

文章编号: 0465-7942(2010)01-0076-05

小分子给受体化合物的合成及光伏性质研究

刘永胜¹, 刘倩², 万相见¹, 印寿根², 陈永胜¹

(1. 南开大学 高分子化学研究所, 天津 300071; 2. 天津理工大学 材料物理研究所, 天津 300384)

摘要: 合成了新型的给受体化合物 PLY-S2O. 用溶液旋转涂膜的方法, 分别将 PLY-S2O 作为电子给体和电子受体制备了本体异质结光伏器件, 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/active layer/LiF/Al. 在 AM 1.5G 模拟太阳光 100 mW/cm² 的照射光强下, 以 PLY-S2O 为电子给体时, 能量转化效率为 0.035%; 当以 PLY-S2O 为电子受体时, 相应的能量转化效率达到 0.064%.

关键词: 给体; 受体; 光伏器件

中图分类号: O621

文献标识码: A

0 引言

作为解决世界能源危机的一个可行的方法, 太阳能的开发与利用引起了人类的极大重视, 而利用光生伏打效应的太阳能电池是开发利用太阳能最有效的方法之一. 同无机光伏电池相比, 有机光伏电池具有加工过程相对简单, 可低温操作, 器件制作成本较低以及可实现大面积制造、可使用柔性衬底、环境友好、轻便易携等优点, 近年来基于有机光伏电池的研究迅速激增^[1-3]. 目前的研究热点依然是如何提高有机太阳能电池的能量转换效率, 寻找新型光伏材料是重要的途径之一. 在新型有机材料中, 给受体有机分子由于具有独特的优点而引起各国科学家广泛的关注, 其优点一是给受体有机小分子与聚合物相比更易纯化, 溶解度好, 可制成薄膜; 二是给受体化合物由于可发生分子内电荷转移, 吸收波谱可延伸到长波长区, 因而可以更好的匹配太阳光谱; 三是通过给受体结构能有效地调节分子的能级, 进而得到低带隙的材料. 目前, 给受体有机小分子材料在光伏器件中的应用仍然比较少^[4-6]. 本文以蔡为起始原料, 合成了新型的有机给受体小分子材料并对其在光伏器件中的应用进行了研究与探索.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料均为市售分析纯, 未经特殊说明可直接使用. 本文中所涉及的部分反应需要在无水、无氧的条件下进行, 因此所有涉及到对水和氧敏感的物质实验操作都遵照标准的 schlenk 技术规范进行. 溶剂使用前均需无水处理, 然后在高纯氩气保护下进行脱氧操作.

采用 Bruker AVANCE 400 MHz spectrometer 测定核磁(NMR); 采用 Varian 7.0T FTICR-MS 测定高分辨质谱 (HRMS, ESI-FTICR); 采用 Thermofinnigan LCQ Advantage mass spectrometer 测定质谱 (ESI-MS); 紫外-可见光谱采用 JASCO V-570 spectrometer 测定; 电化学测定采用 LK98B II Microcomputer-based Electrochemical Analyzer; 光伏测量装置为 (Computer controlled Keithley 2400 Source Measure Unit); 膜厚仪为 Ambios, XP-2TM. 光伏器件的电流-电压($J-V$)曲线使用 Keithley SMU 2400 unit 源表测得.

1.2 化合物的合成

目标化合物 PLY-S2O 的合成路线如图 1 所示. 化合物 1 和 2 按文献方法合成^[7, 8].

收稿日期: 2006-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(20774047)

作者简介: 刘永胜(1978-), 男, 山西怀仁人, 博士研究生.

