水醇溶性小分子卟啉衍生物的合成及其在聚合物太阳电池中的应用

卢俊明 蔡万清 张桂传 刘升建 应磊* 黄飞*

(华南理工大学 高分子光电材料与器件研究所 发光材料与器件国家重点实验室 广州 510640)

摘要 设计合成了 **Por-N**, **Por-NBr**, **Por-Cu-N** 和 **Por-Cu-NBr** 四种水醇溶性小分子卟啉衍生物. 对这类卟啉小分子衍生物的紫外可见吸收光谱研究表明, 基于金属铜配位的卟啉小分子衍生物较未配位化合物有微弱的蓝移. 循环伏安法对这类小分子卟啉衍生物的研究表明, 基于金属铜配合物的卟啉衍生物的最高占有分子轨道能级均没有明显变化. 采用空间电荷限制电流方法对小分子卟啉衍生物的研究表明, 基于金属铜配位的卟啉小分子衍生物的电子迁移率得到明显提高. 以聚合物 PCE10 为给体材料, 富勒烯衍生物 PC₇₁BM 为受体材料, 以及合成的小分子卟啉衍生物为阴极界面层制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/PCE10:PC₇₁BM/卟啉小分子衍生物/Al 的聚合物太阳电池器件. 器件研究结果表明, 化合物 **Por-NBr**, **Por-Cu-N** 与 **Por-Cu-NBr** 作为电子传输层的器件的光电转换效率达到 9% 以上, 其中以 **Por-Cu-N** 作为阴极界面层的器件达到的最高效率为 9.12%, 相应器件的短路电流密度, 开路电压以及填充因子分别为 16.91 mA·cm⁻², 0.79 V 和 68.1%. 表明这类水醇溶性小分子卟啉衍生物作为聚合物太阳电池的阴极界面层有着广阔的应用前景.

关键词 水醇溶; 卟啉衍生物; 阴极界面层; 溶液加工; 聚合物太阳电池

Synthesis and Photovoltaic Performance of Water/Alcohol Soluble Small Phorphyrin Derivatives for Polymer Solar Cells

Lu, Junming Cai, Wanqing Zhang, Guichuan

Liu, Shengjian Ying, Lei* Huang, Fei*

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A series of novel water/alcohol soluble small molecular porphyrin derivatives, **Por-N**, **Por-NBr**, **Por-Cu-N** and **Por-Cu-NBr**, were designed and synthesized. Differential scanning calorimetry measurements indicated that the neutral molecules **Por-N** and **Por-Cu-N** exhibited distinct melting point and crystallinity, while no observable characteristics were realized for the quaternized molecules. All these small molecules exhibited good thermal stability as evaluated by thermal gravimetric analysis. The photophysical properties of these small molecules were systematically investigated by UV-vis spectroscopy in both solutions and as thin films. It was found that the absorption spectra of **Por-Cu-N** and **Por-Cu-NBr** were slightly blue-shifted due to the formation of complex between porphyrin and copper. The highest occupied molecular orbitals energy levels showed negligible changes as determined by cyclic voltammetry measurements. The bulk-heterojunction solar cells utilizing these porphyrin derivatives as the cathode interlayer and PCE10:PC₇₁BM as the photoactive layer were fabricated. The single carrier devices revealed that the electron mobility of these porphyrin derivatives are much higher than the hole-mobility except **Por-N**. Polymer solar cell devices with the structure of ITO/PEDOT:PSS/PCE10:PC₇₁BM/Porphyrin derivatives/Al were fabricated to evaluate the function of cathode interlayer of these molecules. It was also worth noting that the polymer solar cell devices by using these molecules as the cathode interlayer exhibited obviously improved performances than the methanol treated device. Devices based on the molecules of **Por-NBr**, **Por-Cu-N** and **Por-Cu-NBr** as the cathode interlayer and narrow bandgap PCE10:PC₇₁BM blend film as the photoactive layer exhibited comparatively high power conversion efficiency exceeding 9%. The best power conversion efficiency of 9.12% was achieved by the device based on **Por-Cu-N** as the cathode inter layer, with corresponding parameters of short circuit current of 16.91 mA·cm⁻², open circuit voltage of 0.79 V and fill factor of 68.1%. These observations demonstrated that the synthesized water/alcohol soluble small molecules based on porphyrin derivatives can be prominent cathode interfacial layers for polymer solar cells.

Keywords water/alcohol soluble; porphyrin derivatives; cathode interlayer; solution-processed; polymer solar cell

* E-mail: msfhuang@scut.edu.cn; msleiying@scut.edu.cn

Received August 16, 2015; published October 8, 2015.

