

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.05.005

新型苯并二噻吩类聚合物供体材料合成 及其光伏性能研究

谭 华^{1,2}, 谭弘毅², 于俊婷¹, 郑祥均¹, 朱卫国¹

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 湘潭大学 化学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要:以刚性平面结构的苯并二噻吩(BDT)为给电子单元和具有稳定醌类结构的氟(F)取代噻吩[3,4-b]噻吩单元(TT)为受电子单元设计合成了两种窄带隙的聚合物供体材料。系统研究了侧链取代单元结构对聚合物供体材料光物理性能, 电化学性能, 活性层形貌和光伏性能影响。研究表明: 相对于基于 6-取代苯并噻吩侧链的聚合物供体材料 PBDBTs-TT, 2-取代苯并噻吩侧链的聚合物供体材料 PBDDTs-TT 具有更宽的光子捕获范围和更强的吸光能力, 这有利于提高光伏器件的短路电流。以 IT-4F 为受体材料, 基于 PBDBTs-TT: IT-4F 的光伏器件能量转换效率和短路电流分别为 6.43% 和 14.21 mA·cm⁻²; 而基于 PBDDTs-TT: IT-4F 的光伏器件能量转换效率和短路电流提高到了 7.06% 和 15.32 mA·cm⁻²。

关键词:有机太阳能电池; 聚合物供体材料; 苯并二噻吩; 氟取代噻吩[3,4-b]噻吩单元

中图分类号:O 472; O 626.12

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)05-0035-08

Synthesis and Photovoltaic Properties of Novel Benzodithiophene-Based Polymeric Donor Materials

TAN Hua^{1,2}, TAN Hongyi², YU Junting¹, ZHENG Xiangjun¹, ZHU Weiguo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Two kinds of polymer donor materials based on the rigid and planar benzodithiophene units and fluoro-substituted thiophene[3,4-b]thiophene units were designed and synthesized. The photo-physical and electrochemical properties, morphology of active layers, and photovoltaic properties of two polymer donor materials were systematically studied. Compared to PBDBTs-TT (with 6-position of benzothiophene substituent), PBDDTs-TT (with 2-position of benzothiophene substituent) exhib-

收稿日期:2021-05-26。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51403178, 51573154)。

作者简介:谭华(1984—), 男, 湖南衡阳人, 博士, 副教授。通信联系人: 朱卫国(1964—), E-mail: zhuwg18@126.com

引用本文:谭华, 谭弘毅, 于俊婷, 等. 新型苯并二噻吩类聚合物供体材料合成及其光伏性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(5): 35-42.

ited an enhanced photon capture capabilities, thereby increasing the short-circuit current of the devices. With IT-4F as the acceptor material, the energy conversion efficiency and short-circuit current can be improved from 6.43% and 14.21 mA/cm² for PBDTBTs-TT; IT-4F to 7.06% and 15.32 mA/cm² for PBDTTBs-TT; IT-4F, respectively.

Key words: organic solar cells; polymer donor materials; benzodithiophene; fluoro-substituted thiophene[3,4-b]thiophene

有机太阳能电池(OSCs)由于原材料来源广泛、质量轻、成本低和便于大面积生产等优点,被认为是一种很有发展前景的新型太阳能电池^[1]。目前,根据供体材料类型,OSCs包括聚合物太阳能电池(PSCs)和有机小分子太阳能电池(SM-OSCs)两类。其中,SM-OSCs由于小分子供体材料结构确定、容易纯化和重复性能好的特点,已经在OSCs的研究中扮演着越来越重要的角色^[2-5]。然而小分子材料的电子迁移率较低,吸光系数不高,这对器件短路电流的提升十分不利。与此相比,聚合物供体材料在结构上具有高度共轭和重复叠加效应,对聚合物进行修饰能有效调节材料的能级,吸收光谱和光伏性能。因此,高效率PSCs的报道层出不穷^[6-13]。

聚合物供体材料可以通过调控分子内给电子单元(D)、受电子单元(A)以及D/A单元的连接方式、数目、共轭长度等方式,有效调节材料吸收光谱,分子轨道能级,从而提高器件能量转换效率(η_{PCE})。近年来,随着对具有BHJ结构的PSCs的研究,PSCs取得了迅速发展,其单层器件的 η_{PCE} 已经达到18.03%,充分显示了聚合物光伏供体材料及其太阳能电池器件广阔的发展潜力和应用前景^[14]。