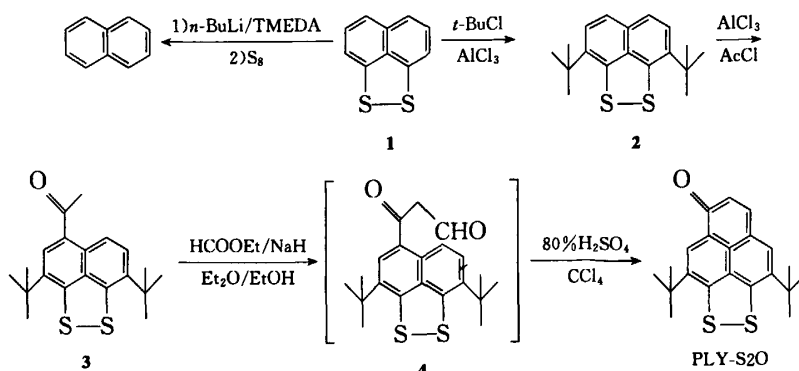


图 1 目标化合物的合成

Fig. 1 Synthesis route of PLY-S2O

1.2.1 化合物 3 的合成: 100 mL 双口瓶中加入化合物 2 (1.12 g, 3.71 mmol), 20 mL 乙酰氯, 冰浴下分批加入三氯化铝 (643 mg, 4.82 mmol), 约 10 min 加完, 冰浴下继续搅拌 20 min. 停止反应, 倒入 300 mL 水中, 静置, 有固体析出, 用碳酸钠中和, 二氯甲烷 (80 mL × 4) 萃取. 有机相依次用水 (100 mL)、饱和食盐水 (100 mL) 和水 (100 mL) 洗, 无水硫酸钠干燥. 减压除去溶剂, 以石油醚和乙酸乙酯的混合液 (体积比 10 : 1) 为洗脱剂, 过柱分离, 得 0.76 g 沙棕色固体, 产率为 60%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHCl_3): 8.65 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.58 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 2.70 (s, 3H), 1.53 (s, 9H), 1.50 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CHCl_3): δ 199.40, 147.01, 140.15, 139.12, 137.90, 137.31, 130.66, 130.44, 128.28, 127.88, 121.08, 35.63, 35.60, 29.34, 28.39, 28.31, 28.23, 28.14, 27.73. ESI-MS (m/z), 345.5 ($\text{M} + \text{H}^+$).

1.2.2 PLY-S2O 的合成: 50 mL 双口瓶中加入 NaH (50%, 116 mg, 2.42 mmol), 10 mL 乙醚, 氩气保护下加入 0.02 mL 无水乙醇, 搅拌下滴入 3 (0.32 g, 0.93 mmol) 的 10 mL 乙醚溶液, 然后再滴入甲酸乙酯 (138 mg, 1.86 mmol), 加热回流 2 h, 降到室温, 缓慢滴加 1 mL 水, 搅拌 5 min, 停止反应, 将反应液倒入 100 mL 水中, 乙醚 (50 mL × 3) 萃取. 有机相用无水硫酸钠干燥, 减压除去溶剂, 所得产物 4 直接用于下一步反应.

50 mL 单口瓶中加入化合物 4, 12 mL 四氯化碳, 氩气保护, 冰浴下滴入 12 mL 浓硫酸 (80%), 10 min 滴完, 继续反应 2 h, 倒入碎冰中, 静置过夜, 抽滤, 得 0.28 g 深紫红色固体, 产率为 85%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHCl_3): 8.83 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.87 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 1.64 (s, 9H), 1.61 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CHCl_3): δ 183.23, 150.18, 145.97, 141.57, 139.69, 138.76, 136.53, 130.55, 129.68, 128.26, 125.97, 125.15, 122.34, 36.28, 35.79, 31.91, 29.69, 28.55, 28.40, 22.69, 14.20, 14.14. HRMS (ESI-FTICR, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{OS}_2$ [M] +): 计算值 355.1185, 实验值 355.1182.

1.3 光伏器件制作

分别以 PLY-S2O 为电子给体和电子受体制作了光伏器件, 其中活性层分别为 PLY-S2O ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)/PCBM ($8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和 P3HT ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)/PLY-S2O ($8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$). 两个光伏器件的制作方法类似, 以下仅描述 P3HT/PLY-S2O 为活性层的器件制作方法. 将 ITO 玻璃切片, 清洗. 清洗过程为分别使用清洁剂、丙酮、异丙醇清洗, 重复 3 次. PEDOT/PSS (Bartron P) 在 ITO 玻璃上旋转涂膜 (4000 r/min , 厚度约 40 nm). 将活性层旋转涂膜在 PEDOT/PSS 上 (2000 r/min , 9 s), 厚度约为 120 nm. 活性层为 P3HT 与 PLY-S2O 在邻二氯苯中的混合液, 其中 P3HT 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, PLY-S2O 浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. 之后于大约 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 下先后热蒸镀约 1 nm 的 LiF 和 60 nm 铝作为电极. 活性层的有效面积约为 4 mm^2 .

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成

化合物 2 直接以酰基化试剂乙酰氯为溶剂,三氯化铝为催化剂,经傅氏酰基化反应^[9]得到相应的酰基化产物 3. 化合物 3 以乙醚为溶剂,在氢化钠(NaH)及少量乙醇存在下,与甲酸乙酯反应得到化合物 4. 化合物 4 在 TLC 上显示为 1 个点,柱色谱分离过程中会分解,故无需纯化直接用于下一步反应. 化合物 4 在四氯化碳和硫酸(80%)的混合溶剂中回流进行关环反应^[9],得到目标产物 PLY-S2O.

2.2 紫外光谱

PLY-S2O 在二氯甲烷溶液中的归一化吸收光谱见图 2. 该化合物最大吸收峰的摩尔消光系数为 $2.5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. 277、293 nm 处的吸收峰对应于共轭体系中 π 电子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 由于硫是很好的电子给体,羰基可作为拉电子的受体,它们通过 π 共轭体系形成一个整体,在分子内形成了给体-受体结构,这样就可以发生电荷由一个部分跃迁到另一个部分而产生电荷转移吸收光谱. 低能区 509、532 nm 处的吸收峰对应于分子内电荷转移吸收光谱^[10, 11]. 从图 2 可以看出吸收光谱已经延伸到约 575 nm 处.

