DOI：10.19789/j.1004-9398.2024.03.005
文献引用：谢倩，安存彬．高性能有机太阳能电池宽带隙聚合物给体材料研究进展[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2024，45（3）：52-63.
XIE Q，AN C B. Advances in high-performance wide bandgap polymer donor materials for organic photovoltaic cells[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2024，45（3）：52-63.

高性能有机太阳能电池宽带隙聚合物给体材料研究进展

谢　倩，安存彬*

（首都师范大学化学系，北京　100048）

摘要：随着光伏材料的不断革新，有机光伏（OPV）电池的能量转换效率（PCE）已经接近20%，聚合物给体材料与小分子电子受体材料的开发被认为是提升OPV电池PCE的核心。在众多给体材料中，宽带隙聚合物给体材料因出色的光电特性已占据OPV给体材料的主导地位。为了进一步提高OPV的光伏效率，总结并梳理宽带隙聚合物给体材料的分子结构与其光电特性的关联是必要的。首先，本文总结了聚合物给体材料的光学带隙和分子能级的调控方法；其次，探讨并总结了聚合物溶液聚集效应的调控方法以及与光活性层形貌的关联；再次，强调了降低OPV电池的能量损耗重要性，并讨论了降低其能量损耗的方法；再次，针对当前优秀的宽带隙聚合物给体进行总结；最后，讨论了基于宽带隙聚合物给体的非富勒烯OPV电池商业化实现的机遇和挑战。

关键词：有机太阳能电池；聚合物给体材料；本体异质结
中图分类号：TM914.4；O63　　**文献标志码**：A

Advances in high-performance wide bandgap polymer donor materials for organic photovoltaic cells

XIE Qian，AN Cunbin*

（Department of Chemistry，Capital Normal University，Beijing　100048）

Abstract：With continuous innovation in organic photovoltaic materials，the power conversion efficiency（PCE）of organic photovoltaic（OPV）cells has approached 20%. The development of polymer donors and small molecule acceptors is considered crucial for improving the PCE of OPV cells. Among numerous donor materials，wide bandgap（WBG）polymer donors have dominated the OPV donor material field due to their excellent optoelectronic properties. To further enhance the photovoltaic efficiency of OPV，it is necessary to summarize and elucidate the correlation between the molecular structure and optoelectronic properties of WBG polymer donors. Firstly，this review summarize the methods for controlling the optical bandgap and molecular energy levels of polymer donors. Secondly，we explore and summarize the methods for controlling aggregation behavior of the polymer in solution and their correlation with their bulk heterojunction morphology. Thirdly，we emphasize the importance of reducing the energy losses in OPV cells and discuss methods to reduce these losses. Fourthly，we summarize the-state-of-the-art wide bandgap polymer donors. Finally，we

收稿日期：2024-03-21
* 通信作者：ancunbin@cnu.edu.cn

discuss the opportunities and challenges for commercializing non-fullerene OPV cells based on WBG polymer donors.

Keywords:organic photovoltaic cells;polymer donor materials;bulk heterojunction

CLC:TM914.4;O63　　**DC**:A

0　引　言

作为一种利用清洁可再生能源的新兴技术,本体异质结(bulk heterojunction,BHJ)有机光伏(organic photovoltaic,OPV)电池因其在通过溶液处理制造柔性、半透明光伏器件方面的潜力而备受关注[1-3]。OPV电池的光活性层由有机半导体电子给体和有机半导体电子受体组成。随着窄带隙非富勒烯受体(non-fullerene acceptors,NFAs)和宽带隙聚合物给体的发展,单结和双结OPV电池的能量转换效率(power conversion efficiency,PCE)分别突破了19%和20%[4-6]。与窄带隙NFAs的飞速发展相比,宽带隙聚合物给体材料的发展相对缓慢。高性能聚合物给体的设计一直被认为是一个具有挑战性的问题,其不仅需要满足与NFAs相匹配的分子能级和互补吸收光谱,还需要与NFAs形成良好纳米尺度相分离形貌。

OPV的电池结构如图1(a)所示,其包含导电电极、界面层和光活性层。OPV电池的PCE被定义为电池的输出功率(P_{out})与光照射到光伏电池的功率(P_{in})之比,常见公式为

$$\psi_{PCE}=(V_{OC}\times J_{SC}\times\psi_{FF})/P_{in},$$

式中:ψ_{PCE}为PCE值;V_{OC}为开路电压;J_{SC}为短路电流密度;ψ_{FF}为填充因子(fill factor,FF)值;标准太阳光下P_{in}=100 mW/cm^2[7]。直观地说,一个高性能的光伏器件必须实现V_{OC}、J_{SC}和FF乘积的最大化。因此,理想的聚合物给体应同时包括:(1)与受体材料形成互补的吸收光谱,OPV电池中的光电流来源于BHJ薄膜中激子(电子-空穴对)的解离,而BHJ薄膜每吸收一个光子产生一个激子。因此,给体和受体材料之间的互补吸收光谱对于通过最大限度地吸收太阳光子来保证高J_{SC}至关重要[8]。(2)与受体材料形成分子能级匹配,OPV电池的V_{OC}与受体材料的最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital,LUMO)和给体材料的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital,HOMO)的差值呈正相关。因此,聚合物给体更深的HOMO有利于其OPV电池获得更大的V_{OC}[9]。(3)与受体材料形成良好纳米尺度相分离形貌,良好的BHJ形貌是实现OPV器件的V_{OC}、J_{SC}和FF最大化的保障从而实现最佳的PCE[10]。总之,设计合成满足以上特征的高性能聚合物给体是提高OPV电池PCE的核心。

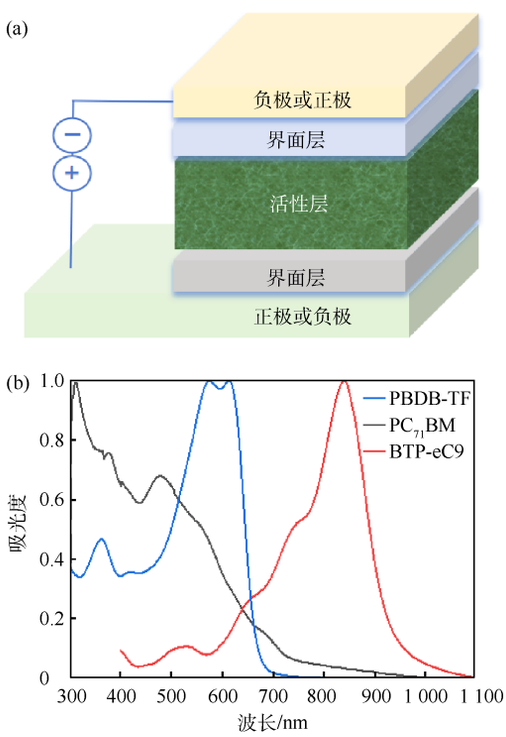


图1　有机光伏(OPV)电池特征

(a)器件结构;(b)本体异质结(BHJ)层材料的典型吸收光谱

根据之前的研究,宽带隙聚合物给体通常被定义为光学带隙(optical bandgap,E_g),即E_g>1.80 eV的共轭聚合物[11]。OPV电池发展的早期阶段,富勒烯及衍生物因其高电子迁移率被广泛作为受体材料制备光伏电池,但其吸收能量较弱(图1(b))。早期发展的有P3HT和MDMO-PPV宽带隙聚合物给体[12-13],但是其与富勒烯衍生物受体的吸收光谱重叠导致J_{SC}较低。因此,开发窄带隙聚合物给体材料是当时提升OPV电池光伏效率的主要手段。随着对OPV电池的深入研究,研究人员还意识到富勒烯受体还存在很多其他方面的缺点[14],例如:(1)有限的光吸收范围且摩尔消光系数低。富勒烯及衍生物受体在可见光的部分吸光能量非常弱,限

