的示例性的聚合物可选自聚噻吩、聚苯胺、聚吡啶、聚乙烯基吡啶、聚亚苯基、聚苯乙炔 (polyphenylvinlenes)、聚硅烷、聚亚噻吩基亚乙烯基 (polythienylenevinlenes)、聚异硫萘 (polyisothianaphthanenes) 以及它们的共聚物或共混物。

[0071] 优选, 空穴载流子聚合物包含一个或多个选自如下的单体单元：

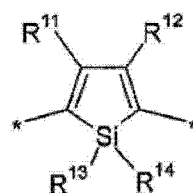
[0072]



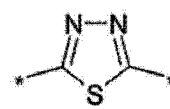
(D1)



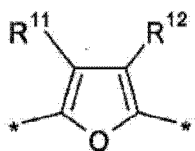
(D2)



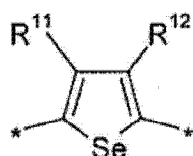
(D3)



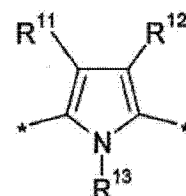
(D4)



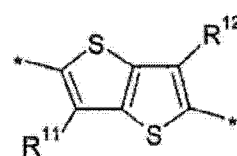
(D5)



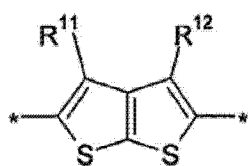
(D6)



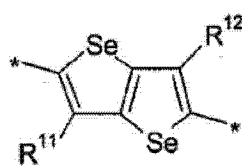
(D7)



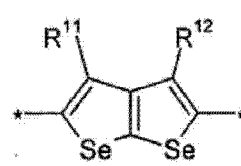
(D8)



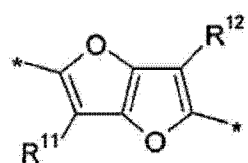
(D9)



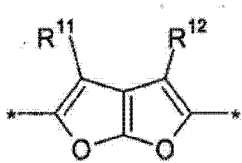
(D10)



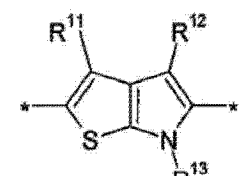
(D11)



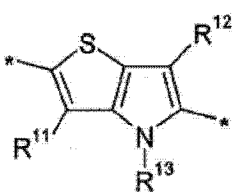
(D12)



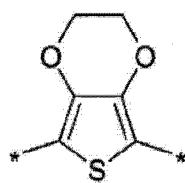
(D13)



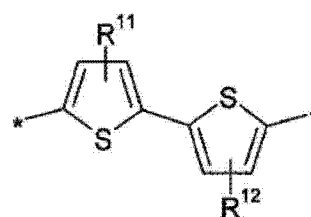
(D14)



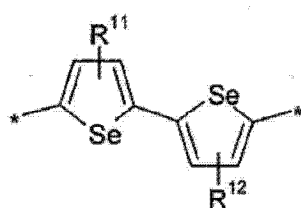
(D15)



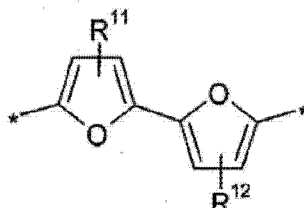
(D16)



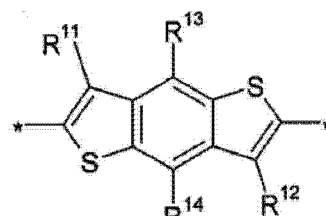
(D17)



(D18)

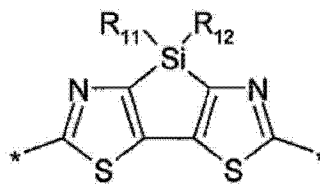
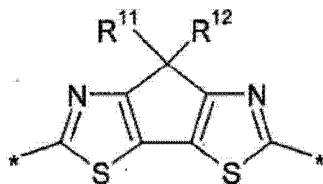
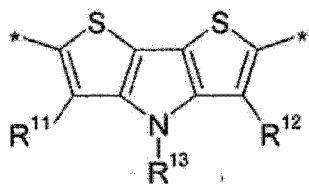
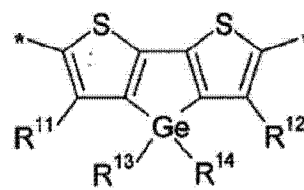
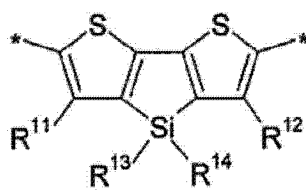
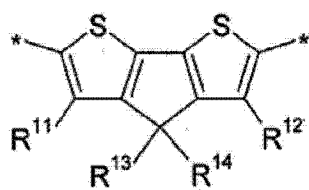
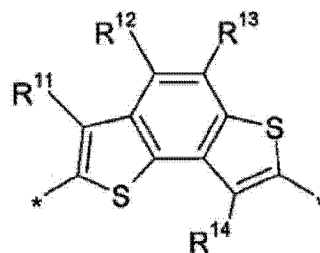
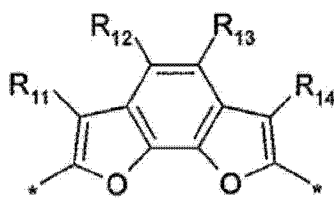
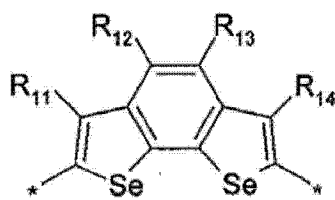
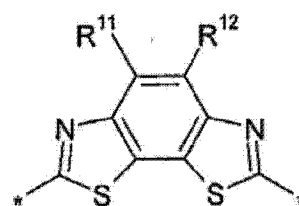
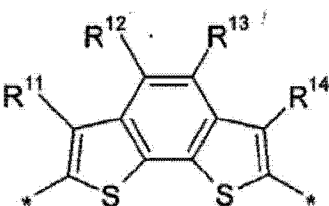
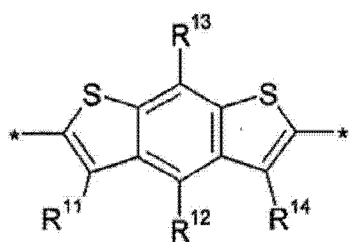
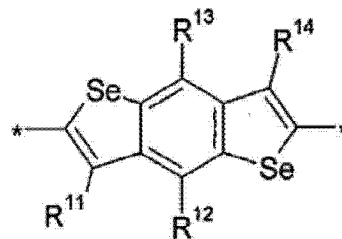
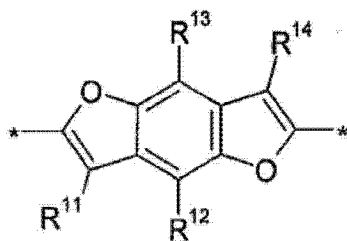
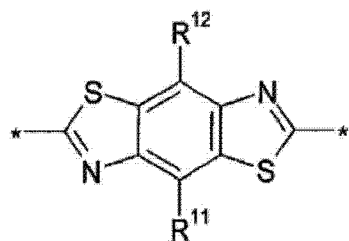


(D19)

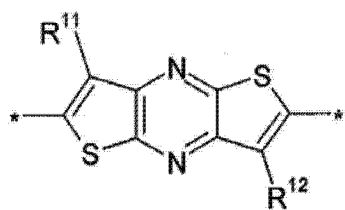


(D20)

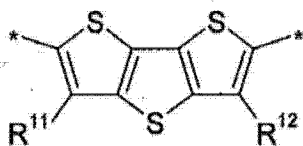
[0073]



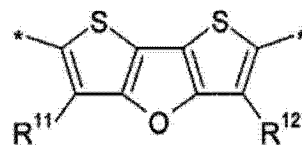
[0074]



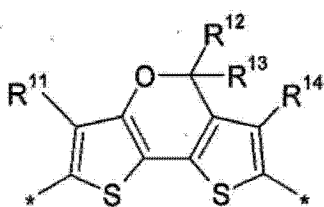
(D36)



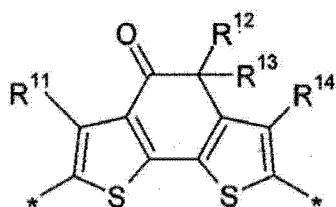
(D37)



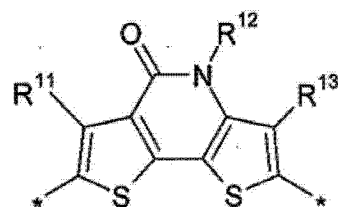
(D38)



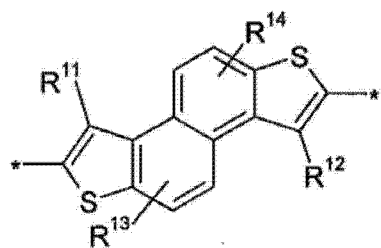
(D39)



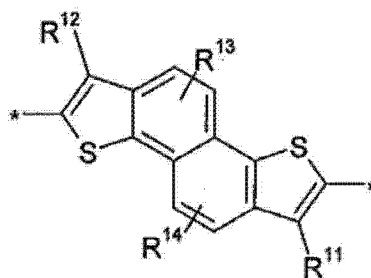
(D40)



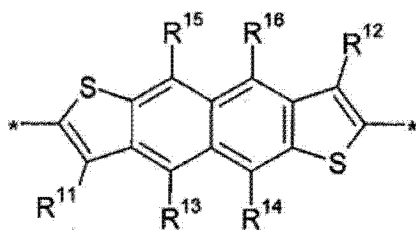
(D41)



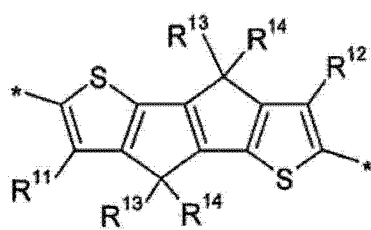
(D42)



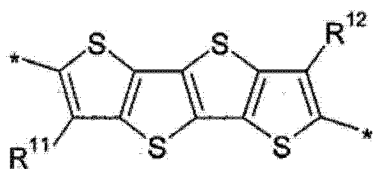
(D43)



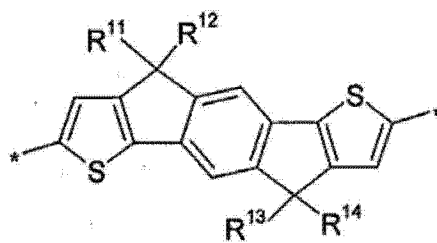
(D44)



(D45)

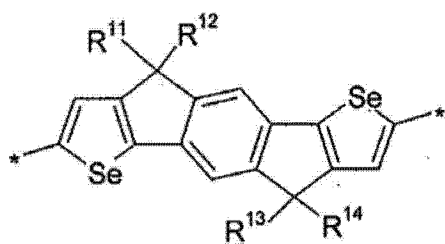


(D46)

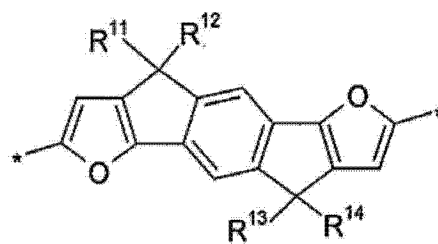


(D47)

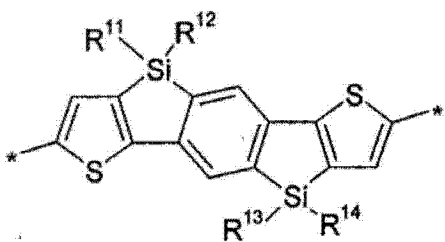
[0075]



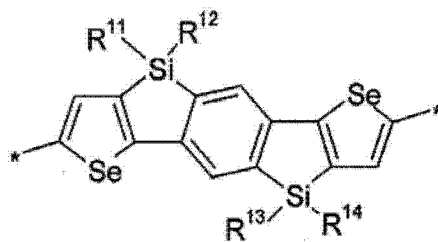
(D48)



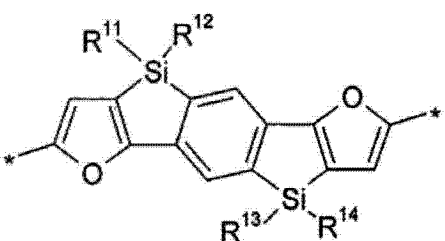
(D49)



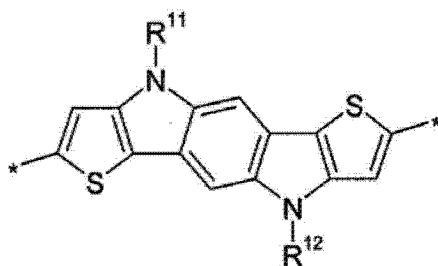
(D50)