Project supported by the Ministry of Science and Technology (No. 2014CB643501), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51303056, 21125419, 21490573 and 51361165301) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. S2012030006232).

项目受科技部 973 计划(No. 2014CB643501)、国家自然科学基金(Nos. 51303056, 21125419, 21490573, 51361165301)及广东省自然科学基金(No. S2012030006232)资助.

1 引言

近年来,可溶液加工的有机/聚合物太阳电池由于具有质轻、柔性、低成本等特点,受到科学界和产业界的广泛关注.随着溶液加工有机/聚合物太阳电池在活性层、器件结构、加工工艺不断取得突破,使得器件的光电转化效率超过 10%^[1~4],非常接近商品化的水平.影响有机/聚合物太阳电池的光电转化效率的参数包括器件的开路电压、短路电流及填充因子,而三个参数又相互影响^[5~7].为了得到较高的光电转换效率,可以通过有机/聚合物电池材料的分子结构设计,以实现适当的分子前线轨道能级、与太阳光较好匹配的吸收光谱、高载流子迁移率以及可与富勒烯衍生物受体形成较好互穿网络结构,在此基础上已发展了一系列高光电转换效率的有机小分子/共轭聚合物给体材料^[8~10].另外一种提高光电转换效率的有效途径是器件结构的优化,例如采用倒装型器件结构、叠层器件以及在有机光活性层与金属电极之间引入阴极界面层以提高载流子的收集效率,从而实现聚合物太阳电池光电转换效率的大幅提高^[11].

聚合物太阳电池器件的光活性层与电极之间的界面特性对光电流收集有重大影响,是决定电池的开路电压、短路电流和填充因子的最关键因素之一.在这类界面材料中,含有极性基团的水/醇溶性基团如胺基、磷酸酯基的有机小分子材料及共轭聚合物材料得到了广泛关注^[12].在器件的有机/聚合物光活性层和阴极金属之间引入水/醇溶性聚合物界面修饰材料,可有效抑制器件的漏电流及载流子的反向扩散,降低界面的串联电阻、抑制载流子的复合损耗和提高光生载流子收集效率,从而提高聚合物太阳电池的能量转换效率^[12,13].Bazan 等^[14]发现在体异质结聚合物太阳电池的光活性层与阴极金属之间引入一层聚噻吩衍生物的聚电解质,可以有效提高器件的光电转换效率.基于共轭聚合物主链结构的侧链含有极性基团的水醇溶性材料,由于主链的共轭结构具有较好的电荷传输特性,使得这类材料可以实现较厚的薄膜下仍具有较好的界面修饰功能^[15].进一步的研究发现,由于水醇溶性共轭聚合物界面材料的引入,使得有机/聚合物太阳电池中的载流子复合损耗大大降低,空间电荷限制的载流子输运特性和载流子抽取特性得到改善,从而实现光电转换效率的大幅提高^[12,16].

由于卟啉具有 C-N 杂环结构的大 π -共轭体系,具有较好的平面性及稳定性,还可以通过改变卟啉分子中心金属来调节卟啉衍生物分子轨道能级,从而实现与富勒烯衍生物受体的能级匹配特性^[17~19].近年来基于卟啉衍生物的材料被广泛应用于有机小分子太阳电池光活性层的给体材料.Gao 等^[20]开发了一系列基于卟啉衍生物的小分子太阳电池给体材料,实现了光电转换效率超过 8%.考虑到卟啉单元具有较好的平面性以及较好的

电荷传输特性,发展基于卟啉单元的水/醇溶性界面材料有望应用于聚合物太阳电池的阴极修饰层,有利于提高载流子的抽取及传输.因此,本工作拟以卟啉为核心结构单元,将极性胺基以及季铵盐结构引入卟啉单元的侧链,并且进一步考察在卟啉中间引入金属 Cu 原子,以研究金属配位键的引入对这类含有极性侧链的卟啉衍生物光电性能及作为界面层性能的影响.