通过旋涂给受体化合物的三氯甲烷溶液在玻璃基底上可得到相应化合物的薄膜. PLY-S2O 的归一化薄膜吸收光谱如图 2 所示. 与溶液相的吸收光谱相比,吸收光谱发生明显的红移和宽化,高能区的电荷转移光谱峰出现在 515、544 nm,分别红移了 6、9 nm. 光学带隙在溶液中为 2.19 eV,形成薄膜后的光学带隙降到了 2.08 eV,说明在固态下 PLY-S2O 可形成更加有序的结构.

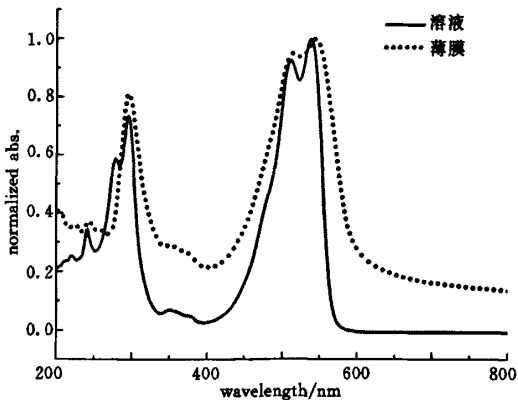


图 2 PLY-S2O 的溶液和薄膜吸收光谱

Fig. 2 Normalized UV-vis spectra of PLY-S2O in CH_2Cl_2 and in film

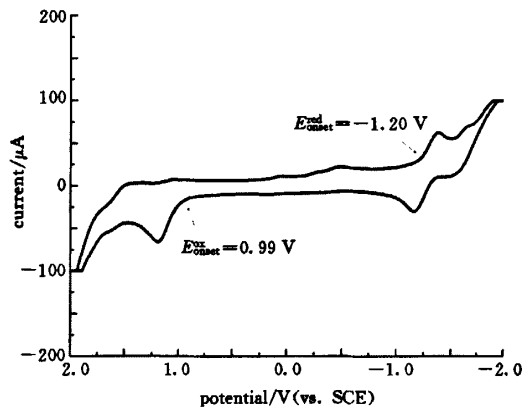


图 3 PLY-S2O 在二氯甲烷溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Electrochemical characterization of PLY-S2O in CH_2Cl_2

2.3 电化学性质

采用 LK98B II 电化学工作站进行循环伏安性质的测试,电解池为三电极体系(玻碳电极为工作电极,铂丝电极为辅助电极,甘汞电极为参比电极),以二茂铁做内标,干燥过的二氯甲烷为溶剂,0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸胺为支持电解质,扫描速度为 100 mV s^{-1} .

图 3 是 PLY-S2O 的循环伏安曲线,从图中可以看出,PLY-S2O 显示了不可逆的氧化过程,阳极峰电位(E_{pc})为 1.19 V;同时显示了一个可逆的还原过程,其氧化还原电位为 -1.27 V. 用起始氧化电位和起始还原电位对最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能级进行了计算^[12-14],以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,计算方法如下:

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 4.4) \text{ (eV)}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 4.4) \text{ (eV)}$$

计算得到的 PLY-S2O 的 HOMO 能级为 -5.39 eV, LUMO 能级为 -3.20 eV, 电化学带隙 E_g^{CV} 为 2.19 eV. 通过比较可以发现,这个化合物的光学带隙和电化学带隙基本上是一致的.

2.4 光伏性质

由于在 400~600 nm 处有较好的吸收,且有较低的能带隙,因而可用于光伏器件. 根据 PLY-S2O 的能级结构,分别将其作为电子给体和电子受体进行了光伏研究. 首先,以 PLY-S2O 作为电子给体,PCBM 作为电子受体,使用 PLY-S2O/PCBM 作为活性层制作了有机光伏电池,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ PLY-S2O:PCBM (120 nm)/LiF (1 nm)/Al (60 nm),如图 4(a)所示.