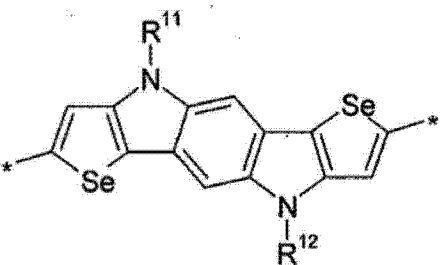
(D51)



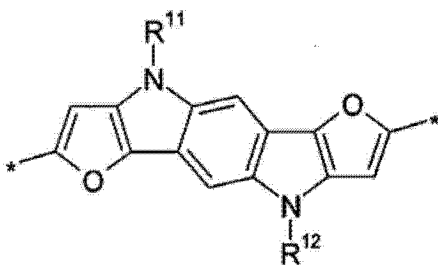
(D52)



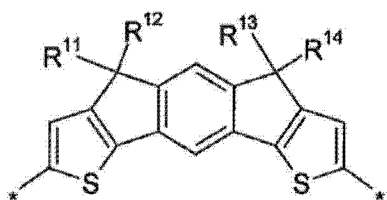
(D53)



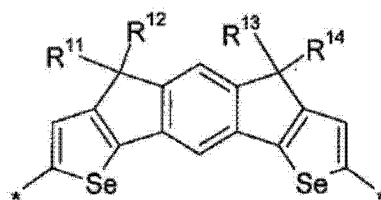
(D54)



(D55)

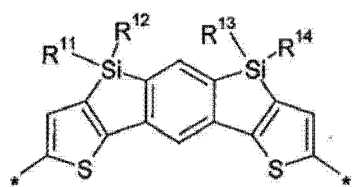


(D56)

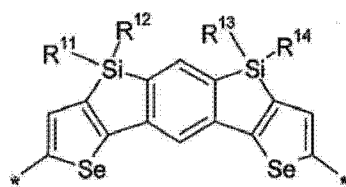


(D57)

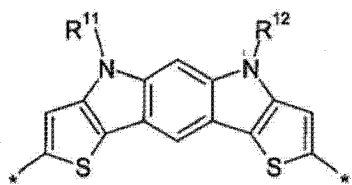
[0076]



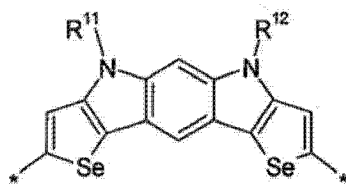
(D58)



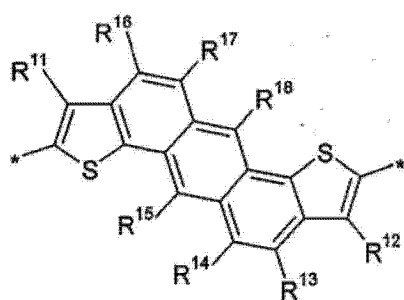
(D59)



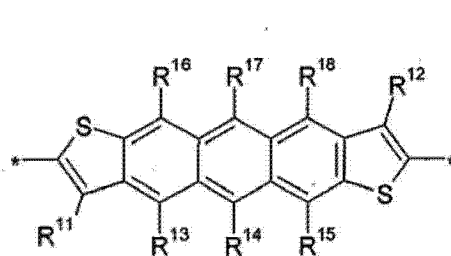
(D60)



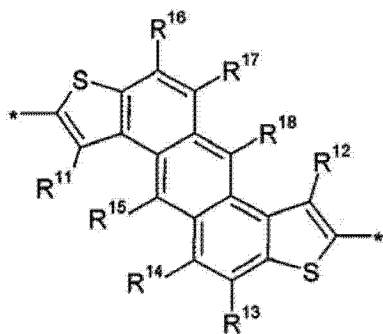
(D61)



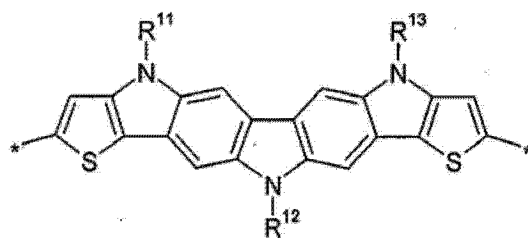
(D62)



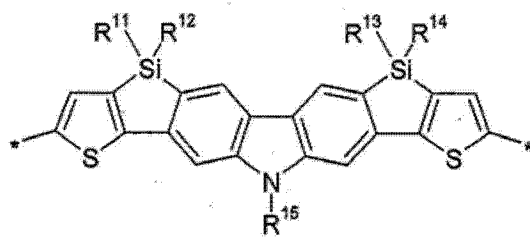
(D63)



(D64)

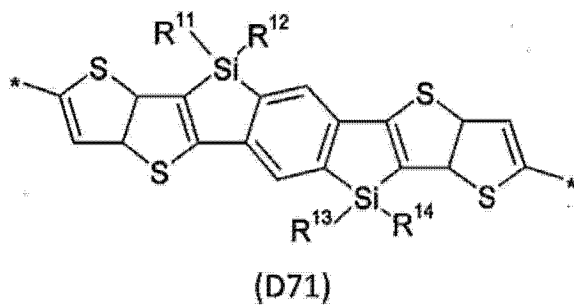
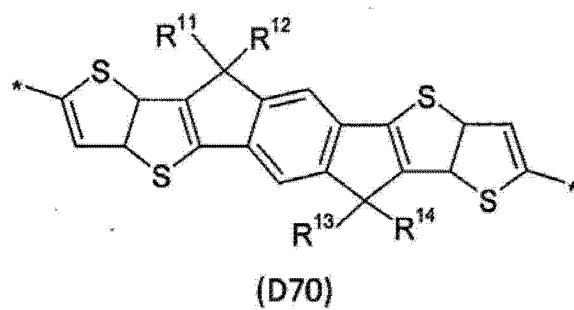
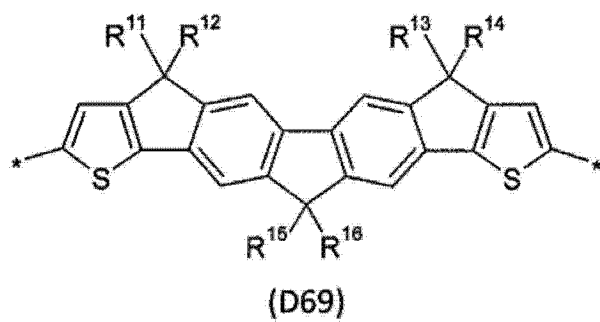
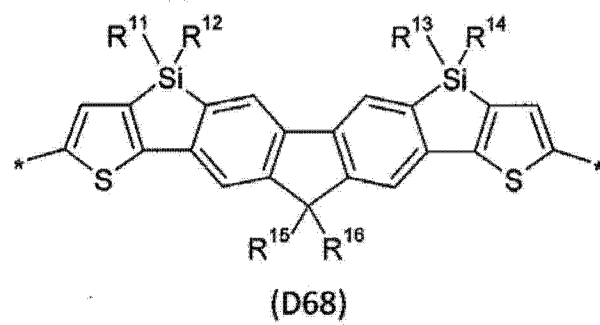
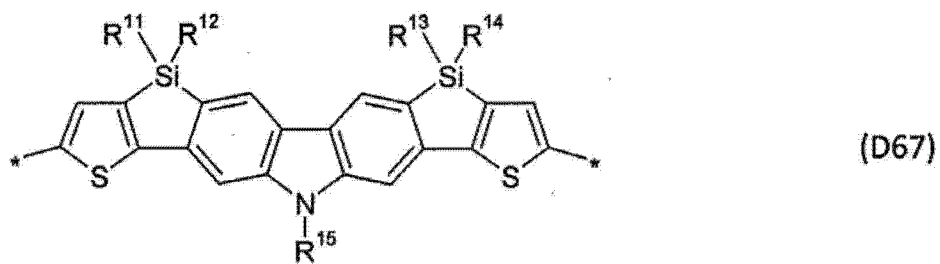


(D65)

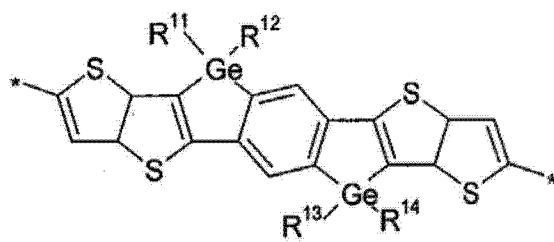


(D66)

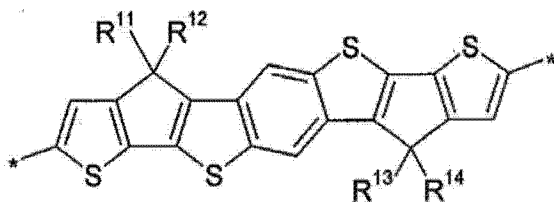
[0077]



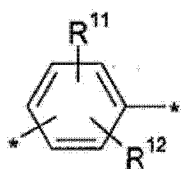
[0078]



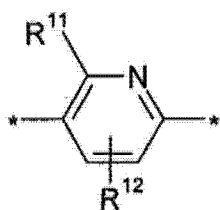
(D72)



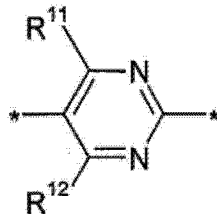
(D73)



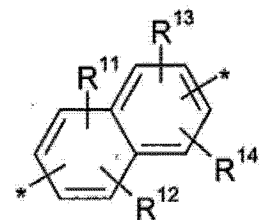
(D74)



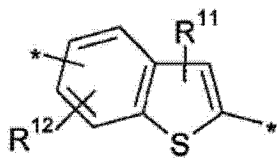
(D75)



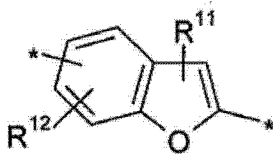
(D76)



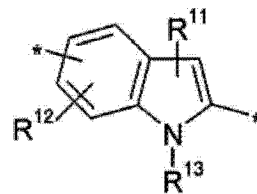
(D77)



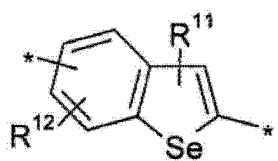
(D78)



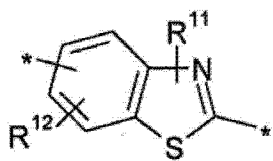
(D79)



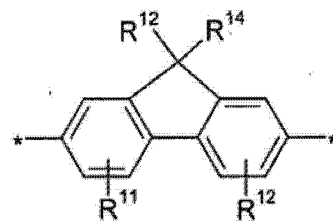
(D80)



(D81)

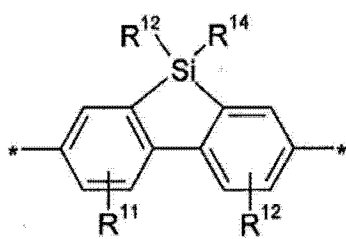


(D82)

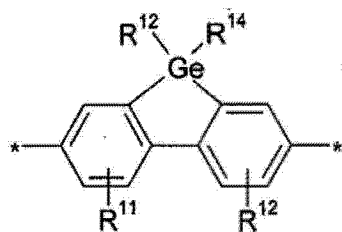


(D83)

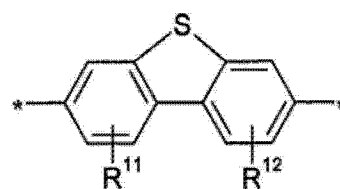
[0079]



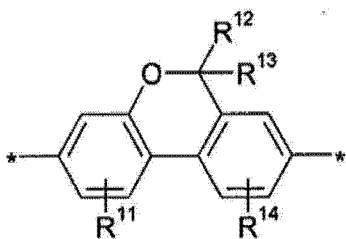
(D84)



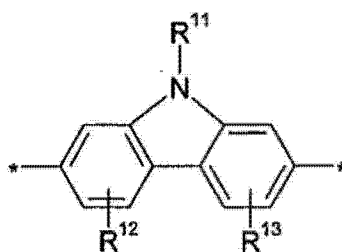
(D85)



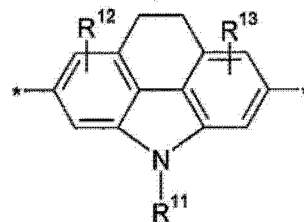
(D86)



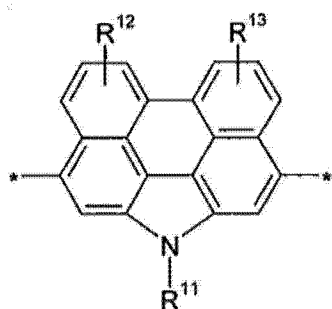
(D87)



