

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20720141150099

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕士学位论文

新型窄带隙聚合物太阳能电池给体材料的设计与合成

Design and Synthesis of Novel Low Band Gap Polymers for Organic Solar Cells

胡志明

指导教师姓名: 刘安华 副教授

何 凤 副教授

专业名称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2017 年 5 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2017 年 月

# **Design and Synthesis of Novel Low Band Gap Polymers for Organic Solar Cells**



A Thesis Presented for Master of Science

at Xiamen University

By

**Zhiming Hu**

**Advisor: Associate Professor Anhua Liu**

**Advisor: Associate Professor Feng He**

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

April 2017

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

( ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于年 月 日解密，解密后适用上述授权。

( ) 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要.....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 概述 .....	1
1.2 有机太阳能电池材料的研究进展.....	1
1.3 聚合物太阳能电池的概述 .....	3
1.3.1 聚合物太阳能电池的工作原理 .....	3
1.3.2 聚合物太阳能电池的结构.....	4
1.3.3 有机太阳能电池的基本参数 .....	5
1.4 聚合物给体材料的研究现状 .....	7
1.5 基于苯并噻二唑的 D-A 型共轭聚合物给体材料研究.....	10
1.5.1 不同的骨架对苯并噻二唑聚合物给体材料的影响.....	10
1.5.2 侧链对 D-A 型苯并噻二唑共聚物的影响 .....	11
1.5.3 异原子对苯并噻二唑聚合物给体材料的影响 .....	13
1.6 本论文的设计思想及研究内容 .....	15
<b>第二章 实验试剂和测试仪器 .....</b>	<b>16</b>
2.1 实验试剂 .....	16
2.2 溶剂的纯化处理.....	18
2.3 测试方法与仪器.....	18
2.4 有机太阳电池的制备 .....	20
<b>第三章 高效氯取代聚合物给体材料的合成及其光伏性能研究 .....</b>	<b>22</b>
3.1 前言.....	22
3.2 实验部分 .....	23
3.2.1 合成路线 .....	23
3.2.2 合成过程.....	23
3.3 结果与讨论 .....	27

3.3.1 聚合物的光谱和电化学性质 .....	28
3.3.2 聚合物的热性质 .....	31
3.3.3 聚合物的光伏性能.....	32
3.3.4 聚合物的形貌表征.....	34
<b>3.4 本章小结 .....</b>	<b>36</b>
<b>第四章 基于苯并噻二唑四噻吩聚合物给体材料的合成及其光伏性能</b>	
<b>研究.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 前言 .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 实验部分 .....</b>	<b>38</b>
4.2.1 合成路线 .....	38
4.2.2 合成过程.....	39
<b>4.3 结果与讨论 .....</b>	<b>44</b>
4.3.1 聚合物的光谱和电化学性质 .....	44
4.3.2 聚合物的热性能 .....	46
4.3.3 聚合物的光伏性能.....	47
4.3.4 聚合物的形貌表征.....	49
<b>4.4 本章小结 .....</b>	<b>50</b>
<b>第五章 总结 .....</b>	<b>52</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>54</b>
<b>硕士期间发表的论文及专利 .....</b>	<b>65</b>
<b>致谢.....</b>	<b>66</b>

---

## Content

<b>Abstract in Chinese .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Research progress of organic solar cell materials .....</b>	<b>1</b>
<b>1.3 The introduction for PSCs .....</b>	<b>3</b>
1.3.1 Working mechanism for PSCs.....	3
1.3.2 Structure for PSCs .....	4
1.3.2 The parameters for PSCs.....	5
<b>1.4 Development of solar cell donor polymers .....</b>	<b>7</b>
<b>1.5 Development of BT-based solar cell donor polymers .....</b>	<b>10</b>
1.5.1 Effect of Polymer Backbone .....	10
1.5.2 Influence of Side Chains .....	11
1.5.3 Influence of the Substituents .....	13
<b>1.6 Scheme and objective of this dissertation.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapter 2 Experimental .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Materials.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Purification of solvent .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3 Test methods and equipment .....</b>	<b>18</b>
<b>2.4 Preparation of organic solar cell.....</b>	<b>20</b>
<b>Chapter 3 Design and Synthesis of Chlorinated Benzothiadiazole-</b>	
<b>Based Polymers for Efficient Solar Energy Conversion.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Experimental section.....</b>	<b>23</b>
3.2.1 Synthesis route.....	23
3.2.2 Synthesis process .....	23