目前,从材料的角度考虑,目前开发的大多数聚合物光伏供体材料还存在以下问题:①吸收光谱与太阳光谱不匹配。虽然通过分子内D、A单元的优化可以实现材料吸收光谱的调节,但是大多数供体材料只是实现光谱吸收区域的转移,并没有表现出较宽的太阳光谱响应,导致光伏材料吸收太阳光子的数量有限。②电压损失较大。这些问题都严重制约着聚合物光伏供体材料的进一步发展及其在PSCs中的实际应用。因此,克服当前聚合物供体材料的缺点,开发新型聚合物供体材料迫在眉睫。首先,通过优化聚合物供体材料的分子构筑,获得高性能PSCs,即设计具有较宽而强的吸收,能够与太阳光谱相匹配的供体材料,提高器件光子吸收和短路电流密度(J_{sc});其次,选择具有合适化学能级的材料,有利于促进激子的分离和电荷迁移及器件低的电压损失,从而获得较高的开路电压(V_{oc});最后,优化材料结构,提高共轭材料平面性,获得高的载流子迁移率(η_{FF})。

苯并二噻吩(BDT)由于其刚性平面共轭结构及高度可调的分子能级和光学带隙,已广泛应用于聚合物供体材料^[15-18]。研究表明,对BDT单元进行二维侧链修饰将有利于提高其聚合物供体材料的光伏性能。例如,2014年,CUI等^[15]设计合成了两种具有不同烷基链的PBDTTT聚合物(PBDTT-TT和PBDTT-S-TT),研究发现相对于烷基侧链,烷硫基链的引入缩小了PBDTTT的带隙宽度并扩大了其吸收光谱,这对于保持高 J_{sc} 是有利的,其器件最大 J_{sc} 达到17.46 mA·cm²,基于PBDTT-S-TT:PC₇₁BM的PSCs器件可以获得8.40%的 η_{PCE} 。2014年,YE等^[16]在PBDTT-S-TT的基础上设计了一种新型聚合物供体材料PBDT-TS1,通过引入线性侧链单元,PBDT-TS1具有更好分子间堆积性能,基于PBDT-TS1:PC₇₁BM的PSCs实现了9.48%的 η_{PCE} 。2015年,该课题组^[17]通过在邻二氯苯(CB)中使用不同的添加剂(1,8-二碘辛烷(DIO),1-氯萘(CN)和1,8-辛二硫醇(ODT))处理活性层并优化每种添加剂在主体溶剂中的比例,基于PBDT-TS1的PSCs实现了10.20%的 η_{PCE} 。

2017年,CHAO等^[19]对噻吩[3,4-b]噻吩单元(TT)单元进行2D修饰。一方面,通过引入噻吩基或噻吩并噻吩基团作为侧链扩展共轭度,可以实现材料强而宽的光吸收,从而获得更高的 J_{sc} ;另一方面,在TT单元上引入侧链含有烷氧基的噻吩基或噻吩并噻吩可以改善形态和提高 η_{FF} 。此外,侧链可

以引起微结构优先有序的调节,缩短 π - π 距离,从而增强了聚合物主链之间的 π - π 堆积,这有助于提高 J_{sc} 和 η_{FF} 。与相应的聚合物 PTB7-Th 相比,2D-PTB-Th 和 2D-PTB-TTh 的光伏性质有显著提高,特别是 2D-PTB-Th 器件的外量子效率在 350~600 nm 范围内大幅度提高(最大接近 75%)。基于 2D-PTB-Th: PC₇₁BM 器件的 $\eta_{PCE}=9.13\%$ ($V_{oc}=0.73$ V, $J_{sc}=17.78$ mA·cm⁻², $\eta_{FF}=70.37\%$)^[19]。

