基于二维共轭结构的苯并二噻吩类聚合物 光伏材料

于润楠, 姚惠峰, 侯剑辉*

北京分子科学国家实验室; 高分子物理与化学国家重点实验室; 中国科学院化学研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: hjhzl@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-03-01; 接受日期: 2016-03-29; 网络版发表日期: 2016-09-02

国家自然科学基金(编号: 21325419, 51173189, 91333204)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB643500)资助项目

摘要 为了不断提高聚合物太阳能电池的光电转化效率, 研究人员设计并合成了种类众多的给/受体单元来制备共轭聚合物材料. 其中, 基于苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(BDT)单元的聚合物材料在有机太阳能电池器件中取得了十分突出的光电转化效率, 显示了巨大的应用前景. 相比于柔性侧基(如烷氧基或烷基)取代的BDT单元而言, 基于二维共轭结构BDT的共轭聚合物通常有更好的热稳定性, 更宽的吸收光谱, 较低的HOMO能级以及更高的空穴迁移率, 因而表现出更加优异的光伏性能. 最近报道的由二维共轭BDT单元共聚合物制备的聚合物太阳能电池可以获得10%以上的光电转化效率. 本文首先简要介绍了二维共轭结构BDT单元的合成方法, 然后总结了近年来基于二维共轭结构BDT单元的共轭聚合物及其在太阳能电池中的应用.

关键词 聚合物太阳能电池, 窄带隙聚合物, 苯并二噻吩, 二维共轭

1 引言

聚合物太阳能电池(polymer solar cells, PSC)凭借质量轻、成本低并且可制备大面积柔性器件等突出优点, 已经成为新能源领域的研究热点^[1-3]. 在过去的十几年, 聚合物太阳能电池的光电转化效率从1%逐步提高到11%^[4-7], 已经初步具有实用价值. 其中, 给受体互穿网络的本体异质结(bulk heterojunction, BHJ)型器件结构是目前使用最广泛的聚合物太阳能电池结构^[8], 通常由共轭聚合物给体和可溶性富勒烯衍生物受体(如PC₆₁BM或PC₇₁BM)共混作为电池的活性层夹在透明的氧化铟锡(indium-tin oxide, ITO)电极和低功函数金属电极之间组成. 在此基础上, 可以在ITO上旋涂

透明导电聚合物PEDOT:PSS等界面修饰层以改善ITO的界面性质和功函数, 在金属电极上加一层LiF或其他低功函数活泼金属等作为电子传输层(electron transporting layer, ETL)进行修饰, 从而进一步提高聚合物太阳能电池的光伏性能^[3]. 在聚合物太阳能电池中, 器件的结构、活性层中给体/受体材料的组成以及微观形貌等都是影响器件光电转化效率的重要因素. 目前, 从聚合物太阳能电池中活性层材料的角度来说, 聚合物的吸收光谱与太阳光谱不匹配以及聚合物的载流子迁移率较低等都是限制其光电转换效率的主要因素. 所以对于聚合物太阳能电池活性层材料的研究是提高其光电转化效率的一个重要方向, 且在聚合物太阳能电池的发展过程中起着至关重要的作用.

引用格式: 于润楠, 姚惠峰, 侯剑辉. 基于二维共轭结构的苯并二噻吩类聚合物光伏材料. 中国科学: 化学, 2016, 46: 925-944
Yu R, Yao H, Hou J. Highly efficient two-dimensional conjugated benzodithiophene-based photovoltaic polymers. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 925-944, doi: [10.1360/N032016-00048](https://doi.org/10.1360/N032016-00048)

聚合物太阳能电池的活性层包括给体材料和受体材料, 而共轭聚合物是聚合物太阳能电池活性层的最主要给体材料之一^[9]. 高性能的聚合物给体材料需要具备以下特点: 吸收光谱要与太阳光谱在可见-近红外光区有较好的匹配、较高的载流子迁移率、合适的分子能级、能够与受体材料形成良好的互穿网络结构, 还要具有较好的溶解性、稳定性以及成膜性等. 在众多给体-受体(D-A)单元交替共聚的共轭聚合物中, 基于苯并[1.2-b:4,5-b']二噻吩(BDT)单元的聚合物表现出了优异的性能, 应用于有机太阳能电池中获得了较高的光电转化效率. BDT是一个具有平面对称结构的给体单元, 具有易合成、易提纯以及在空气环境下具有良好的稳定性等特点, 是构建D-A共聚物最佳的给体单元之一. 基于苯并二噻吩类的聚合物可以通过在其4-, 8-位修饰不同类型的取代基来调整整个分子的溶解性和能级, 并且其平面对称的结构能够有效地增强分子链间的 π - π 堆积从而获得较高的空穴迁移率, 因此它被广泛应用于有机场效应晶体管(OFET)及有机光伏等领域. 例如, 将基于BDT单元与噻吩共聚的聚合物应用于有机场效应晶体管, 可以获得高达 $0.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率^[10]. 2008年, 侯剑辉和Yang等^[11]首次将BDT给体单元用于构建聚合物光伏材料, 并通过将BDT与不同的受体单元共聚对聚合物的吸收光谱和分子能级进行了有效的调控. 这一研究充分展示了基于BDT类的共轭聚合物在有机光伏领域的巨大应用潜力.

2006年, 中国科学院化学所李永舫与侯剑辉等^[12,13]率先报道了二维共轭聚噻吩材料(2D-PTs), 经过对一系列一维和二维共轭材料的研究与分析, 他们发现二维共轭结构的引入不仅能拓宽并增强聚合物的吸收光谱而且能有效提高聚噻吩材料的空穴迁移率. 2009年, 侯剑辉等^[14]第一次合成了基于噻吩基取代BDT的二维共轭聚合物PBDTDTBT-T, 该聚合物具有较高的空穴迁移率并表现出良好的光伏性能, 基于该材料的聚合物太阳能电池取得了0.92 V的开路电压(open-circuit voltage, V_{oc})和5.66%的光电转化效率(power conversion efficiency, PCE). 在非共轭侧链取代的BDT单元中, π 电子只能离域在共轭主链上, 而共轭侧链的引入拓宽了聚合物分子的共轭范围, 提高了链间 π 轨道重叠的可能性(图1), 从而使聚合物的吸收光谱红移, 空穴迁移率提高. 例如, 烷氧基取代的BDT单元与噻吩并

[3,4-b]噻吩单元的共聚物PBDTTT-C(图2), 其HOMO能级为 -5.07 eV , 空穴迁移率为 $5.53 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 基于它的光伏器件取得了0.70 V的 V_{oc} , 15.51 mA cm^{-2} 的短路电流(short-circuit current density, J_{sc})和59.2%的填充因子(fill factor, FF), 最终的光电转化效率为6.43%; 研究人员将BDT单元上的氧原子替换成噻吩, 并且保持其他基团不变的情况下得到了聚合物PBDTTT-C-T(图2). 与PBDTTT-C相比, 二维共轭聚合物的吸收起峰约有10 nm的红移, HOMO能级从 -5.07 降为 -5.11 eV , 场效应空穴迁移率从 5.53×10^{-4} 提高到 $0.27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 基于二维共轭聚合物PBDTTT-C-T的聚合物太阳能电池取得了7.59%的光电转化效率, 具体参数为 $V_{oc}=0.74 \text{ V}$, $J_{sc}=17.48 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{FF}=58.7\%$ ^[15], 这些结果表明, 二维共轭BDT单元在构建高性能光电聚合物中有很大的潜力. 目前, 基于二维共轭结构BDT的聚合物太阳能电池的光电转化效率已经达到10.25%^[4].

近年来, 由于带共轭侧链的苯并二噻吩单元具有良好的分子平面性以及高度的共轭性, 基于二维共轭BDT单元的共聚物引起了聚合物光伏领域研究人员的高度重视并获得了不错的进展. 本文首先简要介绍了二维共轭BDT单元的合成方法, 然后对二维共轭BDT及其衍生物与不同的电子受体单元(如苯并噻二唑(benzothiadiazole, BT)、噻吩并[3,4-b]噻吩(thieno

图1 二维共轭侧链取代的BDT单元与烷氧基侧链取代的BDT单元的分子结构(网络版彩图)

图2 聚合物PBDTTT-C与聚合物PBDTTT-C-T的分子结构

[3,4-b]thiophene, TT)以及噻吩并吡咯二酮(thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione, TPD)等)共聚得到的聚合物在聚合物太阳能电池中的应用与进展进行了总结。

2 二维共轭BDT单元的合成

二维共轭苯[1.2-b:4,5-b']二噻吩(BDT)单元的制备过程如图3所示^[16], 其中苯并二噻吩二酮(M3)是一个重要的中间体, 可以通过3步反应制得, 具体合成过程如下: (1) 以3-羧基噻吩为原料, 在常温下以二氯甲烷为溶剂, 使其与草酰氯或二氯亚砷发生酰氯化反应得到产物(M1); (2) 以二氯甲烷为溶剂将M1与二乙胺反应得到N,N-二噻吩基-3-甲酰胺(M2), 产物可以通过减压蒸馏的方法提纯, 这两步反应的总产率可以达到90%以上; (3) 在氮气的保护下, M2在0℃以四氢呋喃为溶剂与正丁基锂反应得到苯并[1.2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮(M3), 产物用乙酸重结晶提纯, 产率为75%。用不同芳环基锂与M3进行反应可以得到二醇化合物M4, 用SnCl₂的HCl溶液可将M4还原成芳香基取代的苯并二噻吩单元M5。M5在氮气保护下以四氢呋喃为溶剂, 用正丁基锂处理得到对应的锂盐。最后, 加入三甲基氯化锡进行去质子化反应。最终可以得到用于stille-coupling反应的单体M6。