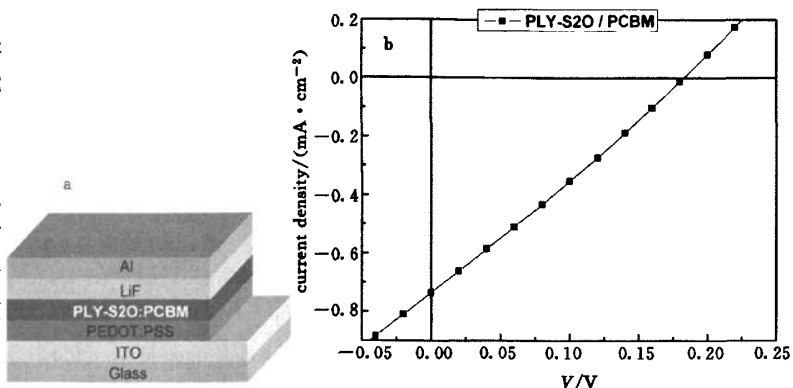


图 4 基于 PLY-S2O/PCBM 的光伏器件结构(a)和电流密度-电压曲线(b)

Fig. 4 The configurations (a) and J - V curves (b) of photovoltaic device based on PLY-S2O/PCBM

图 4(b)是以 PLY-S2O/PCBM 为活性层的光伏器件的 J - V 曲线. 从 J - V 曲线可以看到,在正偏压下基于 PLY-S2O/PCBM 的器件获得了比较高的电流密度,这说明了光伏电池具有明显的二极管效应. 在 AM 1.5G 模拟太阳光 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的照射光强下,该器件获得了 0.035% 的光电转化效率,开路电压为 0.18 V,短路电流为 $0.74 \text{ mA}/\text{cm}^2$,填充因子为 0.27.

由于 PLY-S2O 的 HOMO 能级为 -5.39 eV ,LUMO 能级为 -3.20 eV ,通过寻找合适的给体,还可以将 PLY-S2O 作为电子受体进行光伏研究. 因此,为了进一步研究给受体化合物 PLY-S2O 的性质,为了进一步研究给受体化合物 PLY-S2O 的性质,以聚三己基噻吩 P3HT 为电子给体,以 PLY-S2O 为电子受体,邻二氯苯为溶剂,进行了光伏性质测试. 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ P3HT: PLY-S2O (110 nm)/LiF (1 nm)/ Al (60 nm)(图 5(a)), J - V 曲

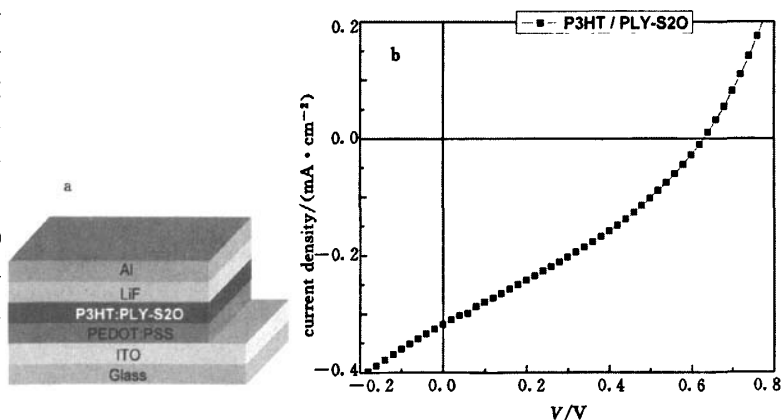


图 5 基于 P3HT/PLY-S2O 的光伏器件结构(a)和电流密度-电压曲线(b)

Fig. 5 The configurations (a) and J - V curves (b) of photovoltaic device based on P3HT/PLY-S2O

线如图 5(b)所示. 测试表明以 PLY-S2O 作为受体的光伏电池同样具有二极管效应. 在 AM 1.5G 模拟太阳光 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的照射光强下,该器件获得了 0.064% 的光电转化效率,开路电压为 0.64 V,短路电流为 $0.32 \text{ mA}/\text{cm}^2$,填充因子为 0.31.

与聚合物相比,其能量转化效率还比较低,这可能是与小分子上的大的叔丁基影响了分子间的有序堆积有关. 由于该小分子独特的给受体结构使得其在光伏器件中既可以作为电子给体又可以作为电子受体,文献中尚无类似报道.

