

На правах рукописи



АККУРАТОВ Александр Витальевич

СИНТЕЗ НОВЫХ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТИОФЕНА И
БЕНЗОТИАДИАЗОЛА – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФОТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Черноголовка – 2015

Работа выполнена в отделе кинетики и катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)

Научный руководитель:

Руководитель группы Полифункциональных материалов и органической электроники, кандидат химических наук

Трошин Павел Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

Травень Валерий Федорович,

профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, г. Москва

доктор химических наук

Клюев Михаил Васильевич,

профессор, декан биолого-химического факультета Ивановского государственного университета, г. Иваново

Ведущая организация:

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

Защита состоится «24» марта 2015 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.102.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН) по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, Северный проезд, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФАВ РАН и на сайте ИФАВ РАН (www.ipas.ac.ru).

Автореферат разослан «____» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.102.01



к. х. н. С. В. Афанасьева

© Аккуратов А. В., 2015 г.

© Институт проблем химической физики РАН, 2015

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Поиск эффективных путей преобразования энергии Солнца и создание эффективных и дешевых систем для запасаения энергии – одна из основных задач исследователей на сегодняшний день. Фотовольтаические устройства позволяют напрямую преобразовывать солнечную энергию в электрическую. Перспективным типом фотоэлектрических преобразователей третьего поколения являются органические солнечные батареи. Достижение в будущем эффективностей преобразования света 12-16% в совокупности с низкой себестоимостью (40-60 USD/m²) органических солнечных батарей позволяют рассчитывать на снижение цены вырабатываемой электроэнергии до 20 центов за ватт установленной мощности и ниже (рис. 1)

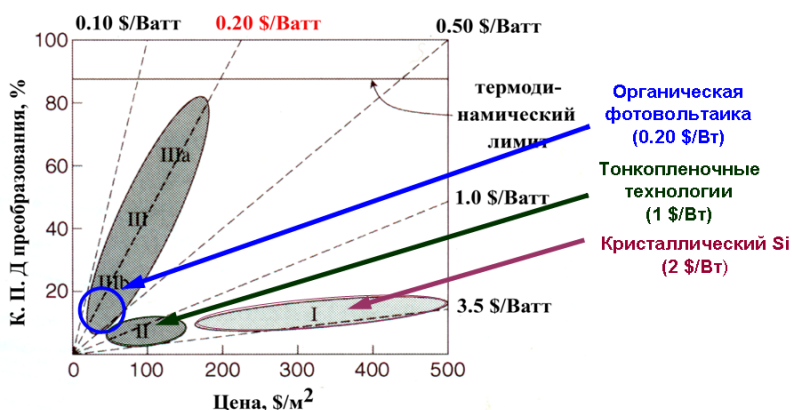


Рис. 1. Три поколения фотопреобразователей.

Для лабораторных прототипов полимерных органических солнечных батарей на сегодняшний день достигнуты сертифицированные эффективности преобразования света более 10% и оценочный срок службы не менее 7 лет [M. A. Green, et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2014. V.22. P.701–710]. Дальнейшее повышение эффективности и стабильности органических солнечных батарей требует разработки новых фотоактивных материалов с улучшенными оптоэлектронными и физико-химическими свойствами. Согласно теоретическим оценкам, фуллерен-полимерные солнечные батареи могут показать к.п.д. преобразования света более 14% и гарантийный срок эксплуатации не менее 15 лет [T. Ameri, et al., Energy Environ. Sci. 2009. V.2. P.347–363]

Создание новых сопряженных полимеров с улучшенными фотовольтаическими свойствами является весьма актуальной проблемой, над которой работают многие исследовательские центры во всем мире. В данной диссертационной работе для решения обозначенной задачи был предложен новый подход, основанный на использовании оптимальной комбинации электронодонорных (D) и электроноакцепторных (A) звеньев DADAD в основной цепи полимера. В результате была получена новая группа сопряженных полимеров, демонстрирующих улучшенные оптоэлектронные свойства, высокие эффективности работы в солнечных батареях в совокупности с долговременной стабильностью.

К настоящему времени получено и исследовано большое число различных сопряженных полимеров для органических солнечных батарей. Высокие эффективности преобразования света (6-9%) в органических солнечных батареях достигнуты с использованием сопряженных полимеров, содержащих в своей структуре фрагменты тиено[3,4-b]тиофена и бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена, алкоксибензола и 2,1,3-бензотиадиазола (рис. 2) [G. Li et al., Nat. Photonics. 2009. V.3. P.649-653; Y. Cao et al., Nat. Photonics. 2012. V.6. P.591-595; T. L. Nguyen et al., Energy Environ. Sci. 2014. V.7. P.3040–3051]. Существенным недостатком разработанных полимеров является их низкая стабильность [Y.W. Soon et al., Chem. Commun. 2013. V.49. P.1291-1293]. Например, относительная эффективность солнечных батарей на основе композита РТВ7/[60]PCBM

([60]PCBM – метиловый эфир фенол-С₆₁-бутановой кислоты) в первые 40 минут работы падает на 5%, а в последующие 40 минут – еще на 60% [E. Arbab et al., J. Mod. Opt. 2014. P. 1749-1753].

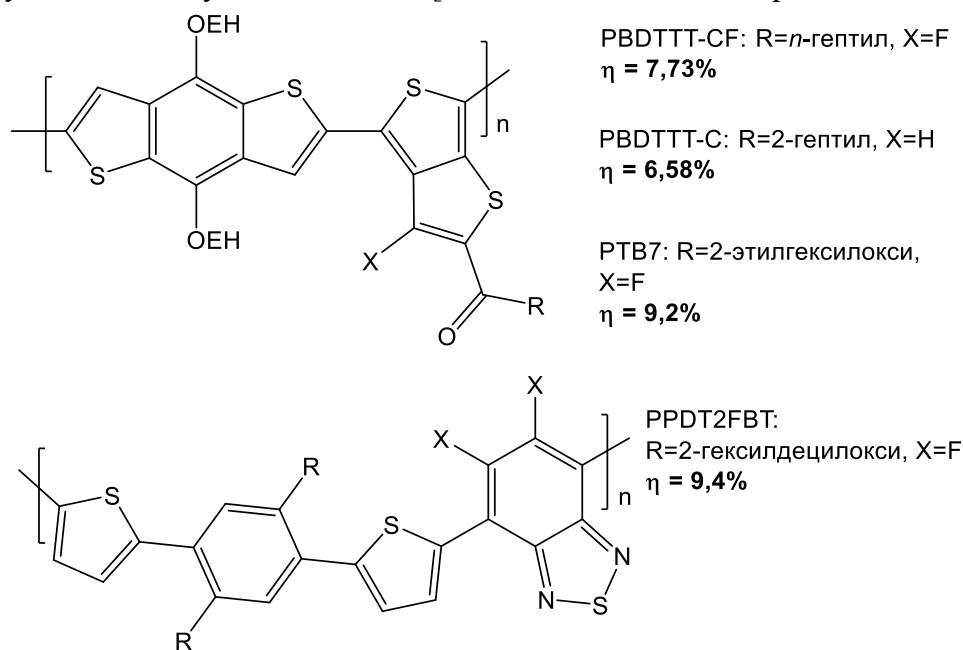


Рис. 2. Сопряженные полимеры на основе бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена и тиено[3,4-*b*]тиофена, алкоксibenзола.

Эти результаты указывают на малую перспективность сопряженных полимеров, содержащих в своей структуре фрагменты тиено[3,4-*b*]тиофена и, возможно также, бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена. Напротив, полимер PCDTBT, известный в мировой литературе с 2007 года, обладает высокой стабильностью [C. H. Peters et al., Adv. Energy Mater. 2011. V.1. P.491–494]. Существенным недостатком PCDTBT является его большая ширина запрещенной зоны (1,9 эВ), ограничивающая эффективность поглощения и преобразования света в солнечных батареях на его основе. Следовательно, в настоящее время остро стоит проблема создания новых сопряженных полимеров, которые бы демонстрировали одновременно оптимальные оптоэлектронные свойства, высокие эффективности работы и долговременную стабильность в органических солнечных батареях.

Цели и задачи работы. Основной целью диссертационной работы является разработка сопряженных полимеров с оптимальными оптоэлектронными свойствами для использования в качестве фотоактивных материалов в органических солнечных батареях. В литературе описано большое число сопряженных полимеров, строение которых можно представить общей формулой (-X-DAD)_n, где D – электронодонорный фрагмент, например, тиофен или тиено[3,2-*b*]тиофен; A – электроноакцепторный блок, например, бензотиадиазол или бензоксадиазол, а X – циклическая система ряда флуорена, карбазола, дибензосилола (силафлуорена) и др. Полимеры класса (-X-DAD)_n демонстрируют сравнительно высокие эффективности работы в органических солнечных батареях, несмотря на свои неоптимальные оптоэлектронные характеристики. Известно, что величина энергетической щели между HСМО электронодонорного сопряженного полимера и HСМО электроноакцепторного производного фуллерена должна составлять ~0,3 эВ [J. Nelson. Phys. Rev. B. 2003. V.67. P.155209]. Для большинства известных полимеров (-X-DAD)_n эта величина значительно выше и составляет 0,5-0,8 эВ как, например, для системы PCDTBT/[70]PCBM ([70]PCBM – метиловый эфир фенол-С₇₁-бутановой кислоты) (рис. 3). В результате происходят значительные (30-50%) потери в напряжениях холостого хода и эффективностях преобразования света.

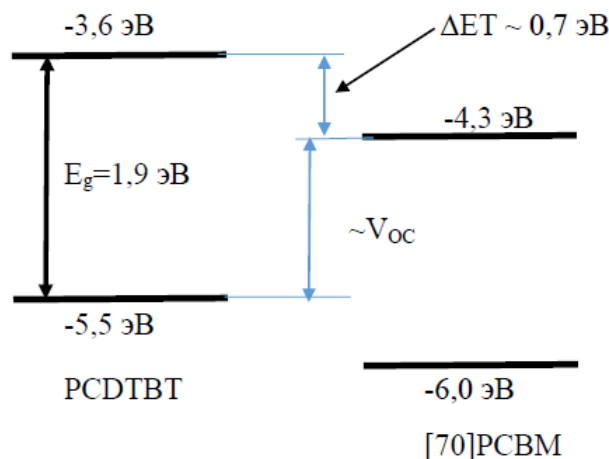


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней для PCDTBT и [70]PCBM.

Целью данной диссертационной работы является разработка и исследование нового подхода к построению фотоактивных материалов с улучшенными оптоэлектронными характеристиками, основанного на использовании оптимальной комбинации электронодонорных (D) и электроноакцепторных (A) звеньев DADAD в основной цепи сопряженного полимера. Как ожидается, полимеры $(-X-DADAD)_n$ должны обладать более низкими энергиями HOMO в сравнении с ранее исследованными структурами $(-X-DAD)_n$ и, как следствие, обеспечивать более высокие к.п.д. преобразования света в органических солнечных батареях (рис. 4).

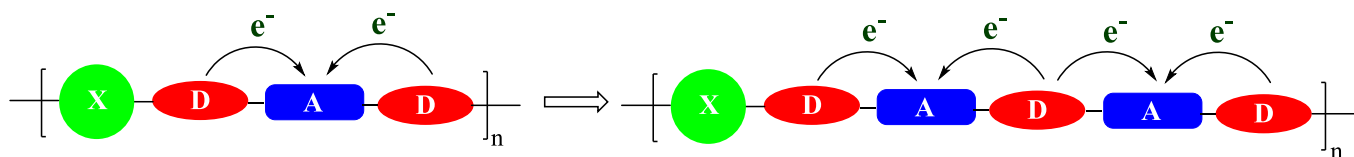


Рис. 4. Подход к созданию новых сопряженных полимеров, предложенный в работе.

Для достижения обозначенной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. разработка методов синтеза ключевых мономеров DADAD, где D – остаток тиафена, а A – фрагмент бензотиадиазола или бензоксадиазола;
2. поиск подходов к синтезу сопряженных полимеров типа $(-X-DADAD)_n$ (где X – фрагмент карбазола или флуорена), обладающих оптимальными оптоэлектронными и физико-химическими свойствами;
3. получение ряда сопряженных полимеров типа $(-X-DADAD)_n$ и систематическое изучение их свойств;
4. оценка перспективности использования сопряженных полимеров типа $(-X-DADAD)_n$ в качестве фотоактивных материалов в органических солнечных батареях.