3 基于二维共轭BDT的聚合物光伏材料

近年来, 研究人员通过将二维共轭BDT给体单元与不同种类的受体单元共聚得到了一系列聚合物给体

图3 二维共轭BDT单元的合成步骤. (i) 草酰氯, 二氯甲烷, 室温过夜; (ii) 二乙胺, 二氯甲烷, 室温30 min; (iii) 正丁基锂, 冰水浴; (iv) 芳基锂; (v) HCl, SnCl₂; (vi) 正丁基锂, 室温, 四氢呋喃, 三甲基氯化锡

材料, 部分材料在聚合物光伏领域的应用中展现了突出的光电特性. 与BDT单元共聚的受体单元有很多种, 其中最主要的几种有苯并噻二唑、噻吩并[3,4-b]噻吩、噻吩并吡咯二酮、吡咯并吡咯二酮. 另外, 还通过改变给/受体单元上的取代基类型、引入共轭 π 桥或设计新型的受体单元等各类方法来提高基于二维共轭BDT类聚合物材料的基本性能, 从而提高光伏器件的光电转化效率. 此外, 研究人员也对二维结构BDT的衍生物进行了大量的探索. 目前已有许多国内外学者从不同角度对BDT类聚合物材料的研究进展进行了报道^[16-18], 本文将主要介绍近年来基于二维共轭结构BDT的高效聚合物光伏材料及在有机太阳能电池领域的应用与发展。

3.1 二维共轭BDT-BT类共轭聚合物

苯并噻二唑(benzothiadiazole, BT)是一种具有刚性平面结构的受体单元, 同时具备良好的载流子传输性能、较强的吸电子能力、较高的氧化电位以及良好的稳定性等. 以BT单元作为D-A共聚物中电子受体的光伏材料普遍具有较低的HOMO能级, 并且材料的吸收光谱和载流子迁移率可以有效地得到调制, 因此, 这类材料近年来得到了广泛的关注。

2009年, 侯剑辉等^[14]将二维共轭聚合物的概念运用到含BDT单元的共聚物上, 在BDT单元上4-, 8-位引入两个噻吩基团, 合成了带噻吩共轭侧链的BDT与BT的共轭共聚物P1 (图4). 该聚合物的带隙为1.75 eV, HOMO能级为-5.31 eV, 基于P1/PC₇₁BM的光伏器件的开路电压可达0.92 V, PCE达到5.66%. 但由于噻吩单元的4-位烷基取代基的位阻效应较大, 一定程度上影响了侧链基团形成有效的共轭效应. 2011年, 彭强等^[19]在BT单元上修饰烷氧基或氟原子, 分别合成了两种窄带隙共轭聚合物P2和P3, 这两种聚合物在薄膜状态下的最大吸收峰分别为604和621 nm, HOMO能级分别为-5.32和-5.41 eV. 苯并噻二唑单元上的氟原子取代基对聚合物带隙的影响不大, 但由于氟原子的引入增强了聚合物链间的相互作用, 使得聚合物的吸光系数得到了提高. 基于这两种共聚物的光伏器件的PCE分别可达到5.64%和6.21%. 2013年, 陈义旺课题组^[20]合成了BDT单元与双氟取代BT单元的共聚物P4. 与无氟取代的聚合物相比, 以P4/PC₆₁BM为活性层的聚合物太阳能电池的短路电流有很大提高, 达到12.17 mA cm⁻²,

图4 聚合物P1~P11的分子结构

使光电转化效率提升至4.8%。Cho等^[21]在P4的基础上采用烷氧基修饰噻吩基BDT单元合成了聚合物P5, 尽管其吸收光谱有明显红移并展示了较强的分子间堆积效应, 但由于给电子基团的引入, 聚合物的HOMO能级有明显的升高, 使得电池器件的开路电压较低, 光伏效率仅为3.65%。

二维结构BDT单元上烷基取代基的数目及位置能够影响聚合物的光学和电学特性, 从而影响聚合物太阳能电池的光伏性能^[22]。2014年, Jones课题组^[23]调整了二维共轭BDT单元上噻吩侧链的取代基位置制备了聚合物P6。基于P6/PC₇₁BM的聚合物太阳能电池, 通过使用ZnO/PCBE-OH作为反向器件的阴极修饰层, PCE可达9.4%。Wei课题组^[24]合成了双氟取代的聚合物P7, 通过添加3%的1,8-二碘辛烷(DIO)添加剂, 器件光伏效率由2.41%提高到7.41%。Janssen等^[25]报道了一系列基于噻吩双邻位烷基取代的二维共轭BDT与BT单元共聚的聚合物P8~P11, 其中P10具有最高的空穴迁移率($0.093 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 使其光伏性能明显优于其他三个聚合物, PCE为7.7%。同时, 他们以P10:PC₇₁BM为前

电池活性层, PMDPP3T:PC₆₁BM为后电池活性层, 制备的叠层电池光伏效率可达10%以上。2014年Watkins课题组^[26]将A-D1-A-D2结构引入到二维共轭BDT与BT共聚合物中合成了聚合物P13 (图5), 这种具有规整结构的聚合物的空穴迁移率有很大提高, 光伏器件的短路电流是无规结构类似聚合物的两倍以上。与P12相比, P13的链间距离减小, 有效地增强了链间的 π - π 堆积作用, 基于P13/PC₆₁BM的光伏器件取得了7.80%的PCE, 具体参数为 $V_{oc}=0.9 \text{ V}$, $J_{sc}=14.2 \text{ mA cm}^{-2}$, FF=61.05%。

为了进一步减小分子内的空间位阻, 改善聚合物的平面性, 侯剑辉课题组^[27]在给受体单元之间分别以噻吩和并噻吩单元为连接 π 桥, 合成了聚合物P14和P15, 二者在可见光区域均有较宽的吸收, 吸收边为750 nm左右。基于P14/PC₇₁BM的光伏器件的PCE为2.34%。而基于并噻吩的聚合物P15分子内具有更加明显的 π - π 堆积效应, 在680 nm处有较强的肩峰, 并且展示出了更高的空穴迁移率, 其相应的光伏器件取得了较高的短路电流($J_{sc}=12.46 \text{ mA cm}^{-2}$)和PCE (6.03%)。随后, 侯剑辉等^[28]在此基础上用烷氧基修饰的BT受体单元合

图5 聚合物P12~P17的分子结构

成了P16和P17两个聚合物,与不含烷氧基的聚合物相比,基于P16和P17的光伏器件具有明显提高的填充因子, PCE分别为4.9%和6.3%。

Kim等^[29]合成了由苯环侧链修饰的BDT与BT共聚的聚合物P18和P19(图6)。共轭苯环的引入有效降低了聚合物的HOMO能级,增强了 π 电子的相互作用。与聚合物P18相比, P19中噻吩 π 桥的引入提高了空穴迁移率,使基于P19光伏器件的光电转换效率从2.61%提高到3.47%。侯剑辉课题组^[30]在BDT单元4-, 8-位连接烷基取代的苯环合成了具有较低HOMO能级(-5.35 eV)的聚合物P20,其光学带隙为1.70 eV。通过添加0.5%的DIO添加剂,基于P20/PC₇₁BM的聚合物太阳能电池表现出了8.07%的能量转化效率(V_{oc} =0.88 V, J_{sc} =12.94 mA cm⁻², FF=70.9%)。邹应萍^[31]和李永舫等^[32]分别通过烷氧基和氟原子对BT受体单元进行修饰来调制聚合物P19的基本性能,合成了共聚物P21和P22,以其制备的光伏器件PCE分别为3.4%和2.7%。2014年华南理工大学阳仁强等^[33]用氟代烷氧苯基作为BDT单元的共轭侧链与BT共聚制备了聚合物P23,该聚合物具有较宽的吸收光谱, HOMO能级为-5.39 eV,空穴迁移率为0.034 cm² V⁻¹ s⁻¹,基于P23/PC₇₁BM的电池器件展示了7.02%的光电转化效率。

阳仁强课题组^[34]报道了一种以苯并噻吩作为共轭侧链的BDT单元,并与氟代BT单元共聚制备了聚合物P24。与以噻吩为共轭侧链的BDT-BT共聚物相比, P24的吸收光谱有明显红移, HOMO和LUMO能级下

降并且聚合物的热稳定性也有所提高。以P24/PC₆₁BM为活性层的聚合物太阳能电池经过一系列优化后,取得了7.30%的效率。为了提高聚合物的可溶液加工性,阳仁强课题组^[35]将三烷氧基取代的苯作为共轭侧链引入到BDT上并合成了聚合物P25。P25有很好的溶解性,基于P25/PC₇₁BM光伏器件取得了6.21%的PCE,具体参数为: V_{oc} =0.80 V, J_{sc} =11.94 mA cm⁻², FF=65.10%。与此同时,他们还合成了聚合物P26^[36],在BDT单元的共轭侧链噻吩的4-, 5-位上再分别引入两个噻吩基团。该聚合物的薄膜吸收峰在615 nm, HOMO能级为-5.62 eV,聚合物的热分解温度高达437°C,基于P26的光伏器件的PCE为3.57%。Cho等^[37]研究了在BDT单元上连接1个或多个噻吩共轭侧基对聚合物光伏性能的影响。他们发现,连接3个噻吩基团的聚合物P27具有最优的薄膜结晶性、最高的空穴迁移率以及合适的吸收光谱,基于P27的聚合物太阳能电池的光电转化效率可达6.5%。