2 结果与讨论

2.1 卟啉小分子衍生物的合成

含胺基或季铵盐极性单元的卟啉小分子衍生物界面材料的合成路线如图式 1 所示.首先通过对羟基苯甲醛与 1,6-二溴己烷反应,将末端含溴的烷基链连接到苯环上,制备化合物 4-(溴己氧基)苯甲醛(**1**),再将其与吡咯反应,得到侧链含有溴原子的卟啉小分子化合物 **Por**.将化合物 **Por** 与二乙基胺在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中回流,得到端基带有二乙基胺极性基团的卟啉衍生物 **Por-N**.化合物 **Por-N** 与溴乙烷在四氢呋喃/甲醇的混合溶剂中离子化,得到侧链含有季铵盐结构的卟啉衍生物 **Por-NBr**.同样,将化合物 **Por** 与乙酸铜在甲醇/氯仿的混合物溶液中回流反应,可以得到铜配位的卟啉衍生物 **Por-Cu**,进一步将化合物 **Por-Cu** 与二乙基胺在 DMF 中回流反应,得到末端带有二乙基胺极性基团的卟啉衍生物 **Por-Cu-N**;将 **Por-Cu-N** 与溴乙烷在四氢呋喃/甲醇的混合溶剂中离子化,得到侧链含有季铵盐结构的卟啉衍生物 **Por-Cu-NBr**.

合成路线中的中间体化合物 **Por**, **Por-N** 和 **Por-NBr** 均通过核磁共振氢谱、碳谱以及基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF)表征.而含有金属配位的 **Por-Cu**, **Por-Cu-N** 和 **Por-Cu-NBr** 通过基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱表征.化合物 **Por-N** 和 **Por-Cu-N** 在甲醇等环境友好的极性溶剂中有着很好的溶解性,而 **Por-NBr** 和 **Por-Cu-NBr** 在水中具有较好的溶解性,并表现出良好的成膜性.

通过示差扫描量热法(DSC)研究了目标产物的热性能,相应的 DSC 特性曲线如图 1 所示.化合物 **Por-N** 和 **Por-Cu-N** 的特征曲线具有明显的熔点和结晶温度,其熔点分别为 187 和 193 °C,结晶温度分别为 146 和 148 °C.同时可以看出,两种化合物未表现出明显的玻璃化转变温度.此外,由于季铵盐的离子结构,化合物 **Por-NBr** 和 **Por-Cu-NBr** 的 DSC 特性曲线未表现出明显的特征峰.

通过热失重研究了小分子卟啉衍生物的热稳定性,相应的热失重曲线如图 2 所示.化合物 **Por-N** 和 **Por-Cu-N** 热失重 5 wt% 时的分解温度高于 350 °C,而由于季铵盐的离子结构具有较强的吸水性,因此化合物 **Por-NBr** 和 **Por-Cu-NBr** 在干燥处理后仍可能含有微量的水,因此其热失重曲线在 100 °C 附近表现

Scheme 1 Synthetic routes of the water/alcohol soluble small molecular porphyrin derivatives

图1 卟啉小分子衍生物的示差扫描热分析曲线
Figure 1 DSC characteristics of porphyrin derivatives

出明显的失重过程,可能是由于在加热升温过程中失去水.合成的目标分子具有良好的热稳定性,有利于获得更好的器件效果及器件寿命.

图2 卟啉小分子衍生物的热失重曲线
Figure 2 Thermal gravimetric characteristics of the porphyrin derivatives.

2.2 紫外-可见光吸收性能

合成的卟啉小分子衍生物在甲醇溶液(浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)以及固体膜的紫外-可见吸收光谱(UV-vis)如图4所示.由图4a可以看出,所合成的卟啉小分子衍生物在甲醇溶液中具有非常类似的吸收特性.在卟啉的侧链引入极性的胺基并未改变其吸收特性,化合物 **Por-N** 和 **Por-NBr** 的最大吸收峰波长为 417 nm,而含有金属铜的配位的化合物 **Por-Cu-N** 和 **Por-Cu-NBr** 的最大吸收峰波长为 414 nm.与卟啉小分子衍生物在溶液中的吸收相比,其在薄膜状态下的吸收光谱明显宽化,最大吸收峰的半高宽由在溶液中的 13 nm 增加至大约 40 nm,这种很明显的吸收峰的宽化可能来自于卟啉环在薄膜状态下的堆积,导致分子间相互作用力增加,从而引起吸收峰的明显宽化.此外,所有材料在薄膜状态下的吸收未表现出明显的差别,其最大吸收峰位于

431~437 nm 的范围,说明在卟啉小分子的侧链引入极性的胺基和季铵盐的极性基团并未显著影响材料的吸收特性.

