

窄带隙 Pechmann 类聚合物的合成及光伏性能

刘波^{1,2}, 贺跃辉¹, 夏宁², 彭博², 邹应萍²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 通过 Stille 偶联聚合方法合成一种新型的 Pechmann 类窄带隙聚合物 (PBDTTP), 并将其应用到太阳能电池的研究中。PBDTTP 具有高的相对分子质量、良好的溶解性能与成膜性能。紫外-可见吸收光谱表明, 在薄膜状态下, PBDTTP 的吸收范围在 300~900 nm 之间, 其最大吸收峰位置在 748 nm, 相应的光学带隙为 1.37 eV。光伏器件的结构为(ITO)/PEDOT:PSS/PBDTTP:PC₇₁BM/Al, 初步的器件结果显示, 当 PBDTTP 与 PC₇₁BM 质量比为 1:2 时, 光伏器件具有最高的能量转换效率(PCE), 为 1.03%, 对应的开路电压(V_{oc})为 0.75 V, 短路电流密度(J_{sc})为 2.24 mA/cm², 填充因子(FF)为 61.2%。

关键词: 窄带隙; Pechmann 类聚合物; 合成; 光伏应用

中图分类号: O633.5

文献标志码: A

Synthesis and photovoltaic properties of low bandgap Pechmann-based polymer

LIU Bo^{1,2}, HE Yue-hui¹, XIA Ning², PENG Bo², ZOU Ying-ping²

(1. State key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A new low bandgap Pechmann-based polymer (PBDTTP) was synthesized, and this is the first time to make Pechmann-based polymer for photovoltaic applications. PBDTTP was found to be soluble in common organic solvents, with excellent film forming properties. The gel permeation chromatography (GPC) shows that the polymer has relatively high relative molecular mass. The polymer film exhibits broad absorption band in the wavelength region from 300 to 900 nm with an optical bandgap of 1.37 eV. Preliminary photovoltaic cells based on the composite structure of ITO/PEDOT:PSS/PBDTTP:PC₇₁BM/Al show an open-circuit voltage V_{oc} of 0.75 V, a power conversion efficiency (PCE) of 1.03%, a short circuit current density (J_{sc}) of 2.24 mA/cm² and a fill factor of 61.2%.

Key words: low bandgap; Pechmann-based copolymer; synthesis; photovoltaic application

目前, 太阳能作为清洁环保的可再生能源受到越来越多的重视, 将太阳能转化为电能的太阳能电池成为了科学家研究的热点^[1-4]。现在比较成熟的硅太阳能电池以其能量转换效率高和使用寿命长, 占据了太阳能电池的大部分市场^[5]。但是, 硅电池具有制作工艺复杂、成本高、易碎、资源有限等缺点, 阻碍了其进

一步推广应用^[6-9]。聚合物太阳能电池具有成本低、制作工艺简单、轻柔来源广泛等优点, 受到了科学界广泛的推崇^[10-11]。

自从 HEEGER 等^[12]提出本体异质结太阳能电池以来, 聚合物光伏材料得到了非常迅速的发展。其中, 窄带隙光伏材料对于聚合物太阳能电池(PSC)的发展

基金项目: 中央高校基本业务费资助项目(2010QZZD0112); 国家高技术研究发展计划资助项目(2011AA050523); 国家自然科学基金资助项目(51173206)

收稿日期: 2013-01-12; 修订日期: 2013-12-06

通信作者: 邹应萍, 副教授, 博士; 电话: 0731-88836961; E-mail: yingpingzou@csu.edu.cn

起到了巨大的推动作用^[13]。高效率聚合物光伏材料的能隙一般在 1.2~1.9 eV 之间,相应的最高占有轨道能级(HOMO)在 -5.8~-5.2 eV 间,最低空轨道能级(LUMO)在 -4.0~-3.8 eV 之间,这样才能在保证高开路电压的同时获得高效的太阳能电池^[14]。最近,三菱化学报道的有机光伏电池(OSC)的能量转换效率达到了 9.2%,这是目前 OSC 的最高值^[15],这一进展极大地鼓舞了科研人员进一步开发新的高效窄带隙聚合物光伏材料。