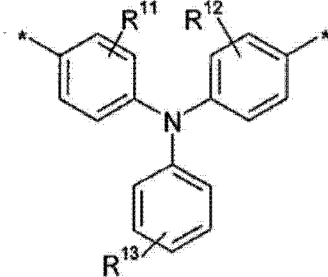
(D88)



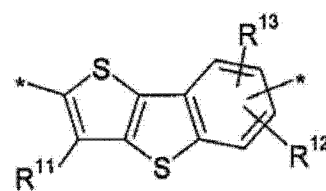
(D89)



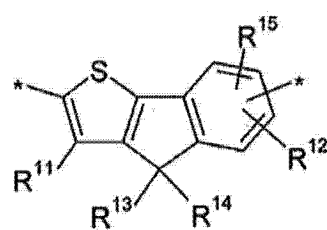
(D90)



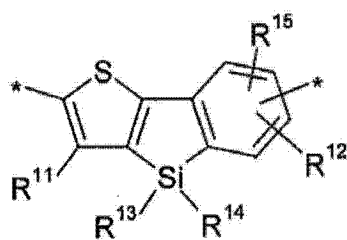
(D91)



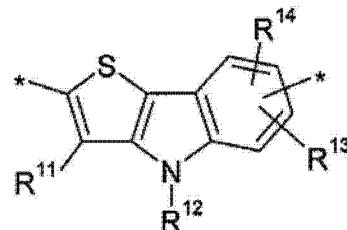
(D92)



(D93)

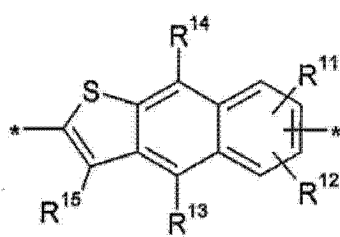


(D94)

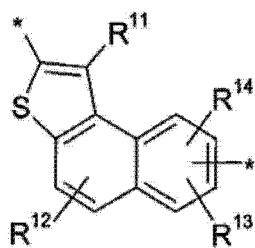


(D95)

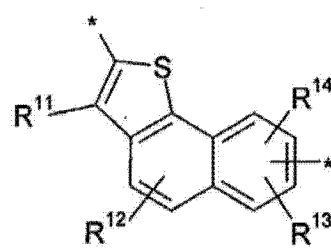
[0080]



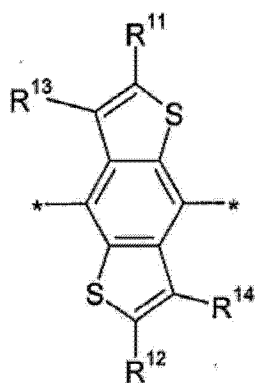
(D96)



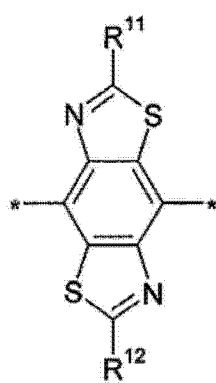
(D97)



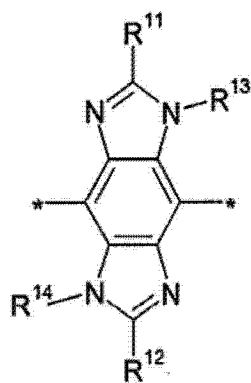
(D98)



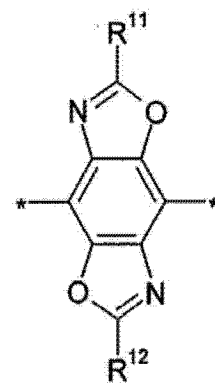
(D99)



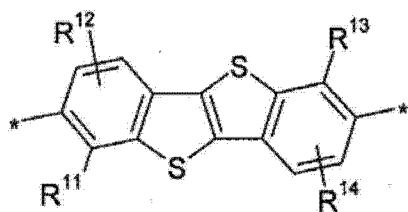
(D100)



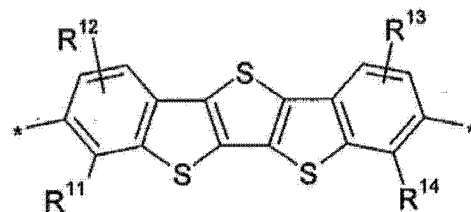
(D101)



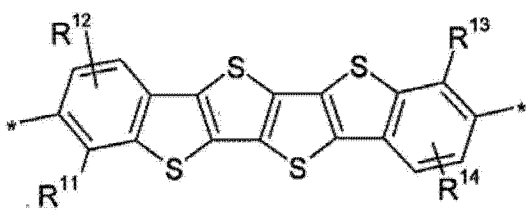
(D102)



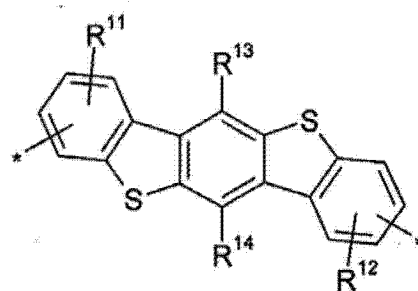
(D103)



(D104)

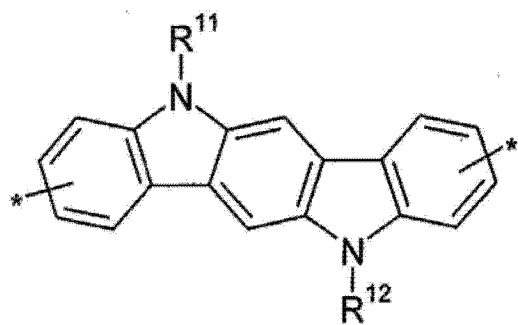


(D105)

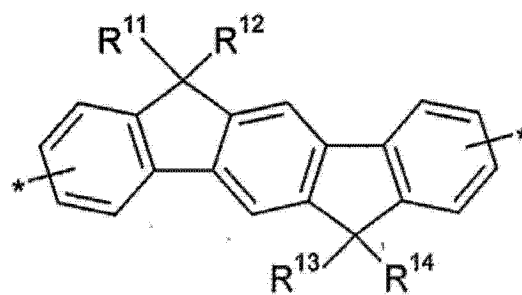


(D106)

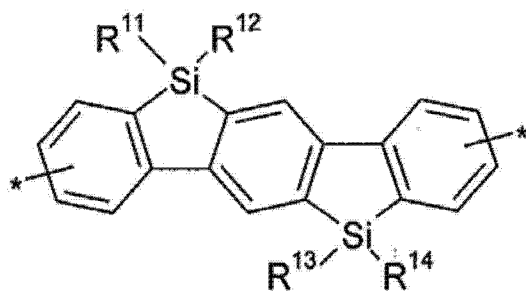
[0081]



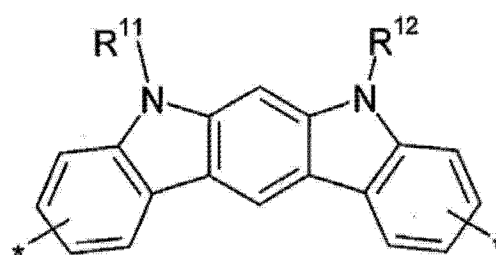
(D107)



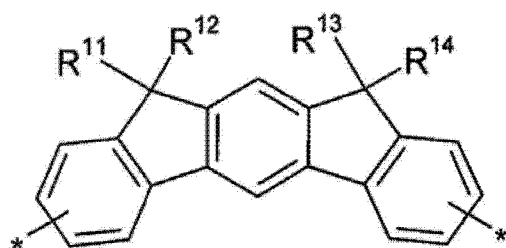
(D108)



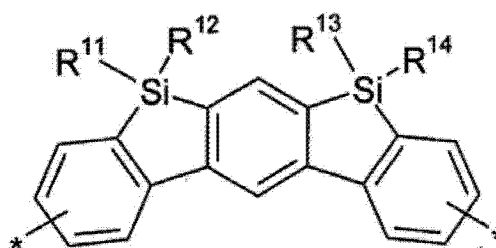
(D109)



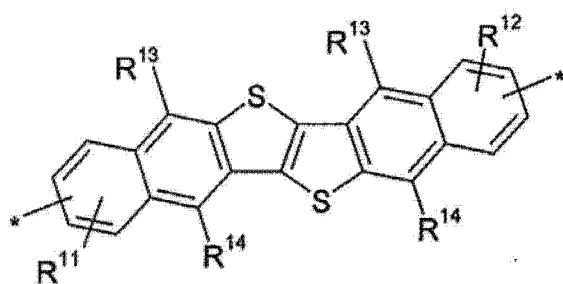
(D110)



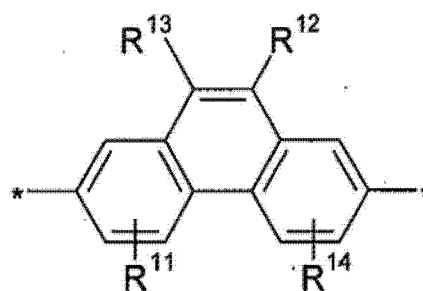
(D111)



(D112)

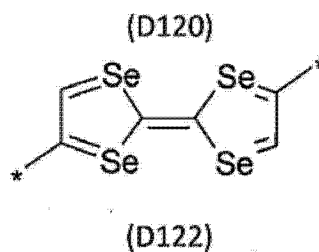
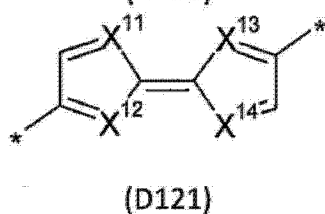
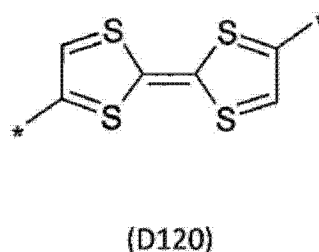
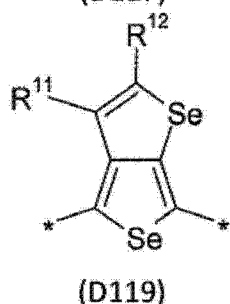
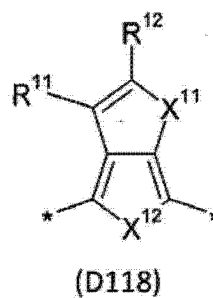
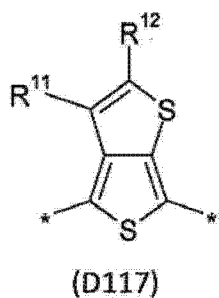
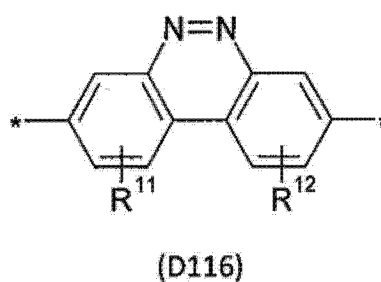
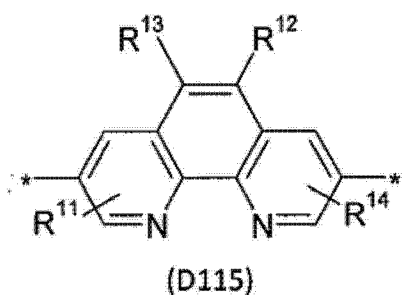


(D113)



(D114)

[0082]



[0083] 及其各自的镜像,其中 X^{11} 和 X^{12} 中的一个为 S,且另一个为 Se,且 X^{13} 和 X^{14} 中的一个为 S,且另一个为 Se,且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 相互独立地选自氢、F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR¹R²、-C(O)X⁰、-C(O)R¹、-NH₂、-NR¹R²、-SH、-SR¹、-SO₃H、-SO₂R¹、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅,和任选取代的甲硅烷基或任选取代且任选包含一个或多个杂原子的具有 1-40 个 C 原子的烃基。

[0084] 更优选,空穴载流子聚合物包含选自 D30、D31、D32、D33、D34 和 D35 的第一单体单元和选自 D117、D118 和 D119 的第二单体单元,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 X^{11} 和 X^{12} 如上文所定义。

[0085] 甚至更优选,空穴载流子聚合物包含为 D30 的第一单体单元和选自 D117、D118 和 D119 的第二单体单元,或者选自 D30、D31、D32、D33、D34 和 D35 的第一单体单元和为 D117 的第二单体单元,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 X^{11} 和 X^{12} 如上文所定义。