Научная новизна. Предложен новый подход к созданию сопряженных полимеров с оптимальными оптоэлектронными свойствами для использования в качестве электронодонорных материалов в органических солнечных батареях. Получен и исследован новый класс сопряженных полимеров общей формулы $(-X-DADAD)_n$, обеспечивающих высокие (>6%) эффективности преобразования света в органических солнечных батареях. Показана возможность управления оптоэлектронными, физико-химическими и фотовольтаическими свойствами сопряженных полимеров путем статистической сополимеризации различных структурных блоков, взятых в оптимальных соотношениях. Получено и исследовано более 20 новых сопряженных полимеров регулярного и статистического строения, содержащих карбазольные, флуореновые,

силафлуореновые, циклопентадитиофеновые, бензотиадиазольные, бензоксадиазольные и тиофеновые блоки. Найдены отдельные корреляции между молекулярным строением, молекулярно-весовыми характеристиками и фотовольтаическими свойствами сопряженных полимеров. В целом, результаты, полученные в данной работе, открывают большие перспективы для разработки новых электронодонорных фотоактивных материалов для высокоэффективных органических солнечных батарей.

Теоретическая значимость работы. Продемонстрирована возможность тонкой регулировки физико-химических, оптоэлектронных и фотовольтаических свойств сопряженных полимеров с использованием направленного молекулярного дизайна. Установлено, в частности, что замена классических структурных блоков DAD на предложенные в данной работе системы DADAD (D – тиофен, А– бензотиадиазол) снижает энергию НСМО полимера, не затрагивая уровень ВЗМО.

Исследовано влияние солубилизирующих алкильных цепей на оптоэлектронные и фотовольтаические свойства сопряженных полимеров. Показано, что вариация относительного расположения алкильных цепей в полимере приводит к изменению ширины запрещенной зоны материала на 0,33 эВ, подвижностей носителей зарядов на 1-2 порядка и эффективностей преобразования света в солнечных батареях от 0,6% до 5,1%. Найдены оптимальные положения для введения алкильных заместителей в структурах мономеров, обеспечивающие высокие зарядово-транспортные и фотовольтаические характеристики образующегося полимера.

Обнаружена корреляция между молекулярно-весовыми характеристиками сопряженных полимеров и параметрами их работы в солнечных батареях. В частности, показано, что ток короткого замыкания и эффективность преобразования света увеличиваются практически линейно с ростом молекулярной массы использованного полимера. Найденная зависимость открывает дополнительные возможности для оптимизации свойств разработанных материалов с целью достижения более высоких эффективностей работы органических солнечных батарей.

Практическая значимость работы. Разработаны новые фотоактивные материалы, обладающие оптимальными оптоэлектронными характеристиками, позволяющими достигать эффективностей 10-11% в однопереходных и >13% в двухпереходных солнечных батареях в соответствии с существующими теоретическими моделями [M. C. Scharber et al., Adv. Mater. 2006. V.18. P.789-794; J. Kotlarski et al., Appl. Phys. Lett. 2011. V.98. P.053301].

На основе полученных материалов созданы лабораторные макеты органических солнечных батарей, показавшие сравнительно высокие эффективности преобразования света (до 6,7%). Продемонстрирована приемлемая стабильность разработанных материалов и устройств.

Таким образом, результаты, полученные в данной диссертационной работе, могут быть использованы для создания высокоэффективных и стабильных органических фотоэлектрических преобразователей.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в постановке задач исследования; в проведении анализа литературных данных; в планировании и проведении экспериментов по синтезу и очистке мономеров и сопряженных полимеров. Автор принимал активное участие в исследованиях физико-химических свойств новых соединений, анализе, обсуждении и оформлении полученных данных, подготовке статей к публикации и апробации работы. Спектры ЯМР были зарегистрированы д.х.н. А. С. Перегудовым (ИНЭОС РАН) и к.х.н. А. В. Черняком (АЦКП ИПХФ РАН). Характеризация соединений с помощью электроспрей масс-спектрометрии осуществлена при содействии к.х.н. В. М. Мартыненко (ИПХФ РАН). Производные фуллеренов предоставлены к.х.н. А. Е. Горячевым и м.н.с. А. В. Мумятовым. Исследования физико-химических и фотовольтаических свойств сопряженных полимеров проведены к.х.н Д. К. Сусаровой, к.х.н. Д. В. Новиковым и инж.-иссл. О. А. Мухачевой.

Апробация результатов. Результаты работы были представлены и обсуждены на конкурсе научных работ им. С. М. Батурина (г. Черноголовка, 2011 и 2013 гг.) и следующих конференциях: Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур», Черноголовка, 2011 г.; Объединенная конференция по энергетике MRS-EMRS, Ницца, Франция, 2011 г.; конференция «Технологии полимерной электроники», Ильменау, Германия, 2012 г. (TPE12) и 2014 г. (TPE14); Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике / применению и технологии лазеров (ICONO/LAT-2013), Москва, 2013 г, XI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров: «Олигомеры 2013», Ярославль, 2013 г.; Объединенная конференция по энергетике MRS-EMRS, Лиль, Франция, 2014; XII Международная конференция по наноструктурированным материалам (NANO 2014); Международная школа-конференция «Органическая электроника» (IFSOE 2014) Москва, 2014 г.

Публикации. По материалам работы подготовлено 5 публикаций в рецензируемых научных журналах и подано 3 международных патентных заявки на изобретения.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 171 странице, включает введение, литературный обзор, раздел обсуждения результатов, экспериментальную часть, выводы и список использованной литературы (187 библиографических записи). Текст содержит 71 рисунок, 26 таблиц и 52 схемы. Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы и дана оценка степени ее разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, описана ее теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследований, представлены положения, выносимые на защиту. Дана оценка научной новизны полученных результатов и личного вклада автора. Приведены сведения об апробации работы и список публикаций по теме работы. В **Обзоре литературы** дано описание архитектуры, принципа работы органических солнечных батарей и их основных характеристик. Описаны современные синтетические методы, используемые для получения сопряженных полимеров. Рассмотрены основные группы сопряженных полимеров, содержащих в своей структуре фрагменты бензотиадиазола, бензоксадиазола и бензотриазола, а также приведен анализ параметров их работы в органических солнечных батареях. В **Экспериментальной части** приведены методики синтеза всех описанных в работе новых соединений и представлены их спектральные характеристики. Дано описание использованных физико-химических методов исследования: высокоэффективной жидкостной и гель-проникающей хроматографии, ЯМР спектроскопии, оптической спектроскопии, масс-спектрометрии, циклической вольтамперометрии. Раздел **«Результаты и обсуждение»** состоит из 15 подразделов, в которых изложены основные результаты работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Разработка сопряженных полимеров с малой шириной запрещенной зоны.

Синтез и исследование полимера P2

В литературе описаны подходы, позволяющие улучшать оптические свойства сопряженных полимеров путем модификации их молекулярной структуры. Как правило, в основную цепь полимера вводятся более сильные электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты, повышающие вклад мезомерных форм с внутримолекулярным разделением заряда (принцип “push-pull”). Подобная модификация приводит к сдвигу полосы поглощения полимера в длинноволновую область (уменьшение ширины запрещенной зоны) в результате одновременного понижения энергии НСМО и повышения энергии ВЗМО [M. C. Stefan et al., J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2013. V.51. P.743–768]. К сожалению, повышение уровня ВЗМО полимеров приводит к

падению напряжения холостого хода и эффективности преобразования света органических солнечных батарей, изготовленных на их основе.

В оптимальном варианте уменьшение ширины запрещенной зоны E_g сопряженного полимера должно достигаться за счет понижения его энергии НСМО при постоянстве ВЗМО (рис. 5). В этой связи крайне остро стоит задача разработки синтетических подходов, позволяющих эффективно понижать энергию НСМО сопряженных полимеров, не затрагивая уровень ВЗМО.

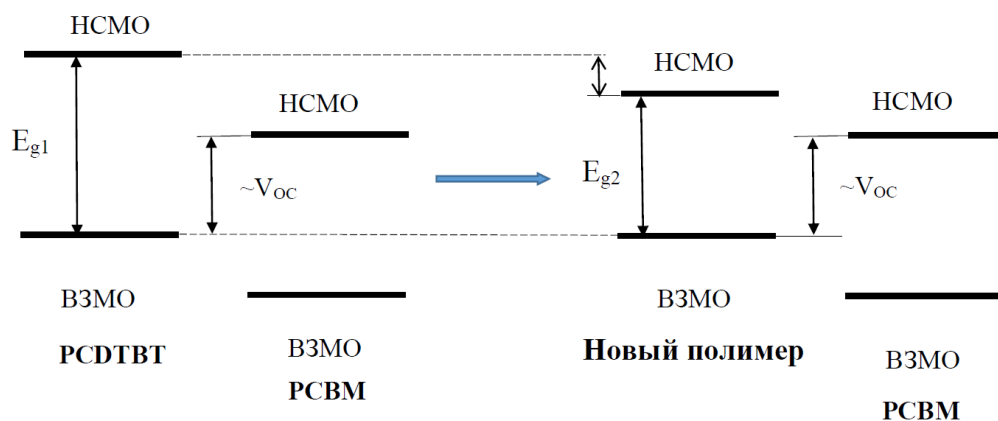


Рис. 5. Оптимальный подход к уменьшению ширины запрещенной зоны сопряженного полимера на примере PCDTBT.

Ключевой идеей, предложенной в данной работе, стала замена комбинации структурных звеньев DAD («D» - донор, «A» - акцептор) в сополимерах $(-X-DAD)_n$ на «расширенные» фрагменты DADAD (рис. 4). Понижение НСМО и ширины запрещенной зоны образующихся полимеров типа $(-X-DADAD)_n$ должно достигаться за счет формального увеличения «концентрации» акцептора в полимерной цепи в сравнении с родоначальными полимерами типа $(-X-DAD)_n$. Применяв этот подход к полимеру PCDTBT, известному своей высокой стабильностью, была предложена структура перспективного полимера **P2**, содержащего фрагмент ТВТВТ (Т – остаток тиофена, В – остаток бензотиадиазола).

1.1. Синтез и исследование сопряженного полимера **P2**

Синтез ключевого мономера **3** выполнен в соответствии со схемой 1.

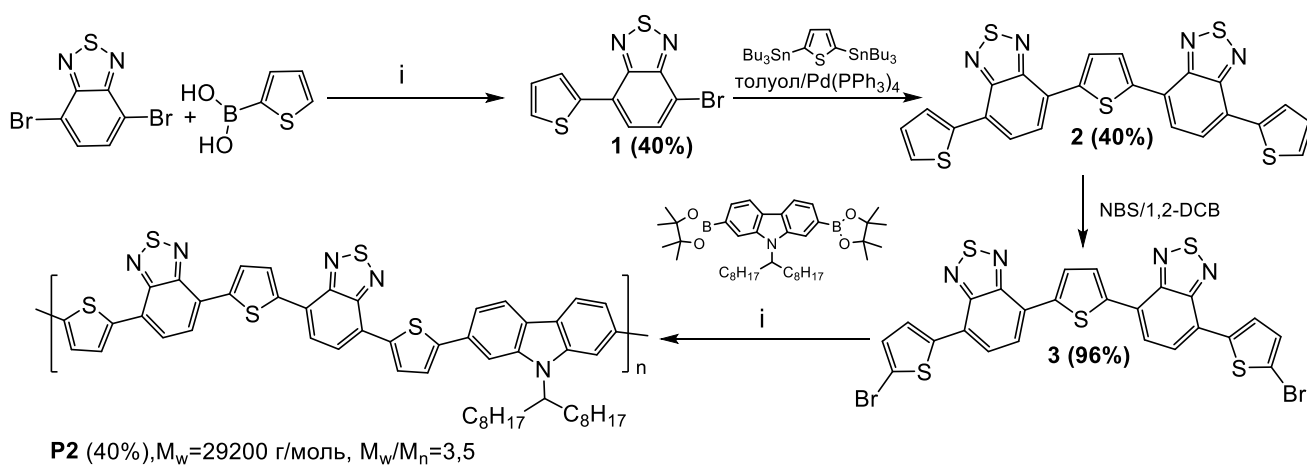


Схема 1. Синтез полимера **P2**. Условия: i -Pd(PPh₃)₄, толуол, аликват 336, 2М водн. K₂CO₃, кипячение.

По реакции Сузуки из 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола и 2-тиенилбороновой кислоты получали 4-бром-7-(2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**1**), который вводили в реакцию Стилле с 2,5-бис(трибутилстаннил)тиофеном с образованием **2**. Далее соединение **2** бромировали *N*-

бромсукцинимидом в *o*-дихлорбензоле и получали ключевой мономер **3**. Полимер **P2** синтезировали по реакции поликонденсации Сузуки с использованием тетраakis(трифенилфосфин)палладия (0) в качестве катализатора, водного раствора карбоната калия в качестве основания и небольших количеств аликвата 336 в качестве катализатора фазового переноса.