3 结 论

合成了新型的有机小分子给受体化合物 PLY-S2O,分别将 PLY-S2O 作为电子给体和电子受体进行

光伏性质测试。测试结果发现,PLY-S2O 无论作为电子给体,还是作为电子受体,制作的器件都有光伏性质,做为受体时得到相对较高的能量转化效率 0.064%。

参 考 文 献

- 1 Hou J H, Tan Z A, Yan Y, et al. Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with bi(thienylenevinylene) side chains[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(14): 4 911—4 916.
- 2 Yang X N, Loos J, Veenstra S C, et al. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells[J]. *Nano Lett*, 2005, 5(4): 579—583.
- 3 Li G, Shrotriya V, Huang J S, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends[J]. *Nat Mater*, 2005, 4(11): 864—868.
- 4 Cravino A, Roquet S, Aleveque O, et al. Triphenylamine-oligothiophene conjugated systems as organic semiconductors for opto-electronics[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(10): 2 584—2 590.
- 5 Roquet S, Cravino A, Leriche P, et al. Triphenylamine-thienylenevinylene hybrid systems with internal charge transfer as donor materials for heterojunction solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(10): 3 459—3 466.
- 6 Cravino A, Roquet S, Leriche P, et al. A star-shaped triphenylamine pi-conjugated system with internal charge-transfer as donor material for hetero-junction solar cells[J]. *Chem Commun*, 2006, (13): 1 416—1 418.
- 7 Ashe A J, Kampf J W, Savla P M. The reaction of sulfur with dilitio compounds. The syntheses and structures of phenanthro[1,10-cd]-1,2-dithiole and phenanthro[4,5-cde][1,2]dithiin[J]. *Heteroat Chem*, 1994, 5: 113—119.
- 8 Tesmer M, Vahrenkamp H. Sterically fixed dithiolate ligands and their zinc complexes: Derivatives of 1,8-dimercaptonaphthalene[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2001, (5): 1 183—1 188.
- 9 Zaitsev V, Rosokha S V, Head-Gordon M, et al. Steric modulations in the reversible dimerizations of phenalenyl radicals via unusually weak carbon-centered pi- and sigma-bonds[J]. *J Org Chem*, 2006, 71(2): 520—526.
- 10 Hancock J M, Gifford A P, Zhu Y, et al. n-Type conjugated oligoquinoline and oligoquinoxaline with triphenylamine endgroups: Efficient ambipolar light emitters for device applications[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(20): 4 924—4 932.
- 11 Roquet S, Cravino A, Leriche P, et al. Triphenylamine-thienylenevinylene hybrid systems with internal charge transfer as donor materials for heterojunction solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(10): 3 459—3 466.
- 12 Li Y F, Cao Y, Gao J, et al. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells[J]. *Synth Met*, 1999, 99(3): 243—248.
- 13 Cernini R, Li X C, Spencer G W C, et al. Electrochemical and optical studies of PPV derivatives and poly(aromatic oxadiazoles) [J]. *Synth Met*, 1997, 84(1—3): 359—360.
- 14 de Leeuw D M, Simenon M M J, Brown A R, et al. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices[J]. *Synth Met*, 1997, 87(1): 53—59.

Synthesis and Photovoltaic Properties of Donor-acceptor Molecule

Liu Yongsheng¹, Liu Qian², Wan Xiangjian¹, Yin Shougen², Chen Yongsheng¹

(1. Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Institute of Material Physics, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: A novel donor-acceptor molecule, PLY-S2O, has been synthesized. Bulk heterostructure photovoltaic devices with configurations of ITO/PEDOT:PSS/active layer/LiF/Al was fabricated by the method of spin coating and PLY-S2O was used as donor and acceptor, respectively. Under AM 1.5G simulated solar illumination at an intensity of 100 mW/cm², a power conversion efficiency of 0.035% was obtained when PLY-S2O was used as donor. When PLY-S2O was used as acceptor, a higher power conversion efficiency of 0.064% was obtained.

Key words: donor; acceptor; photovoltaic device

小分子给受体化合物的合成及光伏性质研究

作者: 刘永胜, 刘倩, 万相见, 印寿根, 陈永胜, Liu Yongsheng, Liu Qian, Wan Xiangjian, Yin Shougen, Chen Yongsheng
作者单位: 刘永胜, 万相见, 陈永胜, Liu Yongsheng, Wan Xiangjian, Chen Yongsheng(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071), 刘倩, 印寿根, Liu Qian, Yin Shougen(天津理工大学材料物理研究所, 天津, 300384)
刊名: 南开大学学报(自然科学版) ISTIC PKU
英文刊名: ACTA SCIENTIARUM NATURALIUM UNIVERSITATIS NANKAIENSIS(NATURAL SCIENCE EDITION)
年, 卷(期): 2010, 43(1)
被引用次数: 0次

参考文献(14条)