华南理工大学黄飞等^[38]设计合成了蔡并噻二唑(NT)受体单元并与BDT共聚制备了聚合物P28(图7),由于NT具有比BT单元更强的吸电子能力, P28具有比基于BDT-BT的D-A共聚物更窄的带隙,其吸收主峰在708 nm,带隙为1.58 eV,与PC₇₁BM共混制备的光伏器件的效率为6.0%。武汉大学秦金贵等^[39]报道了一种新的强电子受体BTT,并将其与二维共轭BDT共聚得到了新的窄带隙聚合物P29,其吸收边达到850 nm,对应的光学带隙为1.45 eV,并获得了效率为6.05%的光伏

图6 聚合物P18~P27的分子结构

器件. 李永舫课题组^[40]合成了一种双氟取代的苯并三氮唑受体单元与二维共轭BDT共聚的聚合物P30, 光伏器件的效率可以达到6%, 值得注意的是, 当活性层厚度增至400 nm时, PCE仍可以达到4.74%. 曹镛等^[41]将萘并三氮唑(TZNT)与二维共轭BDT单元共聚得到一系列聚合物, 其中双烷基邻位取代的P31性能最佳, 其光学带隙和HOMO能级分别为1.9和-5.2 eV, 基于P31/PC₇₁BM的正向和反向器件的光电转化效率分别为6.10%和7.11%. 2012年, Ma等^[42]将不同烷基侧链的二维共轭BDT单元与噻二唑[3,4-b]吡啶(PyTZ)共聚得到聚合物P32和P33, 二者的光学带隙 E_g 分别为1.56和1.53 eV, 相应的光伏器件分别取得了4.84%和5.11%的光电转化效率.

随后, 李永舫课题组^[43]报道了以氟代萘并硒二

唑(BSe)为受体单元, 二维共轭BDT为给体单元的聚合物P34. 以Se原子取代BT单元上的S原子后, 聚合物的吸收光谱发生明显红移, 并且空穴迁移率也得到了提高. 但由于聚合物P34与富勒烯受体的相容性较差, 活性层形貌不佳, 导致器件光伏性能并不理想, 光电转化效率仅为2.20%. 陈彧等^[44]采用微波辅助的方法合成了类似的聚合物P35, 并制备了器件结构为ITO/PEDOT:PSS/P35:PC₇₁BM/bis-C₆₀/Ag的聚合物太阳能电池, 取得了5.0%的PCE. 2014年, Wei课题组^[45]合成了一系列Se原子取代的D-A共聚物, 其中包括基于BSe的聚合物P36~P38, 以这3种聚合物为给体, PC₇₁BM为受体的光伏器件PCE分别为3%、4%和2.4%. 随后, 该课题组又研究了不同芳环取代的BDT与萘并恶二唑(BO)共聚的3种共聚物P39~P41^[46]. 通过理论计算发现

图 7 聚合物P28~P41的分子结构

不同的芳环会影响侧链与共轭主链之间的扭转角大小, 从而影响整个分子的共平面性, 其中, 呋喃与BDT之间的扭转角最小, 而噻吩和苯环与BDT之间的扭转角较大. 基于P39~P41的聚合物太阳能电池的光电转换效率分别为7.4%、5.4%和6.4%. BDT-BT类二维共轭聚合物P1~P41的光伏性能详见表1.

3.2 二维共轭BDT-TT类共轭聚合物

在共轭聚合物带隙的调节中, 设计具有醌式结构的单元是降低聚合物带隙的一种重要方法. 噻吩并[3,4-b]噻吩(thieno[3,4-b]thiophene, TT)是一种具有稳定醌式结构的单元, 并且结构可修饰性强, 是一种用于构建D-A共聚物的良好受体单元. 2009年美国芝加哥大学俞陆平等^[47]以BDT为给体, TT为受体合成了一系列聚合物, 并通过在TT单元上引入氟原子或在BDT的4-, 8-位修饰不同烷基链等方法对聚合物的带隙、分子能级以及溶解性进行了调节, 其中基于氟原子取代的聚合物取得了7.4%的PCE.

2011年, 侯剑辉等^[15]用2-烷基噻吩基替代烷氧基作为BDT单元4-, 8-位的取代基, 合成了新的聚合物P42(图8), 光伏器件的PCE为6.21%. 在P42的基础上, 又将TT单元上的酯基替换为吸电子能力更强的羰基得到P43, 他们发现含噻吩支链的二维共轭聚合物的吸收光谱进一步红移, 空穴迁移率提高约1个数量级, 光伏性能显著提高. 以P43/PC₇₁BM共混层作为活性层的聚合物太阳能电池取得了高达7.59%的PCE. Yang等^[48]使用贵金属纳米材料作为界面修饰层对器件结构进行优化, 将P43/PC₇₁BM体系的光电转化效率进一步提高了8.79%. 随后侯剑辉组^[49]对P43进行了一系列的优化, 其中以DIO为添加剂的反向器件的PCE最高可达9.13%. 他们又把TT单元上的取代基换成强吸电子基团砜基^[50], 并在给受体单元之间连接噻吩单位作为 π 桥以降低给受体之间的位阻, 使P45获得了更好的平面结构, 光伏器件经过优化最高可取得7.81%的PCE. 2014年, 他们为了增加聚合物在绿色溶剂中的溶解度, 合成了三乙二醇单甲醚取代的TT受体单元并与含噻

表1 BDT-BT类二维共轭聚合物的光伏性能

聚合物	E_g^{opt} (eV)	HOMO (eV)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
P1	1.75	-5.31	0.92	10.70	57.5	5.66	—	[14]
P2	1.67	-5.32	0.82	12.53	54.9	5.64	—	[19]
P3	1.63	-5.41	0.86	12.05	59.9	6.21	—	[19]
P4	1.74	-5.46	0.86	12.17	46.0	4.80	—	[20]
P5	1.72	-5.41	0.84	7.87	52.8	3.65	—	[21]
P6	—	-5.14	0.82	5.78	49.5	2.34	1.58×10^{-5}	[23]
P7	—	-5.11	0.78	12.46	62.0	6.03	1.97×10^{-3}	[24]
P8	1.68	-5.18	0.75	11.2	64.0	5.4	4.8×10^{-2}	[25]
P9	1.76	-5.36	0.86	7.9	55.0	3.7	3.6×10^{-2}	[25]
P10	1.72	-5.33	0.85	13.3	68.0	7.7	9.3×10^{-2}	[25]
P11	1.78	-5.28	0.86	8.7	59.0	4.4	1.5×10^{-2}	[25]
P12	1.58	-5.20	0.90	10.82	60.81	5.92	2.0×10^{-4}	[26]
P13	1.56	-5.15	0.90	14.20	61.05	7.80	1.5×10^{-3}	[26]
P14	1.63	-5.14	0.82	5.78	49.5	2.34	1.58×10^{-5}	[27]
P15	1.65	-5.11	0.78	12.46	62.0	6.03	1.97×10^{-3}	[27]
P16	1.79	-5.27	0.96	9.10	51.8	4.9	1.95×10^{-3}	[28]
P17	1.73	-5.09	0.80	11.83	66.6	6.3	5.63×10^{-3}	[28]
P18	1.86	-5.60	0.86	6.02	50.0	2.61	2.5×10^{-2}	[29]
P19	1.64	-5.43	0.73	7.10	67.0	3.47	4.4×10^{-2}	[29]
P20	1.70	-5.35	0.88	12.94	70.9	8.07	8.89×10^{-2}	[30]
P21	1.62	-5.46	0.78	9.3	47.0	3.4	3.3×10^{-2}	[31]
P22	1.53	-5.48	0.79	7.23	47.08	2.70	3.8×10^{-3}	[32]
P23	1.73	-5.39	0.82	13.11	65.28	7.02	3.4×10^{-2}	[33]
P24	1.74	-5.47	0.90	12.93	62.73	7.30	—	[34]
P25	1.67	-5.40	0.80	11.94	65.10	6.21	4.4×10^{-5}	[35]
P26	1.67	-5.26	0.78	8.83	53.0	3.57	2.27×10^{-4}	[36]
P27	1.70	-5.31	0.86	12.3	61.4	6.48	2.31×10^{-4}	[37]
P28	1.58	-5.19	0.80	11.71	61.0	6.00	$\sim 10^{-5}$	[38]
P29	1.45	-5.35	0.75	12.63	53.0	5.10	2×10^{-4}	[39]
P30	1.91	-5.26	0.75	11.9	67.2	6.0	2.4×10^{-3}	[40]
P31	1.93	-5.23	0.92	11.71	65.0	7.11	1.0×10^{-4}	[41]
P32	1.56	-5.41	0.75	14.07	46.9	4.84	—	[42]
P33	1.53	-5.44	0.75	12.56	54.2	5.11	—	[42]
P34	1.66	-5.30	0.79	5.56	34.7	1.53	1.11×10^{-3}	[43]
P35	1.58	-5.21	0.78	11.80	54.0	5.00	1.1×10^{-4}	[44]
P36	1.69	-5.40	0.79	11.9	50.0	4.7	9.7×10^{-3}	[45]
P37	1.69	-5.29	0.67	11.4	52.0	4.0	3.9×10^{-3}	[45]
P38	1.56	-5.29	0.66	8.3	44.0	2.4	1.7×10^{-3}	[45]
P39	1.78	-5.46	0.86	12.8	67.0	7.4	3.7×10^{-2}	[46]
P40	1.78	-5.38	0.81	11.2	60.0	5.4	9.1×10^{-3}	[46]
P41	1.78	-5.40	0.85	11.8	64.0	6.4	1.8×10^{-2}	[46]