吡咯并吡咯二酮(DPP)与异靛(ID)单元在 D- π -A 结构的聚合物光伏材料中,显示出非常优异的光伏性能^[16]。Pechmann 单体在结构上与 DPP 和 ID 非常相似,2 个强吸电子的羰基能够很好地降低聚合物的 HOMO 能级,以提高开路电压。最近,TYLER 等^[17]报道 Pechmann 有机小分子,合成路线产率高,反应条件简单,Pechmann 单体具有宽的吸收光谱,但是他们没有报道光伏器件性能,这为进一步的研究提供了思路。

在此,本文作者合成了一种新型的窄带隙 Pechmann 类聚合物(PBDTTP),对其进行了详细的表征,并首次将 Pechmann 类聚合物应用到光伏领域。

1 实验

1.1 试剂

主要试剂如下:马来酸酐、氯化亚铜、氯化铵、三氯化铝、溴代丁二酰亚胺(NBS)和醋酸酐,上海国药集团生产;3-十二烷基噻吩,太平洋化源公司生产。甲苯使用前需要干燥除水,其他试剂均为市售,分析纯,使用前未做任何处理。

1.2 仪器与测试方法

¹H NMR 谱采用 Bruker DMX-300 核磁共振仪测定,以 TMS 为内标、CDCl₃ 作溶剂;元素分析采用 Flash EA 1112 元素分析仪;相对分子质量及相对分子质量分布由 Waters 2414 凝胶渗透色谱仪测试;Water styragel columns(HT2, HT3, and HT4)分离柱用 THF 标定,在 35 °C 下,流速为 1.0 mL/min;热重分析(TGA)用 Perkin-Elmer 7 热重分析仪测试,升温速度为 20 °C/min, N₂ 气氛;紫外-可见光谱用 Hitachi UV-3010 紫外-可见光谱仪测试,三氯甲烷为溶剂。

循环伏安曲线在型号为 Zahner IM6e 电化学工作站上测定,参比电极为 Ag/Ag⁺(0.1 mol/L),对电极为铂丝,工作电极为铂片。

光伏器件结构采用典型的三明治式构造,氧化铟锡(ITO)作为正极,金属铝作为负极。光伏活性层由 PBDTTP 与 PC₇₁BM 按不同质量比共混组成,厚度在 50~70 nm 之间。电池器件的面积为 4 mm²。用 500 W 氙灯与 AM 1.5G 的滤光片组合作为模拟太阳光的白光光源,在器件测量时的光强为 100 mW/cm²;J-V 曲线使用 Keithley 236 进行测量,并通过 Labview 软件由计算机进行控制。对外量子效率(IPCE 或 EQE)的测量是以 500 W 氙灯作为光源利用精密光栅单色仪输出不同波长的单色光,照射到器件后,用 Keithley DMM 195 数字万用表读出电流值,用标准硅电池作为参比进行计算。

1.3 单体与聚合物的合成

单体与聚合物合成路线如图 1 所示。

1.3.1 化合物 1 的合成

在冰水浴下,将 3-十二烷基噻吩(10 g, 40 mmol)与马来酸酐(3.9 g, 40 mmol)溶解在 200 mL 二氯甲烷中,搅拌,在 1 h 内往反应体系中分批加入三氯化铝(11 g, 80 mmol),加入完毕后,反应升至室温,继续反应 16 h。反应完成后,将反应混合物倒入 10%的冰盐酸中,室温搅拌 0.5 h,萃取分离有机相,分别用水和盐水洗有机相,无水硫酸镁干燥,旋转蒸发二氯甲烷,得到深褐色固体粗产物,再用正己烷反复洗涤,最后得到亮黄色固体 12.4 g,即化合物 1,产率为 90%。

C₂₀H₃₀O₃S₆₀ 质谱分析结果如下:MS: $m/z=350$ 。其中, m 为质量, z 为电荷。

C₂₀H₃₀O₃S 的核磁共振氢谱分析结果如下: 7.7 (d, 1H), 7.5 (d, 1H), 7.1 (d, 1H), 6.9 (d, 1H), 3.1 (t, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.2 (M, 18H), 0.9 (t, 3H)。