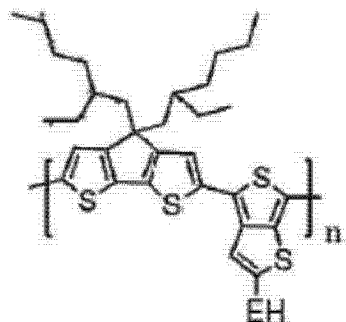
[0086] 仍甚至更优选,空穴载流子聚合物包含为 D30 的第一单体单元和为 D117 的第二单体单元,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 X^{11} 和 X^{12} 如上文所定义。

[0087] 最优选,空穴载流子聚合物包含其中 $R^{11} = R^{12} = H$ 且 $R^{13} = R^{14} = CH_2-CH(CH_2-CH_3)-(CH_2)_3-CH_3$ 的 D30 第一单体单元和其中 $R^{11} = H$ 且 $R^{13} = -(CH_2)_pCH_3$ 或 $-(CF_2)$

p CF₃ 的 D117 第二单体单元, 其中 p 为 0-10, 优选 2-8 的数, 最优选 p 为 5。

[0088] 空穴载流子聚合物的具体实例为:

[0089]



BBT-TTEH

[0090] 其中 EH 为 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$ 。

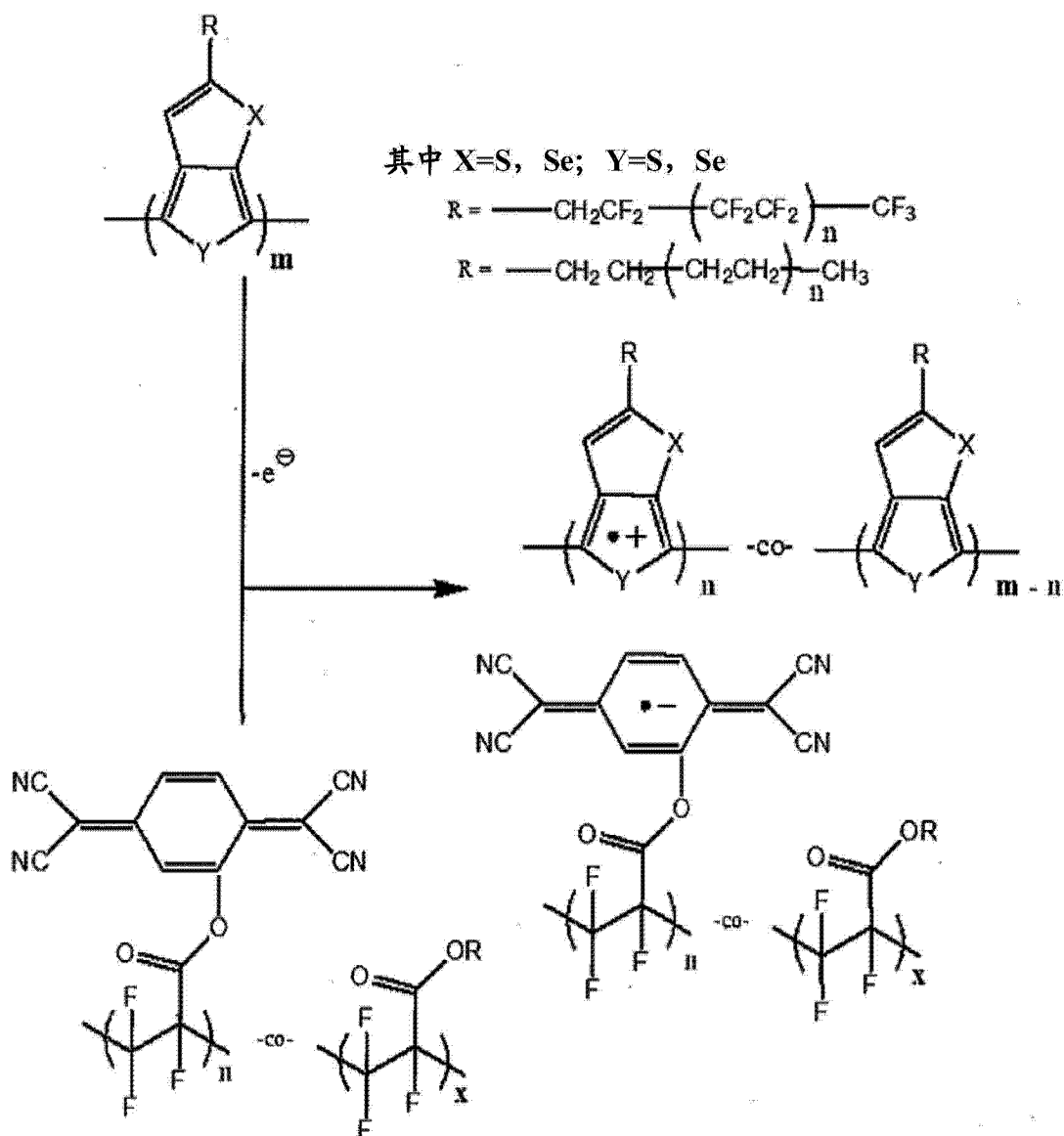
[0091] 优选, 空穴载流子聚合物具有至少 1,000 道尔顿, 更优选至少 1,500 道尔顿, 最优选至少 2,000 道尔顿的数均分子量。

[0092] 优选, 空穴载流子聚合物具有至多 200,000 道尔顿, 更优选至多 150,000 道尔顿, 甚至更优选至多 100,000 道尔顿, 最优选至多 50,000 道尔顿的数均分子量。

[0093] 在一个示例性的实施方案中, 氧化剂和空穴载流子聚合物的反应可如以下流程 1 中所示。

[0094] 流程 1

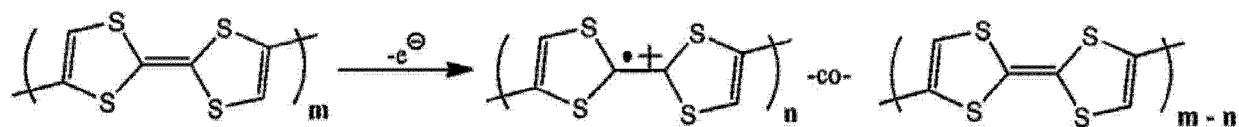
[0095]



[0096] 在其它实施方案中,使用四硫富瓦烯骨架的合适空穴载流子聚合物可如以下流程 2 中所示得到。

[0097] 流程 2

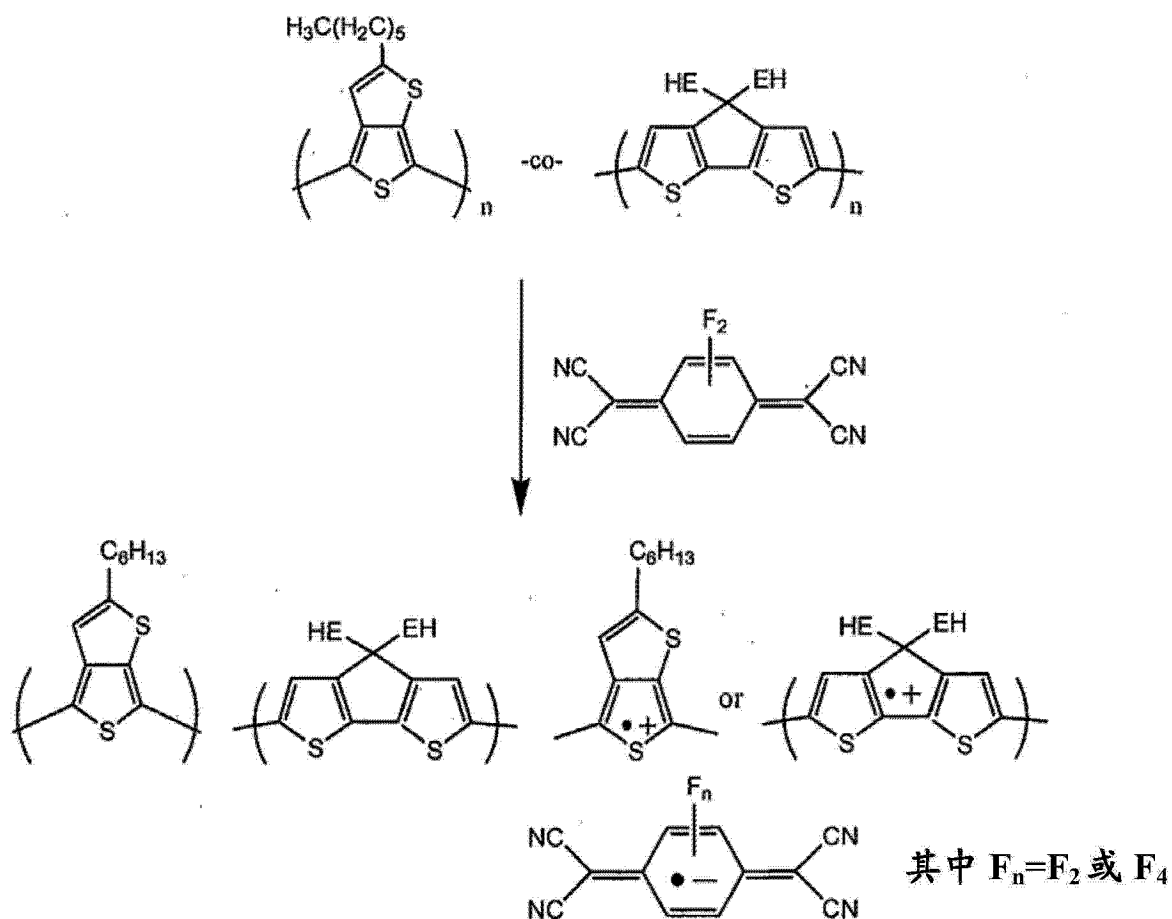
[0098]



[0099] 在具有第一单体和第二单体的示例性的共聚物实施方案中,氧化剂和空穴载流子聚合物的反应可如以下流程 3 所示。

[0100] 流程 3

[0101]

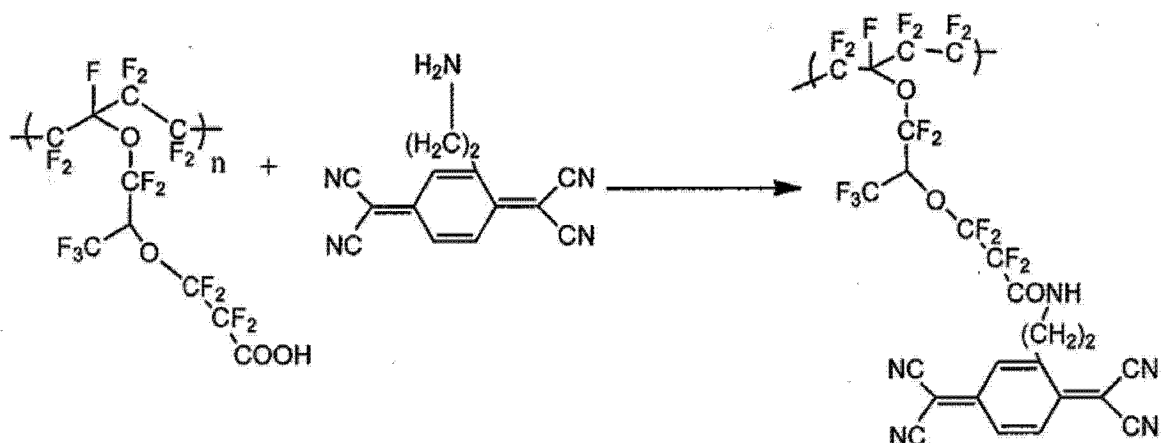


[0102] 在某些优选实施方案中,如以上流程3所示,BBT作为共聚单体用于增强TT-R聚合物的溶解度;它也可以被氧化,变成极化子的组成部分。BBT-TTC6显示于流程3中,但以下实施例中的大多数实验工作使用BBT-TTEH。TT(噻吩并噻吩)族聚合物相对不溶于所有溶剂中,且它们显示出非常低的MW,例如2000-4000道尔顿。BBT的并入在我们的具体聚合条件下产生具有中等分子量(MW = 12000-14000道尔顿)的聚合物。在实施例中,研究集中于包含侧TCNQ衍生物的挠性链聚合物的合成。中性聚合物的循环伏安位于-4.9至-5.1eV之间。

[0103] 一般而言,强电子受体和供体的混合物可自发形成电荷载流子复合物(CTC),产生非酸性的p型导电聚合物,即空穴载流子聚合物。在具有包含具有TCNQ侧基的重复单元的共聚物的实施方案中,可调整供体链上的阳离子含量。在其它实施方案中,聚合物的疏水性可通过氟化侧基调整。在某些实施方案中,聚合物的疏水性可通过侧烃链和挠性聚合物骨架调整。示例性的实施方案描述于以下流程4和流程5中。