Край полосы в спектре поглощения полимера **P2** смещен в длинноволновую область по сравнению с полимером **PCDTBT** (табл. 1). Таким образом, полимер **P2** обладает меньшей шириной запрещенной зоны, что полностью согласуется с нашими ожиданиями. Из табл. 1 видно, что энергия НСМО полимера **P2** на 0,26 эВ ниже в сравнении с **PCDTBT**.

Кроме того, полимер **P2** имеет также более низкую энергию ВЗМО. Полученные результаты полностью подтверждают наше предположение о возможности улучшения оптоэлектронных свойств полимеров при замене блока ТВТ на расширенный блок ТВТВТ.

Таблица 1. Электрохимические, оптические и фотовольтаические свойства полимеров **PCDTBT** и **P2** (акцепторный компонент – [60]PCBM)

Полимер	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, В отн. Fc/Fc ⁺	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ ^b	$E_{\text{НСМО}}^c$, эВ	$E_{\text{g}}^{\text{opt } d}$, эВ	V_{oc} , мВ	J_{sc} , мА/см ²	FF, %	η , %
PCDTBT	0,40	-5,50	-3,59	1,91	807	12,3	61	4,4
P2	0,45	-5,55	-3,85	1,70	706	4,5	30	0,9

Максимальная эффективность солнечных батарей на основе композита **P2**/[60]PCBM составила около 1%. Основной причиной неудовлетворительной работы устройств является низкая растворимость полимера **P2**, приводящая к несбалансированной морфологии фотоактивного слоя. Как следствие этого, массовая рекомбинация носителей зарядов и энергетические барьеры на границе между фотоактивным слоем и электродами пагубно сказывались на параметрах работы фотовольтаической ячейки. Таким образом, актуальной задачей стала разработка аналогов полимера **P2**, обладающих приемлемой растворимостью в органических растворителях.

2. Синтез растворимых полимеров **P3** и **P4**

Проблему низкой растворимости полимера **P2** можно решить путем введения в молекулу мономера **3** солюбилизирующих алкильных цепей. Для этого были получены 4-бromo-7-(3-(2-этилгексил)-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**4a**) и 4-бromo-7-(4-(2-этилгексил)-2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол (**4b**), которые вводились в реакцию Стилле с 2,5-бис(триметилстаннил)тиофеном, с образованием соответствующих соединений **5a** и **5b**. Сомономеры **6a** и **6b** получены бромированием соединений **5a** и **5b** *N*-бромсукцинимидом в *o*-дихлорбензоле. По реакции поликонденсации Сузуки с использованием 9-(гептадекан-9-ил)-2,7-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-9*H*-карбазола в качестве второго мономера получены сопряженные полимеры **P3** и **P4** (схема 2)

^a $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ – потенциал отсечки волны окисления пленки полимера относительно Fc/Fc⁺ согласно данным ЦВА (циклическая вольтамперометрия)

^b $E_{\text{ВЗМО}}$ рассчитана через $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ согласно [С. М. Cardona, et.al., Adv.Mater. 2011. V.23. P.2367–2371]

^c $E_{\text{НСМО}}$ рассчитана через $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ и $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$

^d $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ – оптическая ширина запрещенной зоны, оцененная из спектров поглощения в пленках, V_{oc} – напряжение холостого хода, J_{sc} – плотность тока короткого замыкания; FF – фактор заполнения; η – коэффициент преобразования света

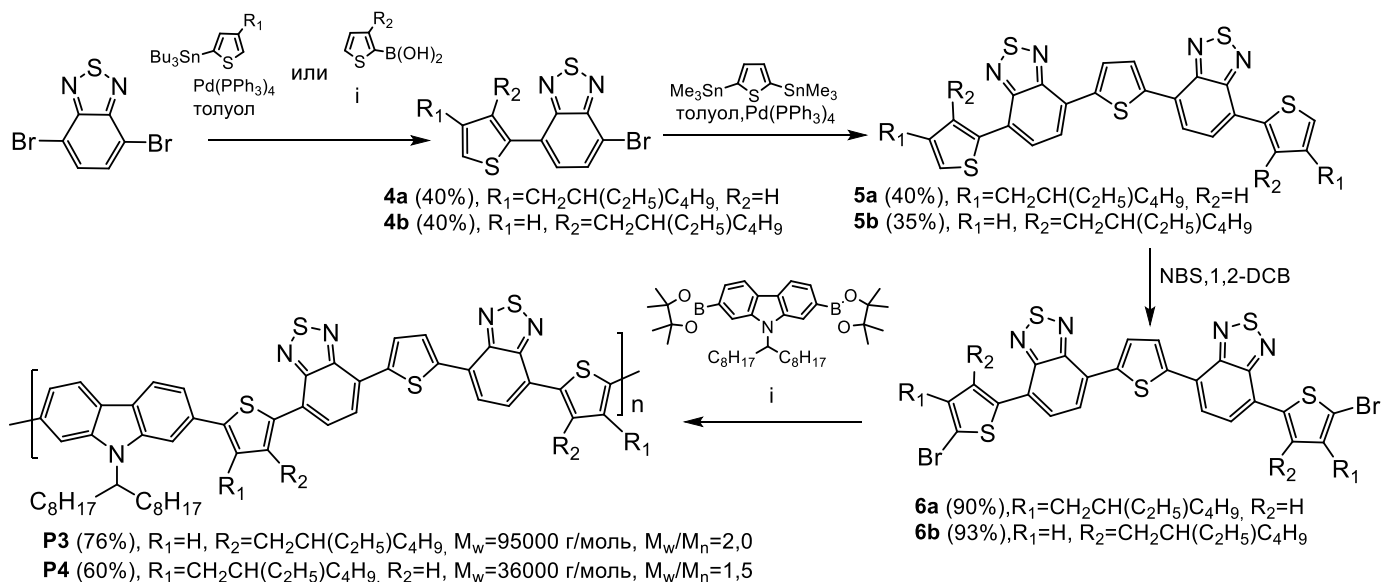


Схема 2. Синтез полимеров **P3**, **P4**. Условия: $i\text{-Pd}(\text{PPh}_3)_4$, толуол, аликват 336, 2М водн. K_2CO_3 , кипячение.

В отличие от полимера **P2**, полимеры **P3** и **P4** хорошо растворяются в органических растворителях. Исследование оптических свойств полученных полимеров показало, что они имеют большую ширину запрещенной зоны: 2,01 эВ (**P3**) и 1,84 эВ (**P4**). Эффективности солнечных батарей на основе композитов **P3**/[60]PCBM и **P4**/[60]PCBM составили 0,9% и 1,2% соответственно. Неудовлетворительные оптоэлектронные и фотовольтаические свойства полимеров **P3** и **P4** могут быть связаны с искажениями геометрии основной цепи (потеря планарности структуры и, следовательно, сопряжения), возникающими из-за стерического взаимодействия объемных алкильных цепей с триадиазольным фрагментом (для **P3**) и алкильными цепями карбазольного фрагмента (для **P4**).

3. Синтез сопряженных полимеров с улучшенными оптическими свойствами, содержащих циклопентадитиофеновые фрагменты

Неудовлетворительные оптические и фотовольтаические свойства вышеописанных полимеров **P3** и **P4** указывают на необходимость поиска альтернативных подходов к синтезу сопряженных полимеров класса $(\text{-X-DADAD})_n$. В частности, в качестве центрального электронодонорного фрагмента можно использовать производные циклопентадитиофена. В литературе описано использование циклопентадитиофена в качестве структурного блока для построения сопряженных полимеров с малой шириной запрещенной зоны, показавших хорошие характеристики в органических солнечных батареях [C. Brabec et al., Adv. Mater. 2006. V.18. P.2884–2889; G. C. Bazan et al., Nat. Mat. 2007. V.6. P.497 – 500; J. Ding et al., Adv. Funct. Mater. 2011. V.21. P.3331–3336]. Синтез циклопентадитиофеносодержащих полимеров **P5–P7** был осуществлен в соответствии со схемой 3.

На первой стадии по реакции кросс-сочетания Сузуки из 2,2'-(4,4-дидецил-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2,6-диил)бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолана) и соединений **1** и **4b** получали продукты **7a** и **7b**. Мономеры **8a** и **8b** получены bromированием соединений **7a** и **7b** *N*-бромсукцинимидом в *o*-дихлорбензоле. Для синтеза мономера **10** соединение **8a** вводили в реакцию Сузуки с 2-тиенилбороновой кислотой с последующим bromированием продукта **9** *N*-бромсукцинимидом.

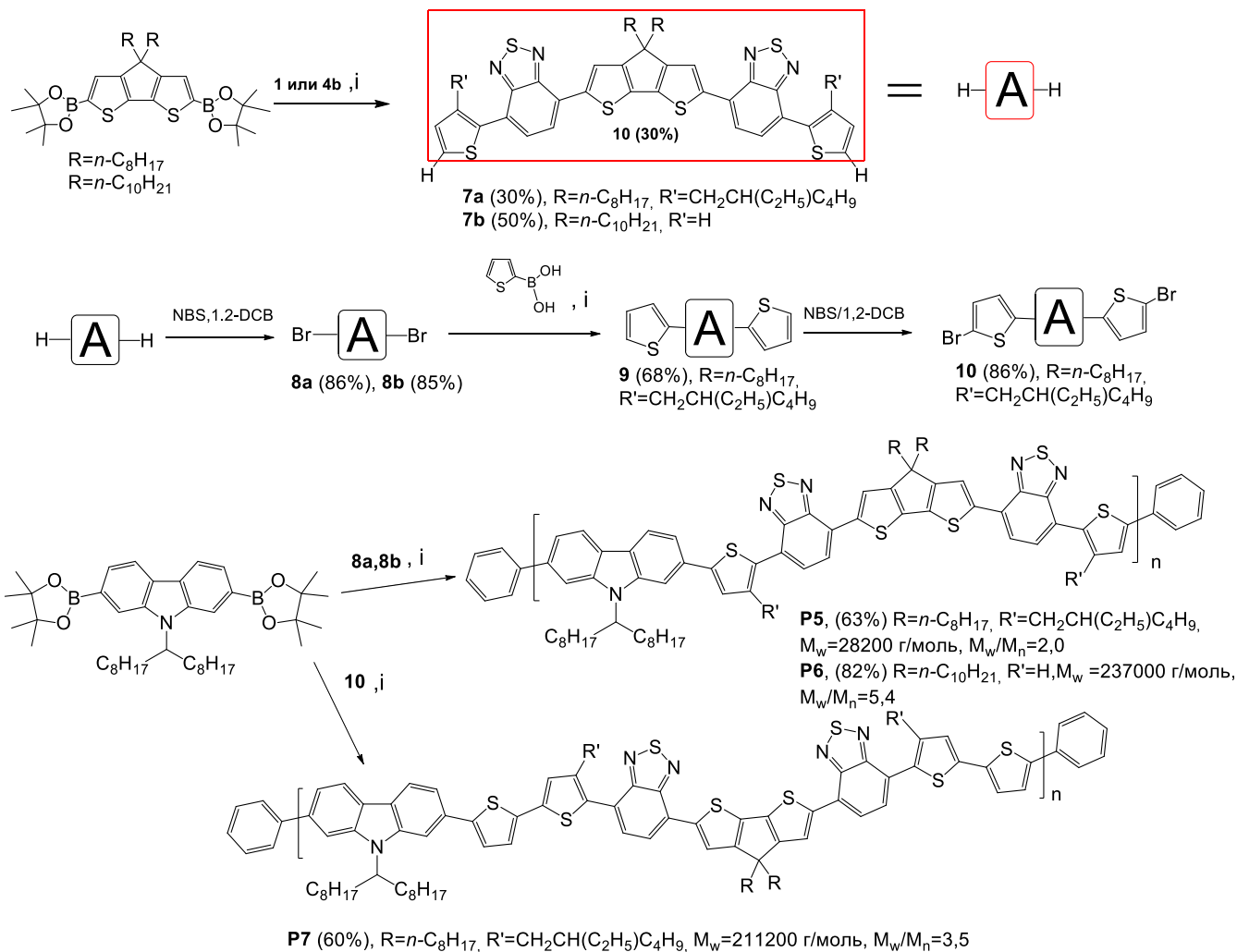


Схема 3. Синтез полимеров **P5-P7**. Условия: *i* - Pd(PPh₃)₄, 2М водн. K₂CO₃, толуол, аликват 336, кипячение

Из спектров, представленных на рис. 6а, видно, что соединения **7a-b** и **9** демонстрируют улучшенные оптические свойства по сравнению с **2** и **5a-b**: максимум и край полосы поглощения сдвигаются в длинноволновую область на 55-95 нм.

