|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 学校代码 10530 | 学 | 号 201230990077 |
| 分 类 号 O63 | 密 | 级 公 开 |



**博 士 学 位 论 文**

**基于苯并二噻吩及芴的聚合物光伏材料的合成和性能研究**

**学 位 申 请 人**  黄渊帅 **指 导 教 师** 谭 松 庭 教授 **学 院 名 称** 化 学 学 院 **学 科 专 业** 高分子化学与物理**研 究 方 向** 功能高分子

二零一 五年 四月 十 日

**Synthesis and Study on the Properties of Polymer Photovoltaic Materials Containing Benzodithiophene and Fluorene**

**Candidate**  Yuanshuai Huang

**Supervisor**  Prof. Songting Tan

**College**  College of Chemistry

**Program**  Polymer Chemistry and Physics

**Specialization**  Functional Polymer

**Degree**  Ph. Degree

**University**  Xiangtan University

**Date**  A p r i l , 2 0 1 5

**湘潭大学**

**学位论文原创性声明**

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡 献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的 法律后果由本人承担。

作者签名： 日期： 年 月 日

**学位论文版权使用授权书**

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文 被查阅和借阅。本人授权湘潭大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

涉密论文按学校规定处理。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 作者签名： | 日期： | 年 | 月 | 日 |
| 导师签名： | 日期： | 年 | 月 | 日 |

摘 要

本论文着重介绍了本体异质结(BHJ)聚合物太阳能电池(PSCs)的工作原理、光敏材料及器件的研究进展。并综述了BHJ–PSCs中几种具有代表性的聚合物电子给体材料及其研究现状。在BHJ–PSCs中，聚合物电子给体材料的分子能级、吸收光谱、溶解性、空穴迁移率及微相结构等是影响能量转换效率(PCE)的重要因素。为此，本论文从调控共轭聚合物电子给体材料的分子能级、吸收光谱及微相结构等方面出发，设计并合成了一系列直链型、侧链型及两者结合的新型聚合物材料，并利用气质联用、飞行质谱及核磁共振氢谱和碳谱等检测手段对所合成的中间产物和目标聚合物进行了表征。还通过紫外–可见吸收光谱(UV–Vis)和循环伏安法(CV)测试了目标聚合物的光物理性质和电化学性能，同时并研究了基于目标聚合物为电子给体的BHJ–PSCs的光伏性能。本论文的主要研究内容如下：

1. 设计并合成了两个以吡咯并[3,4-*c*]吡咯二酮(**DPP**)为电子受体单元及不对称的4-(2-乙基己氧基) -8-(2-乙基己巯氧基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**SOBDT**)或对称的4, 8-二（2-乙基己巯基）苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**DSBDT**)为电子给体单元的共轭聚合物(**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**)。详细研究了其烷巯基数量的不同及其分子对称性的差异对目标共聚物的光物理性质、电化学及光伏性能的影响。研究表明，含对称单元**DSBDT**的聚合物**PDSBDT–DPP**表现出了较低的HOMO能级，有利于得到较高的开路电压(*V*oc)。由于聚合物在常用有机溶剂中的溶解性较差，基于聚合物**PSOBDT–DPP** 或**PDSBDT–DPP** 为电子给体和

PC61BM为电子受体的BHJ**–**PSCs的PCE值分别为0.42%和0.73%。

2. 为了避免聚合物**PSOBDT–DPP**溶解性较差和分子HOMO能级较高的缺点，设计并合成了两个基于不对称单元**SOBDT**为给体单元及两个不同的共轭侧链5, 6-二氟-4, 7-二（4-(2-乙基己基)噻吩-2-基) -苯并[*c*][1, 2, 5]噻二唑(**DTffBT**)或6-(噻吩-2-基) -二（2-乙基己基）异靛(**TID**) 为受体单元的侧链型共轭聚合物

**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**，并研究了不同共轭侧链对聚合物的溶解性、光物理性质、电化学和光伏性能的影响。研究表明，两个侧链型共轭聚合物都表现出了良好的溶解性、热稳定性、成膜性及低的HOMO能级。相比于聚合物**PSOBDT–TID**，含**DTffBT**侧链单元的聚合物**PSOBDT–FBT**展现出了更低的

HOMO能级及与受体分子共混后更好的微观相态。基于**PSOBDT–FBT**/PC61BM (1/2, w/w)和**PSOBDT–TID**/PC61BM (1/2, w/w)的BHJ–PSCs的光电转换效率分别为4.4%和2.2%. 而基于**PSOBDT–FBT**/PC71BM (1/2, w/w)的BHJ**–**PSCs，在同

时增大开路电压(*V*oc) 和短路电流(*J*sc) 的基础上，其光电转换效率也提升到了

5.0%。这一结果表明，不对称富电子单元**SOBDT**应用于给–受体型低能隙共轭聚合物太阳能电池中可获得较好的光伏性能。

3. 针对上述侧链型聚合物吸收光谱较窄的缺点，通过在聚合物主链上引入受体单元苯并[*c*][1, 2, 5]噻二唑(**BT**)或苯并吡嗪（**Q**），设计并合成了两个双受体侧链型共轭聚合物**PBDT–BT**和**PBDT–Q**。研究表明，相比于聚合 物

**PSOBDT–FBT**，两个聚合物的吸收光谱均稍有拓宽，有利于*J*sc的增长。基于聚合物**PBDT–BT**/PC61BM和**PBDT–Q**/PC61BM的BHJ**–**PSCs的PCE分别为1.70%和

0.80%。而基于**PBDT–BT**/PC71BM的BHJ**–**PSCs，由于活性层的微观相态的改善和IPCE响应的增强，其*J*sc和填充因子(FF)均得到了增大，进而将PCE值提升到了2.42%。

4. 设计并合成了三个基于9-(二(2-(2-乙基己基) -5-噻吩) -亚甲基) -芴(**FDT**)的共轭聚合物**PFDT–BT**、**PFDT–DTBT**和**PFDT–TTBT**。在三个聚合物中，**FDT**为给体单元，**BT**为受体单元，并用0 ~ 2个噻吩桥连。在9, 9-二烷基芴的基础上，

**FDT**延长了π共轭长度和增强了电子离域能力。研究表明，随着桥连噻吩数量的依次增多，聚合物的吸收光谱和HOMO能级分别依次红移和上升。基于聚合物

**PFDT–BT**、**PFDT–DTBT** 和**PFDT–TTBT**为电子给体和PC61BM为电子受体的

BHJ**–**PSCs，其PCE值分别为0.16%、1.26%和1.37%。

5. 为了获得具有宽吸收光谱和低HOMO能级的聚合物给体材料，设计并合成了一系列基于不同比例的**DPP**和噻吩-乙烯基-二噻吩苯并噻二唑(**TVDTBT**)侧链为受体单元和苯并[1,2-*b*:4,5-*b***′**]二噻吩(**BDT**)为给体单元的三元无规共聚物**P1**、**P2**和**P3**。研究表明，三个共聚物均有良好的热稳定性，且其吸收光谱均覆盖了300 ~ 900 nm的范围。从聚合物**P1**到**P3**，随着**TVDTBT**侧链单元含量的依次增多，聚合物分子的HOMO能级依次降低。由于共聚物**P3**具有宽而强的吸收光谱、低的HOMO能级（–5.47 eV）、较高的空穴迁移率和较好的微观结构，基于聚合物**P3**的BHJ**–**PSCs，在没有添加任何处理剂的情况下，获得了高达5.29%的

PCE值。研究表明，三元无规共轭聚合物能同时增大PSCs的*J*sc和*V*oc。这一合成策略为获得高性能的聚合物太阳能电池提供了新思路。

关键词：光电转换效率；苯并二噻吩；聚合物太阳能电池；苯并噻二唑；侧链

**Abstract**

The study progress of the bulk heterojunction polymer solar cells (BHJ–PSCs), work principle and photosensitive materials of BHJ–PSCs were systematically introduced in this dissertation. A number of electron donor polymer materials used in BHJ–PSCs and their current developments were reviewed. In BHJ–PSCs, the molecular energy levels, absorption spectra, solubility, hole mobilities and microstructure of the polymer materials were important factors to affect the power conversion efficiency (PCE). Hence, the dissertation focused on the design and synthesis of main-chains polymers, side-chains polymers and a combination of both which showed broader absorption, higher hole mobilities and better solubility for improving the PCE. The as-synthesized intermediates and target polymers were

Proved by GC–MS, MALDI–TOF MS, 1H NMR and 13C NMR. The photophysical

And electrochemical properties of the polymers had been studied by UV–Vis and cyclic voltammetry (CV). Finally, the photovoltaic properties of BHJ–PSCs based on target polymers were also investigated. The main study content was listed below.