[0104] 流程4

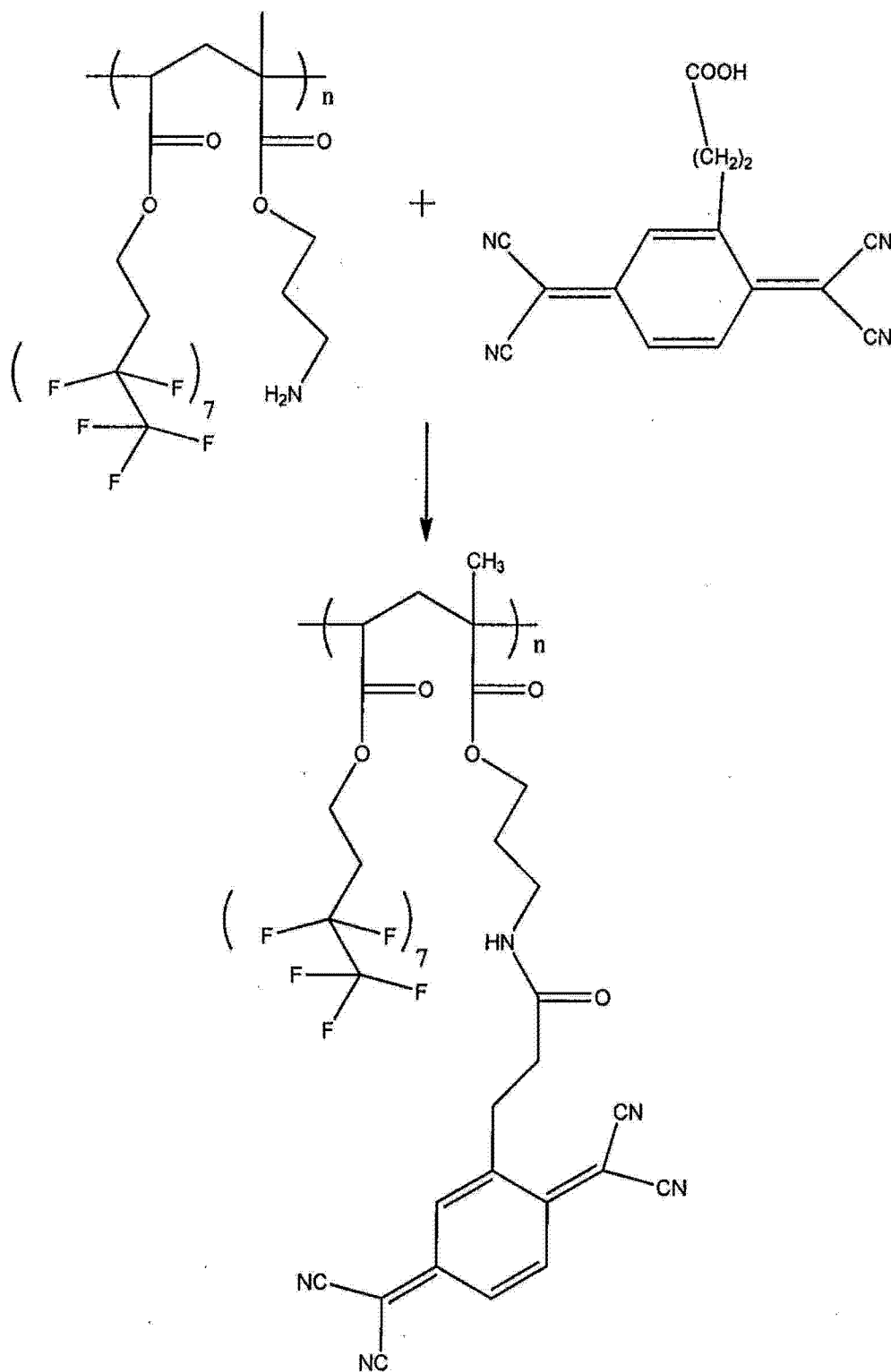
[0105]



[0106] 认为本发明空穴载流子层可取代常规空穴载流子层,例如掺有 PSS 的 PEDOT,以提供具有足够高的能量转化率和 / 或由于没有腐蚀性物质而具有足够高的寿命的光电池。还认为本发明空穴载流子层允许制备足够厚的层,因此提供在大规模生产光电池期间主要通过产生空穴而避免或至少降低可能产生短路的分流的可能性。

[0107] 流程 5

[0108]



[0109] 在一些实施方案中,空穴载流子层可任选包含粘结剂。优选,这类粘结剂为聚合物。合适聚合物的实例包括丙烯酸系树脂、离子树脂和包含受电子基团的聚合物。

[0110] 示例性的丙烯酸系树脂包括甲基丙烯酸甲酯均聚物和共聚物、甲基丙烯酸乙酯均聚物和共聚物、甲基丙烯酸丁酯(例如甲基丙烯酸正丁酯或甲基丙烯酸异丁酯)均聚物和共聚物。这类丙烯酸系树脂的商业实例包括可由 Lucite International(Cordova, TN) 得到的 ELVACITE 系列聚合物。

[0111] 一般而言,适用作粘结剂的离子聚合物可包含正性基团和 / 或负性基团。示例性的正性基团包括铵基团(例如四甲铵)、~~磷~~和吡啶~~鎓~~。示例性的负性基团包括羧酸根、磺酸根、磷酸根和硼酸根。

[0112] 不希望受理论束缚,认为包含受电子基团的聚合物可以为含氟聚合物和含氰基聚合物。含氟聚合物可以为完全或部分氟化聚合物。完全氟化聚合物的实例包括聚(六氟丙烯)、聚(全氟烷基乙烯基醚)、聚(全氟-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯))和聚(四氟乙烯)。部分氟化聚合物的实例包括聚(氟乙烯)、聚(偏二氟乙烯)、部分氟化聚硅氧烷、部分氟化聚丙烯酸酯和部分氟化聚甲基丙烯酸酯、部分氟化聚苯乙烯和部分氟化聚(四氟乙烯)共聚物。含氟聚合物的商业实例包括可由 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE) 得到的 TEFLON、TEFLON AF、NAFION 和 TEDLAR 系列聚合物,可由 Atochem(Philadelphia, PA) 得到的 KYNAR 系列聚合物,和可由 Bellex International Corporation(Wilmington, DE) 得到的 CYTOP 系列聚合物。氟化离子聚合物(例如包含羧基、磺酸、磷酸的聚合物)也可用于粘结剂的合适含氟聚合物。其它合适的受电子基团包括 π -电子接受基团(例如五氟苯基和五氟苄基(pentafluoro benzyol))和硼酸酯基团(例如五氟苯基硼酸酯)。

[0113] 在一些实施方案中,粘结剂可包括溶胶凝胶。不希望受理论束缚,认为包含溶胶凝胶作为粘结剂的空穴载流子层可显示出优异的机械性能并可形成非常硬的膜。这种层在光电池的生产期间可用作下层的有效溶剂屏障。

[0114] 在一些实施方案中,溶胶凝胶可以为 p 型半导体(即 p 型溶胶凝胶)。p 型溶胶凝胶可由 p 型溶胶形成,例如包含钒酸、氯化钒(V)、钒(V)醇盐、氯化镍(II)、镍(II)醇盐、乙酸铜(II)、铜(II)醇盐、氯化钼(V)、钼(V)醇盐或其组合的那些。

[0115] 在一些实施方案中,粘结剂可以为空穴载流子层 150 的至少约 1 体积%(例如至少约 2 体积%、至少约 5 体积%、至少约 10 体积%,或者至少约 20 体积%)和 / 或至多约 50 体积%(例如至多约 40 体积%、至多约 30 体积%、至多约 25 体积%,或者至多约 15 体积%)。

[0116] 空穴载流子层的厚度可根据需要变化。厚度可例如取决于光电池中相邻层的功函。优选包含空穴载流子聚合物的层具有至少 5nm 和 / 或至多 500nm 的厚度。

[0117] 在一些实施方案中,光电池包含光活性层,所述光活性层又包含电子供体材料和电子受体材料。电子供体材料可包括选自如下的聚合物:聚噻吩、聚苯胺、聚吡唑、聚乙炔基吡唑、聚亚苯基、聚苯乙炔、聚硅烷、聚亚噻吩基亚乙烯基、聚异硫萘、聚环戊二烯并二噻吩(polycyclopentadithiophenes)、聚硅杂环戊二烯并二噻吩、聚环戊二烯并二噻唑(polycyclopentadithiazoles)、聚噻唑并噻唑、聚噻唑、聚苯并噻二唑、聚(噻吩氧化物)、聚(环戊二烯并二噻吩氧化物)、聚噻二唑并噻唑、聚苯并噻唑、聚噻吩并噻吩、聚(噻吩并噻吩氧化物)、聚二噻吩并噻吩、聚(二噻吩并噻吩氧化物)、聚四氢异吡啶、聚芴以及它们的共聚物。例如,电子供体材料可包括聚噻吩或聚环戊二烯并二噻吩。电子受体材料可包括选自富勒烯、无机纳米颗粒、~~噻~~二唑、碟型液晶、碳纳米棒、无机纳米棒、含 CN 基团的聚合物、含 CF_3 基团的聚合物及其组合的材料。例如电子受体材料可包括取代的富勒烯。

[0118] 一般而言,制备空穴载流子层 150 的方法可根据需要变化。在一些实施方案中,空

穴载流子层 150 可借助气相基涂覆方法如化学或物理蒸气沉积方法制备。气相基涂覆方法通常涉及将待涂覆的材料（例如在真空中）蒸发并将蒸发的材料（例如通过溅射）施涂于表面上。

[0119] 在一些实施方案中，空穴载流子层 150 可借助液体基涂覆方法制备。本文提到的术语“液体基涂覆方法”方法指使用液体基涂料组合物的方法。液体基涂料组合物的实例包括溶液、分散体和悬浮液。液体基涂覆方法可通过以下方法中的至少一种进行：溶液涂覆、喷墨印刷、旋涂、浸涂、刀涂、棒式涂覆、喷涂、辊涂、狭缝式涂覆、凹版式涂覆、柔版印刷或丝网印刷。液体基涂覆方法的实例描述于例如共有共同未决美国申请公开 No. 2008-0006324 中。不希望受理论束缚，认为通过液体基涂覆方法形成空穴载流子层 150 可产生具有足够大厚度的膜。这种空穴载流子层可使大规模生产光电池期间的分流最小化。

[0120] 一般而言，可首先将空穴载流子聚合物和氧化剂混合，然后溶于溶剂中，或者可将它们分别溶于共同的溶剂或不同的溶剂中，然后混合。在混合以后将所得溶液通过如本文所述液体涂覆方法涂覆在下面的层上。该路线特别适于选自 (I-a)、(I-b)、(I-e)、(I-f)、(II) 和 (III) 的氧化剂，但也可以与任何其它的目前所用空穴载流子聚合物和氧化剂一起使用。

[0121] 作为选择，可将空穴载流子聚合物溶解在第一溶剂中，涂覆在下面的层上并干燥。随后将氧化剂在第二溶剂中的溶液涂覆于空穴载流子聚合物层上。第一和第二溶剂可以是相同或不同的。

[0122] 因此，一方面，生产本发明制品的本发明方法包括步骤：

[0123] (a) 将空穴载流子聚合物和氧化剂混合并将它们一起溶于溶剂中，或者将空穴载流子聚合物溶于第一溶剂中并将氧化剂溶于第二溶剂中，然后将两种溶液混合；和

[0124] (b) 随后将步骤 (a) 中所得的溶液涂覆于下面的层上。

[0125] 其中第一和第二溶剂可以是相同或不同的。

[0126] 另一方面，生产本发明制品的本发明方法包括步骤：

[0127] (a) 将空穴载流子聚合物溶于第一溶剂中以得到第一溶液；

[0128] (b) 将第一溶液涂覆于下面的层上；

[0129] (c) 将所得空穴载流子聚合物层干燥；

[0130] (d) 将氧化剂溶于第二溶剂中以得到第二溶液；和

[0131] (e) 将第二溶液涂覆于步骤 (c) 中所得的空穴载流子聚合物层上；

[0132] 其中第一和第二溶剂可以是相同或不同的。

[0133] 如上所用，“下面的层”可例如为光活性层，例如在“倒置电池结构”的光电池中。作为选择，所述下面的层可以为第一电极使得光活性层最终在空穴载流子层上。该路线特别适于选自 (I) 和 (III) 的氧化剂，但也可与任何其它的目前所用空穴载流子聚合物和氧化剂一起使用。