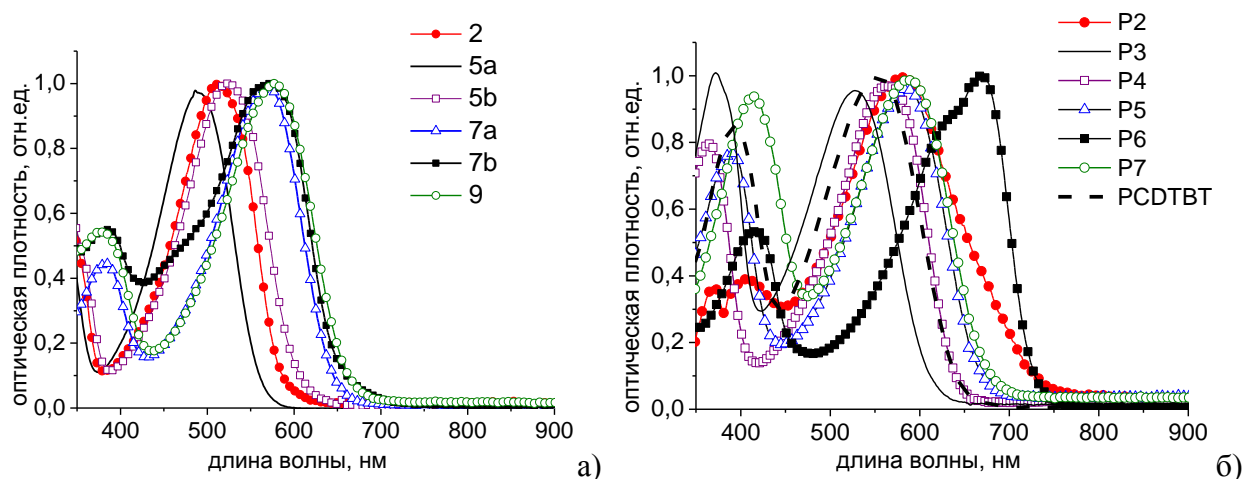


Рис. 6. Спектры поглощения а) для соединений **2, 5a, 5b, 7a, 7b, 9** в *o*-дихлорбензоле б) для полимеров **P2-P7** в *o*-дихлорбензоле.

Полученные результаты позволяют ожидать, что сопряженные полимеры, содержащие в своей структуре фрагменты **7a-b, 9** также будут превосходить по своим оптическим характеристикам вышеописанные полимеры **P3** и **P4**. Как видно из рис. 6б, полимер **P6** показывает

улучшенные оптические свойства в сравнении с **PCDTBT**, а также **P3** и **P4**. В частности, ширина запрещенной зоны **P6** составила 1,7 эВ, что на 0,2 эВ меньше, чем в случае **PCDTBT**. Однако из табл. 2 видно, что малая ширина запрещенной зоны **P6** обусловлена в существенной степени его высокой энергией ВЗМО.

Таблица 2. Электрохимические, оптические и фотовольтаические свойства полимеров **PCDTBT**, **P5-P7**

Полимер	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, В отн. Fc/Fc ⁺	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}$, эВ	E_g^{opt} , эВ	Производное фуллерена	V_{OC} , мВ	J_{SC} , мА/см ²	FF, %	η , %
P1 (PCDTBT)	0,40	-5,50	-3,59	1,91	[60]PCBM	807	12,3	61	4,4
P5	0,43	-5,53	-3,70	1,83	[60]PCBM	510	3,4	28	0,5
P6	0,27	-5,37	-3,67	1,70	[60]PCBM	732	8,6	56	3,6
					[70]PCBM	730	11,0	55	4,4
P7	-	-	-	1,80	[60]PCBM	800	5,2	38	1,6

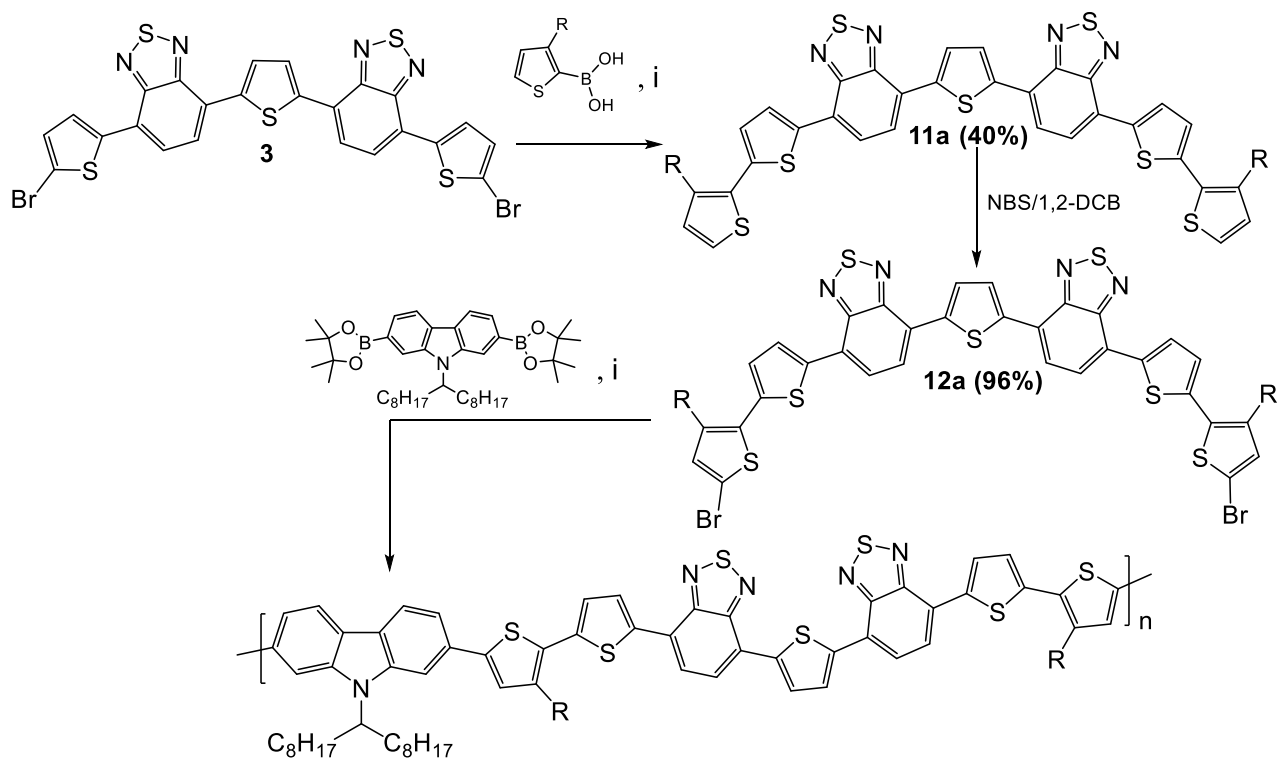
Высокая энергия ВЗМО полимера **P6** должна приводить к потерям в напряжениях холостого хода солнечных батарей, изготовленных на его основе. Действительно, экспериментально полученная величина $V_{\text{OC}}=732$ мВ примерно на 100 мВ ниже, чем для оптимизированных солнечных батарей на основе **PCDTBT** ($V_{\text{OC}}=807$ мВ). Эффективности солнечных батарей на основе композитов **P6** с [60]PCBM и [70]PCBM составили 3,6% и 4,4%, соответственно. С одной стороны, эти параметры значительно выше, чем величины, полученные для других циклопентадитиофенсодержащих полимеров **P5** и **P7**. С другой стороны, солнечные батареи на основе **P6** заметно уступают по своим характеристикам аналогичным устройствам на основе **PCDTBT**.

4. Синтез сопряженных полимеров, содержащих фрагменты ТТВТВТТ

Представленные выше результаты свидетельствуют о малой перспективности использования структурных фрагментов ТВХВТ (Т - тиенильный фрагмент, В – остаток бензотиадиазола, Х – фрагмент тиофена или циклопентадитиофена) в дизайне новых сопряженных полимеров. В частности, полученные полимеры **P2-P7** уступают по эффективности своей работы в солнечных батареях классическому материалу **PCDTBT**.

В данной работе предложен альтернативный подход к построению сопряженных полимеров с малой шириной запрещенной зоны, основой которого стала модификация незамещенного блока ТВТВТ путем присоединения двух дополнительных алкилтиофеновых звеньев. Изначально ожидалось, что ведение периферийных алкилтиофеновых фрагментов должно обеспечить необходимую растворимость мономеров на основе комбинации звеньев ТТВТВТТ и целевых полимеров, не создавая при этом неблагоприятных стерических взаимодействий, как в случае **P3** и **P4**.

Синтез полимера **P8**, содержащего в своей структуре звенья ТТВТВТТ, представлен на схеме 4. Ключевой стадией стало получение соединения **11a** по реакции кросс-сочетания Сузуки из предшественника **3** (BrТВТВТBr) и 3-(2-этилгексил)-2-тиенил бороновой кислоты.



P8 (68%), R=CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, M_w= 158700 г/моль, M_w/M_n=10,0

Схема 4. Схема синтеза полимера **P8**. Условия: i - Pd(PPh₃)₄, 2М водн. K₂CO₃, толуол, аликват 336, кипячение

Состав и строение **11a** подтверждены масс-спектрами, а также одномерными и двумерными корреляционными спектрами ЯМР. В качестве примера на рис. 7 представлен спектр ЯМР ¹H соединения **11a**, а на рис. 8 - спектр ЯМР на ядрах ¹³C.

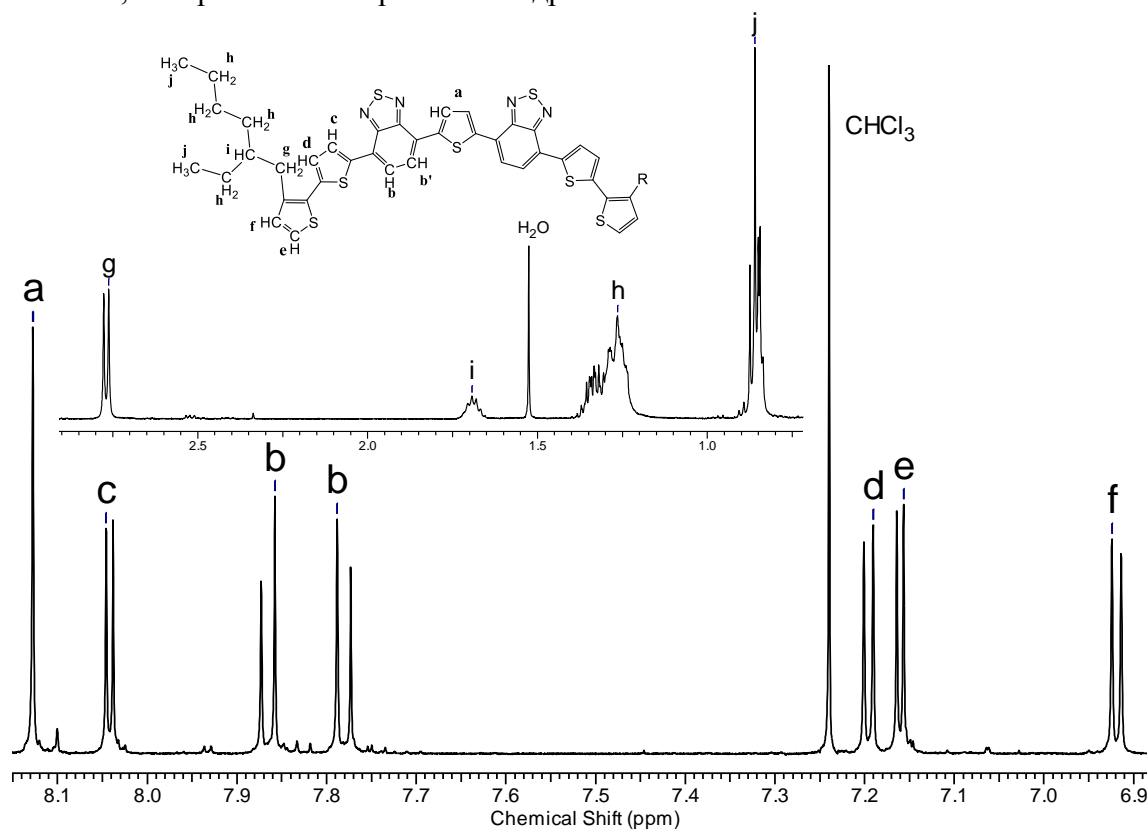


Рис. 7. Спектр ¹H ЯМР соединения **11a**

В области слабых полей наблюдается синглет при 8,13 м.д., характерный для протонов центрального тиофенового фрагмента, система из двух дублетов при 7,77 м.д. и 7,87 м.д., соответствующая протонам бензотиадиазольных звеньев, два дублета при 7,20 м.д. и 8,05 м.д. от протонов соседнего с бензотиадиазолом тиофенового фрагмента и два дублета при 6,91 м.д. и 7,16 м.д., соответствующих периферийному тиофеновому фрагменту. В области сильных полей наблюдается дублет при 2,78 м.д. и мультиплет в области 1,23-1,37 м.д. от протонов метиленовых групп алкильных заместителей, мультиплет при 1,69 м.д., соответствующий метиновому протону, два неразрешенных триплета при 0,84-0,87 м.д., характерных для терминальных метильных групп.