1. Two new polymers, **PSOBDT–DPP** and **PDSBDT–DPP**, were designed and synthesized, by copolymerizing an electron-deficient diketopyrolo[3,4-*c*] pyrrole (**DPP**) and an electron-donating building-block asymmetric 4-(2-ethylhexyloxy) -8-(2-ethylhexylthio) benzo[1,2-*b*:4,5-*b*′] dithiophene (**SOBDT**) or symmetric 4,8-bis(2-ethylhexylthio) benzo[1,2-*b*:4,5-*b*′] dithiophene (**DSBDT**). We investigated how the symmetry of the molecular and different numbers of alkylthio affected the photophysical, electrochemical and photovoltaic properties of the polymers. The study results indicated that **PDSBDT–DPP** with the symmetric **DSBDT** units showed deeper HOMO energy level, which was beneficial for improving the *V*oc. Because of the poor solubility of the polymers, the PCEs of BHJ–PSCs based on **PSOBDT–DPP** and **PDSBDT–DPP** exhibited 0.42% and 0.73%, respectively.

2. Two novel polymers (**PSOBDT–FBT** and **PSOBDT–TID**) containing an asymmetric 4-(2-ethylhexyloxy) -8-(2-ethylhexylthio) benzo[1,2-*b*:4,5-*b*′] dithiophene (**SOBDT**) units and 5,6-difluoro-4,7-bis(4-(2-ethylhexyl) thiophen-2-yl) benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (**DTffBT**) or 6-(thiohen-2-yl) -di(2-ethylhexy) isoindigo (**TID**) conjugated side groups, were designed and synthesized to avoid the poor

Solubility and high HOMO level of **PSOBDT–DPP**. The effect of different conjugated side groups on the solubility, photophysical properties, electrochemical properties and photovoltaic properties of the target polymers were investigated. The results showed that the two polymers with conjugated side chains exhibited good solubility in common organic solvents, good thermal stability, good film-forming ability and deep HOMO level. Compared with **PSOBDT–TID**, **PSOBDT–FBT** containing **DTffBT** showed deeper HOMO level and better miscibility with PCBM in the blend films. The BHJ–PSCs based on **PSOBDT–FBT** and **PSOBDT–TID**/PC61BM (1/2, w/w) exhibited the PCEs of 4.4% and 2.2%, respectively. For the **PSOBDT–FBT**/PC71BM cells, combined with an increase of *V*oc and *J*sc, the resulting PCE was raised to 5.0%. The preliminary results showed that the asymmetric **SOBDT** could be used as an electron-rich building block in the development of a new D–A type low band gap conjugated polymer for BHJ–PSCs and exhibited good photovoltaic performance.

3. By introducing electron-deficient units benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (**BT**) or quinoxaline (**Q**) into polymer main chain, Two double-acceptor side-chain polymers (**PBDT–BT** and **PBDT–Q**) were designed and synthesized to overcome the disadvantages of side chain polymers in narrow absorption spectra. The results indicated that the two polymers showed a little broader absorption than **PSOBDT–FBT**, which was beneficial for getting higher *J*sc. The PCEs of BHJ–PSCs based on **PBDT–BT** and **PBDT–Q** exhibited 1.70% and 0.42%, respectively. For the **PBDT–BT**/PC71BM cells, with increasing the FF and *J*sc, the PCE was raised to 2.42%.

4. We designed and synthesized three polymers (**PFDT–BT**, **PFDT–DTBT** and **PFDT–TTBT**) containing electron-donor 9-(bis(2-(2-ethylhexyl) thiophene-5-yl) -methylene) -9H-fluorene (**FDT**), electron-acceptor **BT** and different numbers of thiophene**–**bridge. The results showed that the absorption red shifted and HOMO level deepened, when the numbers of thiophene**–**bridge increased. The BHJ–PSCs based on **PBDT–BT**, **PFDT–DTBT** and **PFDT–TTBT**/PC61BM exhibited 0.16%, 1.26% and 1.37%, respectively.

5. Three new random conjugated terpolymers (**P1**, **P2** and **P3**) were designed and synthesized by copolymerizing an electron donor benzo[1,2-*b*:4,5-*b*′] dithiophene (**BDT**) with two electron acceptors diketopyrrolo[3,4-*c*] pyrrole (**DPP**) unit and athiophene-vinylene-dithienyl-benzothiadiazole (**TVDTBT**) side groups for

Broadening absorption spectra. The results indicated that all terpolymers showed broad absorption and good thermal stability. From **P1** to **P3**, as the **TVDTBT** content increased, the HOMO level deepened. Because **P3** exhibited strong and broad absorption, deep-lying HOMO level (–5.47 eV), high hole mobility and good morphology, BHJ–PSCs based on **P3** exhibited a high PCE of 5.29% without any processing additives. This good result indicated that the conjugated random terpolymer had great potential for increasing *V*oc and *J*sc at the same time in bulk heterojunction photovoltaic devices. This synthetic strategy provided ideas and methods for BHJ–PSCs of high photovoltaic performance.

**Keywords: power conversion efficiency; Benzodithiophene; Polymer solar cells; Benzothiadiazole; Side group**

目 录

[摘 要](#_Toc686279329) 3

**[Abstract](#_Toc686279330)** 3

[第1章 绪论](#_Toc686279331) 6

[1.1 引言](#_Toc686279332) 6

[1.2 聚合物太阳能电池(PSCs)的发展简史](#_Toc686279333) 6

[1.3 PSCs的器件结构及BHJ–PSCs的工作原理](#_Toc686279334) 7

[1.3.1 PSCs的器件结构](#_Toc686279335) 7

[1.3.2 BHJ–PSCs的工作原理](#_Toc686279336) 8

[1.4 BHJ–PSCs的物理性能参数](#_Toc686279337) 9

[1.4.1 开路电压(](#_Toc686279338)*[V](#_Toc686279338)*[oc)](#_Toc686279338) 9

[1.4.2 短路电流(](#_Toc686279339)*[J](#_Toc686279339)*[sc)](#_Toc686279339) 9

[1.4.3 最大输出电压(](#_Toc686279340)*[V](#_Toc686279340)*[max)和最大输出电流(](#_Toc686279340)*[J](#_Toc686279340)*[max)](#_Toc686279340) 9

[1.4.4 最大输出功率(Pmax)](#_Toc686279341) 9

[1.4.5 填充因子(FF)](#_Toc686279342) 9

[1.4.6 能量转换效率(PCE)](#_Toc686279343) 9

[1.4.7 入射光子–电子转化效率(IPCE)](#_Toc686279344) 9

[1.4.8 BHJ–PSCs的输出特性(](#_Toc686279345)*[J](#_Toc686279345)*[–](#_Toc686279345)*[V](#_Toc686279345)*[曲线)](#_Toc686279345) 9

[1.4.9 BHJ–PSCs的串联电阻(Rs)和并联电子(Rsh)](#_Toc686279346) 10

[1.5 BHJ–PSCs的电子给体和受体材料](#_Toc686279347) 10

[1.5.1 BHJ–PSCs的电子给体材料](#_Toc686279348) 10

[1.5.2 BHJ–PSCs的电子受体材料](#_Toc686279349) 14

[1.6 论文的设计思想和主要研究内容](#_Toc686279350) 16

[第2章 基于不对称和对称烷巯基取代苯并二噻吩的聚合物 的合成及性能研究](#_Toc686279351) 16

[2.1 前言](#_Toc686279352) 16

[2.2 实验部分](#_Toc686279353) 17

[2.2.1 试剂、药品及测试方法](#_Toc686279354) 17

[2.2.2 单体及聚合物的合成](#_Toc686279355) 17

[2.2.3 BHJ–PSCs器件的制备](#_Toc686279356) 19

[2.3 结果与讨论](#_Toc686279357) 19

[2.3.1 单体和聚合物的合成与表征](#_Toc686279358) 19

[2.3.2 聚合物的热稳定性](#_Toc686279359) 20

[2.3.3 聚合物的光物理性质](#_Toc686279360) 20

[2.3.4 聚合物的电化学性能](#_Toc686279361) 21

[2.3.5 聚合物的光伏性能研究](#_Toc686279362) 21

[2.4 本章小结](#_Toc686279363) 23

[第3章 含不对称4-(2-乙基己氧基)-8-(2-乙基己巯基)苯并[1,2-](#_Toc686279364)*[b](#_Toc686279364)*[:4,5-](#_Toc686279364)*[b](#_Toc686279364)*[′]二噻吩的侧链型聚合物的合成及性能研究](#_Toc686279364) 23

