

文章编号:1673-9981(2010)04-0268-05

## 新型有机光伏材料的制备及其光伏性能\*

刘平<sup>1</sup>, 洪锐彬<sup>1</sup>, 关丽<sup>1,2</sup>, 梁禄生<sup>1</sup>, 陈土华<sup>1</sup>, 童真<sup>1</sup>, 邓文基<sup>3</sup>

(1. 华南理工大学材料科学研究所, 广东 广州 510640; 2. 广东药学院药科学院, 广东 广州 510006; 3. 华南理工大学物理系, 广东 广州 510640)

**摘要:**为了研究和开发新型有机光伏材料以及提高有机光伏器件的光电转换效率,我们设计、合成了新型齐聚噻吩衍生物:5-氰基-2,2',5',2"-三噻吩(3T-CN)、5,5"-二氰基-2,2',5',2"-三噻吩(3T-2CN)、5-氰基-2,2',5',2",5",2"-四噻吩(4T-CN)、5,5"-二氰基-2,2',5',2",5",2"-四噻吩(4T-2CN)、2,3,4,5-四噻吩基噻吩(XT)和2,5-(5'-氰基)噻吩基-3,4-噻吩基-噻吩(XT-2CN)。以3T-CN、3T-2CN、4T-CN、4T-2CN、XT和XT-2CN分别作为电子给体材料,3,4,9,10-二萘嵌苯四甲酸二酐(PTCDA)作为电子受体材料,组装了p-n异质结有机光伏器件,器件结构为:ITO/齐聚噻吩衍生物/PTCDA/Al,对这些器件的光伏性能进行了研究。研究发现,以3T-CN、3T-2CN、4T-CN、4T-2CN、XT和XT-2CN分别作为电子给体材料的有机光伏器件的光电转换效率分别为:1.51%,2.24%,2.10%,2.74%,0.58%和0.65%。电子给体材料中-CN基团的引入可以提高器件的光电转换效率。

**关键词:**齐聚噻吩衍生物; 电子给体; 光伏性能; -CN基团

**中图分类号:** TQ O 631 **文献标识码:** A

煤和石油是不能再生资源,而且在地球上的储量是有限的,因此人类在将来必然会面临能源枯竭的危险,寻找替代煤和石油的新能源是人类面临的一个重要任务。目前,直接把太阳辐射转变为电能的光伏电池受到世界各国的特别关注,光伏电池对环境几乎没有污染,其应用符合人类可持续发展的战略目标。自从Tang<sup>[1]</sup>于1986年首次报道具有1%光电转换效率的有机p-n异质结光伏电池以来,有机p-n异质结光伏电池的研究得到了迅猛发展。研究者利用各种有机色素和有机半导体对有机p-n异质结光伏电池开展了广泛研究<sup>[2-3]</sup>,且取得了很大进展。目前,利用有机半导体和富勒烯体系的有机p-n异质结光伏电池已达到了7.4%<sup>[4]</sup>的光电转换效率。

尽管目前有机p-n异质结光伏电池已达到了7.4%的光电转换效率,但与无机光伏电池相比,有机p-n异质结光伏电池的光电转换效率依然较低,

还达不到实用。因此,寻找新的有机光伏材料设计理论,继而合成具有优异光伏性能的有机光伏材料,从而提高有机光伏电池光电转换效率,是是目前研究有机光伏电池的主要内容之一。

本论文中,我们以发展新型有机光伏材料为目的,设计、合成了新型齐聚噻吩衍生物:5-氰基-2,2',5',2"-三噻吩(3T-CN)、5,5"-二氰基-2,2',5',2"-三噻吩(3T-2CN)、5-氰基-2,2',5',2",5",2"-四噻吩(4T-CN)、5,5"-二氰基-2,2',5',2",5",2"-四噻吩(4T-2CN)、2,3,4,5-四噻吩基噻吩(XT)和2,5-(5'-氰基)噻吩基-3,4-噻吩基-噻吩(XT-2CN)(如图1所示),研究了这些新型齐聚噻吩衍生物的光伏性能。