2018 年,ZHANG 等^[20]设计合成了一种新型窄带隙共聚物 PBFTT-2F,与类似聚合物 PTB7-Th 相比,PBFTT-2F 具有 -5.47 eV 的 HOMO 能级和 3.13×10^{-3} cm²·V⁻¹·s⁻¹ 的空穴迁移率。与之相对应的基于 PBFTT: ITIC 的 PSCs 的最佳 $\eta_{PCE}=9.1\%$ 。2019 年,该课题组设计合成了基于 2-(2-乙基己基)-噻吩基取代的苯并二噻吩(BDT-T)和正辛基-3-氟噻吩并[3,4-b]噻吩-2-基的新型聚合物 PBTT,与当前广泛使用的 PTB7-Th 相比,PBTT 的消光系数更高(9.27×10^4 cm⁻¹),且聚合物 PBTT 具有更优的分子能级,分子排列更规则,空穴迁移率更高(2.13×10^{-3} cm²·V⁻¹·s⁻¹)。基于 PBTT: IEICO 的 PSCs 的 $\eta_{PCE}=9.50\%$, $V_{oc}=0.86$ V, $J_{sc}=17.9$ mA·cm⁻², $\eta_{FF}=61.30\%$ ^[21]。

然而,目前研究工作主要集中在不同侧链基团研究,而侧链基团位置对光伏性能影响研究较少。在本工作中,课题组设计合成了 2 种聚合物供体材料 PBDTBs-TT 和 PBDTTBs-TT,其分子结构如图 1 所示。在分子中引入 BDT 为中心给电子单元,氟取代的噻吩[3,4-b]噻吩为缺电子单元,有利于构建窄带隙聚合物供体材料,获得高 J_{sc} 的光伏器件。以空间位阻较少的 2 位取代苯并噻吩单元和 6 位取代苯并噻吩单元为侧链,有利于保持聚合物供体材料平面性,提高器件载流子迁移率和 η_{FF} 。本论文将系统研究侧链取代单元结构对聚合物供体材料光物理性能,电化学性能,活性层形貌和光伏性能影响,为高效率聚合物供体材料设计提供有效指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氢呋喃处理方式:在氮气保护下与金属钠回流,以二苯甲酮为指示剂,常压蒸馏,收集备用。

化合物 PBDTBs-TT 和 PBDTTBs-TT 合成路线如图 1 所示,其性能表征及光伏器件制作工艺根据文献报道的方法^[22]。

1.2 实验合成

1.2.1 化合物 2 的合成

在 50 mL 三口瓶中依次加入化合物 1(1.05 g, 1.41 mmol)和 20 mL THF,在 N₂ 氛围下,降温至 -78 °C,逐滴加入 *n*-BuLi(2.2 mL, 3.52 mmol),反应 2 h。再加入三甲基氯化锡(4.2 mL, 1.0 mol/L),然后转移到 35 °C 下反应 3 h。冷却至室温后,减压蒸馏去除溶剂,在无水乙醇中进行重结晶得到白色粉末,产率为 73.40%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) 8.04 (s, 2H), 7.95 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.41 (dd, $J=12.0, 12.0$ Hz, 4H), 3.05 (d, $J=4.0$ Hz, 4H), 1.71 (dd, $J=8.0, 16.0$ Hz, 2H), 1.51 (m, 10H), 1.35 (s, 8H), 0.94 (q, $J=8.0$ Hz, 14H), 0.53~0.26 (m, 18H)。¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ) 142.75, 142.33, 140.83, 140.37, 139.63, 137.19, 136.39, 130.65, 128.74, 126.90, 125.73, 123.57, 122.18, 42.16, 39.20, 32.16, 28.75, 25.41, 23.01, 14.13, 10.77。MS (MALDI-TOF) of C₄₈H₆₂S₆Sn₂ for [M]⁺: 1 068.80; found: 1 068.80。

1.2.2 PBDTBs-TT 的合成

在 25 mL 两口瓶中加入化合物 2(200 mg, 0.19 mmol), TT(87 mg, 0.19 mmol), Pd(PPh₃)₄ (11 mg), 2 mL N,N-二甲基甲酰胺和 3 mL 甲苯。在 N₂ 氛围,110 °C 下反应 2 h。反应液冷却至室温