<b>3.3 Results and discussion</b> .....	<b>27</b>
3.3.1 Optical and electrical properties of polymers.....	28
3.3.2 Thermal properties .....	31
3.3.3 Photovoltaic properties .....	32
3.3.4 Morphology characterization.....	34
<b>3.4 Conclusion</b> .....	<b>36</b>
<b>Chapter 4 Design and Synthesis of Benzothiadiazole-Based donor Polymers for Efficient Solar Energy Conversion</b> .....	<b>37</b>
<b>4.1 Introduction</b> .....	<b>37</b>
<b>4.2 Experimental section</b> .....	<b>38</b>
4.2.1 Synthesis route.....	39
4.2.2 Synthesis process .....	39
<b>4.3 Results and discussion</b> .....	<b>44</b>
4.3.1 Optical and electrical properties of polymers.....	44
4.3.2 Thermal properties .....	46
4.3.3 Photovoltaic properties .....	47
4.3.4 Morphology characterization.....	49
<b>4.4 Conclusion</b> .....	<b>50</b>
<b>Chapter 5 Conclusions</b> .....	<b>52</b>
<b>Reference</b> .....	<b>54</b>
<b>Publications</b> .....	<b>65</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>66</b>



## 摘要

聚合物太阳能电池由于其制造成本低，材料轻量化，加工性能优良，易于大规模生产等优点，具有巨大的开发潜力，因而成为近年来有机光电器件研究的热点。苯并噻二唑单元在高效的有机太阳能电池材料中被广泛使用，由于其具有一定的刚性平面结构和良好的载流子传输特性，并能与给电子基团形成给体-受体 (D-A) 共轭结构，从而获得窄带隙，宽/强吸收的有机太阳能电池材料。

本文根据给体-受体 (D-A) 的思路，以苯并噻二唑 (BT) 为核心设计并合成了一系列新型有机太阳能电池的给体材料，并对它们的热稳定性能，光吸收性能，电化学性能以及分子结构等进行表征，同时详细地研究了该系列给体材料在有机太阳能电池器件中的光电转换性能，并对器件的薄膜形貌进行了深入的分析。

首先我们将氯原子引入到苯并噻二唑中，合成了分别含有 0 个、1 个和 2 个氯原子取代的苯并噻二唑四噻吩聚合物。通过引入氯原子增加聚合物太阳能电池器件的开路电压 ( $V_{oc}$ )，并提高器件的光电转换性能 (PCE)。研究发现在 BT 上氯原子取代的共轭聚合物可以通过控制氯原子的取代位置及个数来调控共轭聚合物/受体共混薄膜的结晶尺寸以及聚合物分子链的排列方式。单氯取代的聚合物 **PCBT4T-2OD** 具有大部分的‘face-on’取向，而非氯代聚合物 **PBT4T-2OD** 和双氯取代的 **PCCBT4T-2OD** 则很少有该方向的取向。同时聚合物 **PCBT4T-2OD** 在这三种聚合物中具有最大的结晶尺寸。增加聚合物‘face-on’取向以及增加结晶尺寸有利于提升活性层中的电荷传输能力并增强聚合物太阳能电池的性能。最终以单氯取代的聚合物制备的太阳能电池器件的光电转换效率达到 8.21%，这比非氯代聚合物的性能约高出了 68%。

上面我们研究了单氯取代有利于提高器件的性能，而再增加一个氯原子后器件的性能反而下降了，基于此，我们将其中的第二个氯原子换成了氟取代，通过氟，氯原子共同作用，细调能级，带隙以及其与 PCBM 的溶解性，以期实现更好的性能。同时聚合物 **PCBT4T-2OD** 具有较大的侧链 C8C12，由于侧链对聚合物的成膜性及其可加工性都会产生较大的影响，因此我们通过缩短烷基链以期获得更好的成膜性及可加工性能，以提高其性能。最终研究结果表明，氟原子引入后，聚合物 **PCFBT4T-2OD** 的 HOMO 能级没有太大的变化，而 LUMO 能级却