### 1 实验部分

收稿日期:2010-10-16

\* 基金项目:国家自然科学基金项目(20774031,21074039);教育部博士点基金项目(20090172110011);广东省科技计划资助项目(2006A10702003,2009B090300025,2010A090100001)

作者简介:刘平(1962—),男,陕西西安人,教授,博士。

## 1.1 原料与试剂

所用溶剂采用通常的方法纯化和干燥. 2-溴噻吩, 3,4-二溴噻吩和金属镁片为 Alfa Aesar 公司产品. 镍催化剂, N-氯磺酰异氰酸酯和茚四甲酸二酐

(PTCDA)均为 Aldrich 公司产品, 直接使用. 2,2'; 5',2"-三噻吩(3T), 2,2';5',2":5",2"-四噻吩(4T)和 2,3,4,5-四噻吩基噻吩(XT)为本实验室自行合成<sup>[5]</sup>.

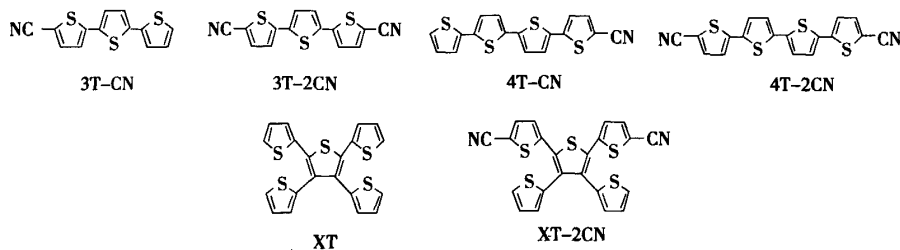


图1 3T-CN, 3T-2CN, 4T-CN, 4T-2CN, XT 和 XT-2CN 的分子结构

## 1.2 测定

紫外光谱的测定采用美国热电公司的 Helios-γ 型光谱仪.

## 2 结果和讨论

### 2.1 齐聚噻吩衍生物的合成

#### 2.1.1 3T-CN 的合成

称取一定量 3T, 加入至三口烧瓶中, 以二氯甲烷为溶剂, 从滴液漏斗中缓慢滴入一定量的 N-氯磺酰异氰酸酯, 在氮气保护下搅拌反应 4 h 后, 加入 N,N-二甲基甲酰胺再反应 15 h. 用蒸馏水水解 3 h, 用二氯甲烷萃取, 再加入无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  将产物除水, 过滤, 减压蒸馏除去二氯甲烷. 最后用甲苯和石油醚的混合溶剂为冲洗液将粗产物进行硅胶柱分离提纯, 得到目标产物. MS (EI):  $m/z$  274 ( $\text{M}^+$ );  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.52 (d,  $^1\text{H}$ , ArH), 7.28 (d,  $^1\text{H}$ , ArH), 7.22 (d,  $^1\text{H}$ , ArH), 7.18 (d,  $^1\text{H}$ , ArH), 7.11 (s,  $^1\text{H}$ , ArH), 7.10 (s,  $^1\text{H}$ , ArH), 7.04 (t,  $^1\text{H}$ , ArH).

#### 2.1.2 3T-2CN 的合成

合成方法类似于 3T-CN 的合成. 通过控制 3T、N-氯磺酰异氰酸酯、N,N-二甲基甲酰胺的投入比例即可得到 3T-2CN. MS (EI)  $m/z$ : 298 ( $\text{M}^+$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.53 (d, 2H, ArH), 7.22 (s, 2H, ArH), 7.15 (d, 2H, ArH).