制了其在电池中利用太阳光子的能力,意味着大量的近红外光被浪费,而这部分光谱是太阳光谱中的重要组成部分。(2)化学结构修饰困难。即使能够在富勒烯上引入官能团,精确控制这些官能团的位置也是一个挑战。对于具有多个反应位点的富勒烯而言,实现位点选择性反应需要特别的策略和条件,这增加了化学修饰的复杂性。(3)较高的能量损失。富勒烯类受体虽然有利于电荷的分离和传输,但其独特的球形结构,可能导致需要较大的驱动力来实现激子的有效分离,进而能量损失增加。(4)合成成本高昂。富勒烯受体的合成通常涉及复杂的工艺步骤和昂贵的原料,这增加了生产成本,对于商业化应用构成了经济上的障碍。然而,随着NFAs的发展,通过在OPV电池中结合窄带隙NFAs,有机会进一步改进PCE。2015年,北京大学的占肖卫团队的Lin等[15]开发了ITIC窄带隙电子受体材料,通过与PTB7-Th窄带隙聚合物给体共混制备OPV器件,PCE为6.8%,这极大地推动了OPV电池的发展。随后,中国科学院化学研究所侯剑辉团队的Zhao等[16]采用PBDB-T宽带隙聚合物给体和ITIC制备光伏电池,PCE为11.21%,这是当时PCE最高的OPV电池。此后,基于NFAs设计合成宽带隙聚合物给体已成为制备高性能OPV电池的迫切需求。

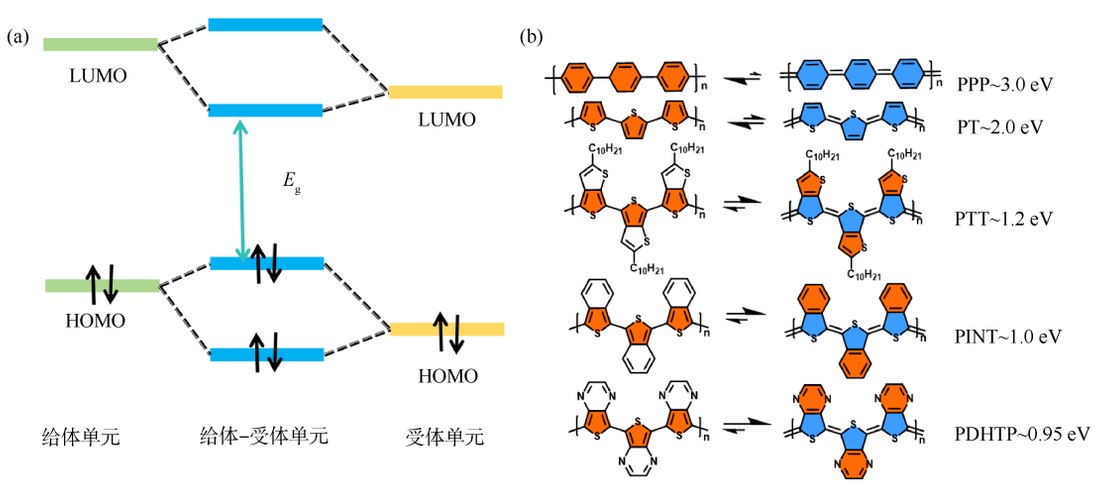
近几年随着宽带隙聚合物给体的发展,一些关于聚合物给体的进展已经被报道。本综述,首先强调聚合物给体材料的设计方法,主要包括聚合物给体材料的E_g与分子能级调制、溶液聚集调节以及高性能光伏器件的能量损耗的调控;其次,结合一些关键共轭骨架讨论当前普适性聚合物的发展;最后,提出当前聚合物给体材料面临的机遇与挑战。

1　聚合物给体的光学带隙及分子能级调控

一个理想的聚合物给体材料,首要满足的条件是与既定的电子受体材料形成互补的吸收光谱,以便充分利用太阳辐射,确保光伏器件具有最大的J_{SC}上限。近几年,非富勒烯型OPV电池效率的预测表明,在单结OPV电池中,光活性层的E_g达到1.35~1.55 eV,其PCE将有望突破20%[17]。另外,OPV电池的多场景应用对其光活性层的E_g具有严格的要求。如:高效叠层OPV电池要求其前后子电池的E_g分别接近1.70和1.20 eV[18];室内OPV电池应用则需要其E_g为1.75~1.90 eV[19];而理想的半透明OPV电池则需其活性层在370~740 nm内展现出至少50%的高可见光透射率,并选择性地吸收<435 nm及>670 nm的光[20]。综上所述,精确调控聚合物给体材料的E_g对OPV电池在多场景应用至关重要。聚合给体材料的E_g和分子能级调控主要包含分子前沿轨道的杂化和共轭材料的芳香-醌式共振结构2个策略。

1.1　分子前沿轨道的杂化策略

前沿轨道的杂化是最常用的调控分子带隙与能级的方法。当给体和受体单元通过共价键相连时(图2(a)),二者的HOMO与HOMO、LUMO与LUMO之间将产生杂化作用。这种相互作用导致电子重新分布,进而在新形成的给体-受体(do-



注:LUMO为最低未占据分子轨道;HOMO为最高占据分子轨道;E_g为光学带隙;PPP为聚对亚苯基;PT为聚噻吩;PTT、PINT和PDHTP分别为PT引入噻吩、苯和吡嗪分子的聚合物。

图2　光学带隙的调控方法

(a)共聚物中给体单元和受体单元的轨道相互作用;(b)不同聚合物化学结构[21-25]

nor-acceptor,D-A)单元中产生具有更小能隙的新HOMO和LUMO能级。随着主链上给体、受体单元的持续增长,前沿轨道能级持续发生杂化。直到D-A共聚物的有效共轭长度达到饱和,其前沿轨道能级趋于稳定,同时其E_g也趋于稳定。D-A共聚物的LUMO和HOMO能级主要由给体单元的HOMO和受体单元的LUMO决定,其与光伏器件的V_{OC}和电荷解离效率密切相关[21]。因此,精确调控聚合物给体材料的分子能级对于提升OPV电池的光伏性能是至关重要的,这也是制备光伏材料的最基本规则。

1.2　共轭材料的芳香-醌式共振结构策略

共轭材料的芳香-醌式共振结构是调控其E_g的重要策略,强醌式结构的引入会带来材料E_g的大幅度降低。在共轭体系中,共价键通过共振实现单键和双键之间的转换,从而引起共轭骨架的芳香结构和醌式结构的互变。当共轭结构从芳香到醌式转变时,共轭体系的能量降低,导致E_g降低。体系中的醌式结构的占比越多其E_g就越小。为了降低D-A结构因前沿轨道杂化对分子带隙的影响,本综述讨论了一些均聚物如图2(b)所示[21-25]。聚对亚苯基(PPP)由于其苯单元的醌型特征不明显,因此具有较大的带隙,达到3.0 eV[23]。相对于苯环,噻吩的芳香性减弱,醌式特征增强,因此,聚噻吩(PT)的E_g明显下降至2.0 eV[24]。当噻吩的3,4位通过芳环化引入另一个噻吩单元制备PTT聚合物,下方噻吩形成共振结构时,上方噻吩可以形成稳定的$4n+2\pi$电子芳香体系,进而增强其稳定性,形成更低的E_g。当噻吩上侧的芳环替换成芳香性更强的单元,如苯[25]和吡嗪[21],其强芳香性能够使下方的噻吩形成更强的醌式结构,二者对应的聚合物PINT和PDHTP的能量进一步下降,产生更窄的E_g。因此,为了获得宽带隙聚合物给体材料,尽量避免选择强吸电子和强醌式特征的结构单元。此外,聚合物的E_g还与聚合物主链的几何构型[26]、空间位阻[27]、取代基位置[28]等多方面因素相关。聚合物的E_g精确调控是一个复杂而具有挑战性的工程。