图3 小分子在甲醇溶液(a)及固体膜(b)中的紫外可见吸收光谱
Figure 3 UV-vis absorption spectra of compounds (a) in MeOH solution ($1 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) and (b) as thin films

2.3 电化学性能

通过循环伏安法(CV)研究合成的卟啉小分子衍生物的电化学性能.采用 CHI 660A 电化学工作站,在氮气保护下,以六氟磷酸四正丁基铵(Bu_4NPF_6)的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的无水乙腈为溶液,用标准的三电极电化学电池来测定,饱和甘汞电极为参比电极,铂碳电极为工作电极,铂丝为辅助电极.图4所示为经二茂铁(Fc^+/Fc)氧化还原电位校准的小分子卟啉衍生物 **Por-N** 和 **Por-Cu-N** 的循环伏安曲线.经过多次尝试,未测出侧链含有极性季铵盐基团的卟啉小分子衍生物 **Por-NBr** 和 **Por-Cu-NBr** 的氧化还原特征信号.考虑到胺基转化为季铵盐基团的离子化过程并未改变分子的共轭结构,因此不会显著影响氧化还原电位.

由图5可知, **Por-N** 和 **Por-Cu-N** 的起始氧化电位(E_{ox})分别为 0.64 和 0.62 V,而起始还原电位分别为 -1.32 和 -1.35 V.相同实验条件下测得二茂铁(Fc^+/Fc)的氧化还原电位为 0.38 V,根据已知二茂铁(Fc^+/Fc)对应的真空能级为 4.80 eV,则 **Por-N** 和 **Por-Cu-N** 的最高

占有分子轨道能级(E_{HOMO})和最低未占有分子轨道能级(E_{LUMO})可根据如下公式计算得出:

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.80 - 0.38) \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}} + 4.80 - 0.38) \text{ eV}$$

计算得出 **Por-N** 和 **Por-Cu-N** 的 E_{HOMO} 为 -5.06 和 -5.04 eV, E_{LUMO} 为 -3.10 和 -3.07 eV. 由此可以计算出 **Por-N** 和 **Por-Cu-N** 的电化学带隙分别为 1.96 和 1.97 eV. 电化学测试的结果表明金属铜配位的卟啉环并未显著影响这类侧链含极性基团的卟啉小分子衍生物的前线分子轨道能级.

图4 小分子固体膜的循环伏安曲线

Figure 4 Cyclic voltammograms of oligomer films

表1 基于卟啉小分子衍生物的光学与电化学参数

Table 1 Optical and electrochemical properties of molecules based porphyrin derivatives

Molecule	$E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}/\text{eV}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{solution}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}/\text{nm}$
Por-N	$-5.06/-3.10$	1.84	418	437
Por-NBr	—	1.83	418	434
Por-Cu-N	$-5.04/-3.07$	1.95	415	431
Por-Cu-NBr	—	2.00	415	431

2.4 载流子迁移率

为了研究合成的卟啉小分子衍生物的载流子传输特性, 采用空间电荷限制电流的方法, 因此制备了单载流子器件测试材料的迁移率. 制备的单空穴器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/卟啉小分子衍生物/ MoO_3 /Al, 单电子器件结构为 Al/卟啉小分子衍生物/Al. 电流密度平方根与 $J^{1/2}$ 与电压(V)特性曲线如图5所示. **Por-N** 的电子迁移率为 $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 低于空穴迁移率 $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 将其离子化得到的 **Por-NBr** 的电子迁移率为 $9.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于其空穴迁移率 $2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 基于铜配位的卟啉小分子材料的电子迁移率则显著高于其空穴迁移率, 电子迁移率最高的为含有极性胺基侧链的 **Por-Cu-N**, 其电子迁移率达到 $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 比空穴迁移率 $4.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 高出两个数量级以上. 表明卟啉小分子衍生物具有较好的电子迁移率.

图5 单电子器件(a)和单空穴器件(b)电流($J^{1/2}$)对电压(V)特性曲线

Figure 5 $J^{1/2}$ - V characteristics of electron-only devices (a) and hole-only devices (b)

2.5 光伏特性

以窄带隙共轭聚合物 PCE10:PC₇₁BM 共混物为聚合物太阳能电池器件的光活性层, 器件结构为: ITO/PEDOT:PSS/PCE10:PC₇₁BM/卟啉小分子衍生物/Al. 聚合物给体材料 PCE10 与 PC₇₁BM 的共混比例为 1:1.5, 阴极界面层的厚度约为 10 nm. 采用 AM 1.5G 模拟太阳灯下, 光强为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下测试. 器件性能如图6所示, 相应的器件参数如表2所示. 为了与传统采用聚[(9,9-二辛基-2,7-芴)-交替-(9,9-双(*N,N*-二甲基胺丙基)芴)](PFN)的器件对比, 制备了采用 PFN 作为阴极界面层的器件. 此外, 为了阐明甲醇溶剂作用对器件性能的影响, 制备了基于甲醇处理活性层的参照器件.