#### 2.1.3 4T-CN 的合成

称取一定量 4T, 加入至三口烧瓶中, 以二氯甲烷为溶剂, 从滴液漏斗中缓慢滴入一定量的 N-氯磺酰异氰酸酯, 在氮气保护下搅拌反应 4 h 后, 加入 N,N-二甲基甲酰胺再反应 15 h. 用蒸馏水水解 3 h, 用二氯甲烷萃取, 再加入无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  将产物除水, 过滤, 减压蒸馏除去二氯甲烷. 最后用甲苯和石油醚的混合溶剂为冲洗液将粗产物进行硅胶柱分离提纯, 得到目标产物. MS (EI):  $m/z$  355 ( $\text{M}^+$ );  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.52 (d,  $^1\text{H}$ , ArH), 7.24 (d,  $^1\text{H}$ , ArH), 7.19 (s,  $^1\text{H}$ , ArH), 7.18 (s,  $^1\text{H}$ , ArH), 7.15-7.07 (m, 4H, ArH), 7.03 (t,  $^1\text{H}$ , ArH).

#### 2.1.4 4T-2CN 的合成

合成方法类似于 4T-CN 的合成. 通过控制 4T、N-氯磺酰异氰酸酯、N,N-二甲基甲酰胺的投入比例即可得到 4T-2CN. MS (EI)  $m/z$ : 379 ( $\text{M}^+$ );  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (ppm) = 7.55 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.16 (d, 2H), 7.14 (d, 2H).

#### 2.1.5 XT-2CN 的合成

于三口烧瓶中加入一定量的 XT 和二氯甲烷, 在  $\text{N}_2$  保护下从滴液漏斗中缓慢加入一定量 N-氯磺酰异氰酸酯, 搅拌反应 6 h, 加入 N,N-二甲基甲酰胺再反应 1 h. 产物经蒸馏水水解、二氯甲烷萃取和无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥后, 用硅胶柱分离提纯得到黄色粉末即为目标产物. MS (EI)  $m/z$ : 462 ( $\text{M}^+$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.46 (d, 2H, ArH), 7.41 (d, 2H, ArH), 7.13 (d, 2H, ArH), 7.02 (t,

2H,ArH), 6.92 (d, 2H,ArH).

### 2.2 齐聚噻吩衍生物及 PTCDA 的 HOMO、LUMO 能级

PTCDA<sup>[5]</sup>是一种化学性质稳定的单斜晶系有机半导体材料,HOMO能级为-7.00 eV,LUMO能级为-4.66 eV.PTCDA通常被用作n-型半材料,即作为电子受体材料.本论文中所设计、合成的齐聚噻吩衍生物是否能与PTCDA进行有效的匹配形成p-n异质结,为此,测定了所设计、合成齐聚噻吩衍生物的氧化和还原电位,通过氧化和还原电位,计算出这些齐聚噻吩衍生物的HOMO和LUMO能级,如图1所示.图1清楚的显示出各齐聚噻吩衍生物的LUMO能级均高于PTCDA的LUMO能级,有利于被激发电子由电子给体的LUMO能级

转移到电子受体的LUMO能级.这个结果说明,所设计、合成的齐聚噻吩衍生物能与PTCDA进行有效的匹配形成p-n异质结.