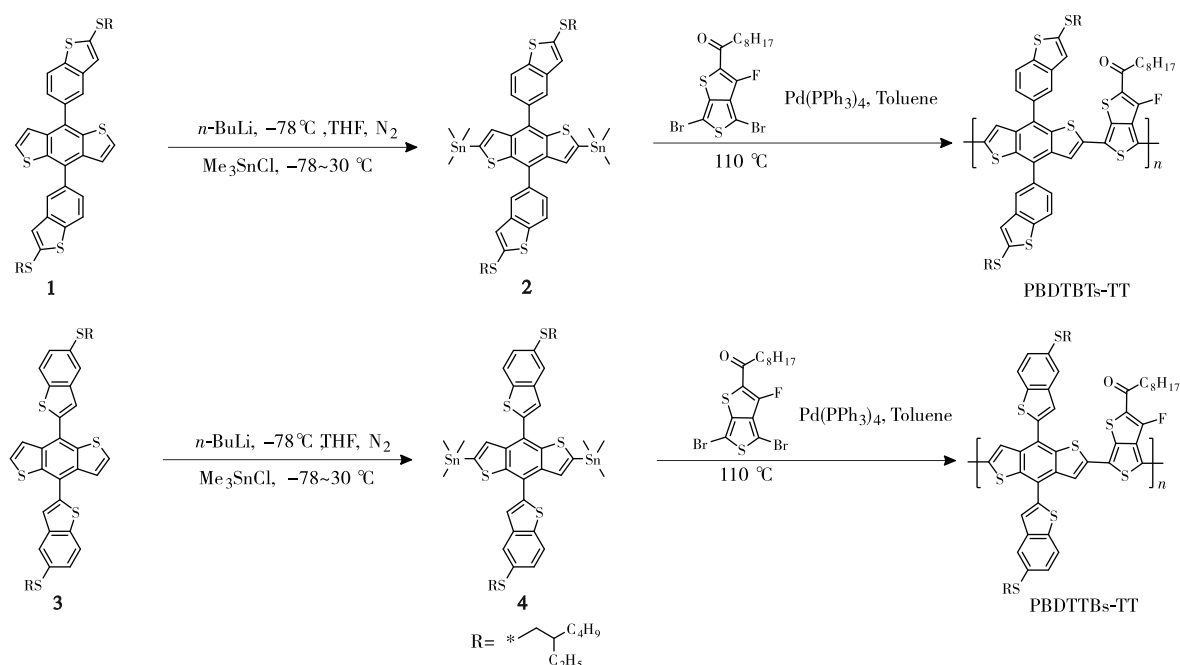


图1 PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 的合成路线

Fig.1 Synthesis of PBDTBTs-TT and PBDTTBs-TT

后,在甲醇中沉降、抽滤得黑色固体。分别用甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷洗涤,紧接着使用氯仿洗涤得黑色固体,最后趁热进行柱层析分离。把减压蒸馏浓缩的样品溶液滴入甲醇中搅拌 2 h 后静置沉降、抽滤、烘干得到纯产品黑色固体 PBDTBTs-TT (165 mg)产率为 85.00%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ) 8.13~6.12 (br, 10H), 3.49~2.80 (br, 4H), 2.07~0.48 (br, 45H)。($M_n = 2.2 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 4.3 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 聚合物分散指数为 1.95)。

1.2.3 化合物 3 的合成

在 50 mL 三口瓶中依次加入化合物 2 (2.17 g, 2.93 mmol), 40 mL THF, 在 N_2 氛围下, 降温 40 min 至 -78°C 后, 逐滴加入 $n\text{-BuLi}$ (7.0 mmol, 4.5 mL) 反应 2 h。再加入 (1.0 mol/L, 8.8 mL) 三甲基氯化锡转移到 35°C 下反应 3 h。冷却至室温后, 减压蒸馏去除溶剂, 在无水乙醇中进行重结晶得到白色粉末产率为 79.80%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ) 7.93 (s, 2H), 7.86 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.64 (d, $J = 20.0 \text{ Hz}$, 4H), 7.45 (dd, $J = 2.4, 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 3.04 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H), 1.67 (dd, $J = 8.0, 16.0 \text{ Hz}$, 2H), 1.51 (m, 10H), 1.35 (s, 8H), 0.94 (q, 12H), 0.53~0.26 (m, 18H)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ) 143.66, 141.73, 140.66, 138.21, 137.57, 133.84, 130.68, 126.69, 124.54, 124.13, 122.44, 39.10, 32.40, 28.82, 25.62, 22.97, 14.14, 10.81。MS (MALDI-TOF) of $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{S}_6\text{Sn}_2$ for $[\text{M}]^+$: calcd. 1 068.80; found: 1 068.81。