[3.1 前言](#_Toc686279365) 23

[3.2 实验部分](#_Toc686279366) 23

[3.2.1 试剂、药品及测试方法](#_Toc686279367) 23

[3.2.2 侧链型聚合物的合成](#_Toc686279368) 23

[3.2.3 BHJ–PSCs器件的制备](#_Toc686279369) 25

[3.3 结果与讨论](#_Toc686279370) 25

[3.3.1 侧链型聚合物的合成与表征](#_Toc686279371) 25

[3.3.2 侧链型聚合物的热稳定性](#_Toc686279372) 25

[3.3.3 侧链型聚合物的光物理性质](#_Toc686279373) 26

[3.3.4 侧链型聚合物的电化学性能](#_Toc686279374) 27

[3.3.5 侧链型聚合物的空穴迁移率](#_Toc686279375) 27

[3.3.6 活性层的表面形貌](#_Toc686279376) 28

[3.3.7 侧链型聚合物的光伏性能](#_Toc686279377) 28

[3.4 本章小结](#_Toc686279378) 30

[第4章 新型双受体共轭侧链型聚合物的合成及性能研](#_Toc686279379) 31

[4.1 前言](#_Toc686279380) 31

[4.2 实验部分](#_Toc686279381) 31

[4.2.1 试剂、药品及测试方法](#_Toc686279382) 31

[4.2.2 单体和聚合物的合成](#_Toc686279383) 31

[4.2.3 BHJ–PSCs器件的制备](#_Toc686279384) 35

[4.3 结果与讨论](#_Toc686279385) 35

[4.3.1 侧链型聚合物的合成与表征](#_Toc686279386) 35

[4.3.2 侧链型聚合物的热稳定性](#_Toc686279387) 35

[4.3.3 侧链型聚合物的光物理性质](#_Toc686279388) 36

[4.3.4 侧链型聚合物的电化学性能](#_Toc686279389) 37

[4.3.5 侧链型聚合物的空穴迁移率](#_Toc686279390) 37

[4.3.6 活性层的形貌研究](#_Toc686279391) 38

[4.3.7 侧链型聚合物的光伏性能研究](#_Toc686279392) 38

[4.4 本章小结](#_Toc686279393) 40

[第5章 基于9-(二(2-(2-乙基己基)-5-噻吩)-亚甲基)-芴的共聚物的合成及性能研究](#_Toc686279394) 40

[5.1 前言](#_Toc686279395) 40

[5.2 实验部分](#_Toc686279396) 41

[5.2.1 试剂、药品及测试方法](#_Toc686279397) 41

[5.2.2 单体及共聚物的合成](#_Toc686279398) 41

[5.2.3 BHJ–PSCs器件的构造](#_Toc686279399) 44

[5.3 结果与讨论](#_Toc686279400) 44

[5.3.1 共聚物的合成与表征](#_Toc686279401) 44

[5.3.2 共聚物的热稳定性](#_Toc686279402) 44

[5.3.3 共聚物的光物理性质](#_Toc686279403) 45

[5.3.4 共聚物的电化学性能](#_Toc686279404) 46

[5.3.5 活性层的表面形貌](#_Toc686279405) 47

[5.3.6 共聚物的光伏性能](#_Toc686279406) 47

**[5.4](#_Toc686279407)** [本章小结](#_Toc686279407) 49

[第6章 具有300 ~ 900 nm宽吸收光谱的三元无规共聚物的合成及性能研究](#_Toc686279408) 49

[6.1 前言](#_Toc686279409) 49

[6.2 实验部分](#_Toc686279410) 50

[6.2.1 试剂、药品及测试方法](#_Toc686279411) 50

[6.2.2 三元共聚物的合成](#_Toc686279412) 50

[6.2.3 BHJ–PSCs器件的制备](#_Toc686279413) 51

[6.3 结果与讨论](#_Toc686279414) 51

[6.3.1 三元共聚物的合成与表征](#_Toc686279415) 51

[6.3.2 三元共聚物的热稳定性](#_Toc686279416) 51

[6.3.3 三元共聚物的光物理性质](#_Toc686279417) 51

[6.3.4 三元共聚物的电化学性能](#_Toc686279418) 53

[6.3.5 活性层的表面形貌](#_Toc686279419) 54

[6.3.6 三元共聚物的光伏性能](#_Toc686279420) 54

[6.4 本章小结](#_Toc686279421) 57

[总结与展望](#_Toc686279422) 57

[参考文献](#_Toc686279423) 57

[附录A试剂、药品及其纯化方法](#_Toc686279424) 63

[附录B仪器设备及测试条件](#_Toc686279425) 67

[在校期间发表的论文情况](#_Toc686279426) 67

# 第1章 绪论

## 1.1 引言

随着人们生活水平的逐步提高和社会经济的飞速发展，人类社会对能源的需求量也与日俱增。然而由于石油、煤和天然气等传统化石能源的枯竭以及其使用时对全球生态环境日渐增大的伤害，可再生新型能源的相关研究及开发也越来越受到全人类的重视[1]。为此，近年来人们一直在致力于寻找清洁环保的新型能源。其中，太阳能由于其取之不尽和对环境无污染的特点深受人们的青睐。

太阳能电池(Solar cells)可直接将太阳能转化为电能，是目前利用太阳能最有效的方式之一。硅基太阳能电池(Silicon solar cells)是最早被发现、研究及应用的太阳能电池。虽然目前硅基太阳能电池每年的产量依然在较大幅度的增长，但其总量还达不到全球能量需求总值的0.1%[2]。这主要是硅基太阳能电池很苛刻的制备条件和较高的生产成本等因素造成的。与此同时，硅基太阳能电池的非柔性、不易携带和难以加工等原因也都限制了其更大范围的应用。

为此，有机太阳能电池(Organic solar cells, 简称OSCs)的开发和研究逐渐引起了人们的重视。相比于无机硅太阳能电池，OSCs有它独特的优势[3–4]：（1） 它来源广泛的原料，很多的化学可变性；（2）易于进行物理改性和化学修饰以改善其光物理性质和光电方面的性能；（3）易于加工，可实现柔性和大面积产品；（4）相对低廉的成本。这也是OSCs在今后工业化生产和实际应用中最具竞争能力的原因。目前，OSCs主要是本体异质结型太阳能电池（Bulk heterojunction Solar

cells），根据给体材料的不同又可细分为聚合物太阳能电池(Polymer solar cells, 简称PSCs)和小分子太阳能电池(Small-molecule solar cells, 简称SMSCs)。近些年，本体异质结聚合物太阳能电池（简称BHJ–PSCs）由于其制备工艺相对简单，质量轻和较理想的光电转换效率等优点吸引了全球大量科学家的关注和研究

[5–8]。从第一个OSCs问世到目前为止，BHJ–PSCs的能量转换效率一直在逐步地

提高，现在已经突破了10%[9–11]，这也使我们看到了其乐观的发展前景。

## 1.2 聚合物太阳能电池(PSCs)的发展简史

1977年，Heeger等科学家[12–13]通过将I2或AsF5掺杂加入聚乙炔中，发现掺杂后聚乙炔混合物的电导率从10–6 S cm–1增大到了10–2 ~ 10–3 S cm–1。当时公认的绝缘体有机聚合物表现出了许多导体和半导体才具有的光电特性。这打破了当时人们都认为的有机聚合物不能导电的理念，同时也开创了导电聚合物的新时代。1981年，Weinberger 等科学家[14]以聚乙炔(**PA**) 为光敏材料制备了全球第





一个PSCs，并得到了较低的光电转换效率(PCE)值(10–3%)。其后，Glenis等科学家[15–16]将多种聚噻吩及其衍生物应用于PSCs，也得到了较低的开路电压

（*V*oc）和光电转换效率(PCE)。较低的*V*oc和PCE也是当时PSCs研究领域所要面临的普遍问题。一直到了1986年，Tang等科学家[17]首次将n–型和p–型半导体材料共同制备了双层结构的PSCs器件，其光伏性能得到了很大程度的提高，达到了0.95%（在75 mW cm–2的照射下）。此后，PSCs蓬勃发展起来。





图 1.1 几种经典的光活性材料

Figure 1.1 Several classical optically active materials

1992年，Sariciftci等科学家[18]发现了共轭聚合物**MEH–PPV**在其与足球烯

（C60）的复合体系中发生了光诱导的电子快速转移现象。此后，C60和共轭聚合物的复合体系在PSCs中得到了广泛的研究。1995年，Yu等科学家[19]将PC61BM ([6,6] -phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 和聚合物**MEH–PPV**共混用于制备

BHJ结构的PSCs器件，并首次提出了BHJ–PSCs的概念。该PSCs器件中，电子给体材料共轭聚合物和电子受体材料PC61BM共混所制备的光敏活性层形成了良好的互穿网络微观结构。该器件在20 mW cm–2的功率，单色光430 nm的照射下，其PCE值达到了2.9%。这个值比以单一聚合物**MEH–PPV**为电池活性层的PSCs的PCE值提升了两个数量级。BHJ的出现使PSCs实现了很大的历史性突破。在随后的这些年里，BHJ–PSCs器件成为了使用最广泛、最有效的器件结构。

## 1.3 PSCs的器件结构及BHJ–PSCs的工作原理

### 1.3.1 PSCs的器件结构

在过去的十几年里，PSCs一直是OSCs中的研究重点。最近，围绕提高PSCs光电转换效率的科学研究更是取得了较成功的成果。在聚合物电子给体材料和器件方面都得到了较大程度的改进和优化。在PSCs的器件结构方面，PSCs大多是采用“三明治”式的结构。器件中，通常以透明的ITO导电玻璃(Indium tin oxides, 主要成分为铟锡氧化物)作为阳极和Al、Ca及Mg等低功函数的金属材料作为阴极。光敏活性层(Active layer, 简称AL)则夹在阴阳两极之间。根据不同的活性层结构，PSCs大致分为三种：单层器件、双层器件及本体异质结器件（Bulk

heterojunction，简称BHJ）。经过PSCs器件结构的发展，器件中光子的收集、电荷的传输及分离的效率均得到了提高，从而提高能量转换效率（Power conversion

efficiency, 简称PCE）。下面逐一论述三种器件的结构以及它们的优缺点。

#### 1.3.1.1 单层器件

单层器件的结构如图1.2（a）所示。从图中，我们可以很明显地看到其最大的优点就是简单的制备工艺。制备器件时只需在ITO阳极上依次覆盖上光敏材料层和金属阴极。然而该器件的缺陷也非常突出，即一层光敏材料对太阳光的吸收范围很有限及光敏材料与两电极之间的势垒太高，这就遏制了其对太阳光的利用率和电荷的收集。而且电子–空穴对(Electron–Hole，又称激子)在同一种材料中传输容易复合，导致电荷分离的效率极低。所以单层器件的PCE值通常都很低，难以超过0.1%[20]。