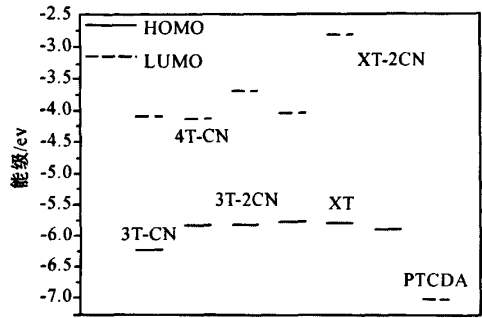


图1 齐聚噻吩衍生物及 PTCDA 的能级

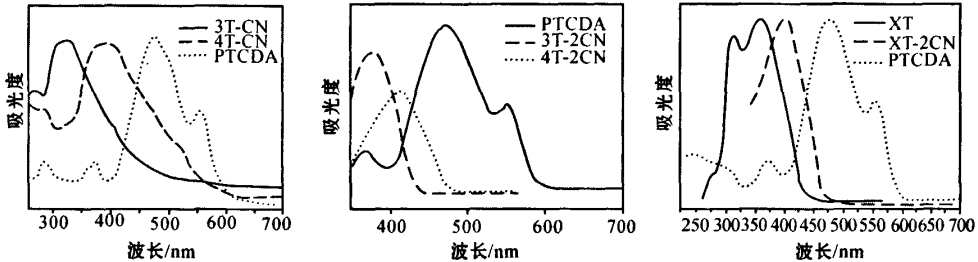


图2 齐聚噻吩衍生物及 PTCDA 薄膜的紫外-可见吸收光谱

### 2.3 齐聚衍生物薄膜的紫外-可见吸收光谱

对于有机半导体材料,当其作为有机光伏材料使用时,其紫外-可见吸收区域是一个非常重要的参数.图2是各齐聚噻吩衍生物及PTCDA薄膜的紫外-可见吸收光谱.从图2中可以看出,相对于3T-CN,4T-CN发生了红移;相对于3T-2CN,4T-2CN也发生了红移;相对于XT,XT-2CN同样发生了红移.原因是增加了一个噻吩环或引入了两个-CN基团,有效共轭程度得到了提高,因此发生了红移.另外,PTCDA薄膜的紫外-可见光谱吸收范围是400~700 nm,而各齐聚噻吩衍生物薄膜的紫外-可见光谱吸收范围是280-500 nm,如果将各齐聚噻吩衍生物分别与PTCDA结合制作成有机p-n异质结光伏器件,可以拓宽器件对太阳光谱的响应范围,期望得到较好的光伏性能.

用3T-CN、4T-CN、3T-2CN、4T-2CN、XT和XT-2CN作为电子给体材料,PTCDA作为电子受体材料,组装了如图3所示的有机光伏器件,器件结构为ITO/齐聚噻吩衍生物/PTCDA/Al.器件基底为规格1 cm<sup>2</sup>的ITO玻璃,蒸镀前依次用洗涤剂、丙酮、乙醇进行洗涤,然后烘干待用.齐聚噻吩衍生物及PTCDA和铝依次采用真空蒸镀的方法沉积到ITO玻璃上,其中,电子给体层和电子受体层的厚度约为80~100 nm,金属铝的厚度约为200 nm.

### 2.4 齐聚噻吩衍生物的光伏性能

为了考察各齐聚噻吩衍生物的光伏性能,分别



图3 有机光伏器件示意图

在78.2 mW/cm<sup>2</sup>的模拟太阳光照射下,以3T-

CN, 3T-2CN, 4T-CN, 4T-2CN, XT, XT-2CN 分别作为电子给体材料的有机光伏器件的光电转换效率

分别为:1.51%, 2.24%, 2.10%, 2.74%, 0.58%和0.65%,如表1所示。

表1 齐聚噻吩衍生物的光伏性能

	3T-CN	3T-2CN	4T-CN	4T-2CN	XT	XT-2CN
光电转换效率/%	1.51	2.24	2.10	2.74	0.58	0.65

2,2':5',2''-三噻吩(3T)和2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩(4T)的末端 $\alpha$ 位置不含有-CN取代基团,在同样条件下,笔者实验室曾测定了器件ITO/3T/PTCDA/Al和ITO/4T/PTCDA/Al的光伏性能<sup>[6]</sup>,发现以3T作为电子给体材料的有机光伏器件,几乎没有光电转换效率;而以4T作为电子给体材料的有机光伏器件,其光电转换效率仅为0.23%。同器件ITO/3T/PTCDA/Al相比,基于3T-CN和3T-2CN的光伏器件,其光电转换效率得到了很大提高。同样,同器件ITO/4T/PTCDA/Al相比,基于4T-CN和4T-2CN的光伏器件,其光电转换效率也得到了很大提高。XT不含有-CN取代基团,基于XT光伏器件的光电转换效率为0.58%,而基于XT-2CN光伏器件的光电转换效率为0.65%,上述的研究结果表明,电子给体材料中引入-CN基团可以提高器件的光电转换效率。-CN基团是一个强吸电子基团,为什么-CN基团的引入会提高器件的光电转换效率,这个原因还有待于进行更深入的研究。但这个结果对于设计、优化高性能有机光伏材料是有帮助的。