В спектре ЯМР ^{13}C (рис. 8) можно наблюдать 15 сигналов, расположенных в области слабых полей, соответствующих атомам углерода сопряженного скелета молекулы и 8 сигналов в области сильных полей, соответствующих атомам углерода алкильных заместителей. Этот набор сигналов полностью соответствует симметричной структуре соединения **11a**

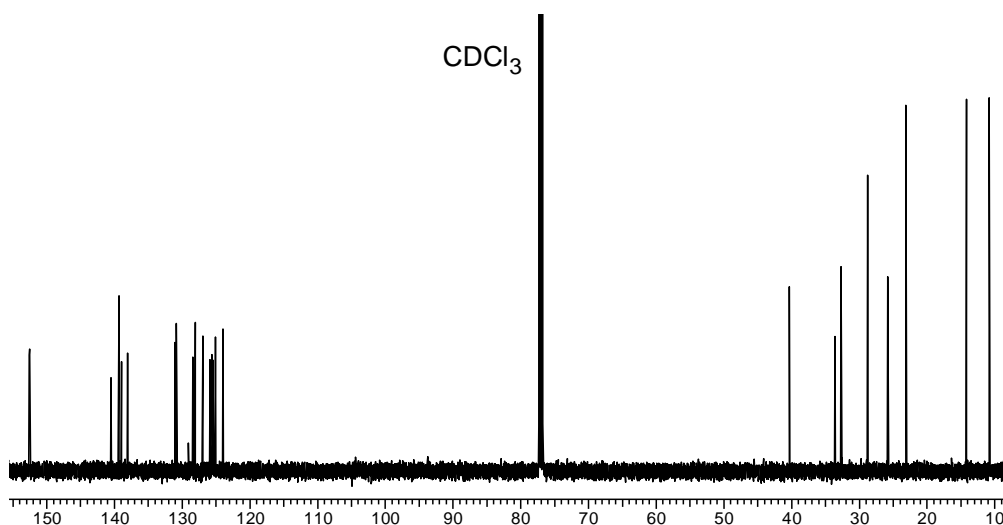


Рис. 8. Спектр ЯМР ^{13}C соединения **11a**.

Структура соединения **11a** была дополнительно подтверждена двумерными корреляционными ЯМР спектрами (H-H COSY, H-C HSQC), в которых наблюдаются кросс-пики, подтверждающие отнесение сигналов в одномерных спектрах на ядрах ^1H и ^{13}C в полном соответствии со структурой соединения **11a** (спектры представлены в тексте диссертации).

Соединение **11a** бромировали *N*-бромсукцинимидом в *o*-дихлорбензоле, что позволило получить ключевой мономер **12a**. Последний вводили в реакцию поликонденсации Сузуки с 9-(гептадекан-9-ил)-2,7-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-9*H*-карбазолом, что приводило к образованию полимера **P8** со следующими молекулярно-весовыми характеристиками: 158000 г/моль, $M_w/M_n = 10,0$.

Были изучены оптические и электрохимические свойства полимера **P8**. Край полосы поглощения в спектре полимера **P8** сдвинут почти на 100 нм в длинноволновую область по сравнению со спектром полимера PCDTBT (рис. 9а). Ширина запрещенной зоны полимера **P8** (1,65 эВ) существенно ниже, чем для PCDTBT (1,90 эВ) и полимеров **P2-P7** (1,70-2,01 эВ).

Было показано, что потенциалы электрохимического окисления **P8** и PCDTBT близки, что свидетельствует о близости энергий ВЗМО обоих полимеров. При этом полимер **P8** имеет существенно (на 0,2 эВ) более низкую энергию НСМО по сравнению с PCDTBT (табл. 3).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что на примере полимера **P8** мы смогли успешно реализовать предложенный в данной работе подход к синтезу сопряженных полимеров с оптимальными оптоэлектронными свойствами.

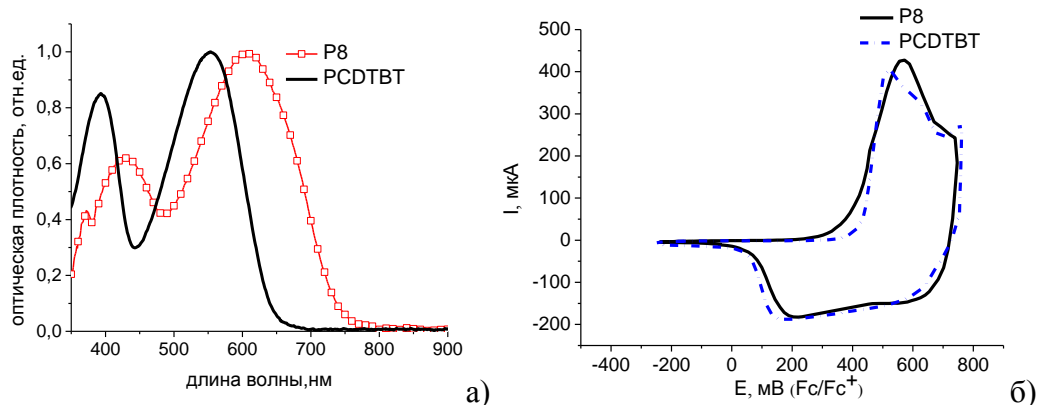


Рис. 9. (а) Спектры поглощения полимеров **PCDTBT** и **P8** в *o*-дихлорбензоле. (б) Циклические вольтамперограммы, полученные для пленок полимеров **PCDTBT** и **P8**.

Таблица 3. Электрохимические потенциалы и энергетические уровни полимеров **PCDTBT** и **P8**.

Полимер	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, В отн. Fc/Fc^+	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}$, эВ	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, эВ
PCDTBT	0,40	-5,50	-3,59	1,91
P8	0,34	-5,44	-3,79	1,65

Действительно, рациональный дизайн полимера **P8** позволил уменьшить ширину запрещенной зоны материала (в сравнении с **PCDTBT**) в основном за счет понижения уровня НСМО, фактически не изменяя энергию ВЗМО.

Были получены композиты полимера **P8** с производными фуллеренов [60]PCBM и [70]PCBM и исследованы их фотовольтаические свойства в солнечных батареях. Как видно из данных, представленных в табл. 4, солнечные батареи на основе **P8** сопоставимы или даже превосходят по своим характеристикам оптимизированные фотоэлементы на основе **PCDTBT**.

Таблица 4. Фотовольтаические параметры органических солнечных батарей на основе композитов **P8/[60]PCBM**, **P8/[70]PCBM** и **PCDTBT/[70]PCBM**

Полимер/ производное фуллерена	V_{oc} , мВ	J_{sc} , mA/cm^2	FF, %	η , %
P8/[60]PCBM	738	11,6	61	5,3
P8/[70]PCBM	757	13,6	58	6,0
PCDTBT/[70]PCBM	822	12,6	56	5,8

Полученные результаты свидетельствуют о том, что полимер **P8** является перспективным фотоактивным материалом для органических солнечных батарей. Подчеркнем, что **P8** обладает оптимальными оптоэлектронными свойствами и согласно общепринятым теоретическим моделям [M. C. Scharber et al., Adv. Mater. 2006. V.18. P.789-794; T. Ameri et al., Energy Environ. Sci. 2009. V.2. P.347-363; J. D. Kotlarski et al., Appl. Phys. Let. 2011. V.98. P.053301] может показать к.п.д. 9-11% в однопереходных органических солнечных батареях.

5. Получение и исследование аналогов полимера **P8** с различным расположением алкильных цепей

Как видно из данных, представленных выше для **P3** и **P4**, расположение алкильных цепей может в существенной степени влиять на оптоэлектронные, зарядово-транспортные и фотовольтаические свойства сопряженных полимеров. В этой связи крайне важно было проследить влияние расположения алкильных заместителей в блоке ТТВТВТТ на оптоэлектронные и фотовольтаические свойства получаемых сопряженных полимеров.

Ключевые мономеры, представляющие собой изомерные соединения группы ТТВТВТТ с разным расположением солюбилизирующих 2-этилгексильных цепей, были получены в соответствии со схемой 5. В частности, соединение **11b** было выделено с помощью препаративной ВЭЖХ в качестве побочного продукта в реакции кросс-сочетания предшественника **3** с трибутил-2-тиенилстаннаном наряду с основным продуктом **11a**. Образование смеси изомерных продуктов связано с протеканием процессов переноса реакционного центра в тиофеновом ядре в условиях реакции Стилле. Соединения **11c-e** были синтезированы по реакциям кросс-сочетания Стилле и Сузуки с использованием предшественников **3**, **6a** и **6b**. Бромирование **11b-e** *N*-бромсукцинимидом позволило получить мономеры **12b-e**. Реакции поликонденсации Сузуки **12b-e** с 9-(гептадекан-9-ил)-2,7-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-9*H*-карбазолом привели к полимерам **P9-P12**.

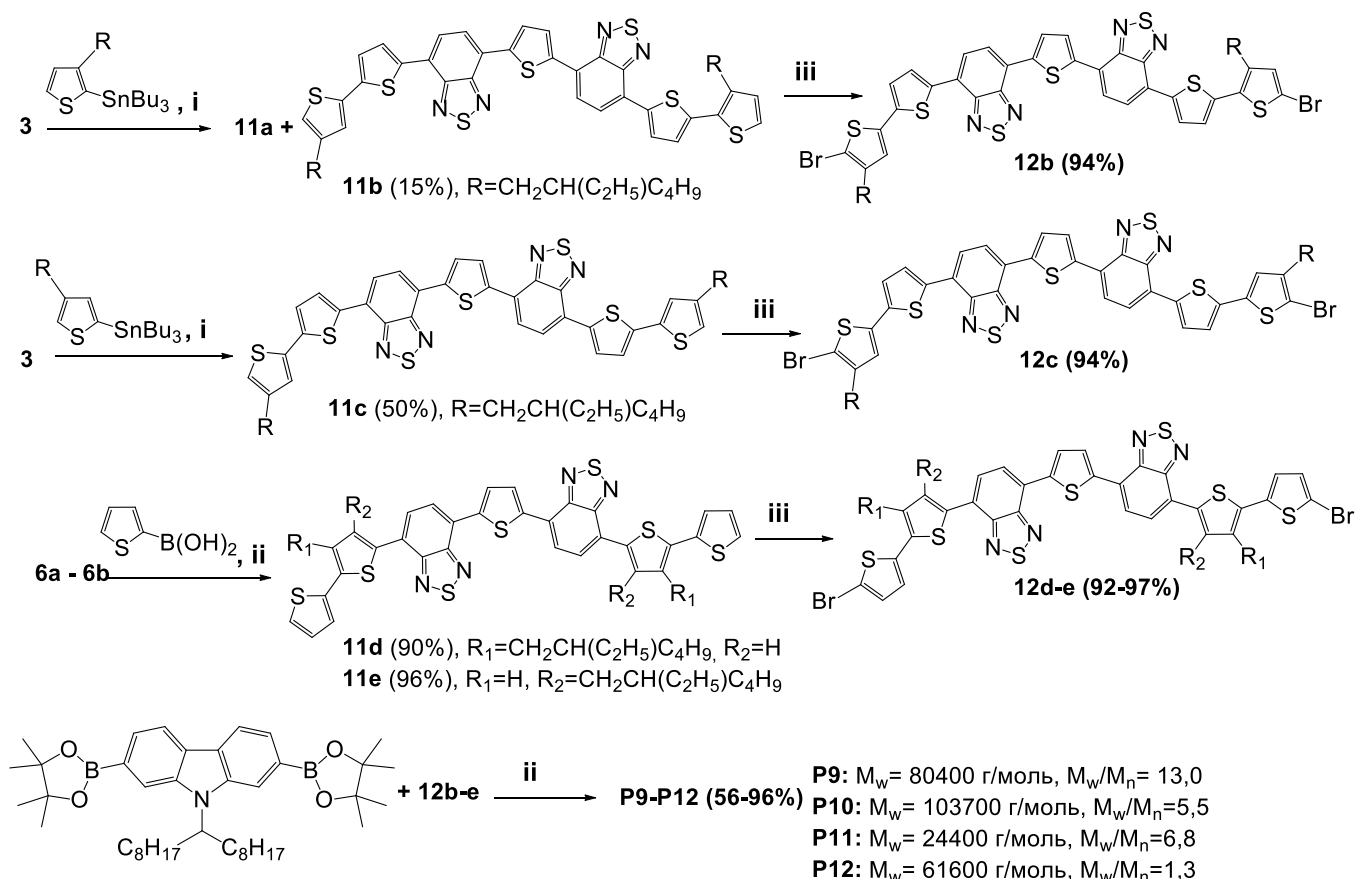


Схема 5. Синтез полимеров **P9-P12**. Условия: i – Pd(PPh₃)₄, толуол, кипячение; ii – Pd(PPh₃)₄, толуол, аликват 336, 2М водн. K₂CO₃, кипячение; iii – NBS, 1,2-DCB.