1. Hou J H, Tan Z A, Yan Y Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with bi(thienylenevinylene) side chains 2006(14)
2. Yang X N, Loos J, Veenstra S C Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells 2005(4)
3. Li G, Shrotriya V, Huang J S High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends 2005(11)
4. Cravino A, Roquet S, Aleveque O Triphenylamine-oligothiophene conjugated systems as organic semiconductors for opto-electronics 2006(10)
5. Roquet S, Cravino A, Leriche P Triphenylamine-thienylenevinylene hybrid systems with internal charge transfer as donor materials for heterojunction solar cells 2006(10)
6. Cravino A, Roquet S, Leriche P A star-shaped triphenylamine pi-conjugated system with internal charge transfer as donor material for hetero-junction solar cells 2006(13)
7. Ashe A J, Kampf J W, Saris P M The reaction of sulfur with dithio compounds. The syntheses and structures of phenanthro[1,10-cd]-1,2-dithiole and phenanthro[4,5-cde][1,2]dithiin 1994
8. Tesmer M, Vahrenkamp H Sterically fixed dithiolate ligands and their zinc complexes: Derivatives of 1,8-dimercaptonaphthalene 2001(5)
9. Zaitsev V, Rosokha S V, Head-Gordon M Steric modulations in the reversible dimerizations of phenalenyl radicals via unusually weak carbon-centered pi- and sigma-bonds 2006(2)
10. Hancock J M, Gifford A P, Zhu Y n-Type conjugated oligoquinoline and oligoquinoxaline with triphenylamine endgroups: Efficient ambipolar light emitters for device applications 2006(20)
11. Roquet S, Cravino A, Leriche P Triphenylamine-thienylenevinylene hybrid systems with internal charge transfer as donor materials for heterojunction solar cells 2006(10)
12. Li Y F, Cao Y, Gao J Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells 1999(3)
13. Cernini R, Li X C, Spencer G W C Electrochemical and optical studies of PPV derivatives and poly(aromatic oxadiazoles) 1997(1-3)
14. de Leeuw D M, Simenon M M J, Brown A R Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices 1997(1)

相似文献(10条)

1. 期刊论文 孙明亮, 范素芹, 阳仁强, 曹铺, SUN Ming-Liang, FAN Su-Qin, YANG Ren-Qiang, CAO Yong 给体-受体-给

合成了一系列给体-受体-给体型窄带隙荧光分子,并将其作为掺杂剂与主体(Host)宽带隙聚芴共混制备发光二极管。荧光分子为4,7-二喹啉-苯并噻二唑(O-S)、4,7-二噻吩-苯并噻二唑(S-S)、4,7-二(N-甲基吡咯)-苯并噻二唑(N-S)、4,7-二噻吩-苯并噻二唑(Se-S)和4,7-二(N-甲基吡咯)-苯并噻二唑(N-Se)。溶液中荧光分子的紫外-可见吸收峰位于447~472 nm,荧光发射峰位于563~637 nm。该系列荧光分子掺杂聚芴(PFO)发光器件的电致发光峰位于580~633 nm。当器件结构为ITO/PEDOT/PVK/PP0+N-Se/Ba/Al时,最大外量子效率为1.28%,电流效率1.31 cd/A。

2. 期刊论文 [李顺来, 许慧君](#) 短程有机电子给体-受体体系的合成 - 北京化工大学学报(自然科学版) 2001, 28 (3)

设计合成了一类以羰基为电子给体,带不同吸电子取代基的苯为电子受体的新型短程有机电子给体-受体体系。光谱实验研究发现,该短程给体-受体体系内存在非常强的荧光淬灭现象。实验结果分析表明强荧光淬灭的本质在于体系分子内快速的电子转移,同时表明缩短电子给体-受体之间的距离将加快电子转移过程。

3. 期刊论文 [高银浩, 闫雷兵, GAO Yin-hao, YAN Lei-bing](#) 基于给体/受体有机太阳能电池性能的研究 - 物理实验

2010, 30 (9)

以富勒烯(CuPc)、对萘四甲酸二酐(PTCDA)和富勒烯(C60)作为光敏材料分别制备了3个有机太阳能电池器件:器件1为ITO/PEDOT(3,4-乙撑二噻吩)/CuPc/Al;器件2为ITO/PEDOT/CuPc/PTCDA/Al;器件3为ITO/PEDOT/CuPc/C60/Al。研究发现器件2、3的短路电流和开路电压比1的提高了很多,主要是因为2、3是给体/受体异质结构,它不仅增大了器件的吸收光谱并提供了一个激子解离的有效位置。器件2和3相比,3的短路电流和开路电压比2的提高了1倍多,这主要是因为C60的激子扩散长度比PTCDA的要长,激子解离的几率比激子复合的几率大得多,因此3的性能比2的有了很大的提高。

4. 期刊论文 [严会娟, 王栋, 温国永, 张德清, 万立骏, YAN Hui-Juan, WANG Dong, WEN Guo-Yong, ZHANG De-Qing, WAN](#)

[Li-Jun](#) 利用给体- π -受体分子模板在Au(111)电极表面构筑富勒烯带状结构 - 物理化学学报 2010, 26 (7)