如表2所示, 采用甲醇处理的 PCE10:PC₇₁BM 器件的光电转换效率为 7.57%, 其中开路电压(V_{oc})为 0.72 V, 短路电流(J_{sc})为 $16.45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子(FF)为 63.5%. 采用 PFN 作为阴极界面层的器件, 相对于甲醇处理的器件效率明显提高, 光电转换效率达到 8.84%, 其中开路电压提高至 0.78 V, 短路电流提高至 $16.86 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子提高至 67.2%. 采用合成的 **Por-N** 为界面层材料, 其光电转换效率与 PFN 作为界面层的器件效率相

图6 活性层给体材料 PCE10 的分子结构式以及器件结构(a)、器件的电流(J)-电压(V)特性曲线(b)和外量子效率曲线(c)

器件结构: ITO/PEDOT:PSS/PCE10:PC₇₁BM/阴极界面层/Al.

Figure 6 The molecular structure of PCE10 and device structures of polymer solar cells (a), J - V characteristics of polymer solar cells (b) and external quantum efficiency spectra (c)

Device structure: ITO/PEDOT:PSS/PCE10:PC₇₁BM/ETL/Al

当, 器件的光电转换效率达到 8.70%. 采用侧链带有极性季铵盐基团的卟啉小分子衍生物 **Por-NBr** 作为界面层的器件, 其光电转换效率进一步提高至 9.02%. 基于金属铜配位的卟啉小分子衍生物 **Por-Cu-N** 和 **Por-Cu-NBr** 作为界面层的器件, 其开路电压、短路电流及填充因子相对于甲醇处理的器件显著提高, 光电转换效率也分别大幅提高至 9.12% 和 9.07%. 为了验证基于电流(J)-电压(V)特性曲线得到的器件的短路电流值, 对器件的外量子效率曲线(图 6c)进行了表征. 结果表明, 基于外量子效率曲线计算的短路电流和采用 J - V 曲线测

试的短路电流值的误差范围 < 5%, 证实了器件测试结果的可靠性. 以上结果表明所制备的卟啉小分子衍生物可以用于阴极界面层, 实现光电转换效率的大幅提高.

表2 基于不同电子传输层的太阳电池器件性能

Table 2 Polymer solar cell performances based on different electron transport layers

Compound	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
MeOH	16.45	0.72	63.5	7.57
PFN	16.86	0.78	67.2	8.84
Por-N	16.47	0.78	67.9	8.70
Por-Cu-N	16.91	0.79	68.1	9.12
Por-NBr	16.62	0.79	68.8	9.02
Por-Cu-NBr	16.60	0.79	69.4	9.07

3 结论

设计合成了一系列基于卟啉结构单元的侧链含有极性胺基或季铵盐基团的可溶性小分子化合物. 这类卟啉小分子衍生物具有较好的热稳定性, 侧链的极性基团的离子化以及采用金属铜配位未对化合物的吸收光谱、分子轨道能级产生显著影响. 含有极性季铵盐取代的卟啉衍生物的电子迁移率显著高于空穴迁移率. 将这类卟啉小分子衍生物用于聚合物太阳电池界面层, 可同时提高器件的开路电压、短路电流及填充因子, 实现了器件光电转换效率的显著提高. 研究表明这类水/醇溶性卟啉小分子衍生物材料可用于有效的阴极界面层, 制备高光电转换效率的聚合物太阳电池器件. 作为阴极界面层的水醇溶材料不仅需要分子的极性基团在界面处形成有效的偶极, 提高载流子的收集效率, 同时还应具有较好的电子传输特性, 提高载流子的传输效率. 因此, 发展可同时实现高效载流子收集及传输的高迁移率阴极材料, 将有望进一步提高聚合物太阳电池器件的光电转换效率.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

乙腈、丙酸、甲醇等试剂购自广州化学试剂厂, 如无特别说明则直接使用. 四氢呋喃用金属钠砂处理, 二苯甲酮作指示剂, 溶液变紫后蒸馏得到.