[0134] 也可将空穴载流子聚合物和氧化剂溶于分开的溶剂中，然后在第一步骤中将下面的层用空穴载流子聚合物的溶液涂覆，将所述层干燥，然后将氧化剂溶液沉积于空穴载流子聚合物上。

[0135] 用于本发明中的溶剂优选为有机溶剂。示例性的有机溶剂选自脂族烃、氯化烃、芳族烃、酮、醚及其混合物。可使用的其它溶剂包括 1, 2, 4- 三甲基苯、1, 2, 3, 4- 四甲基苯、

戊基苯、均三甲基苯、异丙基苯、甲基异丙基苯、环己基苯、二乙基苯、1, 2, 3, 4- 四氢化萘、十氢化萘、2, 6- 卢剔啶、2- 氟间二甲苯、3- 氟邻二甲苯、2- 氯三氟甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺、2- 氯 -6- 氟甲苯、2- 氟茴香醚、茴香醚、2, 3- 二甲基吡嗪、4- 氟茴香醚、3- 氟茴香醚、3- 三氟甲基茴香醚、2- 甲基茴香醚、苯乙醚、4- 甲基茴香醚、3- 甲基茴香醚、4- 氟 -3- 甲基茴香醚、2- 氟苄腈、4- 氟藜芦醚、2, 6- 二甲基茴香醚、3- 氟苄腈、2, 5- 二甲基茴香醚、2, 4- 二甲基茴香醚、苄腈、3, 5- 二甲基茴香醚、N, N- 二甲基苯胺、苯甲酸乙酯、1- 氟 -3, 5- 二甲氧基苯、1- 甲基萘、N- 甲基吡咯烷酮、3- 氟三氟甲苯、三氟甲苯、二噁烷、三氟甲氧基苯、4- 氟三氟甲苯、3- 氟吡啶、甲苯、2- 氟甲苯、2- 氟三氟甲苯、3- 氟甲苯、4- 异丙基联苯、苯醚、吡啶、4- 氟甲苯、2, 5- 二氟甲苯、1- 氯 -2, 4- 二氟苯、2- 氟吡啶、3- 氯氟苯、1- 氯 -2, 5- 二氟苯、4- 氯氟苯、氯苯、邻二氯苯、2- 氯氟苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯或者邻 -、间和对异构体的混合物。

[0136] 对于空穴载流子聚合物与氧化剂之间的反应产物的溶液，已经发现特别有用的是二氯甲烷 (CH_2Cl_2)、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯以及体积比为 2:1 的二氯甲烷和正丙醇的混合物。

[0137] 如果粘结剂待存在于空穴载流子层中，则空穴载流子聚合物溶液还可包含粘结剂。

[0138] 对于光电池 100 的其它组件，基底 110 通常由透明材料形成。如本文中提及，透明材料为在光电池 100 中所用厚度下透射至少约 60%（例如至少约 70%、至少约 75%、至少约 80%、至少约 85%）的光电池操作期间所用波长或波长范围的入射光的材料。可形成基底 110 的示例性的材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚合烃、纤维素聚合物、聚碳酸酯、聚酰胺、聚醚和聚醚酮。在某些实施方案中，聚合物可以为氟化聚合物。在一些实施方案中，使用聚合材料的组合。在某些实施方案中，基底 110 的不同区域可由不同的材料组成。

[0139] 一般而言，基底 110 可以为挠性、半刚性或刚性的（例如玻璃）。在一些实施方案中，基底 110 具有小于约 5,000mPa（例如小于约 1,000mPa 或小于约 500mPa）的挠曲模量。在某些实施方案中，基底 110 的不同区域可以为挠性、半刚性或非挠性的（例如一个或多个区域为挠性的且一个或多个不同的区域为半刚性的，一个或多个区域为挠性的且一个或多个不同区域为非挠性的）。

[0140] 通常，基底 110 具有至少约 $1\mu\text{m}$ （例如至少约 $5\mu\text{m}$ 或至少约 $10\mu\text{m}$ ）和 / 或至多约 $1,000\mu\text{m}$ （例如至多约 $500\mu\text{m}$ 、至多约 $300\mu\text{m}$ 、至多约 $200\mu\text{m}$ 、至多约 $100\mu\text{m}$ ，或者至多约 $50\mu\text{m}$ ）的厚度。

[0141] 一般而言，基底 110 可以为有色或未着色的。在一些实施方案中，基底 110 的一个或多个部分为有色的，而基底 110 的一个或多个不同部分为未着色的。

[0142] 基底 110 可具有一个平面表面（例如光冲击的表面）、两个平面表面（例如光冲击的表面和相对表面）或者不具有平面表面。基底 110 的非平面表面可例如为曲面或步阶式的。在一些实施方案中，基底 110 的非平面表面为图案化的（例如具有图案化步阶以形成 Fresnel 透镜、双凸透镜或双凸棱镜）。

[0143] 电极 120 通常由导电材料形成。示例性的导电材料包括导电金属、导电合金、导电聚合物和导电金属氧化物。示例性的导电金属包括金、银、铜、铝、镍、钯、铂和钛。示例性的

导电合金包括不锈钢（例如 332 不锈钢、316 不锈钢）、金的合金、银的合金、铜的合金、铝的合金、镍的合金、钯的合金、铂的合金和钛的合金。示例性的导电聚合物包括聚噻吩（例如掺杂聚（3, 4- 亚乙基二氧噻吩）（掺杂 PEDOT））、聚苯胺（例如掺杂聚苯胺）、聚吡咯（例如掺杂聚吡咯）。示例性的导电金属氧化物包括氧化铟锡、氟化氧化锡、氧化锡和氧化锌。在一些实施方案中，使用导电材料的组合。

[0144] 在一些实施方案中，电极 120 可包含网状电极。网状电极的实例描述于美国专利申请公开 Nos. 2004-0187911 和 2006-0090791 中。

[0145] 在一些实施方案中，上述材料的组合可用于形成电极 120。

[0146] 任选，光电池 100 可包括空穴阻挡层 130。空穴阻挡层通常由在光电池 100 中所用厚度下将电子传送至电极 120 并实质性阻挡空穴向电极 120 传送的材料形成。可形成空穴阻挡层的材料的实例包括 LiF、金属氧化物（例如氧化锌或氧化钛）和胺（例如伯胺、仲胺或叔胺）。适用于空穴阻挡层中的胺的实例描述于例如美国申请公开 No. 2008-0264488，现在的美国专利 No. 8, 242, 356 中。

[0147] 不希望受理论束缚，认为当光电池 100 包括由胺制成的空穴阻挡层时，空穴阻挡层可促进形成光活性层 140 与电极 120 之间的欧姆接触而不暴露于 UV 光下，由此降低由 UV 暴露而对光电池 100 的损害。

[0148] 在一些实施方案中，空穴阻挡层 130 可具有至少约 1nm（例如至少约 2nm、至少约 5nm，或者至少约 10nm）和 / 或至多约 50nm（例如至多约 40nm、至多约 30nm、至多约 20nm，或者至多约 10nm）的厚度。

[0149] 光活性层 140 通常包含电子受体材料（例如有机电子受体材料）和电子供体材料（例如有机电子供体材料）。

[0150] 电子受体材料的实例包括富勒烯、无机纳米颗粒、噻二唑、碟型液晶、碳纳米棒、无机纳米棒、包含能够接收电子或形成稳定阴离子的结构部分的聚合物（例如含 CN 基团的聚合物或含 CF_3 基团的聚合物）及其组合。在一些实施方案中，电子受体材料为取代的富勒烯（例如苯基 -C61- 丁酸甲酯（PCBM-C60）或苯基 -C71- 丁酸甲酯（PCBM-C70））。在一些实施方案中，电子受体材料的组合可用于光活性层 140 中。

[0151] 电子供体材料的实例包括共轭聚合物，例如聚噻吩、聚苯胺、聚吡唑、聚乙炔基吡唑、聚亚苯基、聚苯乙炔、聚硅烷、聚亚噻吩基亚乙烯基、聚异硫萘、聚环戊二烯并二噻吩、聚硅杂环戊二烯并二噻吩、聚环戊二烯并二噻唑、聚噻唑并噻唑、聚噻唑、聚苯并噻二唑、聚（噻吩氧化物）、聚（环戊二烯并二噻吩氧化物）、聚噻二唑并噻唑、聚苯并噻二唑、聚（噻吩氧化物）、聚（环戊二烯并二噻吩氧化物）、聚噻二唑并噻唑、聚苯并噻二唑、聚（噻吩并噻吩氧化物）、聚二噻吩并噻吩、聚（二噻吩并噻吩氧化物）、聚茈、聚四氢异吡啶以及它们的共聚物。在一些实施方案中，电子供体材料可以为聚噻吩（例如聚（3- 己基噻吩））、聚环戊二烯并二噻吩以及它们的共聚物。在某些实施方案中，电子供体材料的组合可用于光活性层 140 中。

[0152] 适用于光活性层 140 中的其它聚合物的实例描述于例如美国专利 Nos. 7, 781, 673 和 7, 772, 485、PCT 申请 No. PCT/US2011/020227，以及美国申请公开 Nos. 2010-0224252、2010-0032018、2008-0121281、2008-0087324、2007-0020526 和 2007-0017571 中。

[0153] 电极 160 通常由导电材料，例如上文关于电极 120 所述的导电材料中的一种或多种形成。在一些实施方案中，电极 160 由导电材料的组合形成。在某些实施方案中，电极

160 可由网状电极形成。

[0154] 基底 170 可以与基底 110 相同或不同。在一些实施方案中,基底 170 可由一种或多种合适聚合物如上述基底 110 中所用聚合物形成。

[0155] 一般而言,制备光电池 100 中各层 120、130、140 和 160 的方法可根据需要变化。在一些实施方案中,层 120、130、140 或 160 可通过气相基涂覆方法或液体基涂覆方法如上述那些制备。

[0156] 在一些实施方案中,当层(例如层 120、130、140 或 160)包含无机半导体材料时,液体基涂覆方法可如下进行:(1) 将无机半导体材料与溶剂(例如水性溶剂或无水醇)混合以形成分散体,(2) 将分散体涂覆于基底上,和(3) 将涂覆的分散体干燥。

[0157] 一般而言,用于制备包含有机半导体材料的层(例如层 120、130、140 或 160)的液体基涂覆方法可以与用于制备包含无机半导体材料的层的方法相同或不同。在一些实施方案中,为制备包含有机半导体材料的层,液体基涂覆方法可如下进行:将有机半导体材料与溶剂(例如有机溶剂)混合以形成溶液或分散体,将溶液或分散体涂覆于基底上,和将涂覆的溶液或分散体干燥。

[0158] 在一些实施方案中,光电池 100 可以以连续生产方法如卷对卷(roll to roll)方法制备,由此显著降低生产成本。卷对卷方法的实例描述于例如共有美国专利 Nos. 7, 476, 278 和 8, 129, 616 中。

[0159] 尽管公开了某些实施方案,其它实施方案也是可能的。

[0160] 在一些实施方案中,光电池 100 包括阴极作为底电极(即电极 120)和阳极作为顶电极(即电极 160)。在一些实施方案中,光电池 100 可包括阳极作为底电极和阴极作为顶电极。

[0161] 在一些实施方案中,光电池 100 可包括相反顺序的图 1 所示层。换言之,光电池 100 可包括自下至上的以下顺序的这些层:基底 170、电极 160、空穴载流子层 150、光活性层 140、任选空穴阻挡层 130、电极 120 和基底 110。

[0162] 在一些实施方案中,基底 110 和 170 中的一个可以是透明的。在其它实施方案中,基底 110 和 170 都可以是透明的。

[0163] 在一些实施方案中,上述空穴载流子层也可用于其中两个光电池共享共同的电极的系统中。该系统也称为串列光电池。示例性的串列光电池描述于例如美国申请公开 Nos. 2009-0211633、2007-0181179、2007-0246094 和 2007-0272296 中。

[0164] 在一些实施方案中,多个光电池可电连接以形成光生伏打系统。作为实例,图 2 为具有含有多个光电池 220 的模块 210 的光生伏打系统 200 的示意图。电池 220 串联地电连接,且系统 200 电连接在载荷 230 上。作为另一实例,图 3 为具有包含多个光电池 320 的模块 310 的光生伏打系统 300 的示意图。电池 320 并联地电连接,且系统 300 电连接在载荷 330 上。在一些实施方案中,光生伏打系统中的一些(例如所有)光电池可置于一个或多个共同基底上。在某些实施方案中,光生伏打系统中的一些光电池串联地电连接,且光生伏打系统中的一些光电池并联地电连接。

[0165] 尽管描述了有机光电池,也可制备基于本文所述空穴载流子层的其它光电池。这类光电池的实例包括染料敏化光电池和具有由非晶硅、硒化镉、碲化镉、硒化铜铟和硒化铜铟镓形成的光活性材料的无机光活化电池。