### 3 结论

设计、合成了新型齐聚噻吩衍生物:3T-CN, 3T-2CN, 4T-CN, 4T-2CN, XT和XT-2CN。以3T-CN, 3T-2CN, 4T-CN, 4T-2CN, XT和XT-2CN分别作为电子给体材料, PTCDA作为电子受体材料,组装了p-n异质结有机光伏器件,对这些器件的光

伏性能进行了研究。研究发现,以3T-CN, 3T-2CN, 4T-CN, 4T-2CN, XT和XT-2CN分别作为电子给体材料的有机光伏器件的光电转换效率分别为:1.51%, 2.24%, 2.10%, 2.74%, 0.58%和0.65%。电子给体材料中-CN基团的引入可以提高器件的光电转换效率。

#### 参考文献:

- [1] TANG C W. Two-layer organic photovoltaic cell[J]. *Appl Phys Lett*, 1986, 48:183-185.
- [2] TSUZUKI T, HIROTA N, NOMA N, et al. Photoelectrical conversion of p-n heterojunction devices using thin films of titanil phthalocyanine and a perylene pigment [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 273:177-180.
- [3] HOU J H, TAN Z A, YAN Y, et al. Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with bi(thienylenevinylene) side chain [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128:4911-4916.
- [4] LIANG Y Y, XU Z, XIA J B, et al. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% [J]. *Adv Mater*, 2010, 22:1-4.
- [5] JIANG C Y, LIU P, DENG W J. Synthesis and photovoltaic properties of formyl end-capped oligothiophenes[J]. *Synthetic Communications*, 2009, 39: 2360-2369.
- [6] LIU P, PAN W Z, HUANG M S, et al. Organic photovoltaic properties based on oligothiophenes [J]. *Chin Chem Lett*, 2006, 17:903-906.

## Synthesis and photovoltaic properties of novel organic photovoltaic materials

LIU Ping<sup>1</sup>, HONG Rui-bin<sup>1</sup>, GUAN Li<sup>1,2</sup>, LIANG Lu-sheng<sup>1</sup>, CHEN Tu-hua, TONG Zhen<sup>1</sup>, DENG Wen-jia<sup>3</sup>

(1. *Research Institute of Materials Science, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, China*; 2. *Department of Pharmacy, Guangdong pharmaceutical college, Guangzhou 510006, China*; 3. *Department of Applied Physics, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, China*)

**Abstract:** For the purpose of developing novel photovoltaic materials and organic photovoltaic devices with good performance characteristics, 5-cyano-2,2':5',2''-terthiophene (3T-CN), 5,5''-dicyano-2,2':5',2''-terthiophene (3T-2CN), 5-cyano-2,2':5',2'';5'',2'''-tetrathiophene (4T-CN), 5,5'''-bicyano-2,2':5',2'';5'',2'''-quaterthiophene (4T-2CN), 2,3,4,5-tetrath-iopenyl-thiophene (XT) and 2,5(5'-cyano-thiopenyl)-3,4-terthio-penyl-thiophene(XT-2CN) were synthesized. The photovoltaic devices were fabricated using 3T-CN, 3T-2CN, 4T-CN, 4T-2CN, XT, XT-2CN and 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTC-DA). The Photo-electric conversion efficiency based on 3T-CN, 3T-2CN, 4T-CN, 4T-2CN, XT, XT-2CN were 1.51%, 2.24%, 2.10%, 2.74%, 0.58% and 0.65%, respectively. The -CN group played an important role in increasing the conversion efficiency.

**Key words:** oligothiophene derivative; cyano group; photovoltaic devices; photovoltaic property