图 8 聚合物P42~P54的分子结构

吩共轭侧链的BDT单元共聚制备了聚合物P46^[51], 并研究了不同的加工溶剂对该材料光伏性能的影响. 其中, 当使用N-甲基吡咯烷酮作加工溶剂时, 聚合物太阳能电池的光电转化效率最高可达5.23%. 随后, 又在P46的基础上用烷硫基替换噻吩上的烷基制备了聚合物P47^[52], 同时合成了4种可使用绿色溶剂加工的C₆₀富勒烯衍生物, 其中基于P47/PC₆₁B-DEG的聚合物太阳能电池空穴迁移率最高, 光伏性能最佳. 为了增强聚合物在400~600 nm范围的吸收性能, 最终选用C₇₀衍生物作活性层的受体材料, 基于P47/PC₇₁B-DEG, 以苯甲醚作为加工溶剂的光伏器件效率达到了4.5%.

2013年, Chen等^[53]合成了BDT和氟代TT单元的二维共聚物P48. 与其对应的烷氧基取代的一维聚合物相比, P48的吸收峰红移了25 nm, 并且吸收系数明显提高. 通过使用掺杂富勒烯衍生物PCBE-OH的ZnO作电池阴极修饰层来提高电极收集电荷的能力, 大大提高了光伏器件的性能. 以P48为给体、PC₇₁BM为受体的反向器件的光电转化效率最高可达9.35%. 随后, 为了研究氟原子对二维共轭聚合物光伏性能的影响, 侯剑辉等^[54]合成了一系列在BDT或TT单元的不同位置引

入氟原子的聚合物. 与不含氟的聚合物相比, P49~P52的HOMO能级降低, 相对应的PSC器件的 V_{oc} 升高, 尤其是基于P52的聚合物太阳能电池的开路电压提高到0.78 V, PCE增加至8.6%. 曹镛课题组^[55]通过调节嵌段共聚物的嵌段比例研究了氟含量对器件效率的影响, 合成了不同比例的共聚物. 发现随着氟含量的增加, FF由58%增加到65%, 而当x:y=100:0时, P53获得最高效率8.75% (图8).

李永舫课题组^[56]在BDT单元4-, 8-位的噻吩环上分别取代烷氧基和烷硫基, 合成了具有更窄带隙的聚合物P54 (图8)和P55 (图9), 与烷基噻吩取代的聚合物相比, P54的HOMO升高, V_{oc} 由0.77 V降低到0.73 V. 而基于烷硫基取代的P55聚合物太阳能电池具有较高的开路电压(0.84 V), PCE为8.42%. 随后, 侯剑辉课题组^[57,58]研究了不同烷硫基取代的噻吩侧链对聚合物光伏性能的影响, 他们用位阻更小的直链烷硫基替换P55上的支链取代基得到了聚合物P56, 其空穴迁移率可达 $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 基于P56/PC₇₁BM的聚合物太阳能电池经一系列器件优化后效率可达10.2%^[4]. 2015年, 该课题组^[59]在此基础上又报道了基于噻吩共轭侧链上

图9 聚合物P55~P63的分子结构

双烷硫基邻位取代的二维共轭BDT单元的聚合物**P58**, 基于该聚合物的光伏器件可获得接近于1 V的 V_{oc} .

2014年, 侯剑辉课题组^[60]在BDT的4-, 8-位连接不同的芳环(噻吩、呋喃和硒吩)合成了聚合物**P59~P61**. 其中, 噻吩和硒吩取代的聚合物侧链与共轭主链的扭转角相近, **P59**和**P61**所制备的器件分别获得了9.0%和8.78%的光电转化效率, 而呋喃取代基提高了聚合物的HOMO能级, 导致器件的开路电压偏低, 最终效率仅为5.28%. Hwang等^[61]在BDT的4-, 8-位修饰并噻吩合成了一种近乎平面结构的聚合物**P62**, 该聚合物具有吸收光谱宽、空穴迁移率高和结构规整等优点. 以聚合物**P62**/PC₇₁BM为活性层的正向器件可以得到7.44%的转化效率; 反向器件的 J_{sc} 为14.34 mA cm⁻², FF为68.4%, 最高器件效率可达7.71%; 而以**P62**/PC₇₁BM为顶电池, P3HT:IC₆₀BA为底电池的叠层器件获得了高达8.66%的PCE. 侯剑辉等^[62]在BDT上修饰烷基取代的苯环并采用噻吩作为 π 桥制备了聚合物**P63**, 与含噻吩共轭的**P51**相比, 相应器件的短路电流和填充因子变化不大, 而 V_{oc} 值由0.60 V升高到0.78 V, PCE升高到7.50%. BDT-TT类二维共轭聚合物**P42~P63**的光伏性能详见表2.

3.3 二维共轭BDT-TPD类共轭聚合物

噻吩并吡咯二酮(thieno[3,4-b]pyrrole-4,6-dione, TPD)是合成D-A共聚物的一个重要的受体单元, 具有结构简单小巧、对称性好、受电子能力强以及易于合成等优点. 并且, 基于TPD的共聚物具有合适的LUMO能级与富勒烯衍生物受体相匹配, 使得激子在活性层中能够得到有效分离, 对于提高聚合物太阳能电池的光电转化效率至关重要. 自2010年Leclerc等^[63]首次将TPD作为D-A共聚物的受体单元应用到聚合物光伏领域以来, 这类材料一直受到广泛的关注.

2012年, Kularatne等^[64]合成了联噻吩取代的BDT单元并与TPD共聚制备了聚合物**P64** (图10), **P64**具有拓宽的吸收光谱, 最大吸收峰在650 nm左右, 但由于该聚合物给体与富勒烯受体共混形成的活性层形貌较差, 基于**P64**的光伏器件的PCE仅为1.33%. 2012年, 魏志祥等^[65]发现通过改变二维共轭聚合物中噻吩侧链上的烷基取代基, 可以调整聚合物的吸收光谱、能级和形貌等性质. **P65**与**P66**相比较, 二者均具有较低的HOMO能级, 而含支链烷基取代基的聚合物**P66**具有更好的性能, 基于聚合物**P66**的光伏器件经过优化后 V_{oc} 可达到0.92 V, PCE为3.95%. 随后, 他们发现在**P66**

表 2 BDT-TT类二维共轭聚合物的光伏性能

聚合物	E_g^{opt} (eV)	HOMO (eV)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
P42	1.58	-5.09	0.68	14.59	62.6	6.21	6.74×10^{-3}	[15]
P43	1.58	-5.11	0.74	17.48	58.7	7.59	0.27	[15]
P44	1.61	-5.29	0.81	11.79	52.12	5.00	—	[98]
P45	1.58	-5.04	0.69	16.35	66.3	7.81	2.76×10^{-3}	[50]
P46	1.58	-5.09	0.66	13.53	58.55	5.23	1.71×10^{-3}	[51]
P47	1.58	-5.24	0.75	12.41	48.57	4.50	1.36×10^{-4}	[52]
P48	1.58	-5.22	0.80	15.73	74.3	9.35	—	[53]
P49	1.61	-4.90	0.56	12.2	66.7	4.5	—	[54]
P50	1.65	-4.95	0.60	14.3	65.7	5.6	—	[54]
P51	1.64	-5.15	0.74	14.4	67.7	7.2	—	[54]
P52	1.64	-5.20	0.78	15.2	72.4	8.6	—	[54]
P53	1.61	-5.28	0.79	16.74	65.0	8.75	2.75×10^{-5}	[55]
P54	1.53	-5.18	0.73	15.17	64.44	7.1	1.5×10^{-3}	[56]
P55	1.57	-5.41	0.84	15.32	65.49	8.42	4.08×10^{-3}	[56]
P56	1.51	-5.33	0.80	17.46	67.90	9.48	1×10^{-2}	[57]
P57	1.61	-5.29	0.81	16.22	56.0	7.36	5.01×10^{-3}	[58]
P58	1.63	-5.50	0.98	10.15	45.0	4.48	2.36×10^{-4}	[59]
P59	1.58	-5.24	0.78	16.86	68.16	9.00	—	[60]
P60	1.55	-5.19	0.69	11.77	64.81	5.28	—	[60]
P61	1.58	-5.29	0.81	16.57	65.64	8.78	—	[60]
P62	1.55	-5.31	0.77	14.34	68.4	7.71	2.1×10^{-2}	[61]
P63	1.70	-5.17	0.88	12.94	70.9	8.07	5.85×10^{-3}	[62]