降低了，同时聚合物的光谱有了明显的红移，并且最终  $V_{oc}$  为 0.72 V,  $J_{sc}$  为 17.61  $\text{mA cm}^{-2}$ , 光电转换效率为 8.84%，通过氟、氯的共同作用使得其电流和电压均有明显的提升，最终实现较高的 PCE。另外我们将侧链缩短后，虽然光谱有了一定的红移，但是 HOMO 能级也随之降低，最后  $V_{oc}$  也下降较为明显，因此整体性能也有所下降。

通过以上工作，我们发现氯取代在一定程度上可以调控聚合物的能级，提高太阳能电池的性能，同时可以通过氟、氯的共同作用来细调，以实现更好的性能。这为聚合物太阳能电池的发展提供了新思路。

关键词：聚合物太阳能电池；氯取代聚合物；给体-受体 (D-A)；聚合物给体

## Abstract

Polymer solar cells (PSCs) have been given significant attention in recent years owing to their benefits of low cost, lightweight, and flexibility, as well as their strong advantages of no need for vacuum processing and high temperature sintering, nontoxic end products, etc. Benzothiadiazole unit is widely used in high performance solar cell materials, owing to its rigid structure and high carrier transport characteristics. Combine with electron donating groups to form donor acceptor (D-A) conjugate structure, obtained a low bandgap, wide and strong absorption organic solar cell materials.

In this thesis, we design and synthesis of a series of donor-acceptor (D-A) solar cell material based on benzothiadiazole, and their thermal stability, optical absorption properties, electrochemical properties and theoretical calculation were characterized. In addition, the power conversion efficiencies (PCE) of these donors were discussed based on OSC device optimization and mechanism studies. Besides we analyzed the morphology of the film.

Firstly, we describe the synthesis of DTBT monomers with either 0, 1, or 2 chlorine atoms on the BT unit and their corresponding copolymers with the electron rich donor bithiophene. Chlorinated benzothiadiazole-based polymers with multiple chlorine atoms to achieve enhanced open-circuit voltage and improved power conversion efficiency. Chlorine substitution was found to affect molecular orientation, increase crystallinity, and thereby alter band gap and charge transport properties. The one-chlorine-substituted **PCBT4T-2OD** exhibited a larger portion of ‘face-on’ orientation than that of other two polymers, nonchlorinated **PBT4T-2OD** and two-chlorine-substituted **PCCBT4T-2OD**, in the polymer:PC<sub>71</sub>BM blended films. **PCBT4T-2OD** also showed the largest crystallite sizes in those three polymers. The improved molecular orientation and larger crystallite sizes would definitely facilitate the charge transport in the active layer and enhance the performance of corresponding polymer solar cells. The highest power conversion efficiency of 8.21% with PC<sub>71</sub>BM

was achieved in the photovoltaic device of **PCBT4T-2OD**. It is approximately 68% higher than that of the nonchlorine analog.

Based on the above research, we found mono-chlorinated benzothiadiazole-based polymers achieve improved power conversion efficiency, while the power conversion efficiency has declined after introduced two chlorine atoms. Therefore, we replaced the second chlorine atoms to fluorine, energy levels, band gap and its solubility are regulated by the interaction of fluorine and chlorine atoms. At the same time, the side chains play an important role in determining the intermolecular interactions between different polymer chains and polymer-fullerene interaction at the interface between regions, as well as affecting the process ability of the polymers. Thus, we replaced the side chain of **PCBT4T-2OD** and synthesis the polymer **PCBT4T-2BO**. The polymer **PCFBT4T-2OD** introduced the fluorine atoms can enhance the  $J_{sc}$  while do not reduce the  $V_{oc}$ , Therefore, the power conversion efficiency reach 8.84%. After shorten the side chain, although the spectra have a certain redshift, but HOMO level also decreased, the  $V_{oc}$  finally fell more obvious, so the overall performance also declined.

In conclusion, we found that chlorine substitution can fine the level of the polymer and improve the performance of the solar cell, at the same time through the interaction of fluorine and chlorine atoms can achieve better performance. Which provide new ideas for the development of the polymer solar cell.