#### 1.3.1.2 双层器件

而双层结构器件有力地克服了单层器件的那些缺点。该器件的光敏活性层

（AL）由电子给体（p–型）材料层和电子受体（n–型）材料层叠在一起所组成，结构如图1.2（b）所示。其p–型材料层覆盖在ITO玻璃阳极上，而n–型材料层则连着金属阴极并叠放p–型材料层的上面。该器件实现了多种p–型材料和n–型材料不同的组合，并在距p–n材料界面10 nm范围内产生的电荷能有效地传递到给受体界面处，进而提高电荷的分离效率。因而双层器件的PCE值比单层器件有了明显地提高。但在共轭聚合物材料中电荷扩散的距离很短，一般只有10 nm左右，这表明只有距p–n材料界面10 nm内的电荷才可有效地分离。而距p–n材料界面更远的电荷就会在电荷传输中损耗掉。故两层材料薄膜的厚度一般都应控制在10 nm左右，这较薄的光敏材料层又限制了活性材料对太阳光的充分吸收和利用。此外，制备两层叠膜结构也需要成熟实验人员地熟练控制，这也制约了其PCE值的提高。因

此该类PSCs器件的效率仍然较低，一般都难突破1%[21]。



图1.2 (a) 单层器件(b) 双层器件

Figure 1.2 (a) The device of one active layer (b) the device of double active layers

#### 1.3.1.3 本体异质结(BHJ)器件

BHJ器件的活性层是由电子给体(Donor, 简称D)材料和电子受体

（Accepter, 简称A）材料共混成膜制备而成，且能形成良好的双连续互穿网络结构。其活性层一般由D材料和A材料的共沉积或混合溶液旋涂制备。本论文实验部分中，均采用这种器件结构研究聚合物的光伏性能，如图1.3（a）所示。BHJ器件结构的活性层在10 nm范围内表现出D/A材料好的微相分离，且异质结分散在整个活性层薄膜中，这大大增加了D/A界面的接触面积，为电荷的传输提供了非常有效的路径，从而减少电子和空穴复合的概率并提高其电荷迁移率，进而促进PCE的提高。相比于双层器件中的给D/A两相的完全分离，BHJ器件中的D材料和A材料混合在一起。在内建电场的作用下，电子和空穴可分别朝BHJ–PSCs的阴极和阳极两极传输，被电极收集后形成光电流和光电压。由于D/A材料与

BHJ–PSCs两电极之间的势垒很高，所以在实验室的应用中一般都会采用电极修饰的方法。在ITO玻璃上蒸镀一层约二十纳米的空穴传输材料层（Hole transport

layer, 简称HTL），一般采用MoO3或聚（3,4-乙撑二氧噻吩）：聚苯乙烯磺酸

（PEDOT: PSS），用以改善ITO玻璃阳极的界面性质；在蒸镀金属电极之前先蒸镀一层几纳米厚的电子传输材料层(Electron transport layer, 简称ETL)，一般采用低功函数的活泼金属或LiF等，也可优化金属负极的界面性质。后来，又为了避免酸性的阳极修饰材料腐蚀ITO玻璃和延长器件寿命，反式异质结器件结构也被研制了出来，如图1.3（b）所示。传统的BHJ结构为ITO阳极/HTL/AL/ETL/金属阴极。而反式器件结构则是ITO阴极/ETL/AL/HTL/金属阳极。此外，为了减少太阳光的吸收光和电转化过程中的热损失、充分捕获更宽波长的光子及增大开路电压

（*V*oc），双结或多结电池器件也应运而生。我们这里简单介绍双结光伏器件的结构

（结构如图1.4所示），多叠层或反向多叠层光伏器件可以此类推，就不多做赘述了。双结BHJ–PSCs结构为ITO阳极/HTL/AL (1) /ETL/HTL/AL (2) /ETL/金属阴极。近期，基于单结BHJ–PSCs的PCE值已经超过了10%[9]，使我们看到了乐观的前景。



图1.3 (a) 传统BHJ器件(b)反式BHJ器件

Figure 1.3 (a) The traditional devive of BHJ (b) the inverted devive of BHJ



图1.4 双结BHJ器件

Figure 1.4 The tandem device of BHJ

### 1.3.2 BHJ–PSCs的工作原理

BHJ–PSCs的工作原理就是基于聚合物半导体的光生伏打效应。太阳光辐射后，活性层的光敏材料吸收了光子，从而使电子从给体聚合物分子的价带跃迁到导带，空穴也在分子价带上产生，即形成了被束缚的电子–空穴对（也称激子）。而后，激子在活性层中传导和扩散，并在不同功函数的阴阳两极所产生内建电场的作用下发生分离。此时，电子和空穴分别沿着相反的方向朝两个电极传输，在电极上积累后产生光电压。

BHJ–PSCs的光电转换过程可具体分为下面六个过程[22]：（1）光子的吸收；

（2）激子的产生；（3）激子的扩散；（4）电荷的分离；（5） 电荷的传输；（6） 电荷的收集。能量损耗在这六个过程中都存在可能性，如图1.5 和1.6 所示。所以

BHJ–PSCs的主要内容就是如何增加光子的吸收及减少这六个过程中的能量损耗来提高光伏性能。下面我们就从活性层的角度出发，对光伏性能的影响因素进行逐个分析。



图 1.5 BHJ–PSCs的结构示意图及工作原理

Figure 1.5 The structure map and work principle of BHJ–PSCs

#### 1.3.2.1 光子的吸收

在太阳光的辐射下，BHJ–PSCs中的活性层就会吸收太阳光子的能量。这一过程中，活性层吸收光子的量直接决定了BHJ–PSCs对太阳能的利用率。辐射到地球表面的太阳光能谱是一个连续的能谱，并主要分布在可见、近红外和红外光

区。与应用于太阳能电池的无机材料相比，以前很大一部分光敏材料都表现出了较窄的吸收光谱，如聚合物**PA**、**PThs**、**MEH–PPV**和**P3HT**等给体材料的吸收边带都难以超过650 nm，这限制了BHJ–PSCs对太阳光充分的吸收和利用。从而造成BHJ–PSCs偏低的光电转换效率。所以，现在科学家们一直在研究和开发低能隙共轭聚合物材料，以加强其对光子的吸收和利用[23]，并在最近几年合成了大量优异的低能隙聚合物材料。



图 1.6 BHJ–PSCs的光电转换过程及其能量损耗

Figure 1.6 Photo-to-electricity conversion process and energy loss of BHJ–PSCs

#### 1.3.2.2 激子的产Th

当太阳能被聚合物给体材料吸收后，被激发的电子从给体聚合物分子的价带跃迁到了其导带上，价带上随即产生了空穴，并在聚合物分子内形成了被束缚的电子–空穴对（又称激子）。

#### 1.3.2.3 激子的扩散

激子产生后，就会扩散到活性层的D/A界面处进行分离。如果激子在扩散的过程中发生了再结合，那么这些激子就对器件的光电转换没有价值了，从而造成了能量的消耗。由于激子在聚合物相中的传输距离通常难以超过10 nm，而离

D/A界面超过这个距离的激子难以传递到其界面处了。这样，其活性层的微观相态中聚合物相的大小及界面的面积对激子的扩散效率影响很大。因此，BHJ–PSCs的光电转换效率深受激子扩散效率的影响。

#### 1.3.2.4 电荷的分离

当激子扩散到D/A异质结界面处时，电子会从给体分子的导带跳跃到受体分子的导带，即电荷的分离。电子给体分子价带上的空穴和受体分子导带上的电子，统称为载流子。分离界面的两相通常为具有不同电子电离势(Ionization affinity, 简称IA) /亲合势(Electron affinity, 简称EA)材料。材料间IA/EA差别必须达到一定的临界值才能使激子有效地进行分离。电荷在界面处的分离效率，也是影响

BHJ–PSCs的光电转换效率一个很重要的因素。

#### 1.3.2.5 电荷的传输

在由阴阳两极所产生内建电场的作用下，电子向阴极传输，空穴则向阳极传输，从而就形成了光电流。但在这传输过程中仍然存在电荷再结合的可能，尤其是同一种材料中的传输，再结合的概率更加突出。在活性层中电荷以跳跃的方式进行传导，这就很容易被活性层中的杂质或结构缺陷捕获，从而降低电荷迁移率。为此，电池活性层的微观相态就显得十分重要了[24–26]。如聚合物**PPVs**类材料的空穴迁移率一般只有10–7 cm2 V–1 s–1。较低的电荷迁移率会使电荷在活性层中复合的概率大大增加，这又会导致效率的降低，从而限制光电流的增长。