C₂₀H₃₀O₃S 的元素分析结果如下(质量分数, %):理论值, C, 68.576; H, 8.571; O, 13.714; S, 9.143。实测值, C, 68.824; H, 8.416; O, 13.871; S, 9.359。

1.3.2 化合物 2 的合成

C₄₀H₅₆O₄S₃ 的化合物 1(4.1 g, 11.7 mmol)、氯化亚铜(0.35 g, 3.5 mmol)与氯化铵(0.36 g, 7.0 mmol)加入到 30 mL 醋酸酐中,搅拌,140 °C 下回流反应,反应 2 h 后,冷却至室温,抽滤得到紫色固体,分别用冰醋酸和乙醇反复洗涤,得到的固体溶解在三氯甲烷中,过滤,旋转蒸发滤液,得深紫色固体 1.8 g,即化合物 2,产率为 42%。

C₄₀H₅₆O₄S₃ 的质谱分析结果如下:MS: $m/z=664$ 。

C₄₀H₅₆O₄S₃ 的核磁共振氢谱分析结果如下: 7.5 (d, 2H), 7.3 (S, 2H), 7.1 (d, 2H), 2.9 (t, 4H), 1.7 (m, 4H), 1.3

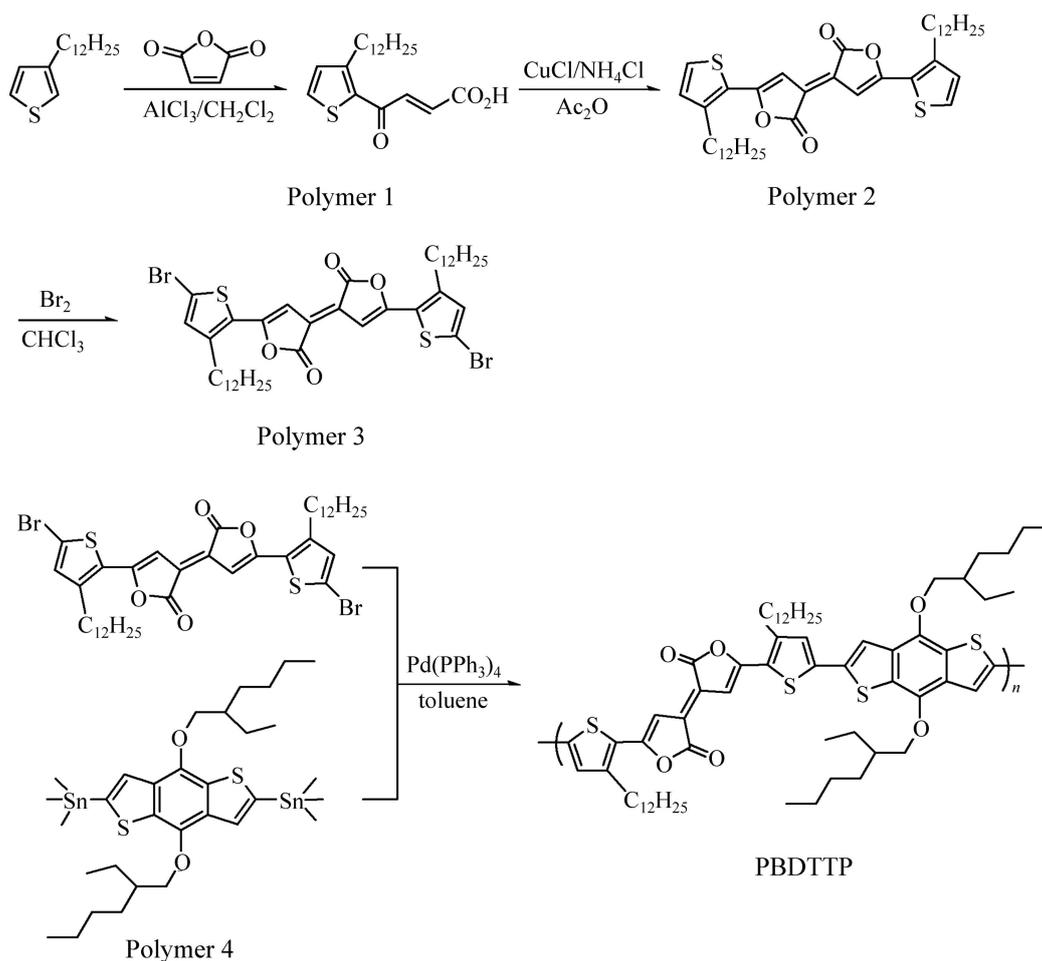


图 1 单体和聚合物 PBDTTP 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of monomers and PBDTTP polymer