2　BHJ形貌的调控

给受体共混层的相分离形貌,包括相尺寸、纯度、结晶性和分子取向等,对于激子的生成与解离、电荷的传输、收集以及复合作用有显著影响。一个好的相分离形貌可以决定光伏材料是否能够发挥其最大潜力,因此决定了OPV电池的PCE。聚合物给体与NFAs具有平面的共轭骨架、各向异性的电荷传输特点,当聚合物给体与NFAs不能形成有效的分子间相互作用时,将产生不利的BHJ相分离形貌[17]。这也解释了虽然一些聚合物给体与NFAs具有互补的吸收光谱和匹配的分子能级,但是其光伏器件具有较低的J_{SC}、FF和PCE。OPV的BHJ形貌与聚合物给体材料在溶液中的聚集行为密切相关,通过改变聚合物给体的化学结构来控制其溶液中的聚集行为,成为一种优化BHJ形貌并提高OPV器件效率的有效策略[29-30]。常见调控聚合物给体材料溶液聚集的方法有引入分子内与分子间的相互作用和改善聚合物共轭骨架的平面性。

2.1　引入分子内与分子间的相互作用调控聚合物溶液聚集行为

2017年,An等[30]合成了PBDT-3T和PBDT-3TCO共2种具有结构扭曲的共轭聚合物(图3(a)),二者结构上的唯一差异在于侧链是否含有羰基;引入羰基后,PBDT-3TCO的共轭主链扭曲程度没有改善,但是引入了分子内与分子间的相互作用,变温吸收光谱结果表明PBDT-3T聚合物没有展现出聚集特征,而PBDT-3TCO聚合物呈现出强的溶液聚集行为(图3(b、c));当2种聚合物分别与电子受体IT-4F混合时,其BHJ形貌呈现明显差异,原子力显微镜(atomic force microscopy,AFM)表征显示PBDT-3T:IT-4F薄膜明显聚集并且无相分离特征(图3(d、f)),这导致其OPV器件具有严重的载流子复合,使得J_{SC}、FF和PCE分别为3.89 mA/cm^2、30.99%和1.05%;而PBDT-3TCO:IT-4F薄膜则展示了良好的纳米尺度相分离形貌(图3(e、f)),具有高相区纯度和适当的聚集尺寸,极大地抑制了其载流子复合,得到明显改善的J_{SC}、FF和PCE,相应值分别为20.94 mA/cm^2、63.68%和11.77%。因此,发展强溶液聚集特性的聚合物给体材料,有利于与NFAs形成良好的相分离形貌,从而提高光伏效率。

2.2　改善聚合物共轭骨架的平面性调控聚合物溶液聚集行为

2020年,Wan等[31]合成了PBTz-1和PBTz-2共2种含有噻唑并噻唑(TzTz)结构的聚合物给体(图4(a)),二者区别在于2-丁基辛基烷基侧链的方向性;PBTz-1的噻吩烷基侧链指向TzTz单元,展现了较少的主链扭曲,因其更高的平面性,在溶液中形成极强的聚集能力(图4(b));PBTz-2因烷基链背向TzTz单元,导致中间噻吩与相邻的给体单元形成

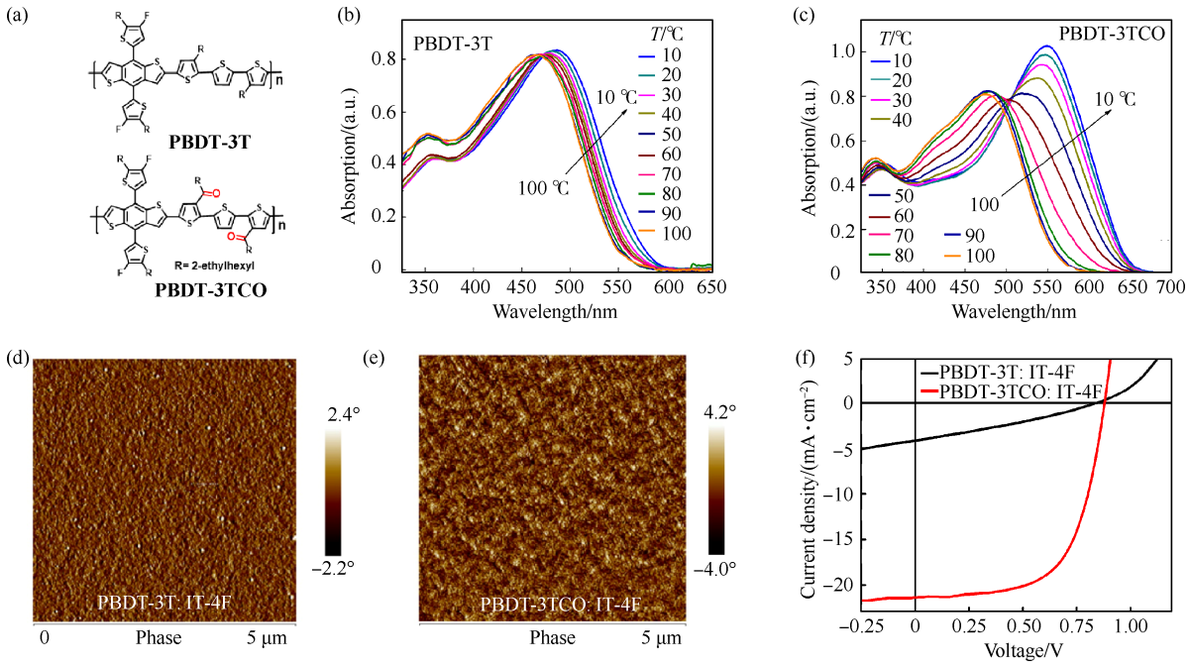
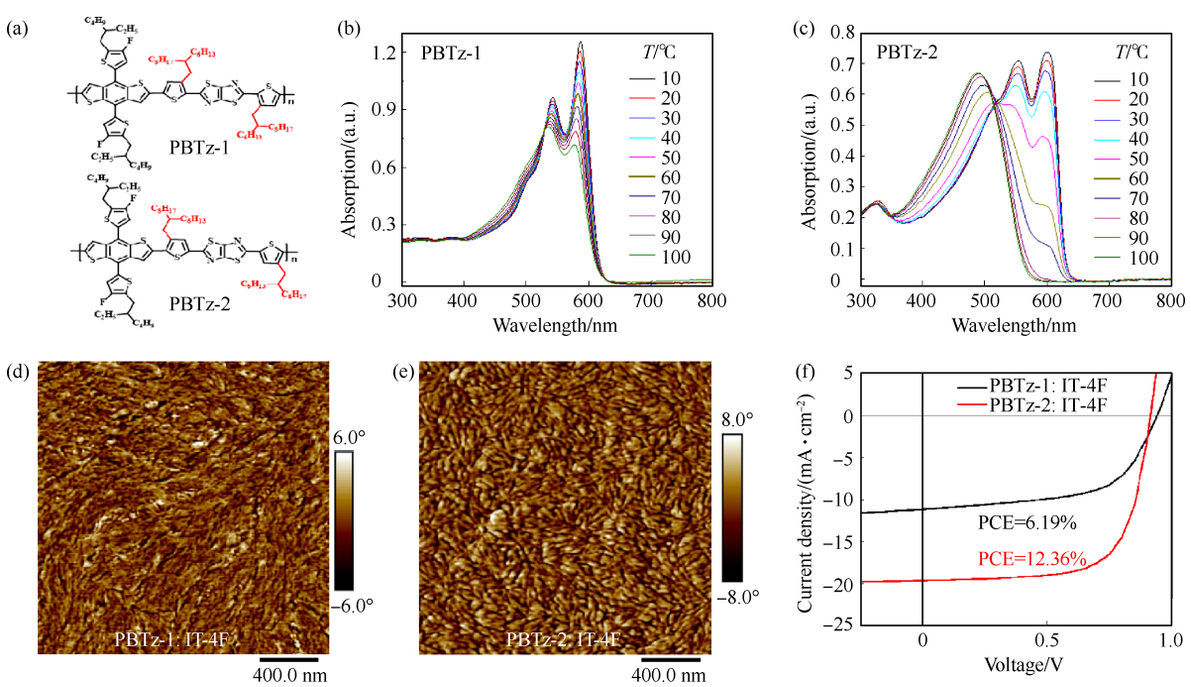