#### 1.3.2.6 电荷的收集

电子和空穴分别传输到两电极后，两电极要先将这些电荷收集，再传输到外电路，从而形成电流。为达到空穴和电子分别从给体分子的价带和受体分子的导带传输到较高功函的阳极和较低功函的阴极并被收集的目标，电荷通常需要克服一个势垒，并且还需要在两电极上积累。这个势垒是由于给体分子的价带与阳极的导带及阴极之间的能级匹配不好，因此科学家们采用了选择合适的电极材料、对电极进行化学或物理修饰及优化制备BHJ–PSCs器件的工艺等等手段以提高电极上收集电荷的效率。

## 1.4 BHJ–PSCs的物理性能参数

BHJ–PSCs器件的优劣可以通过一些光物理性质来评价。而在对BHJ–PSCs

器件的表征上，下面几个参数尤为重要：开路电压（Open-circuit voltage, 简称

*V*oc)、短路电流(Short-circuit current, 简称*J*sc)、最大输出电压（简称*V*max）、最大输出电流（简称*J*max）、最大输出功率（简称Pmax）、填充因子(Fill factor, 简称FF)、能量转换效率(Power conversion efficiency, 简称PCE)、入射光子–电子转化效率(Incident photon to current conversion efficiency, 简称IPCE)、串联电阻(Series

resistor, 简称Rs)和并联电阻(Short resistance, 简称Rsh)。

### 1.4.1 开路电压(*V*oc)

*V*oc为BHJ–PSCs器件的电阻为无穷大状态时所表现出的电压，也就是在阴阳两极断路时所产生的电压，其单位一般用伏特（V）。对于D–A型活性层的BHJ–PSCs，*V*oc与活性层中给体分子的HOMO能级和受体分子的LUMO能级的之差有直接的关系[27]，从而指导了聚合物给体材料的设计。

### 1.4.2 短路电流(*J*sc)

*J*sc为BHJ–PSCs器件的电阻几乎为零或可忽略时所表现的电流，也就是在阴阳两极短路时所产生的电流。短路电流密度即为单位面积的短路电流，其单位一般用mA cm–2。*J*sc主要与活性层对光子的吸收及其光电内转换效率有关[28]。另外，界面接触、活性层的厚度、光照强度和电荷迁移率等因素也对*J*sc影响很大[29]。

### 1.4.3 最大输出电压(*V*max)和最大输出电流(*J*max)

*V*max和*J*max是电流–电压(*J*–*V*)特性曲线中最大功率点时，所对应着的电压值和电流值，故也被分别称为最佳输出电压和最佳输出电流。

### 1.4.4 最大输出功率(Pmax)

Pmax也是BHJ–PSCs中一个很重要的物理参数，其公式为：



### 1.4.5 填充因子(FF)

FF是一个很能表征BHJ–PSCs性能优劣的参数。它是Pmax在极限输出功率的面积中所占的百分值。公式为：







由公式可得出，FF值越大，Pmax就越接近BHJ–PSCs的最大极限功率。FF值的大小受电荷的传输、分离及复合等情况的影响较大。

### 1.4.6 能量转换效率(PCE)

PCE能最直接地反映BHJ–PSCs器件性能的好坏。PCE值越大，就表明这个器件越好，反之亦然。PCE值等于Pmax (或输出功率，Pout)与输入功率(Pin)的比值。其表达公式为：







### 1.4.7 入射光子–电子转化效率(IPCE)

IPCE为外接电路中所产生的电子总数(Ne) 与入射到器件的光子总数(Np)

之比。换句话说，IPCE就是在单色光辐射下的光电转换效率。其表达公式为：



上式中Ip是入射单色光的强度，λ是入射单色光的波长。在器件中，高的IPCE值是获得高PCE的必要条件。IPCE反映了BHJ–PSCs对不同波长太阳光的响应。一个优异的BHJ–PSCs需要同时具有对太阳光高的IPCE响应值和宽的响应范围。



### 1.4.8 BHJ–PSCs的输出特性(*J*–*V*曲线)

BHJ–PSCs的输出特性一般都用电流–电压(*J*–*V*) 特征曲线表示的[30]，如图

1.7所示。*J*–*V*曲线可以直观地反映出BHJ–PSCs的光电转换能力。在图1.7中，*V*oc和*J*sc分别为*J*–*V*曲线与横坐标和纵坐标的交点。当电压值达到最大时，即等于*V*oc时，电流就等于零了。*J*sc也是如此。*V*oc和*J*sc所对应矩形的面积（即虚线和坐标所围成矩形的面积） 为BHJ–PSCs的极限输出功率。图中Pmax点对应着*V*max和*J*max。

FF即为Pmax点对应矩形的面积与极限输出功率面积之比。可以看出，FF值越大，表明实际的输出功率越接近最大输出功率，即BHJ–PSCs的性能越优异。根据上述PCE的计算公式可知，想得到高的PCE值，就需要BHJ–PSCs同时具有高的*V*oc、



*J*sc和FF值。





图1.7 BHJ–PSCs的*J*–*V*特征曲线Figure 1.7 The *J*–*V* curves of BHJ–PSCs



### 1.4.9 BHJ–PSCs的串联电阻(Rs)和并联电子(Rsh)

图1.8即为BHJ–PSCs的等效电路模型，其中包括一个理想电流源（电流密度值为*J*L）（即活性层在太阳光照下所产生的光电流）、一个理想二极管（电流密度值为*J*D）、一个串联电阻(Rs)和一个并联电阻(Rsh)。



图 1.8 BHJ–PSCs的等效电路模型

Fig. 1.8 The equivalent circuit of BHJ–PSCs

Rs一般认为是来源于聚合物半导体材料本身及活性层与电极之间的界面接触。它对BHJ–PSCs的电压值和电流值有着很大的影响。

Rsh一般认为是来源于光伏器件中阴阳电极之间存在着其它非理想p–n二极管的电流通道。器件中电的的复合对其影响较大。

通过图1.8，我们可以知道下面的三个公式：





由上面三个公式，可得：





上式中，*J*0为饱和的电流密度，*J*为输出电流，n为理想化因子，*V*为输出电压，*J*Rsh为通过并联电阻的电流，*V*T为热电势，*J*Rs是通过串联电阻的电流。

当*J* = 0时，可得：



当*V*oc = 0时，可得：



由此可见：若想要获得高的*J*sc值，就需要小的串联电阻和大的并联电子。

## 1.5 BHJ–PSCs的电子给体和受体材料

BHJ–PSCs的活性层由共轭聚合物给体材料和受体材料组成，所以我们一般都从给体材料和受体材料两个方面展开讨论。总体而言，关于聚合物给体材料的研究得更为深入。

### 1.5.1 BHJ–PSCs的电子给体材料

共轭聚合物一直作为BHJ–PSCs活性层的电子给体材料得到了广泛的研究和开发。下面简要介绍几种常用的共轭聚合物给体材料及其新的进展。其中低能隙聚合物和侧链型共轭聚合物做了更为详细的论述。

#### 1.5.1.1 聚对苯撑乙烯撑(**PPV**)及其衍Th物(**PPVs**)

聚合物**PPV**及**PPVs**是最早被用于BHJ–PSCs的活性材料之一。这类材料一般都能表现出较好的光伏性能及其它光电特性。采用烷氧基、烷基及氰基等取代基修饰的聚合物**PPVs**，一般都能表现出较好的溶解性、光物理性质及光伏性能，均比聚合物**PPV**有了很大程度的改善。目前主要用于BHJ–PSCs的几种聚合物

**PPVs**有：**MDMO–PPV**、**MEH–PPV**、**CN–PPV**和**MEH–CN–PPV**等，相关结构

式可见图1.1和图1.9。

聚合物**MEH–PPV**和**MDMO–PPV**是早期应用于BHJ–PSCs的给体材料中被研究非常广泛的两种电子给体材料。在模拟太阳光的照射下，基于以聚合物

**MDMO–PPV**为电子给体材料和以PC61BM ([6,6] -phenyl-C61-butyric acid methyl

ester）作为电子受体材料的BHJ–PSCs，于2001年其PCE值为2.5%，达到了当时较好的性能[31]。Munters和Brabec等科学家[32–33]也报道了这个BHJ–PSCs体系，其

PCE值分别提高到了2.9%和3.3%。而且3.3%的PCE值也是当前文献报道的**PPVs**

体系中最高的PCE值。近些年的研究，还发现了基于**MDMO–PPV**/PC61BM的

BHJ–PSCs的PCE受其活性层薄膜的微观相态影响较大[34–35]。BHJ–PSCs活性层的微观相态主要有下面这几个影响因素：溶剂或加热的退火处理、溶解时的溶剂、配置混合溶液的浓度、聚合物与PC61BM的质量比及制备器件过程中的温度等。研究还发现，这些因素在基于其它种类聚合物的BHJ–PSCs中也会有着类似的影响作用。