(m, 36H), 0.9 (t, 6H)。

C₄₀H₅₆O₄S₂ 的元素分析结果如下(质量分数, %): 理论值, C, 72.289; H, 8.434; O, 9.639; S, 9.639。实测值, C, 72.24; H, 8.19; O, 9.85; S, 9.74。

1.3.3 化合物 3 的合成

将化合物 2(0.66 g, 1 mmol)溶解在 30 mL 三氯甲烷中, 室温下缓慢滴加液溴(0.35 g, 2.2 mmol), 完毕后, 室温反应, 12 h 后用点薄层板跟踪反应, 直到原料点完全消失, 停止反应, 水洗混合物, 收集有机相, 用无水硫酸镁干燥, 旋转蒸发溶剂, 粗产物过中性氧化铝柱(以石油醚与二氯甲烷混合液为淋洗液, 其体积比为 5:1), 得化合物 3, 即深蓝色固体 0.31 g, 产率为 37%。

C₄₀H₅₄O₄S₂Br₂ 质谱分析结果如下: MS: $m/z=822$ 。

C₄₀H₅₄O₄S₂Br₂ 核磁共振氢谱分析结果如下: 7.26 (s, 2H), 7.1 (d, 2H), 2.9 (t, 4H), 1.7 (m, 4H), 1.3 (M, 36H), 0.9 (t, 6H)。

C₄₀H₅₄O₄S₂Br₂ 的元素分析结果如下(质量分数,

%) : 理论值, C, 58.394; H, 6.569; O, 7.786; S, 7.786。实测值, C, 58.29; H, 6.71; O, 7.85; S, 7.33。

1.3.4 聚合物 PBDTTP 的合成

将化合物 3(0.2 g, 0.3 mmol)和化合物 4(0.23 g, 0.3 mmol)溶于 15 mL 甲苯中, 向反应瓶中通入氮气 10 min, 然后再加入四(三苯基磷)钯 17 mg, 继续通氮气 20 min, 以排出反应体系中的氧气。在 100 °C 下反应 48 h。停止反应后, 冷却至室温, 向反应体系中加入甲醇 30 mL, 沉淀析出, 通过索氏提取器过滤后依次用甲醇和正己烷抽提 24 h, 然后以氯仿为溶剂抽提至无色, 收集氯仿溶液并旋干得到蓝绿色固体, 收集后在真空下干燥过夜即为聚合物 PBDTTP(产量为 124 mg, 产率为 46%)。

(C₆₆H₉₀O₆S₄)_n 核磁共振氢谱分析结果如下: 7.6(s, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.1 (d, 2H), 4.17 (t, 4H), 2.9 (t, 4H), 1.84-1.28(m, 58H), 0.9(t, 18H)。

(C₆₆H₉₀O₆S₄)_n 的元素分析结果如下(质量分数, %): 理论值, C, 71.609; H, 8.137; O, 8.680; S, 11.573。

实测值, C, 71.36; H, 8.32; O, 8.47; S, 11.63。

(C₆₆H₉₀O₆S₄)_n 凝胶渗透色谱分析结果如下: M_w : 81955, M_n : 24300。其中: M_w 为重均相对分子质量, M_n 为数均相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与表征

通过 Stille 反应制备了聚合物 PBDTTP, ¹H NMR 结果确认了聚合物的结构。

通过热重分析(TGA)测定了聚合物的热稳定性, 热重分析结果显示(图2), PBDTTP 的5%质量损失温度为 326 °C, 这些结果表明 PBDTTP 具有良好的热稳定性, 满足其在光电材料应用领域的要求。