[0166] 尽管上文描述了光电池, 在一些实施方案中, 本发明空穴载流子层可用于其它器件和系统中。例如本发明空穴载流子层可用于合适的有机半导体器件中, 例如场效应晶体管、光检测器 (例如 IR 检测器)、光伏检测器、成像器件 (例如用于照相机或医学成像系统的 RGB 成像器件)、发光二极管 (LED) (例如有机 LED (OLED) 或者 IR 或近 IR LED)、激光器件、转化层 (例如将可见发射转换成 IR 发射的层)、用于电信的放大器和发射器 (例如纤维的掺杂剂)、存储元件 (例如全息照相存储元件) 和电致变色器件 (例如电致变色显示器)。

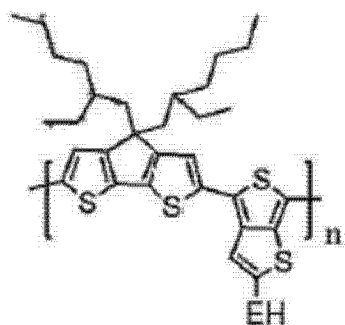
[0167] 将本文引用的所有出版物 (例如专利、专利申请公开和文章) 的内容通过引用并入本文中。

[0168] 以下实施例为说明性而非限制性的。

实施例

[0169] 如上所述, 在以下实施例中的大多数中, 化合物 BBT-TTEH 用作空穴载流子聚合物, 且化合物 (I-a)、(I-b)、(II) 和 (III) 用作氧化剂, 其中在化合物 (III) 中, $X^1 = X^2 = S$ 。

[0170]



BBT-TTEH

[0171] 实施例 1—F4-TCNQ 和 BBT-TTEH 的反应

[0172] 使具有乙基-己基取代基的 TT 聚合物与 F4-TCNQ 反应并用 uv/vis 光谱追踪反应进程。反应显示出基于 BBT-TTEH 为 15-20 摩尔% F4-TCNQ 以后完成。F4TCNQ 为能够氧化 TT 聚合物的强路易斯酸。

[0173] 将 F4-TCNQ (四氟-四氰基-醌二甲烷, 化合物 (I-a)) 以 4.33 毫摩尔浓度溶于邻二氯苯中。制备基于重复单元的 MW 为 2.04 毫摩尔浓度的 BBT-TTEH 的邻二氯苯溶液。将 BBT-TTEH 溶液稀释至初始浓度的十分之一并加入比色皿中。将 10ml 等份的 F4-TCNQ 溶液加入 BBT-TTEH 溶液中, 其中在每次添加以后取得 UV/VIS 光谱。F4TCNQ 的光谱从十分之一稀释的试样 (0.433 毫摩尔) 取得。滴定数据汇总于下表 1 中。

[0174]

表 1. 向聚合物中的 F4-TCNQ 添加的汇总

化合物	FW	目标浓度	体积	当量	基于 BBT-TTEH 的%
BBT-TTEH	650	0.00002042	2700	55.1	100
F4TCNQ	276	0.0004328	10	4.3	7.85%
F4TCNQ	276	0.0004328	20	8.7	15.70%
F4TCNQ	276	0.0004328	30	13.0	23.55%
F4TCNQ	276	0.0004328	40	17.3	31.40%
F4TCNQ	276	0.0004328	50	21.6	39.25%
F4TCNQ	276	0.0004328	60	26.0	47.10%
F4TCNQ	276	0.0004328	70	30.3	54.95%
F4TCNQ	276	0.0004328	90	39.0	70.65%
F4TCNQ	276	0.0004328	110	47.6	86.35%
F4TCNQ	276	0.0004328	140	60.592	109.90%

[0175] 观察到在仅加入相对于 BBT-TTEH 为约 15-20 摩尔%的 F4-TCNQ 以后,反应显示出完成,如在光谱中看出。BBT-TTEH 信号消失,且看出反应产物为 700-900nm 之间的 F4-TCNQ 的还原形式,和具有在约 418nm 下的峰的聚合物产物,其然后在 392nm 的中性(未反应) F4-TCNQ 的峰下面消失。

[0176] 实施例 2—TCNQ 和 BBT-TTEH 的反应

[0177] 由于想要保持反应产物上的反应性位点,因此研究了未取代 TCNQ 与 BBT-TTEH 的反应。由于 TCNQ 在邻二氯苯(o-DCB)中的低溶解度,使用二甲氧基乙烷和乙腈的 80/20 混合物。TCNQ 容易溶于该溶剂混合物中,但 BBT-TTEH 在混合整夜以后显示出溶液和细颗粒分散体的组合,如在基线 BBT-TTEH UV/VIS 光谱中看出。

[0178] 将 TCNQ 溶于二甲氧基乙烷和乙腈的 80:20 混合物中以产生 0.4 毫摩尔的 TCNQ 浓度。将该溶液稀释至五分之一,以取得初始光谱。BBT-TTEH 以约 0.2 毫摩尔在相同的混合溶剂中制备,同时搅拌整夜。所得蓝色流体稍微散射光,表明存在一些溶解并存在一些细粒。

[0179] 当将 TCNQ 递增地加入聚合物溶液中直至基于 BBT-TTEH 为约 12 摩尔%时,不存在任何新反应产物峰的信号,但 TCNQ 阴离子峰稳定地提高,尽管不存在由于反应导致的 BBT-TTEH 明显损失。滴定数据汇总于下表 2 中。

[0180]

表 2. 向 BBT-TTEH 中的 TCNQ 添加					
化合物	FW	目标浓度	体积	当量	基于 BBT-TTEH 的%
BBT-TTEH	650	0.000185	2700	499.5	100
TCNQ	202	0.000441	2	0.9	0.18%
TCNQ	202	0.000441	12	5.3	1.06%
TCNQ	202	0.000441	22	9.7	1.94%
TCNQ	202	0.000441	32	14.1	2.83%
TCNQ	202	0.000441	42	18.5	3.71%
TCNQ	202	0.000441	52	22.9	4.59%
TCNQ	202	0.000441	72	31.8	6.36%
TCNQ	202	0.000441	92	40.6	8.13%
TCNQ	202	0.000441	112	49.4	9.90%
TCNQ	202	0.000441	132	58.2516	11.66%

[0181] 实施例 3—F2-TCNQ 和 BBT-TTEH 的反应

[0182] 研究类似于实施例 1 进行,主要区别是使用 F2-TCNQ 代替 F4-TCNQ。制备 BBT-TTEH 和 F2-TCNQ 的稀溶液。在每次将 F2-TCNQ 溶液加入 BBT-TTEH 溶液中以后,也通过 UV/VIS 光谱法追踪反应进程。下表 3 汇总了滴定数据。

[0183] 当将 F2-TCNQ 加入 BBT-TTEH 中时,BBT-TTEH 主峰在加入仅 8.5 摩尔%的 F2-TCNQ 以后显著降低。反应并未像用 F4-TCNQ 时那样进行完成。F2-TCNQ 非常好地反应,如通过 BBT-TTEH 峰的显著降低所示,表明反应接近完全氧化。

[0184]

表 3. 用于 BBT-TTEH 的 F2-TCNQ 氧化的添加程序

化合物	FW	目标浓度	体积	当量	基于 BBT-TTEH 的%
BBT-TTEH	650	1.81154E-05	2700	48.9	100
F2TCNQ	240	0.000415	10	4.2	8.48%
F2TCNQ	240	0.000415	20	8.3	16.97%
F2TCNQ	240	0.000415	30	12.5	25.45%
F2TCNQ	240	0.000415	40	16.6	33.94%
F2TCNQ	240	0.000415	50	20.8	42.42%
F2TCNQ	240	0.000415	60	24.9	50.91%
F2TCNQ	240	0.000415	70	29.1	59.39%
F2TCNQ	240	0.000415	90	37.4	76.36%
F2TCNQ	240	0.000415	110	45.7	93.33%
F2TCNQ	240	0.000415	140	58.1	118.79%

[0185] 实施例 4—用 BBT-TTEH 和 F4-TCNQ 的反应产物制备的涂层的电阻率

[0186] 使用甲苯作为反应的两种组分的溶剂, 制备 F4-TCNQ 的 2 和 3 毫摩尔溶液以及 BBT-TTEH 的 30 毫摩尔溶液。F4-TCNQ 流体的溶液需要加热至 90°C 以完全溶解。发现在可得到涂层的可测量电阻率以前必须加入基于 BBT-TTEH 为多于 20 摩尔%的 F4-TCNQ。制备如下表 4 所述一系列溶液。

[0187]

表 4

实施例 No.	化合物	FW	目标浓度	体积	当量	基于 BBT-TTEH 的%F4TCNQ	总体积
------------	-----	----	------	----	----	-------------------------	-----

[0188]

	BBT-TTEH	650	0.02	2000	40000	-----	
1	F4TCNQ	276	0.002	5000	10000	25.00%	7
2	F4TCNQ	276	0.002	6000	12000	30.00%	8
3	F4TCNQ	276	0.003	4500	13500	33.75%	6.5
4	F4TCNQ	276	0.003	5000	15000	37.50%	7

[0189] 以各种通过次数将以上流体涂覆于 ST-504(热稳定的 PET) 上并测量表面电阻率和光密度。还以 10mm/sec 涂覆对照实验室 HIL 流体 4 程以进行对比。将所有以上流体在 90°C 下搅拌并涂覆于 65°C 加热块上。结果显示于下表 5 中。

[0190]

表 5				
流体	通过次数 /叶片速度	光密度	电阻率	膜的颜色
实施例 No. 1	3 程, 40mm/s	0.12	无读数	蓝色
实施例 No. 2	4 程, 40mm/s	0.11	无读数	蓝灰色
实施例 No. 3	3 程, 40mm/s	0.14	19 莫姆/平方	蓝灰色
实施例 No. 4	4 程, 40mm/s	0.12	19 莫姆/平方	灰色
1%KHIL	4 程, 10mm/s	0.06	18 莫姆/平方	蓝灰色

[0191] 试验流体 No. 3 和 No. 4 的测量电阻率类似于对照 K-HIL 流体涂层,但具有较高的光密度(表 6)。注意到实施例 No. 4,3 程,20mm/s 的光密度与 K-HIL 对照专有物(proprietary)的空穴载流子层相同,即 0.10,但薄层电阻为 4 千欧姆,相对于对照的 4 莫姆/平方。观察涂层,在本试验 HIL 中存在多得多的肉眼可见的颗粒。

[0192]

表 6. 底栅极上的涂层的光密度和电阻率			
流体	通过次数/叶片速度	光密度	电阻率
K-HIL	3 程, 10mm/s	0.10	4 莫姆/平方
实施例 No. 3	3 程, 30mm/s	0.14	1 莫姆/平方

[0193]

实施例 No. 3	2 程, 30mm/s	0.13	1.5 莫姆/平方
实施例 No. 3	3 程, 20mm/s	0.12	800 千欧姆/平方
实施例 No. 4	3 程, 30mm/s	0.11	450 千欧姆/平方
实施例 No. 4	3 程, 20mm/s	0.10	400 千欧姆/平方
实施例 No. 4	3 程, 40mm/s	0.16	100 千欧姆/平方

[0194] 实施例 5—F4-TCNQ 和 BBT-TTEH 的电荷转移复合物的制备和溶解度

[0195] 在该研究中,要求基于 BBT-TTEH 约 35% F4-TCNQ 的摩尔比以产生电荷转移复合物的导电涂层。在溶液中,仅需要基于 BBT-TTEH 约 15-20 摩尔%的 F4-TCNQ 以完全淬灭共聚物的 660nm 吸收。初始溶剂筛选以 35 摩尔%比进行。电荷转移反应方便地在二氯甲烷中进行。

[0196] 通过将 29.4mg 的 BBT-TTEH(0.045 毫摩尔)溶于 4.4g 二氯甲烷中而制备 BBT-TTEH 储液。通过聚乙烯一次性移液管,然后将 4.02g(含 26.7mg,0.041 毫摩尔)该储液转移至装配有磁力搅拌器的干净 3 特拉姆(dram)透明玻璃瓶中。随着温和搅拌,逐滴加入

F4TCNQ(4.0mg, 0.0145 毫摩尔, 在 4.0g 二氯甲烷中) 溶液。溶液颜色快速地从蓝色变为黑色。所得溶液具有 0.38w/w% 的最终浓度, 不具有可观察到的不溶性材料, 且稳定几星期。