图3　PBDT-3T、PBDT-3TCO聚合物给体的相关表征[30]

(a)化学结构;(b、c)在氯苯溶液中的变温紫外-可见吸收光谱;(d、e)与IT-4F共混膜的原子力显微镜(AFM)图;(f)电流密度与电压(*J-V*)曲线



注:PCE为能量转换效率。

图4　PBTz-1和PBTz-2聚合物给体的相关表征[31]

(a)化学结构;(b、c)在氯苯溶液中的变温紫外-可见吸收光谱;(d、e)共混膜的AFM图;(f)器件*J-V*曲线

较大的扭转角,其溶液聚集能力降低(图4(c));在共混薄膜中(图4(d和f)),PBTz-1:IT-4F薄膜形成了较大的相区尺寸和6.87 nm的表面粗糙度,导致光生载流子降低和严重的载流子复合,该光伏器件产生了较差的J_{SC}、FF和PCE,取值分别为11.1 mA/cm^2、59.1%和6.19%;PBTz-2:IT-4F薄膜形成了更优的BHJ形貌(图4(e和f)),具有减小的相区尺寸和3.10 nm的表面粗糙度,该光伏器件显著提高了J_{SC}、FF和PCE,取值分别为19.7 mA/cm^2、68.8%和12.4%。以上研究表明,不同的共轭主链结构需要适配合适

的侧链方向,以获得理想的聚集行为,进而达到最优的BHJ形貌;在溶液中聚集能力较弱的聚合物给体更容易形成难以区分的相分离形貌,而在溶液中过度聚集的聚合物给体则倾向于形成较大的相尺寸,从而降低了J_{SC}、FF和PCE。因此,虽然侧链的优化是一个复杂过程,但对于新的共轭主链,进行侧链的优化是必要的,以期实现高性能的OPV电池。

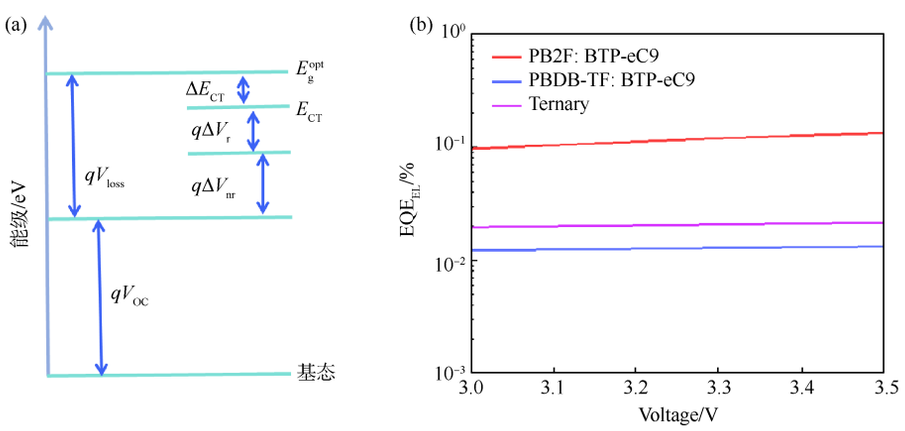
3　非辐射复合能量损失的调控

随着光伏材料的快速发展,同等光学带隙下的当前高性能的OPV电池具有与钙钛矿光伏电池接近的J_{SC}和FF,但是OPV的能量损失(energy loss,qV_{loss}>0.55 eV)明显大于后者(qV_{loss}<0.45 eV)[14,32-33],这也是当前限制OPV电池效率提升的关键因素。qV_{loss}可分为3部分[34],如图5所示。第1个能量损失是光活性层的E_g与其给受体之间的电荷转移态(E_{CT})之间的差值(ΔE_{CT}),这部分能量损失为激子解离提供驱动力,在完成高效激子解离情况下,尽可能提高E_{CT}是降低能量损失的一个有效方法。第2个能量损失是辐射复合能量损失(radiative recombination,$q\Delta V_r$),这对于任何类型的太阳能电池来说都是不可避免的,其损失随着光学带隙的降低缓慢线性减小,通常为0.25~0.30 eV,是非辐射复合能量损失(non-radiative recombination,$q\Delta V_{nr}$),计算公式为

$$q\Delta V_{nr} = -kT\ln(\psi_{EQE}),$$

式中:k为玻尔兹曼常数;T为温度;ψ_{EQE}是OPV电池的电致发光量子效率(electroluminescene quantum efficiency,EQE_{EL})值。可见,提高光活性层的EQE_{EL}将有利于降低$q\Delta V_{nr}$,提高器件的V_{OC}。目前,高性能OPV电池的EQE_{EL}约为1×10^{-4},相应的$q\Delta V_{nr}$≈0.21 eV,该值远大于高效无机光伏电池(0.10~0.15 eV)[33]。考虑到高性能OPV电池中较低的ΔE_{CT}和不可避免的$q\Delta V_r$,找到一种分子设计策略来降低$q\Delta V_{nr}$而不影响器件的J_{SC}和FF,对大幅度提高OPV至关重要。

光活性层中窄带隙的组分的EQE_{EL}对降低器件的$q\Delta V_{nr}$起决定作用。这也是Y6系列的电子受体比ITIC系列电子受体具有更低能量损耗的原因[35-37]。目前,为了提高光活性层的EQE_{EL},通过向活性层加入具有深HOMO能级或宽带隙的第3种成分制备三元器件,以期改善光活性层的EQE_{EL}和形貌,在兼顾高J_{SC}和FF下,有效降低三元OPV电池中的V_{OC}损失,进而进一步提高器件的光伏效率。如Zhang等[38]合成了一个高EQE_{EL}(3.9×10^{-3})的PB2F聚合物,其兼具高载流子迁移率(6.4×10^{-3} $cm^2/(V\cdot s)$)和深HOMO能级(−5.64 eV);由于PB2F聚合物的HOMO能级与电子受体BTP-eC9聚合物相同,导致空穴不能有效地从受体转移到给体,因此,基于PB2F:BTP-eC9的光伏器件具有非常低的J_{SC}、FF和PCE,取值分别为10.2 mA/cm^2、0.554和5.17%,但该薄膜的EQE_{EL}高达1.31×10^{-3};将PB2F掺杂到PBDB-TF:BTP-eC9活性层后,得到PBDB-TF:PB2F:BTP-eC9的光伏器件,其EQE_{EL}提升到了2.2×10^{-4},ΔE_3从0.231 eV减少到0.218 eV,相比于PBDB-TF:BTP-eC9器件(17.3%)的PCE提升至18.3%,V_{OC}从0.841 V提高到0.863 V。总之,提升BHJ的EQE_{EL}是降低$q\Delta V_{nr}$(即提高V_{OC})对发展高性能OPV电池至关重要。