的噻吩 π 桥上增加烷基侧链会使得聚合物P67的吸收系数变大^[66],用P67与PC₇₁BM制备的聚合物太阳能电池器件的短路电流、填充因子以及整体的光电转化效率都相对提高,PCE可达到6.08%。

2013年,马万里等^[67]在二维共轭BDT的噻吩单元上取代不同长度的烷基侧链得到了聚合物P68~P70.其中,以2-乙基己基为取代基的P68与PC₆₁BM共混所制备的聚合物太阳能电池经优化后 V_{oc} 超过1 V,最高PCE为6.17%。

Jin等^[68]将含硒酚侧链的BDT与TPD共聚得到聚合物P71,其空穴迁移率为 4.2×10^{-4} cm² V⁻¹ s⁻¹,PCE为3.58%.2014年,Beaujuge课题组^[69]在呋喃、噻吩以及硒酚作为共轭侧链分别引入到BDT上,并与TT共聚制备了3种聚合物P72~P74.以P72~P74为给体,PC₇₁BM为受体制备了聚合物太阳能电池,其 V_{oc} 均接近1 V,对应的光电转换效率分别为3.0%、6.5%和4.7%.随后该

课题组^[70]在TPD单元的氮原子上引入羰基,并研究了不同长度烷基取代基对聚合物性能的影响.结果表明,羰基取代的一系列聚合物的HOMO能级有明显降低,对应光伏器件的 V_{oc} 最高可达到1.1 V,其中庚基取代的聚合物P75取得了最高6.5%的光电转化效率。

近年来,研究人员尝试在BDT单元上修饰较长的共轭支链以进一步增强聚合物在可见-近红外光区的光吸收^[71].2014年,Kang等^[72]合成了一种带有长共轭支链(噻吩乙炔基取代噻吩)的BDT与TPD的共聚物P76(图11).与带噻吩共轭侧链的聚合物相比,P76在短波长范围内(400 nm左右)也有很强的吸收,测得其空穴迁移率为 1.8×10^{-3} cm² V⁻¹ s⁻¹,基于该聚合物的太阳能电池有很高的 V_{oc} (0.9 V),PCE可达6.04%。

2015年,杨楚罗等^[73]用并噻吩作为BDT单元与TPD单元之间的 π 桥合成了聚合物P77,基于P77制备的正向光伏器件外量子效率(external quantum efficiency, EQE)

图 10 聚合物P64~P75的分子结构

图 11 聚合物P76~P78的分子结构

最高可达到80%, PCE为7.71%。2012年, 侯剑辉等^[74]报道了一种基于苯并[1,2-c:4,5-c']二噻吩二酮的二维共聚物**P78**。虽然**P78**具有较窄的吸收光谱, 但是基于**P78**/PC₆₁BM的聚合物太阳能电池在500~700 nm范围内有较强光响应, FF高达72%, PCE可达6.67%。与此同时还发现, 溶液加工的温度在一定程度上影响活性共混层的分子取向和结晶性, 而采用合适的加工温度有利于活性层形成最佳的相区尺寸。聚合物**P64**~**P78**的光伏性能详见表3。

3.4 二维共轭BDT-DPP类共轭聚合物

近年来, 吡咯并吡咯二酮(diketopyrrolopyrrole, DPP)类材料在分子光电领域表现出了优异的性能, 因而引起了研究人员的广泛关注并且得到了迅速发展。DPP单元内含两个较强吸电子能力的内酰胺键, 并且具有良好的平面性, 以DPP为受体单元构建的共轭聚合物通常具有较高的载流子迁移率和较宽的光谱吸收。2008年, Jassen等^[75]采用DPP类共轭聚合物作为给体与PCBM受体共混作为太阳能电池的光活性层,

表 3 二维共轭BDT-TPD类共轭聚合物的光伏性能

聚合物	E_g^{opt} (eV)	HOMO (eV)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	μ_n (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
P64	1.70	-5.52	0.91	3.22	45.0	1.33	9.5×10^{-4}	[64]
P65	1.87	-5.49	0.86	4.21	47.0	1.71	1.5×10^{-3}	[65]
P66	1.85	-5.54	0.99	8.69	45.0	3.87	6.1×10^{-3}	[65]
P67	1.86	-5.30	0.92	10.94	60.4	6.08	1.0×10^{-3}	[66]
P68	1.85	-5.61	1.00	9.79	63.0	6.17	5.9×10^{-5}	[67]
P69	1.80	-5.47	0.92	8.92	55.0	4.51	7.0×10^{-5}	[67]
P70	1.82	-5.56	0.85	8.94	53.2	4.50	7.9×10^{-5}	[67]
P71	1.85	-5.73	0.68	9.94	52.76	3.58	4.2×10^{-4}	[68]
P72	1.78	5.21	0.90	7.8	42.0	3.0	—	[69]
P73	1.88	-5.29	1.0	11.1	58.0	6.5	—	[69]
P74	1.85	-5.29	0.98	8.7	48.0	4.7	—	[69]
P75	1.79	-5.41	1.05	10.6	60.0	6.7	2.0×10^{-4}	[70]
P76	1.87	-5.40	0.87	10.90	63.0	6.04	1.8×10^{-3}	[72]
P77	1.85	-5.38	0.86	13.70	66.0	7.71	1.56×10^{-4}	[73]
P78	—	-5.23	0.86	8.95	72.29	6.67	—	[74]

取得了1.1%的光伏效率, 经过一系列优化之后效率提高到4.0%.

2012年, Janssen课题组^[76]合成了一系列基于噻吩取代DPP的聚合物, 其中以BDT为给体单元的二维聚合物P79 (图12)有良好的器件性能, PCE为4.8%. Yang课题组^[77]合成了噻吩取代BDT与吡咯并吡咯二酮(DPP)受体单元的D-A共聚合物P80, 吸收边在858 nm, 对应的光学带隙为1.44 eV, 分子的HOMO和LUMO能级分别为-5.30和-3.63 eV, 基于P80/PC₇₁BM的光伏器件效率为6.5%. 值得注意的是, P80的吸收在可见到近红外区域与聚(3-烷基噻吩)(P3HT)的吸收光谱互补, 将其应用于叠层器件中可以获得很好的效果. 以P3HT/ICBA为前电池的活性层材料, P80/PC₇₁BM为后电池活性层材料所制备的叠层聚合物太阳能电池的效率最高可以达到8.62%. 随后在受体单元DPP两边以呋喃或噻吩作为 π 键, 并用苯环替换噻吩作为BDT的二维共轭取代基合成了3种不同的聚合物P81~P83^[78], 与烷氧基取代的BDT类聚合物相比, 这些聚合物的能隙更窄, HOMO能级更低, 其中基于这3种聚合物的太阳能电池的光电转化效率分别为6.2%、5.8%和3.3%. 随后, 又将硒酚作为 π 桥引入到BDT-DPP结构中, 合成了窄带隙共聚合物P84^[79], 聚合物的带隙进一步变窄, 在1.4~1.5 eV左右, 并且空穴迁移率有一定的提高. 所制备的单节器件的 J_{sc} 高达16.8 mA cm⁻², PCE可达7.2%; 将其应

用于叠层器件中可以获得9.5%的光电转化效率.

2013年, 侯剑辉等^[80]使用并噻吩连接BDT和DPP以增长 π 电子的共轭链段, 与噻吩 π 桥的聚合物相比, 并噻吩的引入对材料的分子能级影响不大, 但基于P85/PC₇₁BM的光伏器件的短路电流有很大提高, PCE可达6.18%. 2015年, Jin等^[81]在BDT单元的4-, 8-位上取代一种新型的共轭支链BPA并制备了两种不同的聚合物P86和P87, 其中基于P86的反向器件的 V_{oc} 为0.74 V, PCE为5.58%. 值得一提的是, 基于P86和P87的光伏器件具有很好的稳定性, 在空气中放置60 d后, 光电转化效率仍能保持在原PCE值的80%左右. 聚合物P79~P87的光伏性能详见表4.

3.5 其他基于二维共轭BDT单元的共轭聚合物光伏材料

2011年侯剑辉等^[82]报道了一种带烷基噻吩共轭侧链的BDT单元与并二噻唑的共聚合物P88 (图13), 其光学带隙较宽(2.0 eV), HOMO能级为-5.2 eV, 光伏器件可以获得5.21%的光电转化效率, P88在350~620 nm范围内有较强的吸收, 十分适合作为叠层器件的前活性层材料. Tang等^[83]在BDT与并二噻唑单元之间的噻吩 π 桥上引入烷氧基得到聚合物P89, 并以PFN为阴极修饰层制备了基于P89/PC₆₁BM的反向器件, 获得了2.6%的光电转化效率.