**Keywords:** polymer solar cells; chlorinated polymers; D-A conjugated polymer; polymer donor

# 第一章 绪论

## 1.1 概述

众所周知，人类的进步离不开能源，直到现如今化石能源仍是当今社会能源的主要来源，但是无限制的使用化石能源最终会导致能源枯竭，随之而来的是一系列的全球问题，例如能源危机、环境污染，这些都将对人类的生存和发展构成极大的威胁<sup>[1-8]</sup>。因此，人类迫切需要开发新能源以面对将要到来的能源危机，这也是可持续发展的必然之路。目前全球都在积极开发如太阳能、风能、潮汐能、地热能等新能源，其中太阳能是取之不尽、用之不竭的绿色可再生能源，将太阳能有效地转换为电能的太阳能电池是解决目前人类社会面临的能源和环境危机的有效途径之一<sup>[9-16]</sup>。

有机太阳能电池由于其柔韧性、低成本、质量轻等特点受到了极大的关注<sup>[11, 17-24]</sup>。典型的体相异质结太阳能电池是由给受体材料组成，其中近年来关注的主要给体材料可以分为两类， $\pi$  共轭聚合物给体和  $\pi$  共轭小分子给体材料<sup>[25]</sup>。 $\pi$  共轭小分子有着明确的结构、易于纯化并具有很高的分子精度。但是对于小分子太阳能电池来说可能会因为存在非常少的杂质而破坏整个电池<sup>[26-29]</sup>。然而  $\pi$  共轭聚合物有着很好的溶解性和粘度，因此能够使用打印技术创造出光滑均匀的感光薄膜，聚合物给体材料将会具有非常大应用前景<sup>[10, 11, 30-38]</sup>。

## 1.2 有机太阳能电池材料的研究进展

经过将近十年的发展，本体异质结太阳能电池在整个领域的最高认证光电转化效率已经逼近 13%<sup>[39]</sup>。其中，单层电池器件的最高认证 PCE 已经从 5% 提高到了 11.6%<sup>[27]</sup>，叠层电池的最高认证 PCE 已经达 12.7%<sup>[39]</sup>。但是科研工作者还需进一步努力提高器件效率，同时改善其稳定性，以促进有机光伏器件的商业化使用。

太阳能电池是利用光生伏特效应将光能直接转化为电能的装置。在 1959 年，D.Kearns 和 M.Calvin 将单层葱夹在两个不同功函数的电极之间，获得了 200 mV 的开路电压，但是由于效率太低，在当时并未引起足够的重视<sup>[40]</sup>。直到 1986 年，

华人邓青云博士<sup>[41]</sup>改善了器件的核心结构。由四羧酸基芘的一种衍生物和铜酞菁 (CuPc) 组成的双层膜, 光电转化效率达到了 1%。这种双层膜异质结构 (P-N 结) 在后来的太阳能电池研究领域中具有广泛的应用, 在有机太阳能电池发展领域起到里程碑作用。六年之后, Heeger 和 Wudl 等人<sup>[42]</sup>制备出基于 MEH-PPV 和可溶性富勒烯衍生物 PC<sub>61</sub>BM, 并从中观察到了超快的电子传输, 这也暗示了在有机太阳能电池领域使用共轭聚合物作为给体材料, 富勒烯衍生物作为受体材料具有非常大的应用前景。与此同时, 本体异质结 (BHJ) 的概念被引入到解决有限的激子 (紧紧束缚的电子-空穴对) 在有机太阳能电池的扩散长度, 这一点对于以前的太阳能电池器件是一个比较严重的问题<sup>[43]</sup>。直到 1995 年, Heeger 等人<sup>[43]</sup>分别证实了本体异质结在聚合物: 富勒烯衍生物和聚合物: 聚合物混合薄膜中的使用, 在这里给受体界面区为电荷的分离和传输形成了较大的界面面积和纳米尺寸的路径。到目前为止, 单节、双节和三节使用共轭聚合物作为给体富勒烯衍生物作为受体的有机太阳能电池的光电转化效率已经超过了 10.5%<sup>[33, 44-48]</sup>, 11%<sup>[49]</sup>和 11.5%<sup>[50, 51]</sup>。图 1.1 列出了太阳能电池发展至今光电转化效率提升图, 图中反映了整个太阳能电池发展的趋势。目前各种各样的分子主链结构的聚合物组成的太阳能电池器件效率也都已经达到 10%。