Исследование оптических свойств полимеров **P9-P12** в растворе показало, что они имеют бóльшую ширину запрещенной зоны по сравнению с **P8**. Как видно из табл. 5, E_g^{opt} растет в ряду **P8**<**P9**≈**P12**≈**P10**<<**P11**. Потенциалы окисления полимеров также растут в ряду **P8**<**P9**<**P12**=**P10**≈**P11**, что свидетельствует о соответствующем понижении их энергий ВЗМО. Полимеры **P8-P12** были исследованы в органических солнечных батареях. Как видно из табл. 5, эффективность преобразования света в устройствах падает в ряду **P8**>**P9**>**P12**>**P10**>**P11**.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что полимер **P8** отличается оптимальным расположением солюбилизирующих 2-этилгексильных цепей, что обеспечивает его улучшенные оптоэлектронные и фотовольтаические свойства по сравнению с полимерами **P9-P12**. В то же время соединение **12a** является наиболее перспективным сомономером для построения новых сопряженных полимеров.

Таблица 5. Электрохимические, оптические и фотовольтаические* свойства полимеров **P8-P12**

Полимер	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, В отн. Fc/Fc ⁺	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}$, эВ	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, эВ	V_{oc} , мВ	J_{sc} , мА/см ²	FF, %	η , %
P8	0,34	-5,44	-3,79	1,65	738	11,6	61	5,3
P9	0,40	-5,50	-3,78	1,72	766	8,4	49	3,1
P10	0,50	-5,60	-3,83	1,77	784	6,4	40	2,0
P11	0,52	-5,62	-3,64	1,98	723	2,6	31	0,6
P12	0,50	-5,60	-3,85	1,75	758	6,1	41	1,9

* акцепторный компонент –[60]PCBM

6. Синтез сопряженных полимеров, содержащих флуореновые, силафлуореновые и бензоксадиазольные фрагменты

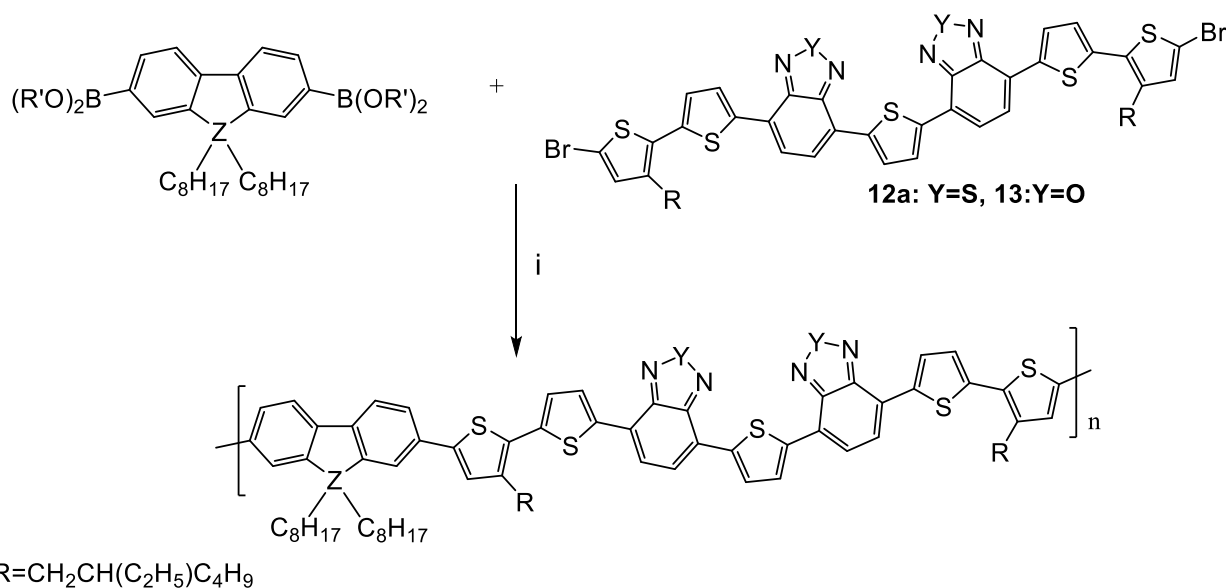
Дополнительные возможности в плане дизайна новых сопряженных полимеров открываются при замене карбазольного фрагмента в **P8** на другие структурные блоки. В литературном обзоре мы подчеркивали перспективность использования флуореновых звеньев в построении полимеров с низколежащими уровнями ВЗМО, обеспечивающими высокие напряжения холостого хода в органических солнечных батареях. По реакции Сузуки из мономера **12a** с 2,2'-(9,9-диоктил-9H-флуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборинаном) был получен флуоренсодержащий полимер **P13** (схема б).

Известные сопряженные полимеры, содержащие в своей структуре силольные фрагменты, демонстрируют высокую кристалличность и хорошие зарядово-транспортные свойства [M. S. Scharber et al., Adv. Mater. 2010. V.22. P.367-370], подавление бимолекулярной рекомбинации носителей зарядов [H. Y. Chen et al., Adv. Mater. 2010. V.22 P.371-375], повышенную термическую стабильность [P. Boudreault et al., Macromol. Rapid Commun. 2007. V.28. P.2176-2179] и хорошие фотовольтаические свойства [E. G. Wang L. et.al., Appl. Phys. Lett. 2008. V.92. P.033307]. Следовательно, перспективным направлением исследований было получение сопряженного полимера **P14**, содержащего в своей структуре дибензосилольный (силафлуореновый) фрагмент (схема б).

В последнее время в литературе появились примеры успешного использования бензоксадиазола в качестве электроноакцепторного звена в разработке перспективных сопряженных полимеров для органических солнечных батарей [Y. Li et al., Macromolecules. 2013. V.46. P.4805–4812; W. Nie, et al., Macromol. Rapid Commun. 2011. V.32. P.1163–1168; B. Liu, et al., J. Mater. Chem. A. 2013. V.1. P.570–577]. Весомым преимуществом бензоксадиазола является его большее сродство к электрону по сравнению с бензотиадиазолом, что должно обеспечить более низкую энергию НСМО и малую ширину запрещенной зоны получаемым сопряженным полимерам. В рамках данной работы был осуществлен синтез модельного полимера **P15**, в состав которого в качестве электроноакцепторного звена входил бензоксадиазол. Предшественник **13** (Y=O) был синтезирован по аналогии с мономером **12a** (см. схему 1 и схему 4 выше).

Края полос поглощения в спектрах полимеров **P13** и **P14** находятся при ~730 нм и ~750 нм, соответственно. Несколько большая ширина запрещенной зоны полимера **P13** по сравнению с **P8** и **P14** может быть связана с электронным влиянием флуоренового фрагмента. Заметим, однако, что **P13** имеет более высокий потенциал окисления и более низкую энергию ВЗМО по сравнению с полимерами **P8** и **P14** (табл. 3, б). Замена бензотиадиазольных фрагментов в **P8** на

бензоксадиазольные в полимере **P15** приводит, как и ожидалось, к уменьшению ширины запрещенной зоны с 1,65 эВ до 1,62 эВ и понижению энергии ВЗМО от -5,44 эВ до -5,50 эВ.



P13 (87%), Y=S, Z=C, $M_w=116600$ г/моль, $M_w/M_n=8,0$

P14 (54%), Y=S, Z=Si, $M_w=46500$ г/моль, $M_w/M_n=10,0$

P15 (50%), Y=O, Z=N-CH(C₈H₁₇)₂, $M_w=142900$ г/моль, $M_w/M_n=4,0$

Схема 6. Синтез полимеров **P13-P15**. Условия: *i*-Pd(PPh₃)₄, толуол, аликват 336, 2М водн. K₂CO₃, кипячение

Полимеры **P13-P15** исследованы в органических солнечных батареях в комбинации с производными фуллеренов [60]PCBM и [70]PCBM. Как видно из данных, представленных в табл. 6, флуоренсодержащий полимер **P13** демонстрирует сопоставимые эффективности преобразования света в сравнении с описанным выше полимером **P8**. Замена флуоренового фрагмента на силафлуореновый (дибензосилольный) в полимере **P14** привела к резкому ухудшению всех параметров работы солнечных элементов, что отчасти может быть связано с низким молекулярным весом и широкой полидисперсностью исследованного материала. Полимер **P15**, содержащий в своем составе бензоксадиазольные фрагменты, несколько уступает по своим фотовольтаическим характеристикам полимерам **P8** и **P13**, что может быть связано с несбалансированной морфологией фотоактивного слоя. Действительно, полимер **P15** демонстрирует чрезвычайно низкую растворимость в органических растворителях, что создает условия для формирования значительных структурных неоднородностей в пленках его композитов с производными фуллеренов.

Таблица 6. Электрохимические оптические и фотовольтаические свойства полимеров **P13-P15**.

Полимер	$E_{\text{onset}}^{\text{ox.}}$, В отн. Fc/Fc ⁺	ЕвзМО, эВ	ЕнсМО, эВ	E_g^{opt} , эВ	Производное фуллерена	V_{oc} , мВ	J_{sc} , мА/см ²	FF, %	η , %
P13	0,40	-5,50	-3,81	1,69	[60]PCBM	802	9,5	54	4,1
					[70]PCBM	820	11,9	61	5,9
P14	0,39	-5,49	-3,84	1,65	[60]PCBM	668	9,4	44	2,7
P15	0,40	-5,50	-3,88	1,62	[60]PCBM	787	8,1	57	3,6
					[70]PCBM	776	10,8	56	4,7

Полученные результаты позволяют утверждать, что сопряженные полимеры состава (-X-D'ADAD')_n, где D' – 3-(2-этилгексил)-2,2'-битиофеновые фрагменты, D – остаток тиофена, А –

бензотиадиазольные или бензоксадиазольные звенья, представляют собой перспективную группу электронодонорных материалов для органических солнечных батарей. Использование различных солюбилизирующих фрагментов X позволяет контролировать оптоэлектронные и фотовольтаические свойства сопряженных полимеров, что может иметь важное практическое значение.

7. Статистические сополимеры как перспективные материалы для органических солнечных батарей

В литературе можно найти примеры успешного использования сополимеров статистического строения в качестве фотоактивных материалов в органических солнечных батареях [К.-Н. Wei et al., Polym. Chem. 2013. V.4. P.5321-5328; Z. Bao et al., Chem. Mater. 2013. V.25. P.4874-4880; W.H. Jo et al., Energy Environ. Sci., 2013. V.6. P.3301-3307]. Среди полученных в данной работе сопряженных полимеров наиболее перспективными являются **P8** и **P13**. Солнечные батареи на основе карбазолсодержащего полимера **P8** дают максимальный ток короткого замыкания, а устройства на основе флуоренсодержащего полимера **P13** – максимальное напряжение холостого хода. Привлекательной представляется идея создания единой гибридной макромолекулярной системы, сочетающей в себе преимущества как **P8**, так и **P13**. Для решения этой задачи был синтезирован ряд статистических сополимеров **P16a-e**, содержащих в своем составе фрагменты ТТВТВТТ, карбазола и флуорена (схема 7). Ожидалось, что варьирование соотношений между карбазольными и флуореновыми звеньями в полимерной цепи позволит управлять оптоэлектронными, физико-химическими и фотовольтаическими свойствами материалов на их основе.