¹H NMR 谱和 ¹³C NMR 谱用 Bruker AV500 核磁共振谱仪分别在 500 MHz 和 125 MHz 测得, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标. 热重分析曲线在 NETZSCH TG 209 热重分析仪上测得, 升温速率为 10 °C·min⁻¹. 差示扫描量热曲线在 NETZSCH DSC 204 差示扫描量热分析仪测得, 氮气流保护下, 加热速率为 10 °C·min⁻¹, 降温速率为 20 °C·min⁻¹. UV-vis 吸收光谱用 Shimadzu UV-3600 紫外可见光谱仪测得. 用循环伏安法来测定聚合物的氧化还原电位. 采用 CHI 660A 电化学工作站, 用标准的三电

极电化学电池来测定, 铂电极为工作电极和辅助电极, 甘汞电极(SCE)为参比电极. MALDI-TOF MS 由 Bruker Biflex III MALDI-TOF 测定.

4.2 合成

4.2.1 4-(6-溴己氧基)苯甲醛(1)

在 500 mL 的三口烧瓶中, 在氩气保护下, 往对甲苯甲醛(18.3 g, 166 mmol)、1,6-二溴己烷(350 g, 1.43 mol)和乙腈(150 mL)的混合溶液中加入 K_2CO_3 (40 g, 298 mmol)以及微量四丁基溴化铵(100 mg, 0.3 mmol). 反应液搅拌并加热, 回流 24 h. 然后冷却到室温, 将反应液倒入清水中, 以二氯甲烷萃取数次, 收集有机相, 以去离子水洗涤数次, 用无水硫酸钠干燥, 减压旋干溶剂得淡黄色液体. 通过减压蒸馏, 除去过量的 1,6-二溴己烷后, 粗产物通过硅胶柱(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=40:1$)分离得到淡黄色粘稠状液体(39 g, 产率 91%).

4.2.2 5,10,15,20-四(4-(6-溴己氧基)苯基)卟啉(Por)

在 500 mL 三口烧瓶中加入 4-(6-溴己氧基)苯甲醛(1) (12.82 g, 45 mmol), 以丙酸(250 mL)作溶剂, 加热搅拌至微沸, 并通氮气 15 min. 用注射器取新蒸吡咯(2.88 g, 45 mmol)在氮气氛围下往反应液中逐滴滴加, 30 min 加完. 继续反应 3 h 后, 自然冷却至室温, 加入大量乙醇静置过夜. 将反应液抽滤得紫色固体, 以少量二氯甲烷溶解, 滴入微沸的无水甲醇中搅拌 15 min, 放置冰箱冷却沉淀后, 抽滤, 以甲醇洗涤滤饼, 得亮紫色固体. 粗产物通过硅胶柱(石油醚/二氯甲烷, $V:V=1:1$)分离后, 产物用三氯甲烷/无水甲醇混合溶剂重结晶两次得亮紫色固体(3.48 g, 产率 23.3%). MS (MALDI-TOF) calcd for $C_{68}H_{74}Br_4N_4O_4 [M]^+$ 1326.24, found 1330.2.

4.2.3 5,10,15,20-四[4-(6-(*N,N*-二乙基氨基)己氧基)苯基]卟啉(Por-N)

在 250 mL 三口烧瓶中, 加入 5,10,15,20-四(4-(6-溴己氧基)苯基)卟啉(Por) (326 mg, 0.24 mmol), 抽换气两次后, 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺(100 mL)和过量二乙胺(1 g, 13.6 mmol), 加热至回流, 剧烈搅拌反应 6 h. 冷却至室温, 将反应液倒入冰水中, 以二氯甲烷萃取. 收集有机相, 分别以饱和氯化钠溶液和清水洗涤多次, 有机相以无水硫酸钠干燥, 减压旋干溶剂后得紫色固体, 粗产物通过硅胶柱层析(石油醚/二氯甲烷/三乙胺, $V:V:V=1:1:0.1$)分离得到目标产物, 并以三氯甲烷/无水甲醇混合溶剂重结晶两次得深紫色固体(258 mg, 产率 83%). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.90 (d, $J=33.6$ Hz, 8H), 8.28~7.95 (m, 8H), 7.49~7.14 (m, 8H), 4.42~4.13 (m, 8H), 2.59 (q, $J=7.1$ Hz, 8H), 2.54~2.49 (m, 8H), 2.16~1.89 (m, 8H), 1.76~1.54 (m, 24H), 1.53~1.41 (m, 8H), 1.13~1.02 (m, 24H); ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 159.12, 135.79, 134.67, 119.98, 112.88, 68.42, 53.10, 47.11, 29.70, 27.80, 27.13, 26.44, 11.81; MS (MALDI-TOF) calcd for $C_{84}H_{114}N_8O_4 [M]^+$ 1298.90, found 1299.9.