注:qV_{loss}为能量损失;qV_{oc}为电压损失;E_{CT}为给受体之间的电荷转移态;ΔE_{CT}为E_g与E_{CT}的差值;$q\Delta V_r$为辐射复合能量损失;$q\Delta V_{nr}$为非辐射复合能量损失。

图5　OPV电池的能量损失与电致发光量子效率[34]

(a)能量损失分类;(b)高性能OPV电池的电致发光量子效率(EQE_{EL})曲线

4　几种典型高性能聚合物给体材料

迄今为止,通过结合给体和受体单元已开发了成千上万种共轭聚合物给体材料。在众多D-A聚合物给体中,苯并二噻吩(BDT)基团被广泛用作高效聚合物给体构建的关键给体单元之一,其因卓越的电荷传输及BHJ形貌优化能力而备受青睐[39]。研究人员通过调整受体单元设计合成了一些优秀的聚合物给体,如喹喔啉(Qx)[40]、苯并[1,2-c:4,5-c']二噻吩-4,8-二酮(BDD)[41]、苯并[C][2,1,3]噻二唑(BTz)[42]和1,3,4-噻二唑(TDz)[43]等。基于受体单元的不同关键基团,本文梳理并总结一些通用的聚合物给体和非富勒烯受体的化学结构,如图6所示[43-64],聚合物给体HOMO/LUMO能级以及光学带隙、基于聚合物给体与相应受体体系的器件数据(V_{OC}、J_{SC}、FF及PCE)列于表1[2,16,43-46,48,50,52-53,55-58,60-62,64]。

Qx是开发OPV电池高性能聚合物给体的一种关键的受体单元。2016年,侯剑辉课题组的Zheng等[44]设计在共轭骨架上分别引入不同数量的F原子,得到了不同数量F原子替代的PBQ-0F、PBQ-QF和PBQ-4F聚合物;随着F原子含量的增加,这些聚合物的HOMO能级逐渐降低;与其他2种聚合物相

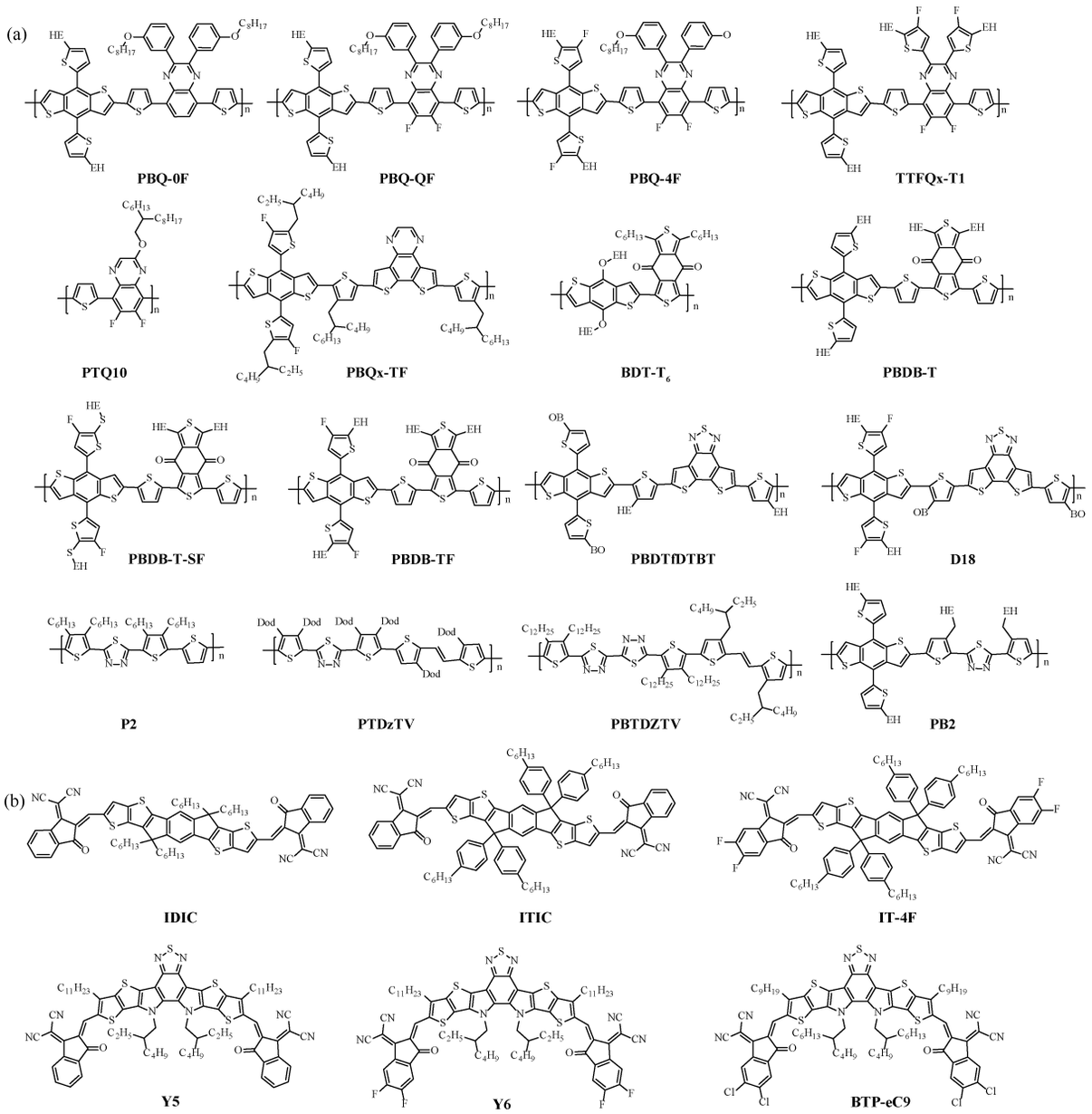


图6　不同给体和受体的化学结构[43-64]

(a)聚合物给体;(b)非富勒烯受体

表1　聚合物给体的光伏参数

给体	E_g/eV	HOMO/eV	LUMO/eV	受体	V_{OC}/V	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	FF	PCE/%	参考文献
PBQ-0F	1.70	−5.18	−3.48	ITIC	0.69	16.16	0.60	6.68	[44]
PBQ-QF	1.72	−5.34	−3.62	ITIC	0.90	17.16	0.62	8.90	[44]
PBQ-4F	1.79	−5.49	−3.70	ITIC	0.91	17.87	0.67	11.34	[44]
TTFQx-T1	1.70	−5.51	−3.62	Y5	0.89	21.2	0.70	13.1	[46]
PTQ10	1.92	−5.54	−2.98	IDIC	0.97	19.65	0.74	12.7	[45]
PBQx-TF	2.07	−5.41	−2.82	eC9-2Cl	0.87	25.90	0.79	17.7	[48]
BDT-T_6	1.92	−5.41	−3.45	$PC_{61}BM$	0.87	2.64	0.33	0.73	[50]
PBDB-T	1.80	−5.33	−2.92	ITIC	0.90	16.81	0.74	11.21	[16]
PBDB-T-SF	1.80	−5.40	−3.60	IT-4F	0.88	20.5	0.71	13.1	[52]
PBDB-TF	1.84	−5.54	−3.65	IT-4F	0.87	20.38	0.77	13.7	[53]
PBDB-TF	1.84	−5.54	−3.65	BTP-eC9	0.84	26.20	0.81	17.8	[64]
PCPDTBT	1.40	5.30	−3.55	$PC_{71}BM$	0.65	11.00	0.44	3.2	[2]
PSBTBT	1.45	5.05	−3.27	$PC_{71}BM$	0.68	12.70	0.55	5.1	[55]
FBT-Th4(1,4)	1.68	−5.36	−3.74	$PC_{71}BM$	0.76	16.20	0.62	7.64	[56]
PBDTfDTBT	1.96	−5.46	−3.54	$PC_{71}BM$	0.84	10.80	0.66	6.02	[57]
D18	1.98	−5.51	−2.77	Y6	0.86	27.70	0.77	18.22	[58]
P2	2.10	−5.33	−3.23	$PC_{71}BM$	0.80	6.60	0.58	3.04	[60]
PBTDzTV	1.91	−5.47	−3.54	$PC_{71}BM$	0.87	13.14	0.70	8.04	[61]
PBDTS-TDZ	2.07	−5.39	−2.80	ITIC	1.10	17.78	0.65	12.80	[62]
PB2	2.06	−5.48	−3.42	BTP-eC9	0.86	26.2	0.78	17.7	[43]