[0197] 实施例 6—用 F4-TCNQ 和 BBT-TTEH 的两阶段方法

[0198] 制备 CTC 涂层的两阶段路线由用 3 号涂覆棒将 BBT-TTEH(17.0mg, 在 1.5g 甲苯中) 溶液涂覆在 ST-504(热稳定的 PET) 上并干燥以产生蓝色层构成。然后用 3 号涂覆棒将 F4-TCNQ(2.0mg, 在 2.0g 乙酸乙酯中) 溶液涂覆于蓝色 BBT-TTEH 层的表面上。蓝色立即被漂白并将湿涂层用过量乙酸乙酯冲洗, 留下浅灰色涂层。该两阶段涂层的性能和光谱类似于通过 CTC 直接涂覆 o-DCB 溶液而制备的涂层。

[0199] 尽管当前实施例中所用溶剂会侵袭下层, 形成 F4-TCNQ/BBT-TTEH 复合物的这一方法最终可容许使用不能将 F4-TCNQ/BBT-TTEH 复合物溶剂化, 但仍对下层而言 orthogonal(即非破坏性) 的溶剂。

[0200] 实施例 7—用 F2-TCNQ 和 BBT-TTEH 的两阶段方法

[0201] 如实施例 2 中所示, 高至 100 摩尔% 的 F2-TCNQ 与 BBT-TTEH 在溶液中反应未导致共聚物的 670nm 吸收的完全损失。然而, 发现当将组分的深蓝色溶液涂覆并干燥以得到浅灰色导电涂层时, 在 35 摩尔% F2-TCNQ 发生 670nm 下 BBT-TTEH 吸收的完全损失。薄膜的表面电阻率为 $1.5\text{M}\Omega/\text{平方}$, 且厚膜电阻率为 $0.8\text{M}\Omega/\text{平方}$ 。显然, 在干膜内的高浓度下, 将可移动的 F2-TCNQ 固定化并迫入与共聚物的络合中, 而在溶液中, F2-TCNQ 保持部分地与共聚物分离并与共聚物平衡。

[0202] 实施例 8—NOPF₆ 和 BBT-TTEH 的反应

[0203] 向 BBT-TTEH 的二氯甲烷溶液中按份加入 NOPF₆ 的乙腈溶液。通过 UV/VIS 光谱法追踪反应。

[0204] 在 20 当量% NOPF₆(基于聚合物重复单元的当量数) 下, 聚合物的吸收峰显著降低, 但聚合物吸收峰直至加入 40 当量% 才完全消失。

[0205] 40% NOPF₆ 的 NOPF₆ 和 BBT-TTEH 氧化还原对的涂层是完全无色的。

[0206] 实施例 9—可选氧化剂

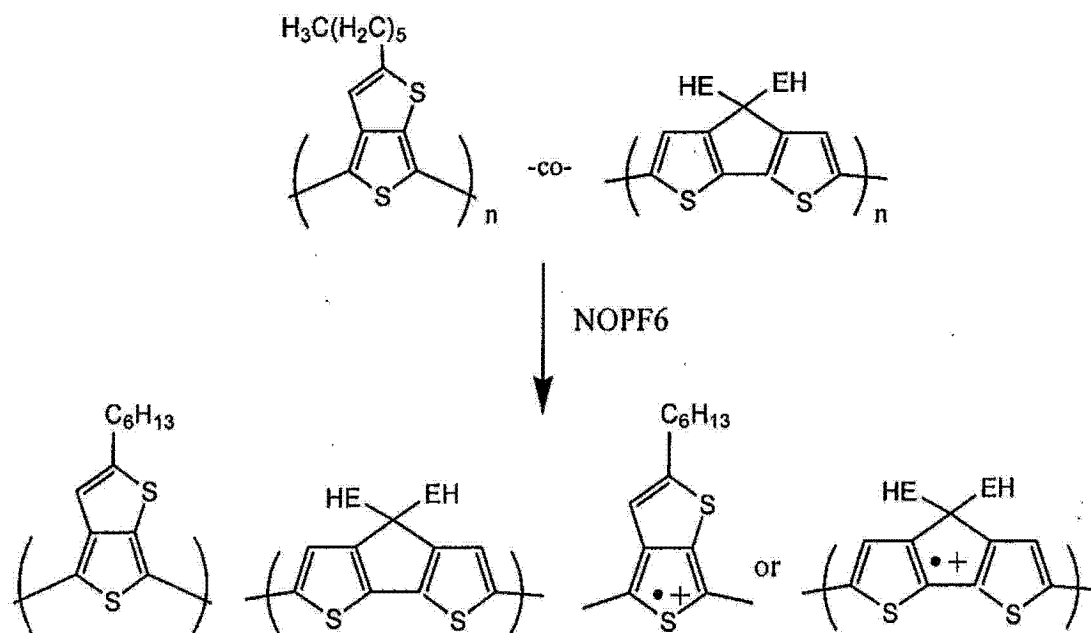
[0207] 与 BBT-TTC6 一起使用的两种氧化剂为六氟磷酸亚硝鎓(NOPF₆) 和六氟磷酸噻蒎鎓。后者由噻蒎和六氟磷酸亚硝鎓的反应制备。

[0208] 以下流程 6 说明了 NOPF₆ 作为氧化剂与 BBT-TTC6 一起使用。在该滴定中, 将聚合物溶于二氯甲烷中; 将 NOPF₆ 溶于乙腈中。反应产物为与 PF₆ 阴离子耦合的聚合物的自由基阳离子和一氧化氮(NO)。一氧化氮和二氯甲烷可通过使氮气鼓泡通过溶液而从反应混合物中除去。尽管 BBT-TTC6 本身不溶于乙腈中, 反应产物是完全可溶的。这特别有利, 因为 PV 电池的活性层组分都不溶于该溶剂中, 这意味着氧化还原对的反应产物可涂覆在活性层上。

[0209] 在 20 当量% NOPF₆(基于聚合物重复单元的当量数) 下, 聚合物的吸收峰显著降低, 但聚合物吸收峰直至加入 40 当量% 才完全消失。40% NOPF₆ 下的该氧化还原对的涂层是完全无色的。

[0210] 流程 6

[0211]



端点: 40 当量% NOPF_6

最大导电率: 在 75 当量% NOPF_6



[0212] 实施例 10—具有本发明空穴载流子层的有机光生伏打器件的实施方案

[0213] 功能性光生伏打器件使用本发明空穴载流子层构成。参考图 1, 器件 100 包括基底 110 和 170, 以及银栅极 120 和 160。光活性层 140 包含聚(3-己基噻吩)(P3HT) 和富勒烯。空穴阻挡层 130 置于光活性层 140 的第一侧与一个电极 120 之间。空穴载流子层 150 在光活性层 140 的相反侧与电极 160 之间。电极 120 和 160 连接在外载荷上。

[0214] 在某些实施方案中, 空穴载流子层 150 包含 BBT-TTC6 F4TCNQ 氧化还原对。在其它实施方案中, 空穴载流子层 150 包含 BBT-TTC6 F2TCNQ 氧化还原对。当电极 120 和 160 连接在外载荷上且器件暴露于日光下时, 器件产生电力。

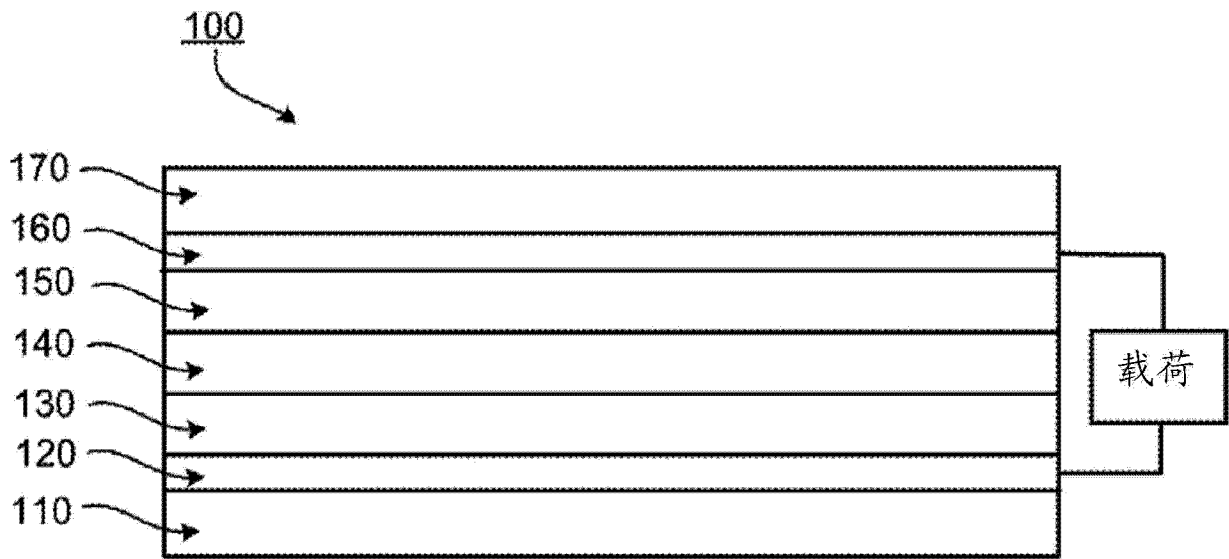


图 1

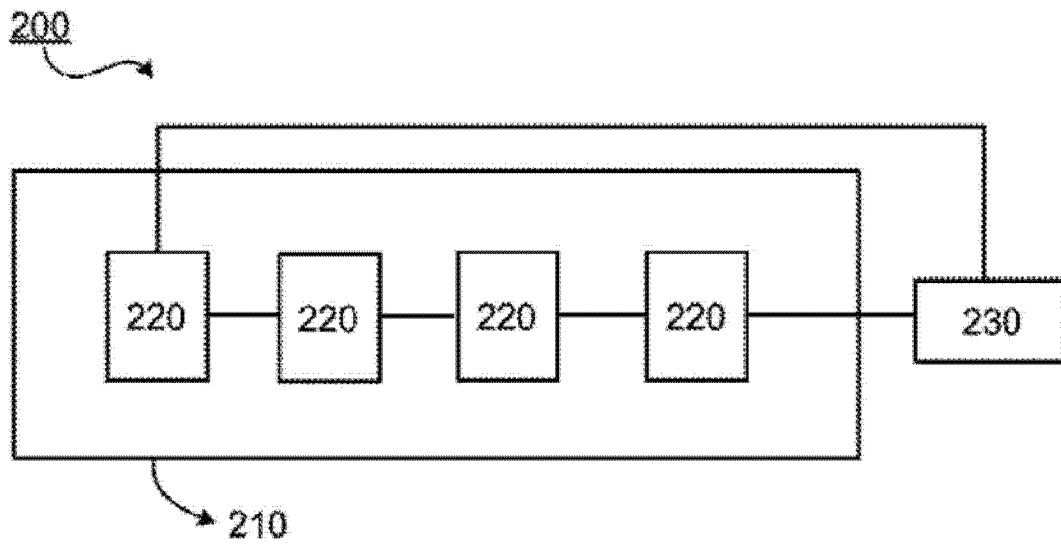


图 2

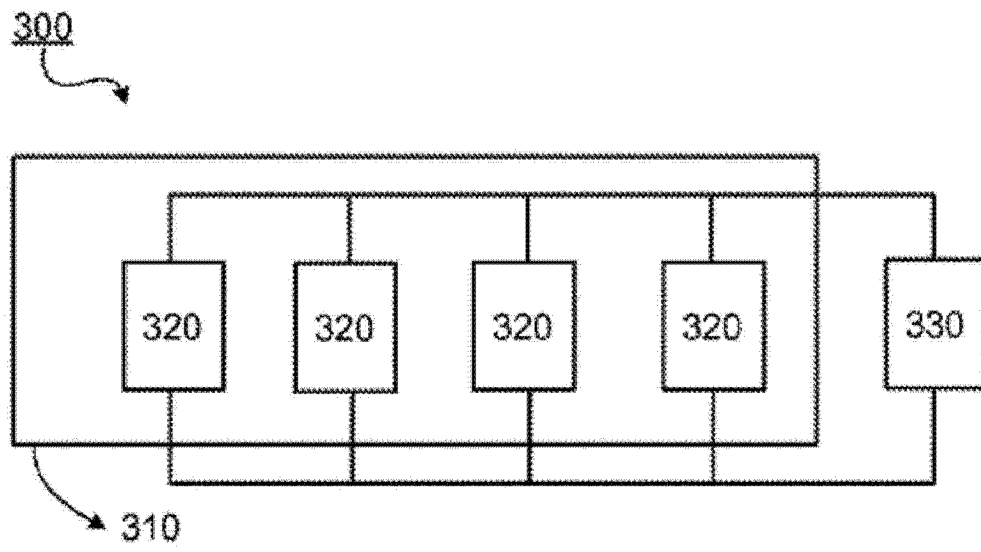


图 3