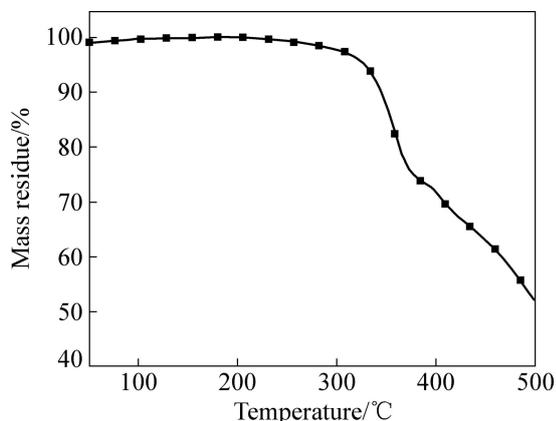


图2 聚合物 PBDTTP 的 TGA 曲线

Fig. 2 TGA thermogram of PBDTTP polymer

2.2 聚合物的光学性能

紫外-可见吸收光谱能够提供大量关于共轭聚合物的光谱吸收信息。聚合物 PBDTTP 的吸收光谱如图3所示, 相应的光学数据列于表1。在溶液和薄膜状态下, PBDTTP 表现出较宽的吸收平台, 吸收范围在 300~900 nm 之间。其中, PBDTTP 最强吸收在 750 nm 左右, 另一个吸收峰在 410 nm 附近。在长波长区域的吸收可以归结为主链内分子之间的电荷转移引起。吸收光谱与太阳的辐射光谱一致, 较好地解决了聚合物光伏材料与太阳辐射光谱不匹配的问题, 可以吸收更多的太阳能, 并将其转换为电能提供了基础, 是获得高效率的太阳能电池关键的因素之一。

2.3 聚合物的电化学性能

循环伏安法(CV)通常被用来计算共轭聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级。从 HOMO 和 LUMO 可以得

到相应的起始氧化与还原电位。图4所示为聚合物 PBDTTP 的循环伏安曲线图, 电解液为 0.1 mol/L Bu₄NPF₆ 的乙腈溶液, 扫描速率为 50 mV/s。从图4可以看出, PBDTTP 在阳极区域表现出准可逆性, 其氧化掺杂电流明显高于还原区域的 n-掺杂电流。依照如下方程式^[18]: $E_{\text{HOMO}} = -1.6 \times 10^{-19} (E_{\text{on}}^{\text{ox}} + 4.71) (\text{eV})$; $E_{\text{LUMO}} = -1.6 \times 10^{-19} (E_{\text{on}}^{\text{red}} + 4.71) (\text{eV})$, 得到聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级。其中: $E_{\text{on}}^{\text{ox}}$ 为起始氧化电位, $E_{\text{on}}^{\text{red}}$ 为起始还原电位。

相对于 Ag/Ag⁺ 参比电极, PBDTTP 的起始还原电位为 -0.98 V, 相应的 LUMO 能级为 -3.73 eV。起始氧化电位为 0.43 V, 相应的 HOMO 能级为 -5.14 eV。根据 HOMO 和 LUMO 能级可以得到 PBDTTP 的电化学能隙为 1.41 eV, 电化学能隙与光学能隙比较一致。其光学性能和电化学性能数据分别列于表1和表2。

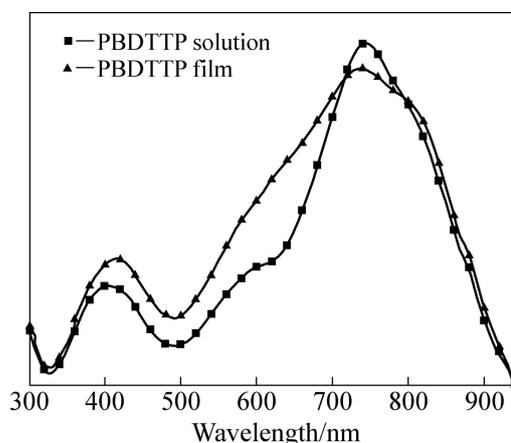


图3 聚合物 PBDTTP 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of PBDTTP polymer