1.2.4 PBDTTBs-TT 的合成

在 25 mL 两口瓶中加入化合物 2 (200 mg, 0.19 mmol), TT (87 mg, 0.19 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (11 mg), 2 mL N,N-二甲基甲酰胺和 3 mL 甲苯, 在 N_2 氛围, 110°C 下反应 2 h。反应液冷却至室温后, 在甲醇中沉降、抽滤得到黑色固体。分别使用甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷洗涤, 紧接着使用氯仿洗涤得到黑色固体, 最后趁热进行柱层析分离。把减压蒸馏浓缩的样品溶液滴入甲醇中搅拌 2 h 后静置沉降、抽滤、烘干得到纯产品黑色固体 PBDTBTs-TT (156 mg) 产率为 80.00%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ) 8.13~6.66 (br, 14H), 3.38~2.86 (br, 6H), 2.09~0.44 (br, 68H)。($M_n = 2.8 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 7.6 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 聚合物分散指数为 2.71)。

2 结果与讨论

2.1 紫外可见吸收光谱性能

图 2 为 PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 在三氯甲烷溶液及固体膜的紫外可见吸收光谱,数据见表 1。在溶液中,PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT在 300 ~ 500 nm 范围内的吸收归属于主链 $\pi-\pi^*$ 的电子跃迁,在 500 ~ 800 nm 范围内的吸收归属于分子内电荷转移。相对于 PBDTBTs-TT,PBDTTBs-TT 的最大吸收峰发生了红移。在薄膜状态下,PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 表现明显红移(20 nm),这归因于分子间作用力增强。另外,相对于 PBDTBTs-TT,PBDTTBs-TT 在长波区表现出更强烈的 $\pi-\pi$ 堆积吸收峰,这证明 2-取代苯并噻吩侧链的引入,可以改善分子间 $\pi-\pi$ 堆积,这有利于器件获得高的 J_{sc} 和 η_{FF} 。根据经验公式 $E = 1\,240/\lambda_{on}$,PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 光学带隙分别为 1.61, 1.53 eV。

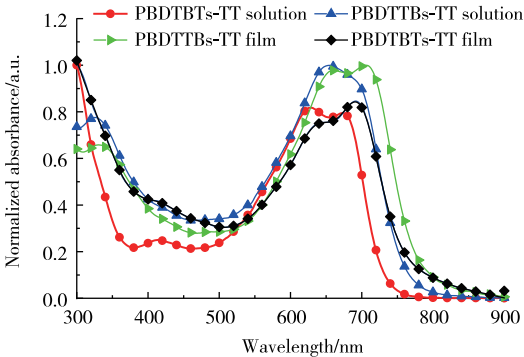


图 2 PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 的紫外可见吸收光谱图

Fig.2 Normalized UV-Vis absorption spectra of PBDTBTs-TT and PBDTTBs-TT

表 1 PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 的紫外可见吸收及电化学性能
Table 1 The photophysical and electrochemical data of PBDTBTs-TT and PBDTTBs-TT

SMs	Optical properties				Electrochemical properties		
	$\lambda_{abs}^{1)}/$	$\lambda_{abs}^{2)}/$	$\lambda_{on}^{2)}/$	$E^{3)}/$	$E_{ox}, E_{red}^{4)}/$	$E_H, E_L^{5)}/$	$E^{6)}/$
	nm	nm	nm	eV	V	eV	eV
PBDTBTs-TT	631, 674	631, 689	770	1.61	1.20, -0.78	-5.62, -3.64	1.98
PBDTTBs-TT	653	659, 707	809	1.53	1.17, -0.65	-5.59, -3.77	1.82

1) Measured in CHCl₃ solution; 2) Measured in the neat film; 3) Estimated from the absorption edge in the films; 4) The onset potential of oxidation and reduction as referenced to ferrocene (Fc); 5) $E_H = -(E_{on, ox} + 4.8\text{ eV})$ and $E_L = -(E_{on, red} + 4.8\text{ eV})$. The potential for ferrocene vs Ag/AgCl is 0.44 V; 6) Calculated from the CV measurement.

2.2 电化学性能

PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 的电化学(CV)性能如图 3 所示,数据见表 1。PBDTBTs-TT 氧化/还原起始电位分别为 1.20 V 和 -0.78 V, PBDTTBs-TT 的氧化/还原起始电位分别为 1.17 V 和 -0.65 V。因此,PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.62, -3.64 eV 和 -5.59, -3.77 eV。该结果表明,PBDTTBs-TT, PBDTBTs-TT 具有相似的 HOMO 能级。