而近些年来，科研工作者已不再局限于侧链修饰的**PPVs**，还研发了修饰主



链的聚合物。通过将不同特性的基元引入到主链，可选择性地优化**PPVs**的各方面性能。如Ravirajan等科学家[36]将三苯胺引入到**PPVs**主链所合成的聚合物，相比于原**PPVs**，空穴迁移率得到了很大的提高。Kim等科学家[37]将噁二唑基元和烯键相连并引入到**PPVs**，其聚合物的电子传输性能也得到较大程度的改善。



图1.9 四种用于BHJ–PSCs的**PPVs**



Figure 1.9 Four **PPVs** used in BHJ–PSCs

#### 1.5.1.2 聚噻吩(**PTh**)及其衍Th物(**PThs**)

在目前BHJ–PSCs给体材料中，聚噻吩衍生物(**PThs**)是科学家们研究最多、最为重要的一类电子给体材料。聚噻吩(Polythiophene, 简称**PTh**)和聚合物**PPV**一样表现出很差的可加工性和溶解性，而聚合物**PTh**经过简单的烷氧基或烷基修饰后，其可加工性和溶解性都获得了很明显的改善。如3-位被烷基取代的聚噻吩衍生物**P3AT** (Poly(3-alkylthiophenes))就具有很好的可加工性、稳定性和溶解性

[38]. 规整的**P3AT** (**RR–P3AT**)，如**P3HT** (Poly(3-hexylthiophene)), **P3OT** (Poly(3-octylthiophene))和**P3DDT** (Poly(3-dodecylthiophene))等聚合物常被作为电子给体材料和PCBM用于制备BHJ–PSCs器件。由基于**P3HT**/PCBM 的

BHJ–PSCs是最经典的BHJ–PSCs之一。该器件的PCE值于2003年就达到3.5%[39]，且于2005年更是到达5%左右[40]。与不规整的**P3HT**相比，规整结构的**P3HT**由于各个重复单元之间的空间位阻较小，从而导致了其具有更好的平面性，更长的有效共轭长度及更高的电荷迁移率等。基于聚合物**P3HT**和PCBM的BHJ–PSCs经过简单的热处理，其PCE值就达到了6.1%[41]，而且聚合物**P3HT**成为了现在衡量

BHJ–PSCs器件水平的标准之一。

针对这类经典的聚合物材料，科学家们也做了很多优化，比如在聚合物**P3TH**的主链单元上引进一个烯键而合成的聚合物**P3HTV**，结构如图1.10所示[42]。相对于聚合物**P3HT**，它的*V*oc增大了很多。而聚合物**P3HT**的PCE值再难以有很大的提高，主要还是由于其带隙较宽、吸收较窄，HOMO能级较高，导致对太阳光吸收率较低和电荷分离时能量损失严重。为此，Hou等科学家[43]将噻吩3-位用羧酸烷基酯取代并合成了聚合物**PDCBT**，相比于聚合物P3HT，拓宽了吸收光谱，降低了HOMO能级，增大了*J*sc和*V*oc，使其PCE值达到了7.2%。

















图1.10 用于BHJ–PSCs的**PThs**



Figure 1.10 **PThs** used in BHJ–PSCs

#### 1.5.1.2 低能隙聚合物给体材料

上面所述的**PPVs**和**PThs**两类材料，都表现出吸收光谱偏窄、和LUMO和

HOMO能级较高等难以调节的缺陷，最终限制其PCE值的增长。因此，为了拓宽聚合物给体材料对太阳光的吸收范围和调控合适的分子能级，在最近几年里，科研工作者们设计合成了大量的高性能低能隙(Low band gap, 简称LBG)聚合物给体材料。这类LBG聚合物需要控制其能隙不大于2.0 eV，这是得到高*J*sc的基本保证。在设计LBG聚合物分子的结构时，通常选用的方法是给体–受体（D–A：

Donor–Accepter）型的结构。D–A型聚合物的重复单元是由给受体单元交替组成，这可使其分子内形成一种强的推–拉电子作用力，再加上分子内较强的电荷转移

作用，即能有效地降低聚合物的能隙。这类LBG聚合物分子还具有易化学修饰的特点，只需通过改变给体单元和受体单元就能调控聚合物的带隙和很多方面的性能。下面对近几年被广泛研究且据代表的共轭聚合物做详细的介绍。

噻吩（**T**）作为一类优异且使用广泛的给电子单元，得到了研究广泛的研究。噻吩具有分子结构简单，平面性好及良好的光电特性等优点，将其引入聚合物给体材料后通常能表现出好的光伏性能。噻吩常被用于与许多受体单元共聚以得到

D–A共聚物。比如，噻吩分别与苯并噻二唑(**BT**)、萘并双噻二唑(**NT**)及吡咯并吡咯二酮(**DPP**) 共聚得到聚合物**PTHBO**、**PBTTBO**、**PffBT4T–2OD** 、

**PBTff4T–2OD**、**PNT4T–2OD**、**PDPPTT–T**、**PDPPST–T**，如图1.11所示。这

些聚合物均表现出了较宽的吸收光谱和良好的光伏性能[11, 44, 45]，尤其聚合物

**PffBT4T–2OD**更是以其良好的结晶态和优异的微观相态，其单结BHJ–PSCs 更











图1.11 基于**T**、**TT**和**DTT**的BHJ–PSCs电子给体聚合物材料



Figure 1.11 BHJ–PSCs electron-donor polymer materials based on **T**, **TT** and **DTT**



是达到了10.8%的高性能[11]，这是目前单结BHJ–PSCs最高的PCE值。与噻吩相比，噻吩并[3,2-*b*]噻吩(**TT**)具有更大的平面和更长的共轭长度，以其为给体单元的D–A共聚物通常都表现出宽的吸收光谱和高的空穴迁移率[44]。如将其与**BT**共聚得到的聚合物**PTTTBO**，相比于噻吩为给体单元的聚合物**PBTTBO**，表现出了更宽的吸收光谱和更大的*J*sc，其PCE值也从聚合物**PBTTBO的**3.7%提高到了5.3%。而二噻吩并[3,2-*b*:2′, 3′-*d*]噻吩(**DTT**)表现出更大的平面结构，在光电方面也得到了较广泛的研究[46]。以其为给体单元的聚合物，如图1.11中的聚合物**PDTT–PDPP**、**PDTT–TPD**和**PDTT–TTz**，表现出了宽的吸收光谱，但由于其分子HOMO能级较高和微相分离不好，导致其效率经常偏低，分别为0.21%、0.51%和0.73%。此外，硒吩、噻唑及苯等结构简单的单元也在BHJ–PSCs的聚合物给体材料中得到较广泛的研究。由于其不同的光电特性，与合适的受体单元共聚得到的聚合物也能表现出较优异的光伏性能[45]。

环戊联噻吩(**CPDT**)也被称为环戊二烯并双噻吩，是一个非常重要的给体单元，得到广泛的研究。**CPDT**具有平面的三并环结构，有利于分子间的π–π作用和分子的有序排列。再加之其4-位的两个烷基链保证了聚合物良好的溶解性，使得基于它为给体单元的聚合物通常能表现出良好的光伏性能。如图1.12所示，







图1.12 基于**CPDT**、**DTP**、**DTS**、**DTG**和**DTTG**的BHJ–PSCs电子给体聚合物材料

Figure 1.12 BHJ–PSCs electron-donor polymer materials based on **CPDT**, **DTP**, **DTS**, **DTG** and **DTTG**

含**CPDT**和**DPP**的聚合物**PCPDP–PDPP**，表现出了1.3%的PCE值[47]。而二噻吩并[3,2-*b*:2′, 3′-*d*]吡咯(**DTP**)是将**CPDT**的4-位碳原子用氮原子替代，将sp3杂化变为了sp2杂化。与**CPDT**相比，基于它的聚合物表现出更好的平面性和更高的电荷迁移率，进而提高了其PCE值，如聚合物**PDTP–PDPP**得到了2.0%的PCE[47]。由于C、Si、Ge原子相近的电子特性，科学家们还设计出了二噻吩并[3,2-*b*:2′, 3′-*d*]硅咯(**DTS**)和二噻吩并[3,2-*b*:2′, 3′-*d*]锗杂环戊二烯(**DTG**)。二噻吩并[3,2-*b*:2′, 3′-*d*]硅咯(**DTS**)是将**CPDT**的4-位碳原子用硅原子替代，使得基于**DTS**的聚合物分子表现出更好的微观相态，进而提高PCE值[48]。如聚合物**PDTS–BTA**和**PDTS–DTBTA**，分别得到了1.6%和3.8%的PCE值。二噻吩并[3,2-*b*:2′, 3′-*d*]锗杂环戊二烯(**DTG**)是将**CPDT**的4-位碳用锗原子替代。由于C**–**Ge键更长，使得烷基链稍远离主链，能增强聚合物分子间的π**–**π作用[49]。如聚合物**PGe1–C8**、**PGe1–EH**、**PGe2**分别表现出1.5%、2.9%、4.1%的效率值。为了优化光物理性质和提高光伏性能，**DTG**的基础上，两边各并上一个噻吩环，延长了共轭长度、增大平面及降低能隙，科研工作者合成出了二（噻吩并[3,2-*b*]噻吩）并锗杂环戊二烯(**DTTG**)。如**DTTG**与噻吩并吡咯二酮(**TPD**) 共聚得到聚合物**PDTTG–TPD**，相比于聚合物**PGe2**，表现出了更宽的吸收光谱和更好的微观相态，并获得了7.2%的PCE[50]。