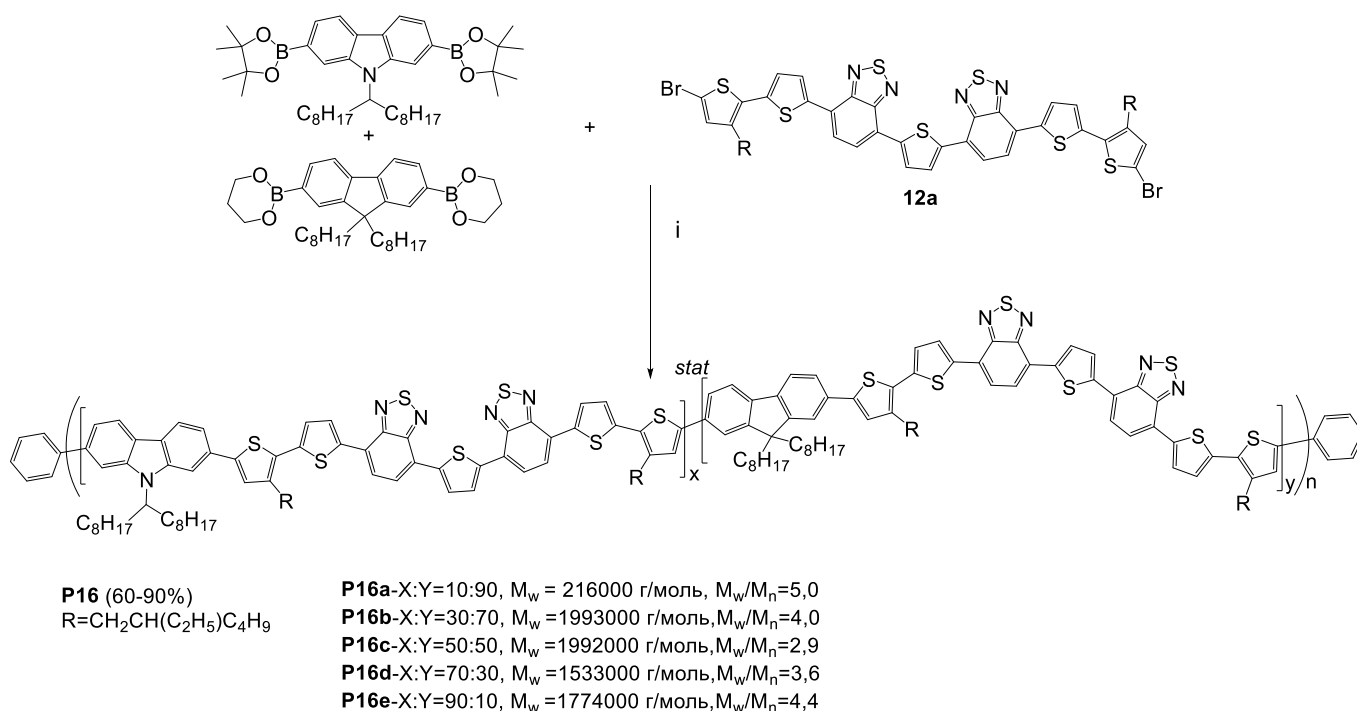


Схема 7. Схема синтеза статистических сополимеров **P16a-e**. Условия: *i*-Pd(PPh₃)₄, толуол, аликват 336, 2М водн. K₂CO₃, кипячение.

На рис. 10 представлены спектры поглощения статистических сополимеров **P16a** (90% флуорена) и **P16e** (90% карбазола) в сравнении со спектрами полимеров региорегулярного строения: карбазолсодержащего **P8** и флуоренсодержащего **P13**. Необходимо отметить, что присутствие даже сравнительного небольшого количества (10%) карбазольных звеньев в цепи полимера **P16a**

заметно улучшает его оптические свойства по сравнению с **P13**. Все сополимеры **P16a-e** характеризуются практически одинаковой шириной запрещенной зоны, близкой к величине 1,65 эВ, полученной для полимера **P8**.

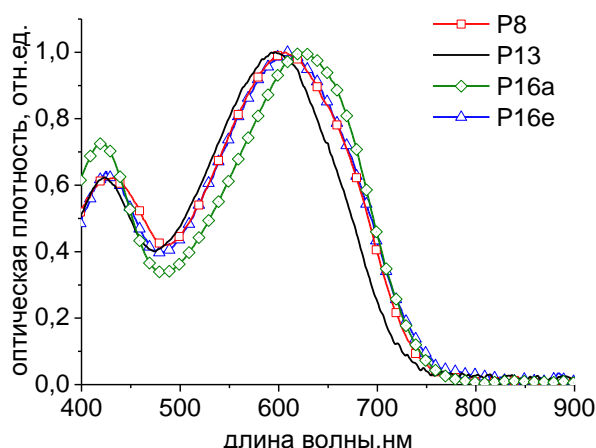


Рис. 10. Спектры поглощения полимеров **P8**, **P13** и **P16a**, **P16e** в *o*-дихлорбензоле.

Электрохимические потенциалы окисления для полимеров **P16a-e** находятся в интервале $0,39 \div 0,42$ В отн. Fc/Fc^+ , что заметно выше, чем в случае **P8** ($0,34$ В отн. Fc/Fc^+). Полученные результаты указывали на возможность достижения больших напряжений холостого хода в солнечных батареях на основе сополимеров **P16a-e** по сравнению с **P8**.

Каждый из сополимеров **P16a-e** был получен в виде серии образцов, отличающихся по своим молекулярно-весовым характеристикам. Эти образцы были исследованы в органических солнечных батареях в комбинации с [60]PCBM в качестве электроноакцепторного компонента. Анализ полученных данных позволил выявить корреляцию между средневесовыми молекулярными массами полимеров и характеристиками органических солнечных батарей, изготовленных на их основе. Достаточно четко просматривается линейное увеличение плотности тока короткого замыкания (рис. 11а) и эффективности преобразования света (рис. 11б) с ростом молекулярных масс сополимеров. Фактор заполнения (данные представлены в диссертационной работе) также увеличивается и достигает максимальных значений для полимеров с молекулярными массами около 160000-220000 г/моль.

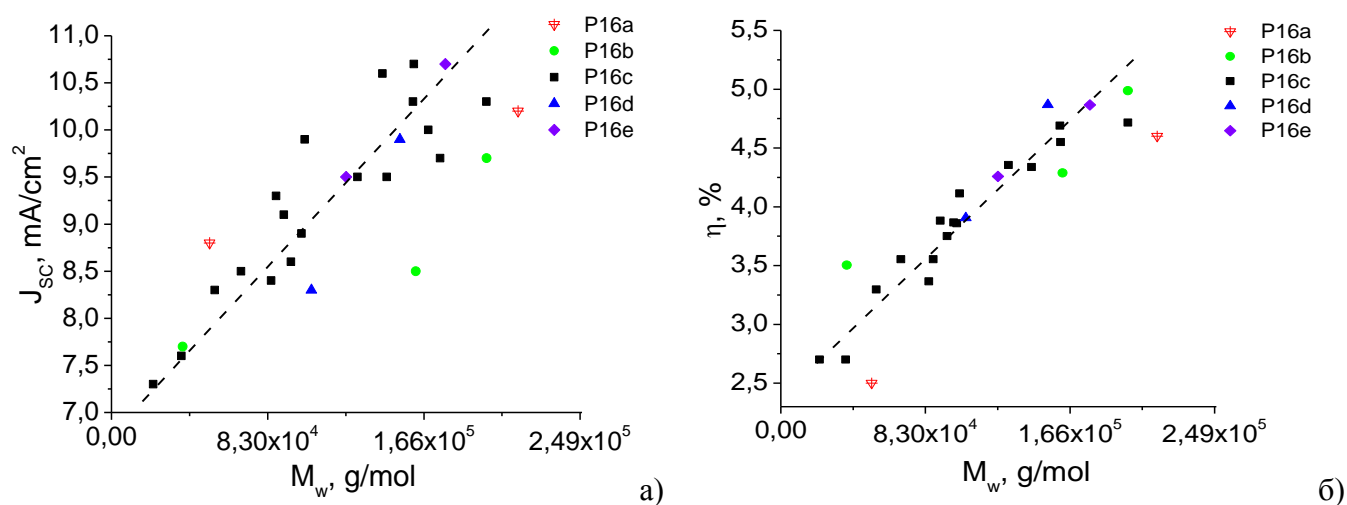


Рис. 11. Зависимости плотности тока короткого замыкания (J_{sc}) и эффективности преобразования света (η) органических солнечных батарей от средневесовой молекулярной массы сополимеров **P16** (акцепторный компонент - [60]PCBM).

Очевидно, что увеличение параметров солнечных батарей с ростом молекулярных масс полимеров не может быть бесконечным. Рано или поздно наблюдаемые зависимости должны перейти в режим «насыщения» и выйти на плато. Однако пока мы находимся на линейном участке, что позволяет надеяться на достижения более высоких к.п.д. преобразования света для сопряженных полимеров с молекулярными массами более 200000 г/моль.

Образцы сополимеров **P16a-e**, показавшие наилучшие фотовольтаические характеристики в композитах с [60]PCBM, были детально исследованы в органических солнечных батареях в комбинации с [70]PCBM (табл. 7). Видно, что характеристики солнечных батарей зависят от соотношения флуореновых и карбазольных звеньев в основной цепи сополимеров. Например, напряжение холостого хода (V_{oc}) солнечных батарей в среднем линейно растет с увеличением содержания флуоренового компонента в сополимере. Напротив, эффективность преобразования света нелинейным образом зависит от состава сополимеров **P16a-e** (рис. 12). В частности, наилучшие характеристики ($\eta=6,7\%$) были получены для полимера **P16a**, содержащего 90% флуореновых и 10% карбазольных звеньев. Эффективность смеси региорегулярных полимеров, моделирующей по составу **P16a** (90% **P13** и 10% **P8**), не превышает 5 %, что свидетельствует о преимуществах гибридных статистических сополимерных систем.

Таблица 7. Параметры солнечных батарей, изготовленных на основе композитов **P8, P13, P16a-e** с [70]PCBM

Образец	V_{oc} , мВ	J_{sc} , мА/см ²	FF, %	η , %
P13	820	11,9	61	5,9
P16a	790*	13,5	63	6,7
P16b	805	13,4	59	6,4
P16c	783	12,2	61	5,9
P16d	774	13,0	60	6,0
P16e	736	13,1	62	5,9
P8	757	13,6	58	6,0
Смесь P13:P8 (90:10)	764	12,1	55	5,0

*для отдельных образцов $V_{oc}=805$ мВ

Заметим, что для полимера **P16a** в солнечных батареях достигаются столь же высокие плотности тока короткого замыкания, как и для карбазолсодержащего **P8**. При этом устройства на основе **P16a** показывают напряжения холостого хода, близкие к показателям флуоренсодержащего полимера **P13**. Таким образом, нам удалось объединить преимущества полимеров **P8** и **P13** в одной гибридной структуре статистического сополимера **P16a**, который представляет собой перспективный фотоактивный материал для создания высокоэффективных органических солнечных батарей.

8. Заключение

Синтезированные полимеры **P8, P13, P15** и **P16** обладают оптимальными оптоэлектронными свойствами для использования в органических солнечных батареях. Рис. 13а иллюстрирует преимущества разработанных нами фотоактивных материалов на примере **P16** в сравнении с классическим электронодонорным полимером **PCDTBT**. В соответствии с общепринятыми теоретическими моделями [M. C. Scharber et.al., Adv. Mater. 2006. V.18 P.789–794, P. W. M. Blom et al., Appl. Phys. Lett. 2011. V.98. P.053301], система **P16a**/[70]PCBM может обеспечить эффективности преобразования света в солнечных батареях до 10-11%. Полимеры **P8, P13** и **P15**

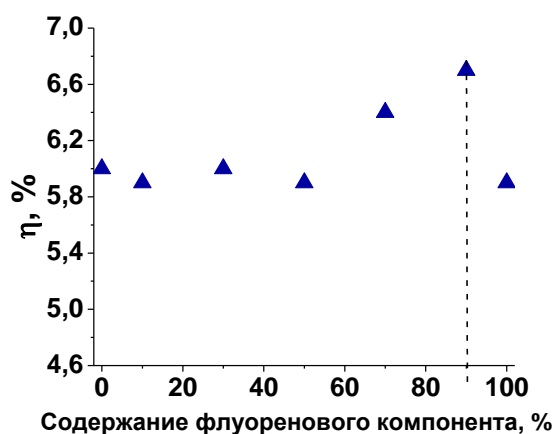


Рис. 12. Эффективность преобразования света солнечных батарей как функция состава статистических сополимеров **P16a-e**.