2.3 光伏性能

通过构建 ITO/PEDOT:PSS/Polymers:IT-4F/PFN/Al 的器件结构,系统研究了分子结构对光伏性能的影响。通过调节活性层中供体材料/受体材料的质量比、优化添加剂的种类及含量、不同热退火(thermal annealing, TA)温度(t_{TA})等方式,获得了最佳器件制备条件。图 4 为最优器件条件下,器件的电流密度-电压曲线($J-V$ 曲线),其光伏性能数据见表 2。

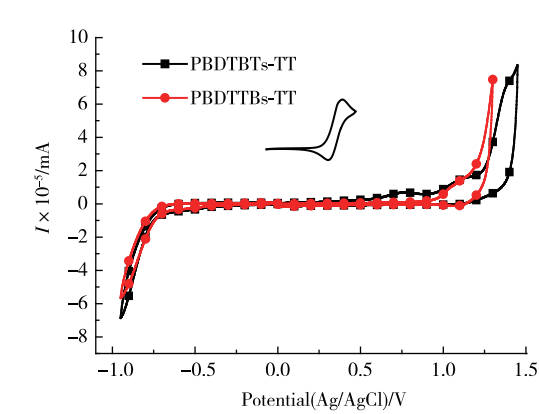


图3 PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 的 CV 曲线

Fig.3 Cyclic voltammetry curves of PBDTBTs-TT and PBDTTBs-TT

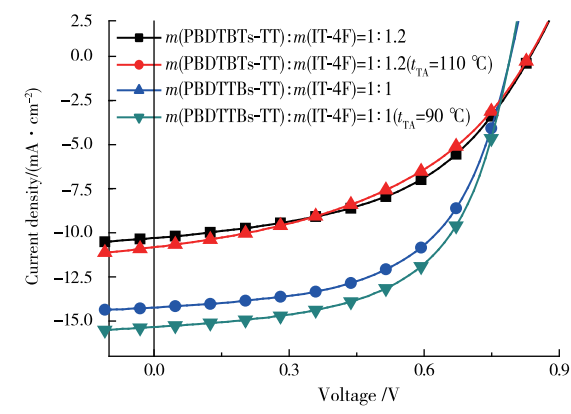


图4 PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 光伏器件的 J-V 曲线

Fig.4 The J-V curves of PBDTBTs-TT and PBDTTBs-TT based on photovoltaic devices

表 2 基于 PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 光伏器件的性能参数

Table 2 Photovoltaic properties of PBDTBTs-TT and PBDTTBs-TT based on photovoltaic devices					
Active layer	$\omega(\text{DIO}) / \%$	V_{oc} / V	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta_{FF} / \%$	$\eta_{PCE} / \%$
$m(\text{PBDTBTs-TT}) : m(\text{IT-4F}) = 1 : 1.2$		0.83	11.26	44.73	4.17
$m(\text{PBDTBTs-TT}) : m(\text{IT-4F}) = 1 : 1.2 (t_{TA} = 110\text{ }^{\circ}\text{C})$	1.0	0.79	14.21	57.20	6.43
$m(\text{PBDTTBs-TT}) : m(\text{IT-4F}) = 1 : 1$		0.83	10.78	43.71	3.92
$m(\text{PBDTTBs-TT}) : m(\text{IT-4F}) = 1 : 1 (t_{TA} = 90\text{ }^{\circ}\text{C})$	0.5	0.79	15.32	58.26	7.06

由表 2 可知,对于 PBDTBTs-TT,当给受体质量比为 1 : 1.2,添加剂 1,8-二碘辛烷(DIO)的质量分数为 1.0%,热退火温度为 110 °C 时, η_{PCE} 最大为 6.43%,其中, $V_{oc}=0.79\text{ V}$, $J_{sc}=14.21\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\eta_{FF}=57.20\%$ 。当给受体质量比为 1 : 1, $\omega(\text{DIO})$ 为 0.5%,热退火温度为 90 °C 时,基于 PBDTTBs-TT 的光伏器件最大的 η_{PCE} 为 7.06%,其中, $V_{oc}=0.79\text{ V}$, $J_{sc}=15.32\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\eta_{FF}=58.26\%$ 。由此可见,PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 器件在经过热退火处理后,其 J_{sc} 和 η_{PCE} 都得到提高。值得注意的是,相对于缺电子单元是噻唑的供体材料 PBDTBzT-DTffBT ($\eta_{PCE}=7.30\%$, $V_{oc}=0.9\text{ V}$, $J_{sc}=12.93\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\eta_{FF}=62.73\%$),PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 的 J_{sc} 都在 $12.93\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上,这表明 TT 单元作为缺电子单元,能够有效改善吸收,从而明显提高 J_{sc} ^[23]。相比于 PBDTBTs-TT,PBDTTBs-TT 的 J_{sc} 也有明显提高,这表明 BDT 单元侧链基团取代位置的不同会影响器件的光伏性能。为进一步研究光伏器件性能,测试了不同条件下器件的外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE),结果如图 5 所示。PBDTTBs-TT 退火器件在 380 ~ 480 nm 和 580 ~ 800 nm 处显示了超过了 PBDTBTs-TT 的 EQE 值,在 690 nm 处达到最大值为 64.6%。表明 PBDTTBs-TT 具有更强的光子捕获和电荷收集能力和更高的光转化效率,能够有效地将光子转化