注:V_{OC}为开路电压;J_{SC}为短路电流密度;FF为填充因子;PCE为能量转换效率。

比,PBQ-4F聚合物表现出最深的HOMO能级,为−5.05 eV;得益于V_{OC}的提高,PBQ-4F与$PC_{71}BM$的共混体系展现出高达8.55%的PCE;此外,基于PBQ-4F:ITIC体系的器件由于有效的电荷分离与较低的双分子复合作用,获得了更高的PCE,达到11.34%。2018年,李永舫院士课题组的Sun等[45]开发了一种成本较低、结构简单的PTQ10聚合物给体,其具有深HOMO能级,为−5.54 eV;PTQ10薄膜在450~620 nm范围内表现出强吸收,吸收带边为645 nm,表现出1.92 eV的光学带隙。PTQ10和IDIC薄膜在400~800 nm的波长范围内表现出互补吸收,这有利于PTQ10:IDIC体系OPV电池的光子利用率。此外,PTQ10:IDIC薄膜中形成了优异的BHJ形貌,具有强烈的π-π堆积与面内取向,因此该器件的PCE达到了12.7%。2019年,中南大学的邹应萍课题组的Yuan等[46]通过在Qx结构上引入4个F原子,成功设计并合成了TTFQx-T1分子;基于TTFQx-T1:Y5的器件实现了13.1%的PCE。2022年,四川大学彭强课题组的Chong等[47]报道了一种新的受体BTP-FTh,通过将IDIC作为第3组分引入到PTQ10:BTP-FTh体系中,有效提升激子解离速率并减少电荷复合,开发的OPV器件展示出了19.05%的PCE,创下了当时已报道的最高效率纪录。2021,侯剑辉课题组的Cui等[48]设计了一种以二噻吩并[3,2-f:2′,3′-h]喹喔啉及BDT基团为骨架的新型聚合物PBQx-TF,当该聚合物与eC9-2Cl共混时,显示出了17.7%的PCE;2023年,该课题组的Wang等[49]通过向PBQx-TF:eC9-2Cl体系中引入固体添加剂1,3-二溴-5-氯苯,能够在薄膜形成过程中有效控制分子的聚集情况,进而促使形成优化的相分离结构和增强的分子间堆积效应,该器件的PCE进一步提升至了19.2%。

BDD是开发高性能聚合物给体的重要受体单元。2012年,第1个基于BDD的BDT-T_6聚合物被报道出来,但由于BDT-T_6:$PC_{61}BM$相分离尺寸过大,从而影响BHJ形貌差,导致PCE很低(0.73%)[50]。同年,Qian等[51]通过引入噻吩和π桥设计合成了一种名为PBDB-T的新型共轭聚合物,基于PBDT-T:$PC_{61}BM$的光伏器件的PCE为6.67%。2016年,赵文超课题组的Zhao等[16]通过将PBDB-T与非富勒烯受体分子ITIC相结合,形成了一种能级匹配且具备互补吸收特性的活性层,这种设计不仅提高了对太阳光子的捕获能力,降低了能量损耗,而且还实现了优异的纳米级相分离形貌,这些特性共同作用,使

得相应的器件达到了11.21%的PCE,当时是第1个基于NFAs的OPV电池效率超过10%;2017年,该课题组为了增加J_{SC}而不牺牲V_{OC},Zhao等[52]采取了氟化策略,同时研发了含F的PBDB-T-SF聚合物给体和IT-4F受体,对比PBDB-T与ITIC的共混膜,这一策略导致PBDB-T-SF与IT-4F的共混膜在吸收光谱上发生了明显的红移,促成了基于PBDB-T-SF:IT-4F的器件达到了13.1%的PCE,J_{SC}达到20.5 mA/cm^2,同时V_{OC}保持在0.88 V。2018年,Li等[53]合成的氟化PBDB-T(也称为PBDB-TF或PM6)与IT-4F的结合展示了更佳的相分离形貌,进一步增强了电荷迁移率,基于PBDB-TF的器件因FF的提高而展现了更高的PCE,达到了13.7%。2024年,香港理工大学的李刚课题组的Fu等[54]通过引入一种新型的第3组分o-BTP-eC9,成功优化了PBDB-TF:BTP-eC9体系;o-BTP-eC9与BTP-eC9之间互补的结晶性和优异的相容性共同促进了更为理想的相分离态的形成,因此,在PBDB-TF:BTP-eC9:o-BTP-eC9构成的三元体系中,PCE达到了19.9%,刷新了单结OPV电池的最高效率纪录。

BTz是一个早期开发的电子受体单元,被广泛用于开发OPV电池聚合物给体材料。基于BTz的聚合物给体因其对太阳光谱范围内光子的广泛吸收、高电荷迁移率以及优越的光伏性能而受到关注。2006年,Brabec团队的Mühlbacher等[2]通过将环戊二烯[2,1-b;3,4-b′]二噻吩(CPDT)与BTz聚合,合成了具有1.40 eV带隙的PCPDTBT聚合物;其与富勒烯衍生物的光伏器件实现了3.2%的PCE。2008年,Hou等[55]利用二噻吩并[3,2-b:2′,3′-d]硅烷(DTS)替换PCPDTBT中的CPDT单元,得到了PSBTBT聚合物,其较长的C—Si键减轻了平面五元环的应力,促进了聚合物的堆积,空穴迁移率是PCPDTBT的3倍,使得基于PSBTBT的光伏器件在无添加剂条件下达到了5.1%的PCE。2014年,华南理工大学陈军武课题组的Chen等[56]引入了一种基于氟化BTz的FBT-Th4(1,4)聚合物,其具有优异的溶液聚集特性和优秀的成膜特性,场效应空穴迁移率高达1.92 cm^2/(V·s),基于FBT-Th4(1,4):$PC_{71}BM$的光伏器件表现出了7.64%的PCE。2016年,Kilwon团队的Lee等[57]利用将2个噻吩稠合到BTz的苯环上的方法来制备二噻吩苯并噻二唑(DTBT)单元,合成了PBDTfDTBT聚合物,其表现出了2.01 eV的宽带隙以及−5.51 eV的深层HOMO能级,这有利于提高OPV电池的V_{OC}和PCE;DTBT的较大共轭平面增强聚合物之间的相互作用和改善了聚合物给体与电子受体的共混性,从而改善了PBDTfDTBT:$PC_{71}BM$共混膜中的纳米尺度相分离形貌;基于PBDTfDTBT:$PC_{71}BM$体系的OPV电池获得了6.02%的PCE和0.84 V的V_{OC}值,表明PBDTfDTBT聚合物作为有机光伏电池中的给体材料的巨大潜力。2020年,丁黎明课题组的Liu等[58]通过氟化BDT单元,合成了D18分子聚合物,通过与Y6电子受体共混,D18和Y6的能级匹配良好,这利于有效的电荷分离和传输,因此D18:Y6体系表现出18.22%的PCE。2023年,薄志山课题组的Lu等[59]采用高压方法制备的基于D18:L8-BO的OPV电池,实现了19.65%的PCE。