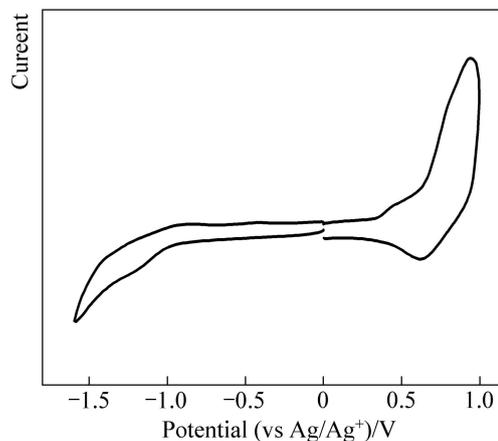


图4 聚合物 PBDTTP 薄膜的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammogram of PBDTTP film cast on platinum plate

2.4 聚合物的光伏性能

为了考察 PBDTTP 聚合物在太阳能电池领域中的潜在应用, 将其制备为本体异质结电池器件, 其结构是 ITO/PEDOT:PSS/PBDTTP:PC₇₁BM/Al。模拟太阳光为 AM 1.5G(100 mW/cm²)下, 活性层面积为 4 mm², 厚度在 50~70 nm。图 5 显示了器件的电流密度与电压的关系, 从中可以得到相应的开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc}) 和填充因子(FF)值。光伏性能数据见表 3。

表 1 聚合物 PBDTTP 的光学性能

Table 1 Optical properties of PBDTTP polymer

Solution		Film	
λ_{max}/nm	λ_{max}/nm	λ_{onset}/nm	E_g^{opt}/eV
748	750	900	1.37

表 2 聚合物 PBDTTP 的电化学性能

Table 2 Electrochemical properties of PBDTTP polymer

p-doping		n-doping		E_g^{ec}/eV
E_{on}^{ox}/eV	HOMO/eV	E_{on}^{red}/eV	LUMO/eV	
0.43	-5.14	-0.98	-3.73	1.41

表 3 PBDTTP 光伏器件的性能性能

Table 3 Photovoltaic properties of PSCs at different mass ratios of PBDTTP to PC₇₁BM

Ratio	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
1:1	1.95	0.74	56.7	0.82
1:2	2.24	0.75	61.2	1.03

J_{sc} : Short circuit current, V_{oc} : Open-circuit voltage, FF: Fill factor, PCE: Power conversion efficiency

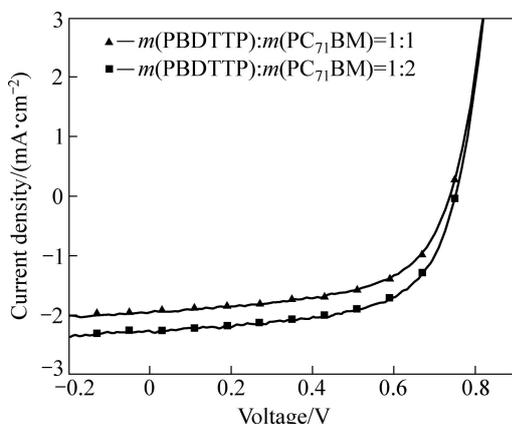


图 5 聚合物 PBDTTP 光伏器件的 $J-V$ 曲线

Fig. 5 $J-V$ curves of polymer solar cell based on PBDTTP

当 $m(PBDTTP):m(PC_{71}BM)=1:2$ 时, 获得了最高的能量转换效率(PCE), 其相应的 $V_{oc}=0.75 V$, $J_{sc}=2.24$

mA/cm^2 , $FF=61.2\%$, 能量转换效率 $PCE=1.03\%$ 。相比 $m(PBDTTP):m(PC_{71}BM)=1:1$, $m(PBDTTP):m(PC_{71}BM)=1:2$ 时具有更好的光伏性能, 可能是由于更多 PC₇₁BM 的加入使得光伏活性层在 300~500 nm 间吸收了更多的光能, 从而获得了更高的短路电流。图 6 所示为 PBDTTP 的外量子效率(EQE)曲线。从图 6