4.2.4 5,10,15,20-四[4-(6-(*N,N,N*-三乙基氨基)己氧基)苯基]卟啉溴化物(Por-NBr)

在 100 mL 两口长颈烧瓶中, 依次加入 5,10,15,20-四[4-(6-(*N,N*-二乙基氨基)己氧基)苯基]卟啉(Por-N) (100 mg, 0.08 mmol)和溴乙烷(730 mg, 6.6 mmol), 以无水四氢呋喃(10 mL)和二甲基亚砜(6 mL)作溶剂, 加热至 50 $^{\circ}C$ 搅拌反应 3 d, 期间每隔 12 h 补加少量溴乙烷. 冷却至室温, 减压旋干四氢呋喃及未反应的溴乙烷, 得紫黑色液体. 倒入乙酸乙酯中, 离心分离得紫黑色固体, 以少量甲醇溶解后, 通过滤头注入石油醚/乙酸乙酯混合溶剂中, 离心分离, 以石油醚洗涤, 得到产物(87 mg, 产率 62.6%). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.87 (s, 8H), 8.10 (d, $J=8.4$ Hz, 8H), 7.35~7.17 (m, 8H), 4.29~4.18 (m, 8H), 3.58~3.41 (m, 8H), 2.09~1.85 (m, 16H), 1.71~1.57 (m, 16H); ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 159.02, 135.76, 134.70, 119.93, 112.84, 68.18, 34.02, 32.93, 29.48, 28.21, 25.65.

4.2.5 5,10,15,20-四(4-(6-溴己氧基)苯基)卟啉铜(Por-Cu)

在 250 mL 两口烧瓶中加入 5,10,15,20-四(4-(6-溴己氧基)苯基)卟啉(Por) (500 mg, 0.37 mmol), 以三氯甲烷(150 mL)作溶剂. 预热至微沸, 一次性加入预先以甲醇(30 mL)溶解的醋酸铜. 加热至沸腾, 避光反应 6 h, 经薄板层析确定反应完全后, 冷却至室温. 分别以饱和氯化钠溶液和清水洗涤数遍, 二氯甲烷萃取, 收集有机相旋干溶剂, 粗产物通过硅胶柱(石油醚/二氯甲烷, $V:V=2:3$)分离得到目标产物, 用三氯甲烷/无水甲醇混合溶剂重结晶两次得紫红色固体(495 mg, 0.355 mmol, 产率 96%). MS (MALDI-TOF) calcd for $C_{68}H_{72}Br_4CuN_4O_4 [M]^+$ 1387.16, found 1391.2.

4.2.6 5,10,15,20-四[4-(6-(*N,N*-二乙基氨基)己氧基)苯基]卟啉铜(Por-Cu-N)

将 5,10,15,20-四(4-(6-溴己氧基)苯基)卟啉铜(Por-Cu) (350 mg, 0.251 mmol)加入至 250 mL 的三口烧瓶中, 抽换气两次后, 在氮气氛围中加入 *N,N*-二甲基甲酰胺(100 mL)作溶剂和过量二乙胺(1 g, 13.6 mmol), 加热至回流, 剧烈搅拌反应 6 h. 冷却至室温后反应液倒入冰水中, 以二氯甲烷萃取. 收集有机相, 以饱和氯化钠溶液和清水洗涤多次, 以无水硫酸钠干燥后, 减压旋干溶剂后得紫红色固体, 粗产物通过硅胶柱(石油醚/二氯甲烷/三乙胺, $V:V:V=2:3:0.1$)分离得到目标产物, 以三氯甲烷/无水甲醇混合溶剂重结晶两次得紫红色固体(290 mg, 产率 85%). MS (MALDI-TOF) calcd for $C_{84}H_{112}CuN_8O_3 [M]^+$ 1343.82, found 1344.8.

4.2.7 5,10,15,20-四[4-(6-(*N,N,N*-三乙基氨基)己氧基)苯基]卟啉铜溴化物(Por-Cu-NBr)

在 100 mL 两口长颈烧瓶中, 依次加入 5,10,15,20-四[4-(6-(*N,N*-二乙基氨基)己氧基)苯基]卟啉铜

(Por-Cu-N) (100 mg, 0.073 mmol)和溴乙烷(730 mg, 6.6 mmol), 以无水四氢呋喃(10 mL)和二甲基亚砜(6 mL)作溶剂, 加热至 50 °C 搅拌反应 3 d, 期间每隔 12 h 补加少量溴乙烷. 冷却至室温, 减压旋干四氢呋喃及未反应的溴乙烷, 得紫红色液体. 倒入乙酸乙酯中, 离心分离得紫红色固体, 以少量甲醇溶解后, 通过滤头沉入石油醚/乙酸乙酯混合溶剂中, 离心分离, 以石油醚洗涤, 即得产物(92 mg, 产率 69%).