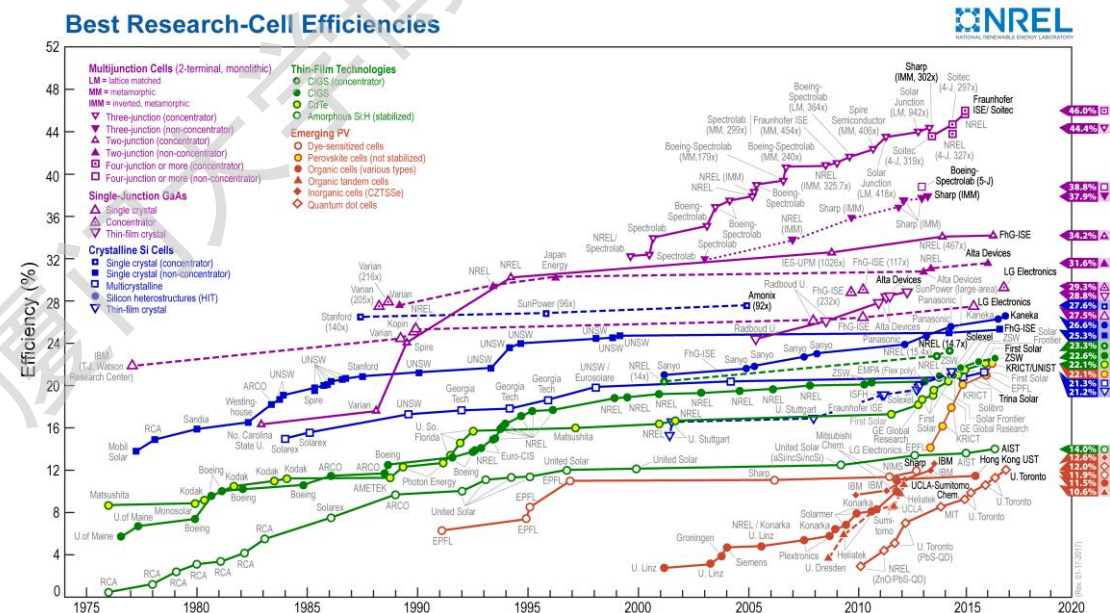


图 1.1 太阳能电池的发展趋势

有机小分子给体材料结构确定,易提纯且无批次差别使得其在太阳能电池领域也得到迅速的发展。此外,小分子还避免了链以及链端缺陷。在最近的几年里,已经有数百篇关于可溶液加工的小分子太阳能电池的论文<sup>[26, 28, 52-54]</sup>。涉及分子设计与合成,器件设计优化等,光电转化效率同时获得了成倍的提升。以 PCE 达 9% 作为分界线,总体进展可概述为:南开大学最先基于 BDT 为核或联噻吩为核、同染料为端基合成了一系列小分子给体材料, PCE 最先突破 9%<sup>[52]</sup>,随后华南理工大学报道了一系列宽吸收的卟啉材料, PCE 超过 9%<sup>[55]</sup>,随后国家纳米中心报道了以双氟代 BT 为核的小分子材料, PCE 超过 9%<sup>[56]</sup>,之后北京理工大学报道了 IDT 为核的小分子, PCE 也超过 9%<sup>[57]</sup>。当然也有很多研究根据上述报道的小分子结构进行化学微调,同样获得了较高的 PCE。

### 1.3 聚合物太阳能电池的概述

#### 1.3.1 聚合物太阳能电池的工作原理

典型的本体异质结 (BHJ) 太阳能电池的工作原理如图 1.2 所示,器件的整个光电转换过程可以归纳为以下四个过程:

- 1) 光透过 ITO 电极照射到活性层后,给、受体材料吸收光子形成一个激子;
- 2) 激子扩散到给/受体界面处;
- 3) 在给受体能极差的驱动下,激子解离成自由的电子和空穴;
- 4) 自由的电子和空穴分别经过给受体各自形成的传输通道到达电极<sup>[25]</sup>。