TDz作为一种弱吸电子能力的基团,其在聚合物给体的制备中得到了广泛的应用,并已被用于富勒烯基OPV电池中。2012年,陈长汶课题组的Higashihara等[60]报道了一种基于TDz单元的新型P2共轭聚合物,其因具备较高的光吸收系数与较窄的带隙而显著提升了光捕获能力;基于P2:$PC_{71}BM$的OPV电池表现出3.04%的PCE和0.80 V的V_{OC}。2017年,Fukuta等[61]报道了一种具有−5.47 eV深HOMO能级的PBTDzTV聚合物,其与$PC_{71}BM$共混制备光伏器件时,其OPV电池的PCE为8.04%,而V_{OC}值提升至0.87 V。同年,彭强课题组的Xu等[62]介绍了一种新型PBDTS-TDZ聚合物,其具有>2.07 eV的宽带隙和<−5.35 eV的HOMO能级,与ITIC这一典型的低带隙受体相匹配;在无添加剂的条件下,基于PBDTS-TDZ与ITIC的OPV电池展现了高达12.80%的PCE和1.10 V的V_{OC}。2022年,安存彬课题组的Zhang等[43]通过采用简易的合成途径和低成本原材料,合成了非卤化的PB2分子共轭聚合物,其平坦的共轭主链与BTP-eC9形成的“纤维状”双连续相分离形态,促成了17.7%的PCE。2024年,侯剑辉课题组的Wang等[63]通过在PB2:BTP-eC9的活性层中引入第3组分FTCC-Br,进一步提升了光子利用率、优化了形貌并降低了电荷复合,从而将PCE提高至19.5%。综上所述,噻二唑基聚合物给体的不断创新与优化,预示着其将在推动有机光伏电池技术发展的道路上扮演着日益重要的角色。

5 总结与展望

新型共轭聚合物给体材料的开发对提高OPV

器件的光伏效率非常重要。本文讨论了高性能宽带隙聚合物给体材料光学带隙、分子能级调控,以及溶液聚集效应的调控,同时也讨论了聚合物给体材料对降低OPV电池能量损失的重要作用。聚合物给体材料优异光电特性对实现可溶液加工,制备大面积轻、柔OPV电池面板提供了可能,这对于降低生产成本和推动商业化应用具有重要意义。

然而,尽管已取得显著进展,宽带隙聚合物给体材料的应用仍面临诸多挑战:(1)材料稳定性问题尚未得到根本解决,在长期光照和环境暴露条件下,聚合物给体材料易发生光氧化和热降解,严重影响有机太阳能电池的使用寿命和性能稳定性;(2)高性能聚合物给体材料的合成往往涉及复杂的化学反应、较长的合成路径以及批次稳定性差,这限制了其在大规模生产中的应用;(3)聚合物给体材料的聚集特性与BHJ微观形貌的精确关联,如何实现高效的光生激子解离与载流子高效输运,仍是提升有机太阳能电池性能的关键挑战;(4)低能量损耗下,高效激子解离的OPV器件构筑,是领域内迫切需要解决的瓶颈问题。一旦克服了这些核心难题,OPV电池将迈向高效率、长寿命和更低成本的方向,为实现能源可持续发展做出贡献。

参 考 文 献

[1] POMERANTZ M, GU X. Poly(2-decylthieno[3, 4-blthiophene): a new soluble low-bandgap conducting polymer[J]. Synthetic Metals, 1997, 84(1): 243-244.

[2] MÜHLBACHER D, SCHARBER M, MORANA M, et al. High photovoltaic performance of a low-band gap polymer[J]. Advanced Materials, 2006, 18(21): 2884-2889.

[3] LIU Y, LIU B, MA C Q, et al. Recent progress in organic solar cells(part I material science)[J]. Science China Chemistry, 2021, 65(2): 224-268.

[4] ZHENG Z, WANG J, BI P, et al. Tandem organic solar cell with 20.2% efficiency[J]. Joule, 2022, 6(1): 171-184.

[5] GUO C, SUN Y, WANG L, et al. Light-induced quinone conformation of polymer donors toward 19.9% efficiency organic solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17: 2492-2499.

[6] HE X, LIU Z X, CHEN H, et al. Selectively modulating componential morphologies of bulk heterojunction organic solar cells[J]. Advanced Materials, 2024, 36(7): 2306681.

[7] LI Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption[J]. Accounts of Chemical Research, 2012, 45(5): 723-733.

[8] ZHANG Z G, BAI Y, LI Y F. Benzotriazole based 2D-conjugated polymer donors for high performance polymer solar cells[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 39(1): 1-13.

[9] ZHANG M, GUO X, MA W, et al. A large-bandgap conjugated polymer for versatile photovoltaic applications with high performance[J]. Advanced Materials, 2015, 27(31): 4655-4660.

[10] ABDELSAMIE M, CHANEY T P, YAN H, et al. Revealing temperature-dependent polymer aggregation in solution with small-angle X-ray scattering[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(4): 2096-2104.

[11] CAI Y, HUO L, SUN Y. Recent advances in wide-bandgap photovoltaic polymers[J]. Advanced Materials, 2017, 29(22): 1605437.

[12] LI G, SHROTRIYA V, HUANG J, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends[J]. Nature Materials, 2005, 4(11): 864-868.

[13] WIENK M M, KROON J M, VERHEES W J H, et al. Efficient methano[70]fullerene/mdmo-ppv bulk heterojunction photovoltaic cells[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(29): 3371-3375.

[14] AN C B, ZHENG Z, HOU J H. Recent progress in wide bandgap conjugated polymer donors for high-performance nonfullerene organic photovoltaics[J]. Chemical Communications, 2020, 56(35): 4750-4760.

[15] LIN Y, WANG J, ZHANG Z G, et al. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells[J]. Advanced Materials, 2015, 27(7): 1170-1174.

[16] ZHAO W, QIAN D, ZHANG S, et al. Fullerene-free polymer solar cells with over 11% efficiency and excellent thermal stability[J]. Advanced Materials, 2016, 28(23): 4734-4739.

[17] HOU J H, INGANAS O, FRIEND R H, et al. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors[J]. Nature Materials, 2018, 17(2): 119-128.

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

[19] CUI Y, HONG L, HOU J H. Organic photovoltaic cells for indoor applications: opportunities and challenges[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(35): 38815-38828.

[20] 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): 1900904.

[21] ZHANG M, GUO X, MA W, et al. A polythiophene derivative with superior properties for practical application in polymer solar cells [J]. Advanced Materials, 2014, 26(33): 5880-5885.

[22] GREM G, LEDITZKY G, ULLRICH B, et al. Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer[J]. Synthetic Metals, 1992, 51(1): 383-389.

[23] KOBAYASHI M, CHEN J, CHUNG T C, et al. Synthesis and properties of chemically coupled poly (thiophene)[J]. Synthetic Metals, 1984, 9(1): 77-86.

[24] COLANERI N, KOBAYASHI M, HEEGER A J, et al. Electrochemical and opto-electrochemical properties of poly(isothianaphthene)[J]. Synthetic Metals, 1986, 14(1): 45-52.

[25] POMERANTZ M, CHALONER-GILL B, HARDING L O, et al. New processable low band-gap, conjugated polyheterocycles[J]. Synthetic Metals, 1993, 55(2): 960-965.

[26] YUEN J D, FAN J, SEIFTER J, et al. High performance weak donor-acceptor polymers in thin film transistors: Effect of the acceptor on electronic properties, ambipolar conductivity, mobility, and thermal stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(51): 20799-20807.