富勒烯与功能分子之间的电荷作用已经被广泛应用于功能性器件的构筑中。这些功能器件的性能与电极表面的薄膜排布结构有着密切关系。因此,研究电极表面的富勒烯和功能分子的组装结构对这些器件的构筑和功能的发挥有着重要意义。本文利用电化学扫描隧道显微镜技术,在HClO₄溶液中系统研究了C60分子与有机电子给体- π -受体分子C16H330-I3CNQ[Z- β -(5-hexadecyloxy-1,3,3-trimethyl-2-indolium)- α -cyano-4-styryl dicyanometanide]在Au(111)电极表面的二维组装结构。研究发现:C16H330-I3CNQ分子在Au(111)电极表面组装形成具有短程有序性的条带状结构;而C60分子在C16H330-I3CNQ模板之上组装形成了带状结构,C60分子带状结构的形成方向受到了C16H330-I3CNQ分子中电子给体- π -受体部分排列结构的影响。C60分子与C16H330-I3CNQ分子之间的 π - π 堆积作用和电荷转移作用对这种带状结构的形成有着密切关系。这一结果为利用富勒烯和功能分子之间的作用构筑功能器件提供了一种新的制备方法。

5. 学位论文 [杨纯道](#) 4-(反-4'-正烷基环己烷)苯甲酸与4-烷基吡啶的氢键复合物的制备与液晶行为研究 2003

近些年来,随着超分子化学的发展出现了一种新型的氢键液晶,它的液晶行为是通过质子给体和质子受体利用氢键自组装而成的氢键复合物所表现出来的。这种新型氢键液晶出现以后,人们立刻把关注的目光投向它,并展开了对它的广泛研究。我们本着探究其实用性的思想,对Kato等人曾设计的由4-正烷基苯甲酸(mBA)和4-正辛基吡啶(8Py)形成的最简单且能在室温附近显示液晶行为的氢键液晶进行了修饰,用4-(反-4'-正烷基环己烷)苯甲酸(mCHBA)作为给体,4-正烷基吡啶(nPy)作为受体,组装成氢键液晶。在实验过程中,我们用较为简易的方法制得了给体和受体各5个,并将它们分别两两组合共制得新型氢键液晶25个,这些结构至今尚无人报道。我们选择其中较为稳定的mCHBA/8Py系列进行进一步的研究,初步确定了它们的相变范围及降温过程中可能的相变类型。

6. 期刊论文 [汪瑜华, 戚国荣, 杨士林](#) 分别含有质子给体和质子受体的丙烯酸酯共聚物在溶液中的特殊相互作用研究 - 高分子学报 2002 (5)

用粘度法和光散射法研究了分别具有质子给体(Proton donor)和质子受体(Proton acceptor)官能团的丙烯酸酯共聚物在溶液中的相互作用。从粘度增长因子和聚合物在溶液中理想增比粘度的关系基础上提出了一个新的相互作用参数ka,研究了质子给体聚合物和质子受体聚合物在甲苯中的特殊相互作用,讨论了丙烯酸酯含量和酯烷基长度对组分间相互作用的影响。结果表明,组分间的特殊相互作用随着丙烯酸酯含量和酯烷基长度的增加而增强。光散射的结果表明ka能够用于表征共混体系中的特殊相互作用。

7. 学位论文 [许晓赫](#) 分子内远程三重态能量传递研究 1998

激发态能量传递在化学和生命过程中起着重要作用。以电子交换机制发生的三重态能量传递一般是通过空间(through space)进行的,这种机制要求给体与受体之间距离不能超过二者范德华半径之和,并且随着给体与受体之间距离的增加,三重态能量传递的效率和速度会呈指数降低。然而最近也有文献报道:用硬链段连接的双发色团分子内,远距离的给-受体之间仍能有效地进行三重态能量传递,这种传递是通过键(through bond)进行的。在该论文研究工作中,设计合成了二类给体-受体体系,研究它们的分子内远程的三重态的能量传递。1.以冠醚为中介的分子内远程三重态能量传递研究; π -共轭聚合物的分子内能量传递研究。