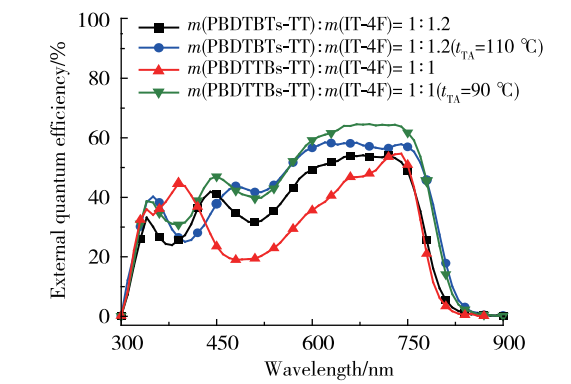


图5 PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT 光伏器件的 EQE 曲线

Fig.5 The EQE curves of PBDTBTs-TT and PBDTTBs-TT based on photovoltaic devices

成激子。

另外,通过空间电荷限制电流(SCLC)测试,研究了器件的电荷传输性能。通过制作单空穴器件(ITO/PEDOT:PSS/活性层/MoO₃/Al)和单电子器件(ITO/ZnO/活性层/Ca/Al)测试得到器件的空穴和电子迁移率,相关数据见表 3。结果表明,基于 PBDTTBs-TT:IT-4F 器件的空穴和电子迁移率都明显提高,这有利于提高器件电子/空穴分离效率,从而提高器件 J_{sc} 值,这与 J - V 测试结果一致。

表 3 基于 PBDTBs-TT 和 PBDTTBs-TT 光伏器件的载流子迁移率
Table 3 The charge transport properties for PBDTBs-TT and PBDTTBs-TT based devices

Active layer	PBDTBs-TT:IT-4F		PBDTTBs-BDD:IT-4F	
	Spin coating	Thermal annealing	Spin coating	Thermal annealing
$\mu_h/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	1.64×10^{-5}	2.12×10^{-5}	1.70×10^{-5}	2.67×10^{-5}
$\mu_e/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	1.72×10^{-5}	1.84×10^{-5}	7.76×10^{-5}	5.89×10^{-5}

3 结 论

设计合成了两种基于刚性平面结构 BDT 和 TT 单元的聚合物供体材料 PBDTBTs-TT 和 PBDTTBs-TT。系统研究了 BDT 侧链取代单元结构对聚合物供体材料光物理性能,电化学性能和光伏性能影响。研究发现,相较于 PBDTBTs-TT,PBDTTBs-TT 的薄膜具有更强烈的 π - π 堆积吸收峰,这证明 2-取代苯并噻吩侧链的引入,可以改善分子间 π - π 堆积,从而有效改善器件的 J_{sc} 和 η_{FF} 。通过光伏性能测试进一步发现,在与受体材料的能级匹配和吸收互补上,PBDTTBs-TT 比 PBDTBTs-TT 表现更好,其中,基于 PBDTTBs-TT:IT-4F 的器件显示出了更强的光响应,其最大 EQE 值达到了 77.39%,有利于器件获得高的 J_{sc} 。以 IT-4F 为受体材料时,基于 PBDTBTs-TT:IT-4F 的光伏器件 η_{PCE} 和 J_{sc} 分别为 6.43%和 14.21 mA · cm⁻²,而基于 PBDTTBs-TT:IT-4F 的光伏器件 η_{PCE} 和 J_{sc} 提高到了 7.06%和 15.32 mA · cm⁻²。

参考文献:

[1]BRUS V V, LEE J, LUGINBUHL B R, et al. Solution processed semitransparent organic photovoltaics: from molecular design to device performance[J]. Advanced Materials, 2019, 31(30): e1900904.