[27] STECKLER T T, ZHANG X, HWANG J, et al. A spray-processable, low bandgap, and ambipolar donor-acceptor conjugated polymer [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(8): 2824-2826.

[28] CHEN H Y, HOU J H, ZHANG S, et al. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency [J]. Nature Photonics, 2009, 3(11): 649-653.

[29] HU H, CHOW P C Y, ZHANG G, et al. Design of donor polymers with strong temperature-dependent aggregation property for efficient organic photovoltaics [J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(10): 2519-2528.

[30] AN C B, XAN J M, SHI L L, et al. Enhanced intermolecular interactions to improve twisted polymer photovoltaic performance[J]. Science China Chemistry, 2019, 62(3): 370-377.

[31] WAN P, AN C B, ZHANG T, et al. The effect of aggregation behavior on photovoltaic performances in benzodithiophene-thiazolothiazole-based wide band-gap conjugated polymers with side chain position changes [J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(9): 1629-1636.

[32] AN C B, HOU J H. Benzo[1, 2-b: 4, 5-b′]dithiophene-based conjugated polymers for highly efficient organic photovoltaics[J]. Accounts of Materials Research, 2022, 3(5): 540-551.

[33] YAO J, KIRCHARTZ T, VEZIE M S, et al. Quantifying losses in open-circuit voltage in solution-processable solar cells[J]. Physical Review Applied, 2015, 4(1): 014020.

[34] VANDEWAL K, BENDUHNA J, NIKOLIS V C. How to determine optical gaps and voltage losses in organic photovoltaic materials [J]. Sustainable Energy Fuels, 2018, 2(3): 538-544.

[35] CHEN X K, QIAN D, WANG Y, et al. A unified description of non-radiative voltage losses in organic solar cells[J]. Nature Energy, 2021, 6(8): 799-806.

[36] WANG Y, YU J, ZHANG R, et al. Origins of the open-circuit voltage in ternary organic solar cells and design rules for minimized voltage losses[J]. Nature Energy, 2023, 8(9): 978-988.

[37] QIAN D, ZHENG Z, YAO H F, et al. Design rules for minimizing voltage losses in high-efficiency organic solar cells[J]. Nature Materials, 2018, 17(8): 703-709.

[38] ZHANG T, AN C B, BI P, et al. A thiadiazole-based conjugated polymer with ultradeep homo level and strong electroluminescence enables 18.6% efficiency in organic solar cell[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(35): 2101705.

[39] KANG T E, KIM T, WANG C, et al. Poly (benzodithiophene) homopolymer for high-performance polymer solar cells with open-circuit voltage of near 1 V: a superior candidate to substitute for poly (3-hexylthiophene) as wide bandgap polymer [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(7): 2653-2658.

[40] LIU M, GAO Y, ZHANG Y, et al. Quinoxaline-based conjugated polymers for polymer solar cells [J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(32): 4613-4636.

[41] ZHENG Z, YAO H F, YE L, et al. PBDB-T and its derivatives: a family of polymer donors enables over 17% efficiency in organic photovoltaics[J]. Materials Today, 2020, 35: 115-130.

[42] WANG C, LIU F, CHEN Q M, et al. Benzothiadiazole-based conjugated polymers for organic solar cells[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 39(5): 525-536.

[43] ZHANG T, AN C B, CUI Y, et al. A universal nonhalogenated polymer donor for high-performance organic photovoltaic cells [J]. Advanced Materials, 2022, 34(2): 2105803.

[44] ZHENG Z, AWARTANI O M, GAUTAM B, et al. Efficient charge transfer and fine-tuned energy level alignment in a thf-processed fullerene-free organic solar cell with 11.3% efficiency [J]. Advanced Materials, 2016,29(5):1604241.

[45] SUN C, PAN F, BIN H, et al. A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells[J]. Nature Communications,2018,9:743.

[46] YUAN J, ZHANG Y, ZHOU L, et al. Fused benzothiadiazole: a building block for n-type organic acceptor to achieve high-performance organic solar cells [J]. Advanced Materials,2019,31(17):1807577.

[47] CHONG K, XU X, MENG H, et al. Realizing 19.05% efficiency polymer solar cells by progressively improving charge extraction and suppressing charge recombination[J]. Advanced Materials, 2022, 34(13): 2109516.

[48] CUI Y, XU Y, YAO H F, et al. Single-junction organic photovoltaic cell with 19% efficiency [J]. Advanced Materials,2021,33(41):2102420.

[49] WANG J, WANG Y, BI P, et al. Binary organic solar cells with 19.2% efficiency enabled by solid additive[J]. Advanced Materials,2023,35(25):2301583.

[50] IE Y, HUANG J, UETANI Y, et al. Synthesis, properties, and photovoltaic performances of donor-acceptor copolymers having dioxocycloalkene-annelated thiophenes as acceptor monomer units [J]. Macromolecules,2012,45(11):4564-4571.

[51] QIAN D, YE L, ZHANG M, et al. Design, application, and morphology study of a new photovoltaic polymer with strong aggregation in solution state [J]. Macromolecules,2012,45(24):9611-9617.

[52] ZHAO W C, LI S S, YAO H F, et al. Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells [J]. Journal of the American Chemical Society,2017,139(21):7148-7151.

[53] LI W, YE L, LI S, et al. A high-efficiency organic solar cell enabled by the strong intramolecular electron push-pull effect of the nonfullerene acceptor[J]. Advanced Materials,2018,30(16):1707170.

[54] FU J, YANG Q, HUANG P, et al. Rational molecular and device design enables organic solar cells approaching 20% efficiency [J]. Nature Communications,2024,15:1830.

[55] HOU J H, CHEN H Y, ZHANG S, et al. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-benzothiadiazole[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(48): 16144-16145.

[56] CHEN Z, CAI P, CHEN J, et al. Low band-gap conjugated polymers with strong interchain aggregation and very high hole mobility towards highly efficient thick-film polymer solar cells[J]. Advanced Materials, 2014,26(16):2586-2591.

[57] LEE J, SIN D H, CLEMENT J A, et al. Medium-bandgap conjugated polymers containing fused dithienobenzochalcogenadiazoles: chalcogen atom effects on organic photovoltaics[J]. Macromolecules, 2016,49(24):9358-9370.

[58] LIU Q, JIANG Y, JIN K, et al.18% efficiency organic solar cells[J]. Science Bulletin,2020,65(4):272-275.

[59] LU H, LIU W, RAN G, et al. High-pressure fabrication of binary organic solar cells with high molecular weight d18 yields record 19.65% efficiency [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62 (50): e202314420.

[60] HIGASHIHARA T, WU H C, MIZOBE T, et al. Synthesis of thiophene-based π-conjugated polymers containing oxadiazole or thiadiazole moieties and their application to organic photovoltaics[J]. Macromolecules, 2012,45(22):9046-9055.

[61] FUKUTA S, SEO J, LEE H, et al. 2,2′-bis(1,3,4-thiadiazole)-based π-conjugated copolymers for organic photovoltaics with exceeding 8% and its molecular weight dependence of device performance [J]. Macromolecules,2017,50(3):891-899.

[62] XU X, YU T, BI Z, et al. Realizing over 13% efficiency in green-solvent-processed nonfullerene organic solar cells enabled by 1,3,4-thiadiazole-based wide-bandgap copolymers [J]. Advanced Materials, 2018, 30(3): 1703973.

[63] WANG J, BI P, WANG Y, et al. Manipulating film formation kinetics enables organic photovoltaic cells with 19.5% efficiency[J]. CCS Chemistry,2024,6(1): 218-229.

[64] CUI Y, YAO H F, ZHANG J, et al. Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency [J]. Advanced Materials, 2020, 32(19): 1908205.

(责任编辑:王　媛)