基于咔唑的聚合物由于良好的发射光谱，早期在聚合物发光二极管中得到了广泛研究[51–52]。随着对此类聚合物的深入研究，其良好的空穴迁移率渐渐得到了关注，进而也被用于制备PSCs器件。早期最成功的D–A聚合物**PCDTBT**（结构如图1.13所示），经过对PSCs器件的优化，其PCE达到了3.6%[53]。在聚合物**PCDTBT**的基础上，Heeger等人[54]制备了基于以PC71BM为电子受体材料的BHJ–PSCs器件，其PCE提高到了6.1%。为了提高聚合物的分子平面性及延长共轭长度，耿延候等人[55]在咔唑合成了二噻吩[2,3-*b*;7,6-*b*]咔唑和二噻吩[3,2-*b*;6,7-*b*]咔唑，和将它们与**BT**单元共聚的聚合物**P(BT–C1)**和**P(BT–C2)**（如图1.14所示）分别获得了4.9%和5.0%的较高PCE值。

芴由于好的加工性和高的热稳定性及化学稳定性，在光电材料中得到了广泛的应用。基于芴的共轭聚合物通常具有较高的空穴迁移率和低的HOMO能级，使其成为了PSCs领域的热点研究对象。在芴的9-位上通常会用双烷基取代，并可通过调节烷基链的长短来调控此类聚合物的溶解性和平面性。目前，芴常作为给电子单元，与许多受体单元共聚来获得大量的D–A型共聚物。如芴与**BT**单元共聚的聚合物**PFBT**表现出了较大的电子迁移率，因此早期被用于电子传输材料，但其器件只达到了4%的IPCE值[56]。为了延长共轭体系，在**BT**单元两端加入噻吩单元后与芴共聚的聚合物**PFDTBT1**、**PFDTBT2**和**PFDTBT3**作为电













图1.13 基于芴、咔唑和二噻吩并咔唑的BHJ–PSCs电子给体聚合物材料



Figure 1.13 BHJ–PSCs electron-donor polymer materials based on fluorine, carbazole and dithienocarbazole

子给体材料被用于BHJ–PSCs中，结构如图所示[57–60]。就聚合物**PFDTBT1**和**PFDTBT2**来说，其较低的HOMO能级使它们均得到了超过1.0 V的高开路电压。而由于烷基链的稍微变化，稍微加强了分子间的π–π作用，使得聚合物**PFDTBT1**和**PFDTBT2**的能量转换效率分别为2.2%和2.8%。对于聚合物**PFDTBT3**而言，噻吩上多了较强推电子的烷氧基，其HOMO能级有所提高，开路电压也相应降低，其能量转换效率降低到了1.6%。后经过几个研究组的优化，将共聚物**PFDTBT1**的PCE值提高到了4.5%[61]。为了平衡电子和空穴的迁移率，引入少

量咔唑为给体单元合成了一系列三元共聚物**P(F49C1–DTBT)**、**P(F45C5–DTBT)**和**P(F40C10–DTBT)**。共聚物**P(F45C5–DTBT)**表现出了更相近的电子和空穴的迁移率，并得到了5.1%的PCE。除了**BT**外，芴也与许多其它受体单元共聚来合成D**–**A聚合物。如芴与苯并二吡嗪单元共聚得到的聚合物**PFDTTQ**，其PCE为2.3%[62] 。

2008年以来，Yang等人报道了一系列基于苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**BDT**)

的D–A共轭聚合物电子给体材料（如图1.14所示），并系统研究了此类聚合物的



图1.14 基于**BDT**的BHJ–PSCs电子给体聚合物材料

Figure 1.14 BHJ–PSCs electron-donor polymer materials based on **BDT**

光伏性能。**BDT**单元由于结构对称和平面性好等优点，引入聚合物均得到了较好的光伏性能。目前，已经有数个基于**BDT**为给体单元和噻吩并[3,4-*b*]噻吩单元为受体的共聚物获得了超过6.5%的效率[63]（如图1.14所示）。从聚合物**PBDTTT–C**到**PBDTTT–CF**，噻吩并[3,4-*b*]噻吩受体单元上多引入了氟原子，聚合物的HOMO和LUMO能级均得到了降低，*V*oc和*J*sc有所提高，进而导致

PCE 从6.5%提高到了7.7%. 相对于聚合物**PBDTTT–CF** 来说，聚合物

**PBDTTT–EF**分子中受体单元上羰基用酯基替代，相应的HOMO和LUMO能级同时提高，*V*oc和*J*sc稍有降低，其PCE降低到了7.4%。对于基于**BDT**的D**–**A共聚物来说，**BDT**单元的共轭侧链也是一个值得注意的问题。为了更好地调控此类聚合物的溶解性、光物理性质、分子能级、微观相态及光伏性能，在其4,8-两个位置用各种不同的取代基取代（如图1.14所示），如烷基，烷氧基，烷巯基，炔基，并噻吩，苯，呋喃，噻吩，硒吩等，均得到了优异的光伏性能，绝大部分聚合物的PCE都超过了7%[64–69]。值得一提的是4, 8-二（2-乙基己巯基）苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**DSBDT**)，由于硫原子与氧原子相似的电性质及其给电子能力弱于氧原子，表现出了多种优异的性质。如彭强研究组[68]报道了基于**DSBDT**单元的聚合物**PBDTFBZS**，并获得了9.3%的高效率，达到了全球单结BHJ–PSCs光电转换效率的领先水平。4, 8-二噻吩-苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩也是一个非常优异的给电子单元，得到了非常深入的研究并取得了较好的成果。基于该类**BDT**单元的聚合物通过在不同位置引入不同数量的F原子来达到调控光伏性能的目的。如图1.14中的聚合物**PBT–0F**、**PBT–1F**、**PBT–2F**及**PBT–3F**，F原子的位置和数量调节，聚合物的分子能级和微观结构得到了很好的调控，最好的聚合物**PBT–3F**更是达到了8.6%的效率[66]。

通过BHJ–PSCs聚合物给体材料的研究知道，通过引入官能化的侧链能有效地改变聚合物的光电性能并提高光伏性能。前几年，李永舫课题组全面研究了多种含有共轭侧链的聚噻吩衍生物，结构如图1.19所示[70–80]。共轭侧链的取代基有噻吩乙烯基、苯乙烯基和苯乙炔基等，如聚合物**PEHPTV**、**PT1 ~ PT3**、**P3OPET**、**P1** ~ **P3**等。通过调节共轭侧链及其长度和单元比例来优化聚噻吩衍生物的光伏性能。其中聚合物**P3**，引入双噻吩乙烯基侧链实现了在350 ~ 650 nm非常强的吸收，并获得了3.18%的效率，比同样器件条件下的聚合物**P3HT**高出38%。为进一步研究侧链对光伏性能的影响，近年来本课题组将受体单元引入侧链合成了一系列主链D–侧链A型的聚合物给电子材料并展开了全面研究，且取得了良好的进展。研究证实：通过双键桥连各种受体单元，很好地调控了该类聚合物半导体材料的溶解性、分子量、吸收光谱、分子能级、聚集态结构、载流子迁移率以及光电转换效率[81–85]。2011年，古兆杰等人[81]将**BDT**单元与4-(4-己基-2-噻吩) -7-[2-(2, 5-二溴-3-噻吩-乙烯) -4-己基-2-噻吩]苯并[*c*][1, 2, 5]噻二唑(**TVDTBT**)

侧链单元共聚得到的聚合物**PTG1**，并获得了当时较高的效率4.3%。为了拓宽吸收光谱，古兆杰等人[82–83]在聚合物**PTG1**的侧链末端接入不同的给电子或吸电子基元合成了一系列聚合物**PT–DTBTCN**、**PT–DTBTDT**、**PT–DTBTMT** 及

**PT–DTBTID**。该系列聚合物的吸收光谱都得到了一定程度的拓宽，但由于

HOMO能级升高导致了*V*oc降低，并且FF也大幅度减小，从而导致其效率都有没有得到提高。2013年，王长伟等人[84]将侧链受体单元改为了异靛蓝(**ID**)合成了聚合物**PBDT–TID**，其效率提高到了5.3%，并以此聚合物制备了反式BHJ–PSCs器件，获得了6.5%的高效率，这也是目前这类聚合物最高的效率。除了侧链的修饰和优化外，刘勋ft等人[85]还通过将主链上的噻吩用噻唑代替合成了聚合物