图 12 聚合物P79~P87的分子结构

表 4 BDT-DPP类二维共轭聚合物的光伏性能

聚合物	E_g^{opt} (eV)	HOMO (eV)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
P79	1.51	—	0.63	12.0	55	4.8	1.0×10^{-3}	[76]
P80	1.44	-5.30	0.74	13.5	65	6.5	3.1×10^{-4}	[77]
P81	1.46	-5.35	0.76	13.6	60	6.2	2.2×10^{-4}	[78]
P82	1.55	-5.26	0.77	13.8	55	5.8	8.8×10^{-4}	[78]
P83	1.52	-5.33	0.77	7.42	59	3.3	4.5×10^{-4}	[78]
P84	1.38	-5.25	0.69	16.8	62	7.2	6.9×10^{-4}	[79]
P85	1.43	-5.05	0.63	16.25	60	6.18	1.16×10^{-1}	[80]
P86	1.39	-5.25	0.74	12.46	52	4.72	3.84×10^{-4}	[81]
P87	1.29	-5.20	0.69	9.66	48	3.2	1.53×10^{-4}	[81]

2012年,侯剑辉课题组^[84]以喹喔啉的衍生物(DTQx)为受体单元分别与烷氧基和噻吩基取代的BDT单元共聚,并研究了这两种聚合物的光学性能.他们发现二维共轭聚合物**P90**的空穴迁移率和EQE值更高,PCE可达5%,与相应的基于烷氧基取代BDT的聚合物相比提高了60%.彭强等^[85]在**P90**的基础上,将氟原子引入到喹喔啉的苯环上,并对比了在BDT的噻吩共轭侧链上修饰不同烷基取代基所得到的两种聚合物**P91**和**P92**(图14).其中,带直链取代基的聚合物**P91**稳定性好,光谱吸收强,反向器

件ITO/ZnO/PFN/polymer:PC₇₁BM/MoO₃/Al的PCE为5.0%.2015年,侯剑辉课题组^[86]合成了4种基于二维共轭BDT与DTQx的共轭聚合物**P93~P96**,在BDT侧链或DTQx单元上引入不同数目的氟原子,对聚合物的分子能级进行协同调制.通过比较这4种聚合物,聚合物**P96**具有最低的HOMO能级,基于**P96**的光伏器件 V_{oc} 达到0.90 V,远高于无氟取代的聚合物**P93**(V_{oc} =0.64 V),光伏效率高达8.55%.2015年,为了探究DTQx单元上的取代基效应,阳仁强等^[87]合成了**P97**,该聚合物具有良好的热稳定性,光谱吸收范围在300~696 nm之间,

图 13 聚合物P88~P90的分子结构

图 14 聚合物P91~P105的分子结构

HOMO能级为-5.51 eV, 基于P97/PC₇₁BM的光伏器件取得了0.94 V的 V_{oc} 和6.9%的PCE. 李永舫课题组^[88]也报道了类似的聚合物P98, 通过使用5%的CN添加剂进行优化后, 基于P98/PC₇₁BM的光伏效率达到3.9%.

2013年, Wang等^[89]将联噻吩取代的BDT单元与联噻吩共聚得到了一系列聚合物, 通过改变联噻吩上烷基取代基的个数以及取代的位置来调控聚合物的光学性能, 其中基于P99/PC₇₁BM的器件的EQE

值可达72%, V_{oc} =0.82 V, J_{sc} =9.1 mA cm⁻², FF=54.6%, PCE=4.25%. 2013年, Wei等^[90]报道了BDTT-BO-DPP三元无规共聚物, 该聚合物具有良好的热稳定性, 在全可见光区(400~900 nm)范围内均有吸收. 当X:Y=5:5时, 以P100/PC₇₁BM为共混活性层制备的聚合物太阳能电池, 通过添加1%氯萘(CN)添加剂, 短路电流值可提高到17 mA cm⁻² (V_{oc} =0.73V, FF=55%), PCE为6.8%. Kim等^[91]合成了二维共轭BDT与TPD和DPP单元的三元无规共聚物, 通过改变两种不同的受体比例调整聚合物的分子能级, 从而得到具有最佳光伏性能的聚合物. 当TPD:DPP=25:75时, 聚合物在400~900 nm较宽范围内有较强的光谱吸收, 以P101为给体, PC₇₁BM为受体的光伏器件, J_{sc} 可达16 mA cm⁻², PCE为6.33%.

基于异靛受体(ID)及其衍生物的聚合物由于其具有合适的分子能级, 较宽的吸收光谱以及突出的载流子迁移率, 近年来得到了迅速的发展. 2014年, 彭强课题组^[92]设计并合成了两种异靛受体与二维共轭BDT共聚的聚合物P102和P103. 与聚合物P102相比, 在异靛单元上引入氟原子的聚合物P103表现出更强的平面聚集效应, 带隙更窄, 载流子迁移率更高. 以

P103/PC₇₁BM为共混活性层的反向器件光伏效率高达7.04%. Chou等^[93]采用微波辅助的方法合成了聚合物P104和P105, 二者在OFET中均表现出较高的载流子迁移率, P105的带隙仅为1.05 eV. 基于这两种聚合物的光伏器件效率分别为5.86%和2.55%. 聚合物P88~P105的光伏性能详见表5.

4 基于二维共轭BDT衍生物的聚合物光伏材料

由于近年来基于二维共轭BDT类共聚物在光伏领域取得了相当好的成果, 研究人员又把目光投向了二维共轭BDT的衍生物. 例如, 合成以蒽、萘等代替苯环或以并噻吩代替噻吩的单元从而扩大BDT的共轭平面, 以及苯并[1.2-b:4,5-b']二呋喃(benzo [1.2-b:4,5-b']difuran, BDF)和苯并二硒酚等, 这些新型给体材料已经被成功应用于聚合物太阳能电池的研究领域当中.

李永舫课题组^[94]分别以噻吩和呋喃作为BDF的共轭侧链, 以噻吩为π桥与BT单元共聚得到聚合物P106和P107 (图15), 二者均具有溶解性好、稳定性好等优

表5 其他基于二维共轭BDT类共轭聚合物的光伏性能

聚合物	E_g^{opt} (eV)	HOMO (eV)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
P88	2.0	-5.3	0.85	10.4	59.0	5.22	1.67×10 ⁻⁵	[82]
P89	1.83	-5.17	0.70	8.37	44.3	2.60	—	[83]
P90	1.67	-5.12	0.76	10.13	64.3	5.0	1.04×10 ⁻⁴	[84]
P91	1.70	-5.21	0.74	10.91	70.0	5.00	3.6×10 ⁻⁶	[85]
P92	1.74	-5.30	0.88	4.71	63.9	2.64	4.7×10 ⁻⁶	[85]
P93	1.64	-5.05	0.64	12.56	70.05	5.63	—	[86]
P94	1.66	-5.19	0.76	13.05	63.34	6.25	—	[86]
P95	1.68	-5.19	0.80	13.60	67.68	7.39	—	[86]
P96	1.73	-5.35	0.90	13.58	70.24	8.55	—	[86]
P97	1.78	-5.51	0.94	11.28	64.7	6.9	2.19×10 ⁻⁴	[87]
P98	1.72	-5.35	0.78	7.58	35.0	2.06	—	[88]
P99	1.91	-5.47	0.82	9.12	54.6	4.25	1.08×10 ⁻⁴	[89]
P100	1.78	-5.32	0.73	17.0	55.0	6.8	5.1×10 ⁻³	[90]
P101	1.29	-5.35	0.74	13.99	54.0	5.61	—	[91]
P102	1.60	-5.52	0.88	8.95	60	4.76	6.5×10 ⁻⁴	[92]
P103	1.58	-5.64	0.92	11.30	68	7.04	3.2×10 ⁻³	[92]
P104	1.58	-5.38	0.85	10.48	65.8	5.86	1.03×10 ⁻¹	[93]
P105	1.05	-4.96	0.38	11.74	57.2	2.55	7.06×10 ⁻²	[93]

点. 与基于BDT单元的聚合物相比, **P106**和**P107**的光学带隙更窄, 光谱吸收更宽, 但其HOMO能级略有升高, 光伏器件PCE分别为4.42%和2.6%. 2014年, 邹应萍课题组^[95]报道了BDF与烷氧基取代的BT单元的共聚物**P108**, 该聚合物在300~700 nm之间有较宽的光谱吸收, 空穴迁移率为 $0.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 器件效率为6.0% ($V_{\text{oc}}=0.76 \text{ V}$, $J_{\text{sc}}=12.04 \text{ mA cm}^{-2}$, FF=65%). 侯剑辉等^[96,97]将噻吩共轭侧链取代BDF单元与TT单元共聚制备了聚合物**P105**, 与非共轭的烷氧基侧链取代的聚合物相比, **P105**HOMO能级降低了0.2 eV, 通过使用3%的DIO添加剂进行优化, 光伏器件的 V_{oc} 为0.78 V, PCE为6.26%.

侯剑辉课题组^[98,99]曾报道了基于二噻吩[2,3-d:2',3'-d']苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(DTBDT)的聚合物, 随后对DTBDT的结构进行进一步的优化, 合成出一种具有线性结构的二维共轭聚合物**P106**^[100], 并研究了分子构型、形貌以及器件光伏性能三者之间的联系. 基于**P106**的共轭聚合物在不经特殊处理方法的条件下仍

能表现出很好的光伏性能, 光电转化效率可达7.79%. 2015年, Sun等^[101]合成了一种基于DTBDT的宽带隙材料**P107**, 在薄膜状态下的最高吸收峰位于628 nm, 光学带隙 $E_g=1.93 \text{ eV}$. 基于**P107**/PC₇₁BM的聚合物太阳能电池通过使用0.5%的DIO添加剂, FF显著提高到75%, 器件PCE可达到9.74%. 聚合物**P106**~**P111**的光伏性能详见表6.