8. 学位论文 [汪瑜华](#) 含有功能基团的丙烯酸酯共聚物在溶液中的特殊相互作用和减阻研究 2002

该论文通过合成有氢键型、配位络合型等相互作用的分子间复合型聚合物。研究作用给体基团和受体基团在大分子链中的组成、功能基的强弱和大分子骨架链的组成对给体聚合物和受体聚合物在溶液中复合的影响,复合分子的结构,并试验了一系列复合型聚合物在油相减阻中的应用效果。具体的工作如下:1.具有不同分子量和组成的共聚物的合成。研究了官能团含量和丙烯酸酯正辛酯比例对聚合物分子量的影响。2.以比浓粘度增长因子R表征聚合物间的相互作用,研究了聚合物溶液粘度、共聚物组成和溶剂性质对聚合物间相互作用的影响。3.组分间相互作用的增强使复合体系的 $\Delta[\eta]_{c,m}/[\eta]_{c,m,cal}$ 降低。在甲苯中,由于丙烯酸酯正辛酯单元酯烷基的空间屏蔽和羧基的自缔合共同作用的结果,等化学复合比随PDP中丙烯酸酯单元含量的降低而逐步升高,和PAP的组成关系不大。但在对氢键有影响的溶剂中,等化学复合比和PDP的组成无关,近似于0.5。4.通过复合体系聚集程度的定义和比浓粘度增长因子 γ 理想增比粘度之间的关系分别提出了相互作用参数 $K<a'>$ 和 $K<a>$ 以研究不同复合体系在溶液中的相互作用能力。依据 $K<a'>$ 和 $K<a>$ 值,随着丙烯酸酯含量以及酯烷基长度的增加,组分间的特殊相互作用能力增强。5.通过复合前后表现分子量的变化研究了质子给体聚合物/质子受体聚合物的比例、官能团含量、共聚物组成和溶剂性质对聚合物间相互作用的影响。6.通过复合前后大分子的线团密度和Flory常数变化的研究表明,组分间相互作用的增强使线团密度增加,分子线团收缩。7.减阻测试结果表明,由于通过分子间的复合作用提高了聚合物的表现分子量和旋转半径,而减阻性能与聚合物的旋转半径及分子量成正比,复合体系的减阻性能优于其组分聚合物。

9. 期刊论文 [杨文胜, 姜月顺, 庄家骥, 李铁津, 田玫](#) 给体和受体取代的苯乙烯衍生物的 π - π 相互作用 - 高等学校化学学报 2002, 23 (4)

具有电子给体(D)和电子受体的给-受体(D- π -A)分子,由于在光诱导下可以产生分子内电荷转移(ICT)激发态,可作为非线性光学和光电转换等材料[1,2]。D- π -A分子由于共轭体系一端是推电子取代基,另一端是吸电子取代基,所以其HOMO能级较高,LUMO能级较低[3,4],在基态容易发生HOMO-LUMO非定域化作用(π - π 相互作用)。为进一步研究不同取代基对 π - π 相互作用的影响,我们设计合成了以不同长度烷基链的氨基[(CH₃)₂N,(C₁₂H₂₅)₂N,(C₁₈H₃₇)₂N]作为给体、弱的受体吡啶基和强的受体吡啶盐基取代的6种苯乙烯衍生物,利用稳态电子光谱研究了这些给-受体分子的聚集行为。结果发现,D- π -A分子除了ICT激发态的特殊电荷分离功能外,在基态有很强的聚集作用。

10. 学位论文 [董卫波](#) 胞嘧啶与小分子弱相互作用机制的理论研究 2007

本文主要是运用从头算(Ab initio)方法的MP2方法和密度泛函(DFT)方法的B3LYP方法,选用6-311+G(d,p)和TZ2Pdz基组对胞嘧啶分子、吡喃分子和BX<3>(X=F,Cl,Br,I)之间相互作用进行系统的理论研究。从微观的角度对分子间弱相互作用的机理进行系统的分析讨论。

通过计算,胞嘧啶与 BX_3 ($X=F, Cl, Br, I$)可以形成稳定的相互作用体系,得到势能面上对应的最小值的稳定构型。结果显示,胞嘧啶和 BX_3 之间的作用形式都为 $\sigma-p$ 式。均为胞嘧啶上的N、O或者氨基N原子提供孤对电子到B的空p轨道,同时,电荷从胞嘧啶分子转移到 BX_3 分子。在此体系中,胞嘧啶和 BF_3 的作用体系是最稳定的,其顺序为胞嘧啶- BF_3 >胞嘧啶- BCl_3 >胞嘧啶- BBr_3 >胞嘧啶- BI_3 。

胞嘧啶同咪唑分子之间的相互作用,本质上也是由于电子的转移而产生的。通过AIM理论分析,氢键在我们所研究的体系的稳定性中起到非常重要的作用。通过NBO价键理论分析,双氢键体系B为最稳定的,电荷主要是由作为给体轨道的咪唑分子上氧原子的孤对电子,转移到作为受体轨道的胞嘧啶分子的C(16)-H(21)上。

同样道理,我们还研究了咪唑/噻吩与 BX_3 ($X=H, F, Cl$)相互作用体系,由于电荷的转移而形成稳定的复合物体系。通过结合能的比较和NBO理论分析咪唑- BX_3 ($X=H, F$)的稳定性大于噻吩- BX_3 ($X=H, F$)的稳定性。

总体上看,给体-受体之间的电荷转移相互作用对于维持相互作用体系的稳定性起到了重要作用;NBO理论分析结果也说明在相互作用体系中,电子给体轨道与电子受体轨道之间的相互作用(即电荷转移相互作用)对于维持相互作用体系的稳定都起着非常重要的作用;但是电荷转移相互作用不能完全决定相互作用体系的稳定性。

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_nkdx201001016.aspx

授权使用: 南开大学(tjsg01), 授权号: fa5158e3-bf4c-4e55-919b-9ea8016d72fb

下载时间: 2011年3月16日