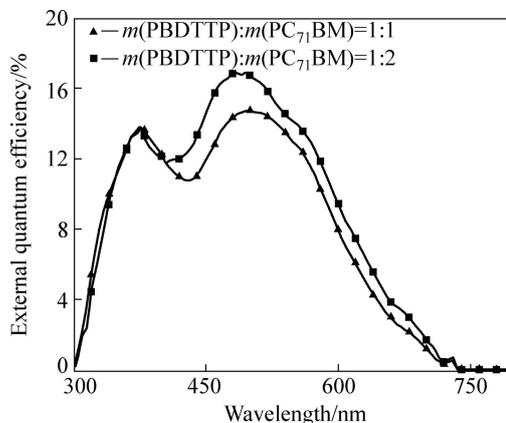


图 6 聚合物 PBDTTP 光伏器件的 EQE 曲线

Fig. 6 EQE spectra of polymer photovoltaic devices based on PBDTTP:PC₇₁BM

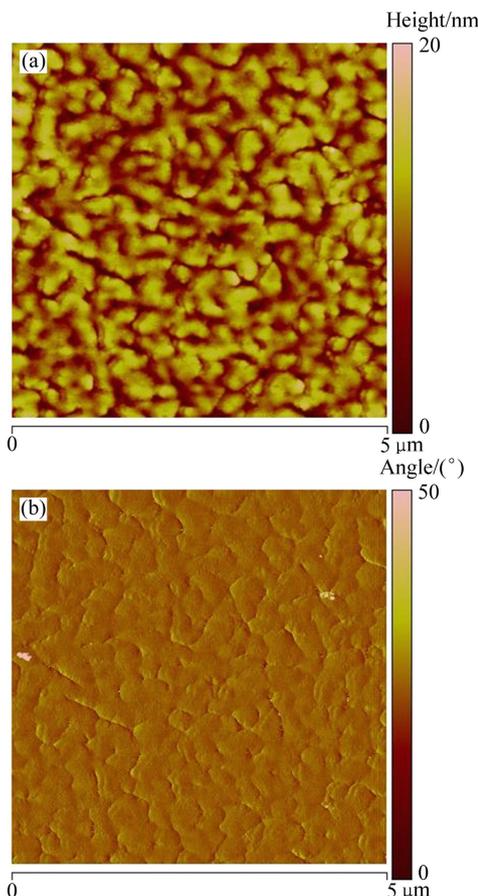


图 7 $m(PBDTTP):m(PC_{71}BM)=1:2$ 活性层的 AFM 图

Fig. 7 AFM images of $m(PBDTTP):m(PC_{71}BM)=1:2$ active layer: (a) Topographic image; (b) Phase image

可以很清楚地看出, $m(\text{PBDTTP}):m(\text{PC}_{71}\text{BM})=1:2$ 时, 光伏器件具有更高的外量子效率, 这与 $m(\text{PBDTTP}):m(\text{PC}_{71}\text{BM})=1:2$ 时, 光伏器件获得更高的光电流相吻合。图 7 所示为 $m(\text{PBDTTP}):m(\text{PC}_{71}\text{BM})=1:2$ 时光伏活性层的原子力显微镜(AFM)图片, 可以看出 PBDTTP 与 PC_{71}BM 之间发生了较明显的相分离, 形貌优化有待进一步提高。

3 结论

1) 合成了一种 Pechmann 类窄带隙聚合物 (PBDTTP), 并将其首次应用到太阳能电池的研究中。PBDTTP 具有很好的热稳定性, 较宽的吸收光谱, 合适的 HOMO 与 LUMO 能级, 初步器件结果显示能量转换效率为 1.03%。

2) Pechmann 类光伏材料的结构与器件的优化处于进一步的研究中, 由于较宽的吸收光谱和合适的能级, 随着研究的不断深入, 因此, 此类聚合物极有希望成为新型高性能的太阳能电池材料。