5 结论与展望

本文对近年来基于二维共轭BDT类共聚物材料在聚合物太阳能电池中的应用进行了综述. 通过有效地优化二维共轭BDT单元的结构并改变与其共聚的受体单元的种类, 聚合物的吸收光谱、分子能级、迁移率以及结晶性等性能都得到有效调控. 由于二维共轭BDT具有增强的共轭平面, 并且具备易合成、可修饰性强等一系列优点, 基于二维共轭结构BDT的共聚物

图 15 聚合物**P106**~**P111**的分子结构

表 6 基于二维共轭BDT衍生物类共轭聚合物的光伏性能

聚合物	E_g^{opt} (eV)	HOMO (eV)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	μ_h ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Ref.
P106	1.68	-5.08	0.73	9.94	60.9	4.42	9.0×10^{-3}	[94]
P107	1.61	-5.11	0.80	5.84	55.6	2.60	3.0×10^{-4}	[94]
P108	1.70	-5.21	0.76	12.04	65.0	6.0	3.6×10^{-1}	[95]
P109	1.49	-5.21	0.78	13.04	61.55	6.26	1.28×10^{-1}	[96]
P110	1.59	-5.21	0.71	16.38	62.39	7.26	—	[100]
P111	1.85	-5.36	0.92	14.11	75.0	9.74	3×10^{-2}	[101]

在聚合物太阳能电池中具有巨大的开发潜力. 基于二维共轭BDT单元聚合物(PBDT-TS1)的太阳能电池器件已获得了高达10.25%的光电转化效率. 目前, BDT类有机共轭分子通常作为p-型给体材料应用于有机太阳能电池中, 仅有少量报道研究了基于BDT的n-型受体材料在光伏器件中的应用, 这也将是一个十分重要的研究领域. 其次, 富勒烯类受体材料存在可见光区吸收弱、能级调控难以及易扩散聚集等缺点, 近年来

非富勒烯受体材料逐渐成为有机光伏领域的又一研究热点, 而二维共轭BDT类聚合物有着一维材料无法比拟的优势, 与非富勒烯受体的应用目前已取得不错的成果并且具有十分光明的前景, 对进一步提高聚合物太阳能电池的光伏性能具有重要意义. 综上所述, 基于二维共轭结构BDT的聚合物在有机光伏领域具有广泛的应用, 对其深入的研究有助于推动有机太阳能电池的发展.

参考文献

- 1 Liu P, Sun JM, Zhao BF, Huang F, Wu HB, Chen JW, Cao Y. *Sci Sin Chim*, 2013, 42: 1398–1406
- 2 Cheng YJ, Yang SH, Hsu CS. *Chem Rev*, 2009, 109: 5868–5923
- 3 李永舫, 何有军, 周祎. 聚合物太阳能电池材料与器件. 北京: 化学工业出版社, 2013
- 4 Zhang S, Ye L, Zhao W, Yang B, Wang Q, Hou J. *Sci China Chem*, 2015, 58: 248–256
- 5 Huang F. *Sci China Chem*, 2015, 58: 190–190
- 6 Yusoff ARM, Kim D, Kim HP, Shneider FK, da Silva WJ, Jang J. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 303–316
- 7 Ouyang X, Peng R, Ai L, Zhang X, Ge Z. *Nat Photon*, 2015, 9: 520–524
- 8 Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- 9 李永舫. 高分子通报. 2011, 10: 33–49
- 10 Pan H, Li Y, Wu Y, Liu P, Ong BS, Zhu S, Xu G. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 4112–4113
- 11 Hou J, Park MH, Zhang S, Yao Y, Chen LM, Li JH, Yang Y. *Macromolecules*, 2008, 41: 6012–6018
- 12 Hou J, Tan Z, Yan Y, He Y, Yang C, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4911–4916
- 13 Li Y, Zou Y. *Adv Mater*, 2008, 20: 2952–2958
- 14 Huo L, Hou J, Zhang S, Chen HY, Yang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1500–1503
- 15 Huo L, Zhang S, Guo X, Xu F, Li Y, Hou J. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9697–9702
- 16 Huo L, Hou J. *Polym Chem*, 2011, 2: 2453–2461
- 17 Ye L, Zhang S, Huo L, Zhang M, Hou J. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1595–1603
- 18 赖衍帮, 丁益民, 王洪宇. 化学进展, 2014, 26: 1673–1689
- 19 Peng Q, Liu X, Su D, Fu G, Xu J, Dai L. *Adv Mater*, 2011, 23: 4554–4558
- 20 Wu F, Zha D, Chen L, Chen Y. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2013, 51: 1506–1511
- 21 Lee J, Kim M, Kang B, Jo SB, Kim HG, Shin J, Cho K. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 716–723
- 22 Yao H, Ye L, Fan B, Huo L, Hou J. *Sci China Mater*, 2015, 58: 213–222
- 23 Subbiah J, Purushothaman B, Chen M, Qin T, Gao M, Vak D, Scholes FH, Chen X, Watkins SE, Wilson GJ, Holmes AB, Wong WWH, Jones DJ. *Adv Mater*, 2015, 27: 702–705
- 24 Yuan L, Zhao Y, Zhang J, Zhang Y, Zhu L, Lu K, Yan W, Wei Z. *Adv Mater*, 2015, 27: 4229–4233
- 25 Duan C, Furlan A, van Franeker JJ, Willems REM, Wienk MM, Janssen RAJ. *Adv Mater*, 2015, 27: 4461–4468
- 26 Qin T, Zajackowski W, Pisula W, Baumgarten M, Chen M, Gao M, Wilson G, Easton CD, Müllen K, Watkins SE. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6049–6055
- 27 Guo X, Zhang M, Huo L, Xu F, Wu Y, Hou J. *J Mater Chem*, 2012, 22: 21024–21031
- 28 Zuo G, Li Z, Zhang M, Guo X, Wu Y, Zhang S, Peng B, Wei W, Hou J. *Polym Chem*, 2014, 5: 1976–1981
- 29 Chan Hwang M, Kang H, Yu K, Yun HJ, Kwon SK, Lee K, Kim YH. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2014, 125: 39–46
- 30 Zhang M, Gu Y, Guo X, Liu F, Zhang S, Huo L, Russell TP, Hou J. *Adv Mater*, 2013, 25: 4944–4949
- 31 Yuan J, Xiao L, Liu B, Li Y, He Y, Pan C, Zou Y. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10639
- 32 Xiao L, Yuan J, Zou Y, Liu B, Jiang J, Wang Y, Jiang L, Li Y. *Synth Met*, 2014, 187: 201–208
- 33 Chen W, Du Z, Han L, Xiao M, Shen W, Wang T, Zhou Y, Yang R. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 3130–3135
- 34 Wang J, Xiao M, Chen W, Qiu M, Du Z, Zhu W, Wen S, Wang N, Yang R. *Macromolecules*, 2014, 47: 7823–7830