由此可见,对于双层结构的有机太阳能电池,给受体界面上的激子电荷分离效率与给体和受体的电子能级差密切相关。激子是具有束缚能的电子-空穴对,需要给体和受体的 LUMO 能级之差大于激子束缚能才可实现受体激子中的空穴向给体的有效转移。并且电池器件为了能够将更多的光能转化为所需的电能,必须要满足以下条件: 1) 在材料的表面必须尽可能的多吸收光子; 2) 光子吸收后也应尽可能多的产生自由载流子; 3) 产生的载流子损耗小,能够快速到达外部电路这样才能够得到较大的光电转化效率<sup>[11]</sup>。

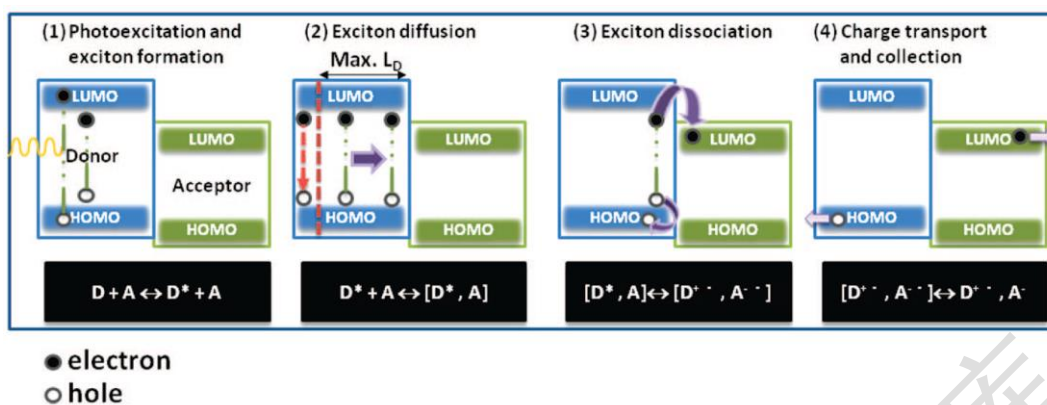


图 1.2 有机/高分子太阳能电池的工作原理

### 1.3.2 聚合物太阳能电池的结构

聚合物太阳能电池的结构一般由阳极、阴极、聚合物活性层、阴极界面修饰层、阳极界面修饰层等部分组成的。从活性层方面来说，聚合物太阳能电池主要分为肖特基型聚合物太阳能电池，双层 D/A 异质结太阳能电池，D/A 本体异质结聚合物太阳能电池和叠层电池。

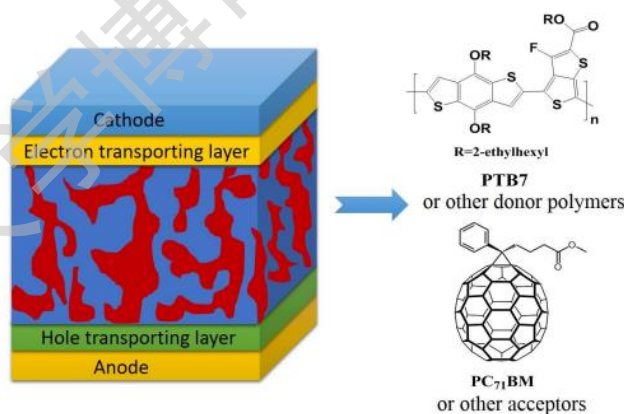


图 1.3 聚合物-富勒烯衍生物太阳能电池的器件结构

典型的聚合物-富勒烯衍生物太阳能电池的器件结构如图 1.3 所示。大多数情况下透明的铟锡氧化物 (ITO) 作为阳极材料，PEDOT:PSS (结构如图 1.4) 作为空穴传输层，金属铝作为阴极，钙 (Ca) 作为电子传输材料 (ETL)。倒装的太阳能电池具有不同的器件结构，例如，三氧化钼 (MoO<sub>3</sub>) 同时作为阳极填充层，金或者银作为阳极材料，二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 作为阴极填充层，ITO 作为阴极。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库