лишь немного уступают **P16a** по своим характеристикам, что позволяет ожидать к.п.д. 9-10% для устройств на их основе. Есть все основания рассчитывать на достижение теоретически возможных показателей для полимеров **P8**, **P13**, **P15** и **P16** в ходе дальнейшей оптимизации свойств самих материалов (например, молекулярно-весовых характеристик), а также структуры и технологии изготовления фотовольтаических устройств на их основе.

Следует отметить, что полимеры **P8**, **P13**, **P15** и **P16** обладают высокой фотохимической и термической стабильностью. В частности, солнечные батареи на основе **P8** по своей стабильности близки к устройствам на основе PCDTBT, существенно превосходя при этом системы на основе целого ряда других полимерных материалов: PTB7, PBDTTT-CF, PBDTTPD и PDTSTPD (рис. 13б).

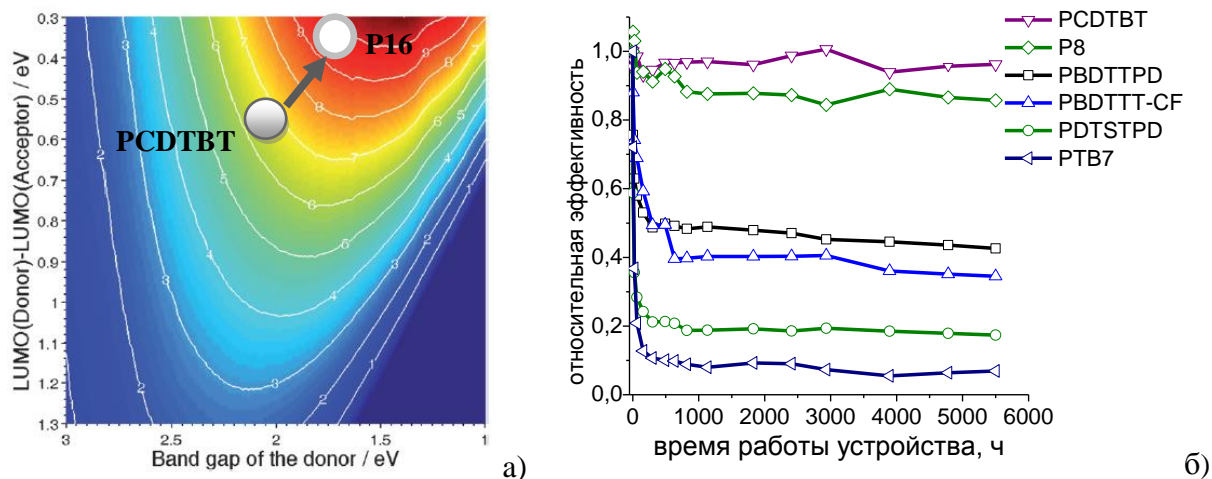


Рис. 13. а) Потенциал разработанных в данной работе полимеров **P16** в сравнении с **PCDTBT** согласно модели Шарбера [M. C. Scharber et.al., Adv. Mater. 2006. V.18 P.789–794]. б) Эксплуатационная стабильность органических солнечных батарей на основе различных полимеров с [60]PCBM при непрерывном облучении светом флуоресцентных ламп с интенсивностью потока ~ 60 мВт/см², T=75-85°C, концентрация [O₂] и [H₂O] <1 м.д.

Таким образом, в рамках данной работы создана перспективная группа электронодонорных сопряженных полимеров, обеспечивающих высокие эффективности и долговременную стабильность работы органических солнечных батарей на их основе.

Выводы

1. Предложен перспективный подход к созданию сопряженных полимеров с оптимальными оптическими и электронными свойствами для их использования в органических солнечных батареях. Показано, что введение в структурные звенья полимеров расширенных фрагментов DADAD вместо классических DAD (D – электронодонорные звенья, A – электроноакцепторный блок) обеспечивает понижение энергии НСМО и уменьшение ширины запрещенной зоны материалов, что приводит также к существенному улучшению их фотовольтаических характеристик.
2. Осуществлены многостадийные синтезы более 20 новых сопряженных сополимеров, имеющих как регулярное, так и статистическое строение, и содержащих в своей структуре тиофеновые и бензотиадиазольные звенья в комбинации с цикlopентадитиофеновыми, карбазольными, флуореновыми или силафлуореновыми фрагментами. Систематически исследованы оптические и электрохимические свойства полимеров и найдены корреляции с их молекулярным строением. Показано, что положение и ориентация солюбилизирующих алкильных групп значительным образом влияют на оптоэлектронные свойства сопряженных полимеров.
3. Синтезированные сопряженные полимеры исследованы в качестве фотоактивных материалов в органических солнечных батареях в комбинации с производными фуллеренов [60]PCBM и [70]PCBM. Установлено, что наилучшие характеристики (к.п.д. 5,0-6,7%) достигаются для сопряженных полимеров, содержащих незамещенный фрагмент ТВТВТ (Т – тиофен, В – бензотиадиазол) в сочетании с 3-алкилтиофеновыми, а также карбазольными или флуореновыми звеньями. Показана перспективность использования сопряженных полимеров статистического строения с фрагментами ТВТВТ как материалов для высокоэффективных органических солнечных батарей.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Susarova, D. ESR spectroscopy as a powerful technique for controlling the quality of conjugated polymers designed for photovoltaic applications / D. Susarova, N. P. Piven, **A. V. Akkuratov**, L. A. Frolova, M. S. Polinskaya, S. Ponomarenko, S. Babenko, P. A. Troshin // Chem. Commun. – 2015.– DOI: 10.1039/C4CC06197G
2. **Akkuratov, A. V.** Strong influence of the positions of solubilizing alkyl side chains on optoelectronic and photovoltaic properties of TTBTBTT-based conjugated polymers / A. V. Akkuratov, D. K. Susarova, D. V. Novikov, D. V. Anokhin, Y. L. Moskvina, A. V. Chernyak, F. A. Prudnov, S. D. Babenko, P. A. Troshin // J. Mater. Chem. C. – 2015. – DOI: 10.1039/C4TC02432J
3. Frolova, L. A., ESR spectroscopy for monitoring the photochemical and thermal degradation of conjugated polymers used as electron donor materials in organic bulk heterojunction solar cells / L. A. Frolova, N. P. Piven, D. K. Susarova, **A. V. Akkuratov**, S. D. Babenko, P. A. Troshin // Chem. Commun. – 2015.– DOI: 10.1039/C4CC08146C
4. Troshin, P. A. Improved Photovoltaic Performance of PPV-Based Copolymers Using Optimized Fullerene-Based Counterparts / O. A. Mukhacheva, Ö. Usluer, A. E. Goryachev, **A. V. Akkuratov**, D. K. Susarova, N. N. Dremova, S. Rathgeber, N. S. Sariciftci, V. F. Razumov, D. A. M. Egbe // Adv. Energy Mat. – 2013. – V.3. – P.161-166
5. **Аккуратов, А. В.** Сопряженные полимеры с фрагментами бензотиадиазола, бензоксадиазола и бензотриазола как перспективные полупроводниковые материалы для органических солнечных батарей / А. В. Аккуратов, П. А. Трошин // Высокомолекулярные соединения, Сер. Б, 2014. – Т. 56 – No. 4 – С. 371–400.

Заявки на патенты:

1. **A. V. Akkuratov**, D. K. Susarova, P. A. Troshin, V. F. Razumov. Polymer compound and its use in photovoltaic devices. Eur. Pat. Appl. No. EP 12191624.1 / приоритет от 07.11.2012.
2. E. A. Khakina, **A. V. Akkuratov**, D. K. Susarova, P. A. Troshin, V. F. Razumov. Polymer compound and its use in photovoltaic devices. Eur. Pat. Appl. No. EP 12191627.4 / приоритет от 07.11.2012.
3. E. A. Khakina, K. V. Lizgina, **A. V. Akkuratov**, D. K. Susarova, P. A. Troshin, V. F. Razumov. Conjugated polymer compound comprising 1,2,3-benzothiadiazole units and its use in photovoltaic devices. Eur. Pat. Appl. No. EP 12191632.4 / приоритет от 07.11.2012.

Тезисы докладов:

1. **Аккуратов А.В.**, Мухачева О.А., Сусарова Д.К., Трошин П.А., Разумов В.Ф., Синтез новых сопряженных полимеров для органических солнечных батарей. / Всероссийская конференция "Фотоника органических и гибридных наноструктур". Черноголовка, 5—9 сентября 2011 г.
2. **A.V. Akkuratov**, O. A. Mukhacheva, D. K. Susarova, P. A. Troshin, V. F. Razumov, Design of low bandgap conjugated polymers for photovoltaic applications / EMRS Spring Meeting and Bilateral (EMRS+MRS) Energy Conference. Nice, France, May 9-14, 2011, Symposium S, P.S4

3. Novikov D. V., **Akkuratov A. V.**, Mumyatov A. V., Susarova D. K., Muhacheva O. A., Levchenkova E. D., Troshin P. A. A precise method for estimation of the open circuit voltage of bulk heterojunction solar cells / ICONO/LAT-2013 (International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/ International Conference on Lasers, Applications, and Technologies). Moscow, June 18-22, 2013, P. 70.
4. **A.V. Akkuratov**, D. K. Susarova, D. V. Novikov, E. A. Khakina, O. A. Mukhacheva, P. A. Troshin. Rational design of conjugated polymers for bulk heterojunction organic solar cells / ICONO/LAT-2013 (International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/ International Conference on Lasers, Applications, and Technologies). Moscow, June 18-22, 2013, P.70
5. **Аккуратов А.В.**, Квашнина Е. А., Сусарова Д.К., Новиков Д. В., Трошин П.А. Низкомолекулярные материалы на основе бензотиадиазола и тиофена для устройств органической электроники / Олигомеры 2013: XI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. Ярославль, 9-14 сентября 2013 г. Сборник трудов, т. II, с. 139
6. Трошин П.А., Мухачева О. А., Сусарова Д. К., Горячев А. Е., **Аккуратов А. В.**, Хакина Е. А., Egbe D. A. M. Новые подходы к дизайну фотоактивных материалов для органических солнечных батарей / Олигомеры 2013: XI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. Ярославль, 9-14 сентября 2013 г. Сборник трудов, т. II, с. 155
7. **A. V. Akkuratov**, A. E. Goryachev, I. V. Klimovich, A. V. Mumyatov, I. E. Kuznetsov, D. K. Susarova, O. A. Mukhacheva, Pavel A. Troshin. Some new approaches to the design of electron donor and electron acceptor materials for efficient organic solar cells / International Fall School on Organic Electronics. Moscow region, September 21-26, 2014, P.19
8. D.V. Novikov, **A.V. Akkuratov**, A.V. Mumyatov, D.K. Susarova, O.A. Muhacheva, E.D. Levchenkova, P.A. Troshin . An accurate technique for estimating the open circuit voltage of organic bulk heterojunction solar cells / E-MRS 2014 Spring Meeting. Lille, France, 26-29 May 2014, P.AA-20
9. D. K. Susarova, **A.V. Akkuratov**, D. V. Novikov, P. A. Troshin. Efficient organic solar cells based on novel statistical copolymers comprising carbazole, fluorene, thiophene and benzothiadiazole units / E-MRS 2014 Spring Meeting. Lille, France, 26-29 May 2014, P. AA-21
10. P. A. Troshin, **A. V. Akkuratov**, D. K. Susarova, D. V. Novikov, L. A. Frolova. Low band gap conjugated polymers comprising TBTBT unit: novel electron donor materials for efficient organic solar cells / E-MRS 2014 Spring Meeting. Lille, France, 26-29 May 2014, P.AA-13
11. P. A. Troshin, **A. V. Akkuratov**, D. K. Susarova, D. V. Novikov, L. A. Frolova, V. F. Razumov. TBTBT unit as a building block for designing novel low band gap conjugated polymers for efficient organic solar cells / XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, 13-18 July 2014, P.70
12. P.A. Troshin, **A.V. Akkuratov**, D.K. Susarova, D.V. Novikov, L.A. Frolova. Design of a new family of low band gap conjugated polymers for efficient organic solar cells / Technologies for Polymer Electronics 2014, Ilmenau, Germany, 20-24 May 2014. P.96