REFERENCES

- [1] CHEN Hsiang-yu, HOU Jian-hui, ZHANG Shao-qing, LIANG Rong-ye, YANG Guan-wen, YANG Yang, YU Lu-ping, WU Yue, LI Gang. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(8): 649-653.
- [2] O'REGAN B, GRATZEL M. A low-cost, high efficiency solar cell based dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. *Nature*, 1991, 353(14): 737-739.
- [3] SPANGGAARD H, KREBS F C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 83(4): 125-146.
- [4] BRABEC C J. Organic photovoltaics: Technology and market [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 83(3): 273-292.
- [5] GRANSTROM M, ANDERSSON M R, FRIEND R H. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes[J]. *Nature*, 1998, 395(6): 257-260.
- [6] 刘石勇, 曾湘波, 彭文博, 姚文杰, 谢小兵, 杨萍, 王超, 王占国. 双纳米硅 P 层优化非晶硅太阳能电池[J]. *材料工程*, 2011, 8(1): 5-8.
LIU Shi-yong, ZENG Xiang-bo, PENG Wen-bo, YAO Wen-jie, XIE Xiao-bing, YANG Ping, WANG Chao, WANG Zhan-guo. Optimization of double nanocrystalline silicon P-layers for amorphous silicon solar cells[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011, 8(1): 5-8.
- [7] 王全志, 井西利, 马懿恒, 邢小宁, 王红翠. 高效硅太阳能电池减反射膜系折射率分布[J]. *激光与红外*, 2011, 41(6): 669-672.
WANG Quan-zhi, JING Xi-li, MA Yi-heng, XING Xiao-ning, WANG Hong-cui. Refractive indexes distribution of anti-reflection coatings for high efficiency silicon solar cells[J]. *Laser and Infrared*, 2011, 41(6): 669-672.
- [8] 郭景杰, 黄锋, 陈瑞润, 丁宏升, 毕维生, 傅恒志. 太阳能电池用多晶硅铸造技术研究进展[J]. *特种铸造及有色合金*, 2008, 28(7): 516-524.
GUO Jing-jie, HUANG Feng, CHEN Rui-run, DING Hong-sheng, BI Wei-sheng, FU Heng-zhi. Research progress in casting technologies for multicrystalline silicon in solar cells[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2008, 28(7): 516-524.
- [9] 武冠男, 张军, 刘林, 傅恒志. 太阳能级多晶硅定向凝固技术的研究进展[J]. *铸造技术*, 2008, 29(5): 673-677.
WU Guan-nan, ZHANG Jun, LIU Lin, FU Heng-zhi. Research progress of directional solidification technology for solar grade multicrystalline silicon[J]. *Foundry Technology*, 2008, 29(5): 673-677.
- [10] COLLADET K, VANDERZANDE D, SARICIFTCI S. Low band gap donor-acceptor conjugated polymers toward organic solar cells applications[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(1): 65-72.
- [11] THOMPSON B C, KIM Y G, REYNOLDS J R. Soluble narrow band gap and blue propylenedioxythiophene-cyanovinylene polymers as multifunctional materials for photovoltaic and electrochromic applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(39): 12714-12725.
- [12] SUNG H P, LECLERC M, HEEGER A J. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(3): 297-303.
- [13] ZOU Ying-ping, GENDRON D, NEAGUPLESU R, LECLERC M. Synthesis and characterization of new low-bandgap diketopyrrolopyrrole-based copolymers[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 6361-6365.
- [14] ZOU Ying-ping, GENDRON D, REDAAICH B, NAJARI A, TAO Ye, LECLERC M. A High-mobility low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for photovoltaic applications[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 2891-2894.
- [15] ROBERT F S. Outlook brightens for plastic solar cells[J]. *Science*, 2011, 332(5): 293.
- [16] MEI J G, GRAHAM K R, STALDER R, REYNOLDS J R. Synthesis of isoindigo-based oligothiophenes for molecular bulk heterojunction solar cells[J]. *Organic Letters*, 2010, 12(4): 660-663.
- [17] TYLER B N, ERIC A B K, MICHAEL B S. Thiophene-containing pechmann dye derivatives[J]. *Organic Letters*, 2010, 12(21): 4816-4819.
- [18] LI Yong-fang, CAO Yong, GAO Jun, WANG De-li, YU Gang, HEEGER A J. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells[J]. *Synthesis Metals*, 1999, 99(3): 243-248.

(编辑 龙怀中)