- 35 Han L, Bao X, Hu T, Du Z, Chen W, Zhu D, Liu Q, Sun M, Yang R. *Macromol Rapid Commun*, 2014, 35: 1153–1157
- 36 Liu Q, Bao X, Wen S, Du Z, Han L, Zhu D, Chen Y, Sun M, Yang R. *Polym Chem*, 2014, 5: 2076–2082
- 37 Lee J, Kim JH, Moon B, Kim HG, Kim M, Shin J, Hwang H, Cho K. *Macromolecules*, 2015, 48: 1723–1735
- 38 Wang M, Hu X, Liu P, Li W, Gong X, Huang F, Cao Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 9638–9641
- 39 Zhou P, Zhang ZG, Li Y, Chen X, Qin J. *Chem Mater*, 2014, 26: 3495–3501
- 40 Min J, Zhang ZG, Zhang S, Li Y. *Chem Mater*, 2012, 24: 3247–3254
- 41 Dong Y, Hu X, Duan C, Liu P, Liu S, Lan L, Chen D, Ying L, Su S, Gong X, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2013, 25: 3683–3688
- 42 Yuan J, Huang X, Dong H, Lu J, Yang T, Li Y, Gallagher A, Ma W. *Org Electron*, 2013, 14: 635–643
- 43 Shen P, Bin H, Zhang Y, Li Y. *Polym Chem*, 2014, 5: 567–577
- 44 Li Y, Pan Z, Miao L, Xing Y, Li C, Chen Y. *Polym Chem*, 2014, 5: 330–334
- 45 Jiang JM, Raghunath P, Lin HK, Lin YC, Lin MC, Wei KH. *Macromolecules*, 2014, 47: 7070–7080
- 46 Jiang JM, Lin HK, Lin YC, Chen HC, Lan SC, Chang CK, Wei KH. *Macromolecules*, 2014, 47: 70–78
- 47 Liang Y, Xu Z, Xia J, Tsai ST, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L. *Adv Mater*, 2010, 22: 135–138
- 48 Li X, Choy WCH, Huo L, Xie F, Sha WEI, Ding B, Guo X, Li Y, Hou J, You J, Yang Y. *Adv Mater*, 2012, 24: 3046–3052
- 49 Guo X, Zhang M, Ma W, Ye L, Zhang S, Liu S, Ade H, Huang F, Hou J. *Adv Mater*, 2014, 26: 4043–4049
- 50 Huang Y, Guo X, Liu F, Huo L, Chen Y, Russell TP, Han CC, Li Y, Hou J. *Adv Mater*, 2012, 24: 3383–3389
- 51 Chen Y, Zhang S, Wu Y, Hou J. *Adv Mater*, 2014, 26: 2744–2749
- 52 Chen Y, Cui Y, Zhang S, Hou J. *Polym Chem*, 2015, 6: 4089–4095
- 53 Liao SH, Jhuo HJ, Cheng YS, Chen SA. *Adv Mater*, 2013, 25: 4766–4771
- 54 Zhang M, Guo X, Zhang S, Hou J. *Adv Mater*, 2014, 26: 1118–1123
- 55 Liu P, Zhang K, Liu F, Jin Y, Liu S, Russell TP, Yip HL, Huang F, Cao Y. *Chem Mater*, 2014, 26: 3009–3017
- 56 Cui C, Wong WY, Li Y. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2276–2284
- 57 Ye L, Zhang S, Zhao W, Yao H, Hou J. *Chem Mater*, 2014, 26: 3603–3605
- 58 Zhang S, Uddin MA, Zhao W, Ye L, Woo HY, Liu D, Yang B, Yao H, Cui Y, Hou J. *Polym Chem*, 2015, 6: 2752–2760
- 59 Yao H, Zhang H, Ye L, Zhao W, Zhang S, Hou J. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 3575–3583
- 60 Zhang S, Ye L, Zhao W, Liu D, Yao H, Hou J. *Macromolecules*, 2014, 47: 4653–4659
- 61 Kim JH, Song CE, Kim BS, Kang IN, Shin WS, Hwang DH. *Chem Mater*, 2014, 26: 1234–1242
- 62 Zhang M, Guo X, Ma W, Zhang S, Huo L, Ade H, Hou J. *Adv Mater*, 2014, 26: 2089–2095
- 63 Zou Y, Najari A, Berrouard P, Beaupré S, Réda Aïch B, Tao Y, Leclerc M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5330–5331
- 64 Kularatne RS, Sista P, Nguyen HQ, Bhatt MP, Biewer MC, Stefan MC. *Macromolecules*, 2012, 45: 7855–7862
- 65 Lu K, Fang J, Yu Z, Yan H, Zhu X, Zhang Y, He C, Wei Z. *Org Electron*, 2012, 13: 3234–3243
- 66 Lu K, Fang J, Yan H, Zhu X, Yi Y, Wei Z. *Org Electron*, 2013, 14: 2652–2661
- 67 Yuan J, Zhai Z, Dong H, Li J, Jiang Z, Li Y, Ma W. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 885–892
- 68 Chakravarthi N, Kranthiraja K, Song M, Gunasekar K, Jeong P, Moon SJ, Suk Shin W, Kang IN, Lee JW, Jin SH. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2014, 122: 136–145
- 69 Warnan J, El Labban A, Cabanetos C, Hoke ET, Shukla PK, Risko C, Brédas JL, McGehee MD, Beaujuge PM. *Chem Mater*, 2014, 26: 2299–2306
- 70 Warnan J, Cabanetos C, Bude R, El Labban A, Li L, Beaujuge PM. *Chem Mater*, 2014, 26: 2829–2835
- 71 Yao H, Zhang H, Ye L, Zhao W, Zhang S, Hou J. *Macromolecules*, 2015, 48: 3493–3499
- 72 Chung HS, Lee WH, Song CE, Shin Y, Kim J, Lee SK, Shin WS, Moon SJ, Kang IN. *Macromolecules*, 2014, 47: 97–105
- 73 Liu S, Bao X, Li W, Wu K, Xie G, Yang R, Yang C. *Macromolecules*, 2015, 48: 2948–2957
- 74 Qian D, Ye L, Zhang M, Liang Y, Li L, Huang Y, Guo X, Zhang S, Tan Z, Hou J. *Macromolecules*, 2012, 45: 9611–9617
- 75 Wienk MM, Turbiez M, Gilot J, Janssen RAJ. *Adv Mater*, 2008, 20: 2556–2560
- 76 Li W, Roelofs WSC, Wienk MM, Janssen RAJ. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13787–13795
- 77 Dou L, You J, Yang J, Chen CC, He Y, Murase S, Moriarty T, Emery K, Li G, Yang Y. *Nat Photon*, 2012, 6: 180–185
- 78 Dou L, Gao J, Richard E, You J, Chen CC, Cha KC, He Y, Li G, Yang Y. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10071–10079
- 79 Dou L, Chang WH, Gao J, Chen CC, You J, Yang Y. *Adv Mater*, 2013, 25: 825–831
- 80 Zhang S, Ye L, Wang Q, Li Z, Guo X, Huo L, Fan H, Hou J. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 9550–9557
- 81 Chakravarthi N, Gunasekar K, Kranthiraja K, Kim T, Cho W, Kim CS, Kim DH, Song M, Jin SH. *Polym Chem*, 2015, 6: 7149–7159
- 82 Huo L, Guo X, Zhang S, Li Y, Hou J. *Macromolecules*, 2011, 44: 4035–4037
- 83 Yu J, Zhao B, Nie X, Zhou B, Li Y, Hai J, Zhu E, Bian L, Wu H, Tang W. *New J Chem*, 2015, 39: 2248–2255

- 84 Duan R, Ye L, Guo X, Huang Y, Wang P, Zhang S, Zhang J, Huo L, Hou J. *Macromolecules*, 2012, 45: 3032–3038
- 85 Xu X, Wu Y, Fang J, Li Z, Wang Z, Li Y, Peng Q. *Chem Eur J*, 2014, 20: 13259–13271
- 86 Liu D, Zhao W, Zhang S, Ye L, Zheng Z, Cui Y, Chen Y, Hou J. *Macromolecules*, 2015, 48: 5172–5178
- 87 Fan Q, Xiao M, Liu Y, Su W, Gao H, Tan H, Wang Y, Lei G, Yang R, Zhu W. *Polym Chem*, 2015, 6: 4290–4298
- 88 Wang K, Zhang ZG, Fu Q, Li Y. *Macromol Chem Phys*, 2014, 215: 597–603
- 89 Kuo CY, Nie W, Tsai H, Yen HJ, Mohite AD, Gupta G, Dattelbaum AM, William DJ, Cha KC, Yang Y, Wang L, Wang HL. *Macromolecules*, 2014, 47: 1008–1020
- 90 Jiang JM, Chen HC, Lin HK, Yu CM, Lan SC, Liu CM, Wei KH. *Polym Chem*, 2013, 4: 5321–5328
- 91 Kang TE, Cho HH, Kim H, Lee W, Kang H, Kim BJ. *Macromolecules*, 2013, 46: 6806–6813
- 92 Yang Y, Wu R, Wang X, Xu X, Li Z, Li K, Peng Q. *Chem Commun*, 2014, 50: 439–441
- 93 Lu C, Chen HC, Chuang WT, Hsu YH, Chen WC, Chou PT. *Chem Mater*, 2015, 27: 6837–6847
- 94 Zhang Y, Gao L, He C, Sun Q, Li Y. *Polym Chem*, 2013, 4: 1474–1481
- 95 Liu B, Qiu B, Chen X, Xiao L, Li Y, He Y, Jiang L, Zou Y. *Polym Chem*, 2014, 5: 5002–5008
- 96 Huo L, Ye L, Wu Y, Li Z, Guo X, Zhang M, Zhang S, Hou J. *Macromolecules*, 2012, 45: 6923–6929
- 97 霍利军, 侯剑辉. 一种二维共轭苯并二噻吩类共轭聚合物材料及其制备方法与应用. 中国专利, CN102585175B, 2013-12-11
- 98 Wu Y, Li Z, Guo X, Fan H, Huo L, Hou J. *J Mater Chem*, 2012, 22: 21362–21365
- 99 霍利军, 侯剑辉, 武岳. 光电活性苯并二噻吩并苯并二噻吩类共轭聚合物及其制备方法与应用. 中国专利, CN102585177B, 2014-05-07
- 100 Wu Y, Li Z, Ma W, Huang Y, Huo L, Guo X, Zhang M, Ade H, Hou J. *Adv Mater*, 2013, 25: 3449–3455
- 101 Huo L, Liu T, Sun X, Cai Y, Heeger AJ, Sun Y. *Adv Mater*, 2015, 27: 2938–2944

Highly efficient two-dimensional conjugated benzodithiophene-based photovoltaic polymers

Runnan Yu, Huifeng Yao, Jianhui Hou*

State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry; Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author (email: hjhzl@iccas.ac.cn)

Abstract: In order to improve the photovoltaic properties of polymer solar cells (PSC), varieties of donor and acceptor units were designed and synthesized to construct the highly efficient conjugated polymers. Recent years, materials based on benzo [1,2-b:4,5-b']dithiophene (BDT) units have showed promising applications in the field of organic photovoltaics for its excellent properties. As compared to BDT-based polymers with flexible side chains, polymers based on two-dimensional conjugated BDT (2D-BDT) usually had better thermal stability, slightly red-shifted of absorption spectra, lower HOMO levels, higher hole mobility and consequently improved photovoltaic properties. By using novel 2D-BDT-based polymers, the power conversion efficiency (PCE) of the PSC devices has been boosted to over 10%. In this article, we first briefly introduce the synthesis methods of 2D-BDT unit, and then focus our attention to summarize the numerous of 2D-BDT-based polymers and their applications in highly efficient PSC devices.

Keywords: polymer solar cell, low bandgap polymer, benzodithiophene, two-dimensional conjugation

doi: [10.1360/N032016-00048](https://doi.org/10.1360/N032016-00048)