[2]CHEN H Y, HU D Q, YANG Q G, et al. All-small-molecule organic solar cells with an ordered liquid crystalline donor[J]. Joule, 2019, 3(12): 3034-3047.

[3]GAO K, JO S B, SHI X L, et al. Over 12% efficiency nonfullerene all-small-molecule organic solar cells with sequentially evolved multilength scale morphologies[J]. Advanced Materials, 2019, 31(12): 1807842.

[4]LI X X, WANG Y, ZHU Q L, et al. A small molecule donor containing a non-fused ring core for all-small-molecule organic solar cells with high efficiency over 11%[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(8): 3682-3690.

[5]WU H, FAN H J, XU S J, et al. Isomery-dependent miscibility enables high-performance all-small-molecule solar cells[J]. Small, 2019, 15(1): e1804271.

[6]CUI Y, YAO H F, ZHANG J Q, et al. Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2515.

[7]FAN B B, ZHANG D F, LI M J, et al. Achieving over 16% efficiency for single-junction organic solar cells[J]. Science China-Chemistry, 2019, 62(6): 746-752.

[8]MENG L X, ZHANG Y M, WAN X J, et al. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency [J]. Science, 2018, 361(6407): 1094-1098.

- [9]SUN H L, LIU T, YU J W, et al. A monothiophene unit incorporating both fluoro and ester substitution enabling high-performance donor polymers for non-fullerene solar cells with 16.4% efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3328-3337.
- [10]MA R J, LIU T, LUO Z H, et al. Improving the open-circuit voltage by a chlorinated polymer donor endows binary organic solar cells with efficiencies over 17%[J]. *Science China-Chemistry*, 2020, 63(3): 325-333.
- [11]ZHOU Z C, LIU W R, ZHOU G Q, et al. Subtle molecular tailoring induces significant morphology optimization enabling over 16% efficiency organic solar cells with efficient charge generation[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(4): 1906324.
- [12]XU X P, FENG K, BI Z Z, et al. Single-junction polymer solar cells with 16.35% efficiency enabled by a platinum (II) complexation strategy[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(29): 1901872.
- [13]HONG L, YAO H F, WU Z A, et al. Eco-compatible solvent-processed organic photovoltaic cells with over 16% efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(39): e1903441.
- [14]LIU Q, JIANG Y, JIN K. 18% efficiency organic solar cells[J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(8): 504-506.
- [15]CUI C H, WONG W Y, LI Y F. Improvement of open-circuit voltage and photovoltaic properties of 2D-conjugated polymers by alkylthio substitution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2276-2284.
- [16]YE L, ZHANG S Q, ZHAO W C, et al. Highly efficient 2D-conjugated benzodithiophene-based photovoltaic polymer with linear alkylthio side chain[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(12): 3603-3605.
- [17]ZHANG S Q, YE L, ZHAO W C, et al. Realizing over 10% efficiency in polymer solar cell by device optimization [J]. *Science China-Chemistry*, 2015, 58: 248-256.
- [18]YAO H F, ZHAO W C, ZHENG Z, et al. PBDT-TSR: a highly efficient conjugated polymer for polymer solar cells with a regioregular structure[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(5): 1708-1713.
- [19]CHAO P J, WANG H, QU S W, et al. From semi- to full-two-dimensional conjugated side-chain design: a way toward comprehensive solar energy absorption[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(24): 9617-9625.
- [20]CHANG C M, LI W B, GUO X, et al. A narrow-bandgap donor polymer for highly efficient as-cast non-fullerene polymer solar cells with a high open circuit voltage[J]. *Organic Electronics*, 2018, 58: 82-87.
- [21]LI G D, LI W B, GUO X, et al. A new narrow bandgap polymer as donor material for high performance nonfullerene polymer solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2019, 64: 241-246.
- [22]TAN H, WU B Q, ZHANG J, et al. High-performance asymmetric small molecular donor materials based on indethiophene for solution-processed organic solar cells[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 31: 27-33.
- [23]WANG J X, XIAO M J, CHEN W C, et al. Extending π -conjugation system with benzene: an effective method to improve the properties of benzodithiophene-based polymer for highly efficient organic solar cells[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(22): 7823-7830.

(责任编辑:李艳,周安迪)