4.3 太阳电池器件的制备

ITO 导电玻璃依次用去离子水, 丙酮, 无泡洗液, 去离子水, 异丙醇超声洗涤后放入真空烘箱干燥过夜. 干燥处理的 ITO 导电玻璃在等离子清洗器中用 O₂-plasma 处理 5 min, 随后 2500 r·min⁻¹ 旋涂一层 40 nm 厚 PEDOT:PSS (Baytron P4083, Bayer AG), 150 °C 热处理 20 min. 将聚合物 PCE10: PC₇₁BM (1 : 1.5) 的氯苯溶液旋涂在 PEDOT:PSS 空穴传输层上, 得到 100 nm 厚的活性层. 将卟啉衍生物配成 0.5 mg·mL⁻¹ 的溶液, 旋涂在活性层上, 作为电子传输层, 将 ITO 导电玻璃放入高真空蒸镀仓, 通过真空热蒸镀在活性层表面蒸镀 Al 电极. 器件的有效面积通过掩模板调控为 0.04 cm², 同时蒸镀完 Al 阴极的器件用环氧树脂和盖玻片通过紫外光固化进行封装.

References

- [1] Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- [2] He, Z. C.; Xiao, B.; Liu, F.; Wu, H. B.; Yang, Y. L.; Xiao, S.; Wang, C.; Russell, T. P.; Cao, Y. *Nat. Photon.* **2014**, *9*, 174.
- [3] Zhang, S. Q.; Ye, L.; Zhao, W. C.; Yang, B.; Wang, Q.; Hou, J. H. *Sci China, Chem.* **2015**, *58*, 248.
- [4] Vohra, V.; Kawashima, K.; Kakara, T.; Koganezawa, T.; Osaka, I.; Takimiya, K.; Murata, H. *Nat. Photon.* **2015**, *9*, 403.
- [5] Huo, L. J.; Hou, J. H. *Sci China, Chem.* **2012**, *42*, 702. (霍利军, 侯剑辉, 中国科学:化学, **2012**, *42*, 702.)
- [6] Cheng, P.; Shi, Q. Q.; Zhan, X. W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 252. (程沛, 史钦钦, 占肖卫, 化学学报, **2015**, *73*, 252.)
- [7] Chen, Y. S.; Wan, X. J.; Long, G. K. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2645.
- [8] Li, Y. F. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 723.
- [9] Ye, L.; Zhang, S. Q.; Huo, L. J.; Zhang, M. J.; Hou, J. H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1595.
- [10] Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 153.
- [11] Liu, S. J.; Zhang, K.; Lu, J. M.; Zhang, J.; Yip, H. L.; Huang, F.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15326.
- [12] Hu, Z. C.; Zhang, K.; Huang, F.; Cao, Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5572.
- [13] Zhang, K.; Hu, Z. C.; Xu, R. G.; Jiang, X. F.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3607.
- [14] Seo, J. H.; Gutacker, A.; Sun, Y. M.; Wu, H. B.; Huang, F.; Cao, Y.; Scherf, U.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8416.
- [15] Zhang, K.; Guan, X.; Huang, F.; Cao, Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *73*, 252. (张凯, 管星, 黄飞, 曹镛, 化学学报, **2012**, *73*, 252.)
- [16] Zhang, K.; Zhong, C. M.; Liu, S. J.; Mu, C.; Li, Z. K.; Yan, H.; Huang, F.; Cao, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 10429.
- [17] Kumar, C. V.; Cabau, L.; Koukaras, E. N.; Sharma, G. D.; Palomares, E. *Nanoscale* **2015**, *7*, 179.
- [18] Qin, H. M.; Li, L. S.; Guo, F.; Su, S. J.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Peng, X. B. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1397.
- [19] Chen, S.; Xiao, L. G.; Zhu, X. L.; Peng, X. B.; Wong, W.-K.; Wong, W.-Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14439.
- [20] Gao, K.; Li, L. S.; Lai, T. Q.; Xiao, L. G.; Huang, Y.; Huang, F.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Liu, F.; Russell, T. P.; Janssen, R. A.; Peng, X. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7282.

(Zhao, C.)