**PT–Tz–DTBT**和**PT–Tz–DTffBT**，由于其相对于聚合物**PTG1**更低的HOMO能级和稍宽的吸收光谱，*V*oc和FF得到了轻微的提高，从而导致光电转换效率达到了

4.42%。





图 1.15 基于侧链型的BHJ–PSCs电子给体聚合物材料

Figure 1.15 the polymers with side chains used in BHJ–PSCs as electron-donor materials

### 1.5.2 BHJ–PSCs的电子受体材料

从BHJ–PSCs的发现到研究至今，研究最多的受体材料依然还是各种富勒烯的衍生物，最典型也最常用的是PC61BM和PC71BM，结构如图1.16所示。在共轭聚合物与PCBM的共混材料中，两相间能发生快速的光诱导电荷转移，这有利于光伏效应。据文献报道，基于**P3HT**/PC61BM的BHJ–PSCs在热或溶剂退火的处理后，PCE值为4%左右[86]。这较低的PCE值除了是由于基于**P3HT**/PC61BM活性层的吸收光谱偏窄，还有两个分子间的LUMO能级差比较大的原因导致了能量过大的损失。一般情况下，给受体分子的LUMO能级之差0.3 ~ 0.5 eV就足以提供电荷分离所需的驱动力，但**P3HT**和PC61BM的LUMO能级之差却超过了1.0 eV，这就导致了电荷分离时损失大量的能量，进而使*V*oc降低，其PCE也难以达到提高。为了获得优异的光伏性能，富勒烯衍生物应具有好的溶解性、宽而且强的吸收光







































图1.16 一些用于BHJ–PSCs的富勒烯类电子受体材料



Figure 1.16 Some fullerenes used in BHJ–PSCs as electron-acceptor materials



谱及较高的LUMO能级。近年来，富勒烯受体材料的研究也取得了较大的进展

[87–89]。如李永舫课题组报道了一个新的富勒烯衍生物IC60BA，并表现出了良好的溶解性，较高的LUMO能级(比PC61BM提高了0.17 eV)[89]，基于**P3HT**/IC60BA的光伏器件达到了6.48%的效率[90]。为此，大量的富勒烯衍生物被合成出来（如图1.16），通过调控它们的分子能级，吸收光谱以及与给体材料的相分离等手段，取得了较好的成果[11]。

然而除了实验室小规模制备光伏器件外，富勒烯衍生物并不是一个用于工业化的理想受体材料。这是由于它们合成昂贵，难以纯化，空气稳定性不佳等。相反，萘二酰亚胺(**NDI**)衍生物更具吸引力[91–93]。它们具有低的LUMO能级，在大气和化学环境中稳定性好，而且还有较高的电子迁移率。此外，它们还有很多优点，如固体薄膜态时，更宽的吸收光谱、更好的堆积。最重要的是，它们的价格便宜且容易大规模纯化生产。如图1.17所示，基于聚合物**PTB7–Th**为电子给







图1.17 用于BHJ–PSCs的聚合物电子给体材料

Figure 1.17 The polymers used in BHJ–PSCs as electron-acceptor materials

体和聚合物**PNDIT–HD**为电子受体的BHJ–PSCs的效率达到了5.96%[91]，这是目前全聚合物BHJ–PSCs最高的效率之一。为此，还有很多科学家做了基于**DPP**和噻唑等单元的聚合物，用以调节对太阳光的吸收，分子能级以及和给体共混薄膜的微相结构[94–95]。

可溶解无富勒烯的有机小分子受体在BHJ–PSCs中也越来越多被合成、应用并报道出来。相比于聚合物受体材料，有机小分子受体具有确定的分子结构，更容易进行合成和纯化，同样也可进行大面积生产[96–98]。这不仅平衡了聚合物给体的高速发展，也能提供许多的D/A材料共混的方法来探索高性能的光伏器件。小分子的结构十分简单，如图1.18中的小分子**YF25**和**FBR**。以聚合物**P3HT**为给体和**FBR**为受体的器件就达到了4.1%的效率[97]。基于苝二酰亚胺(**PDI**)的小分子受体也有了很多报道，能很容易地调控其光物理和光电方面的性质。如



图1.18 用于BHJ–PSCs的小分子电子给体材料



Figure 1.18 The small organic moleculars used in BHJ–PSCs as electron-acceptor materials

图1.18中小分子**Bis–PDI–T–MO**及不同取代基的**PDI**衍生物，通过简单的化学修饰，分子能级和堆积作用就可得到很好的优化[98, 100]。如以聚合物**P3HT**为给体和**Bis–PDI–T–MO**为受体的器件，其PCE值达到了4.34%[98]. Zhan课题组还合成了3D–星型的**S(TPA–PDI)**小分子，以三苯胺(**TPA**)为核，减小了分子间的作用和聚集、表现出强且与给体分子互补的吸收光谱及合适的分子能级，以聚合物**PBDTTT–C–T**为给体的器件效率达到了3.32%[101]。

## 1.6 论文的设计思想和主要研究内容

近年来，随着光敏材料和BHJ–PSCs器件的不断改进和优化，BHJ–PSCs的光伏性能也取得了很大程度地提高。但较低的效率依然是制约BHJ–PSCs实现工业化生产的主要原因。新型聚合物给体材料的开发与研究是提高光伏性能一个非常重要的途径。根据前面对BHJ–PSCs的工作原理及聚合物给体材料的分析，在设计和合成聚合物电子给体材料时应着重考虑以下几点：

(1)好的溶解性和成膜性，这是制备高性能光伏器件的基本保证。

(2)与受体材料相匹配的分子能级，这能保证电荷可以有效的分离和减少能量损失，以提高开路电压*V*oc。

(3)在可见–近红外光区具有宽且强的吸收，这有利于对太阳能的利用和提高光伏器件的*J*sc。

(4)高的电荷迁移率，这有利于降低激子复合的几率。

(5)与受体材料共混制备的活性层能形成良好的D/A互穿网络的微观结构，这有利于电荷的传输。

除此之外，还有许多其它因素影响BHJ–PSCs光伏性能，且很多不是非常明确，需要研究者们逐步地探索、研究和分析。基于此，我们进行了以下研究：

(1)在目前常用的、光伏性能优良的给体基元4, 8-二（2-乙基己氧基）苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**DOBDT**)的基础上，设计并合成了不对称的4-(2-乙基己氧基) -8-(2-乙基己巯基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**SOBDT**)和对称的4, 8-二（2-乙基己巯基）苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**DSBDT**)，并将其与**DPP**受体单元共聚得到了两个新型共轭聚合物**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**。对其光物理性质、电化学及光伏性能进行了全面的研究。研究发现，两个聚合物不仅保持了**DOBDT**类聚合物的宽吸收光谱，还能通过烷巯基替代烷氧基的方式降低分子的HOMO能级，进而影响光伏性能。但聚合物的溶解性有待提高，HOMO能级也有待进一步降低。

(2)为了改善上述（1）中共聚物较差的溶解性和较高的HOMO能级，设计并合成了两个基于不对称**SOBDT**单元的侧链型共轭聚合物**PSOBDT–FBT** 和

**PSOBDT–TID**。并研究了不同侧链单元对聚合物光物理性质、电化学及光伏性

能的影响。研究发现，由于引入了侧链受体单元，两个聚合物都表现出了低的

HOMO能级、好的溶解性、与受体分子较好的相容性及较好的光伏性能。

(3)基于本课题组近几年来对侧链型共轭聚合物研究的基础上，为拓宽侧链型聚合物的吸收光谱，设计并合成了两个新型双受体侧链型共轭聚合物

**PBDT–BT**和**PBDT–Q**。初步探讨了双受体侧链对聚合物光物理性质、电化学及光伏性能的影响。研究发现，聚合物的吸收光谱都有小幅度的红移。但由于与受体分子较差的相容性不利于获得较高的*J*sc，继而影响了光伏性能的提高。

(4)芴是一种较优良的有机光电材料，但含芴的聚合物给体材料很少能得到高效的光伏性能。为拓展芴的π共轭长度及增强其电子离域能力，我们合成了三个基于9-(二(2-(2-乙基己基) -5-噻吩) -亚甲基) -芴(**FDT**)给电子单元的共轭聚合物**PFDT–BT**、**PFDT–DTBT**和**PFDT–TTBT**。在这三个聚合物中，都是以**BT**作为受体单元，并用0 ~ 2个噻吩桥连。研究了不同数量的噻吩桥对聚合物光物理性质、电化学及光伏性能的影响。研究表明，随着噻吩数量的增多，聚合物的吸收光谱和HOMO能级分别有很大幅度的红移和提高。这既有利于提高*J*sc，又会导致低的*V*oc，这在它们的光伏性能研究中得到了体现。

(5)为了获得在可见光区和近红外光区宽且强的吸收光谱及合适的分子能级，设计并合成了含两个受体单元和一个给体单元的一系列新的三元无规共聚物

**P1**、**P2**和**P3**。系统研究了两个受体单元不同的比例对聚合物光物理性质、电化学及光伏性能的影响。研究发现，随着弱受体单元**TVDTBT**含量的增大，聚合物在300 ~ 600 nm的吸收强度增大、HOMO能级降低及空穴迁移率增大，这有利于同时增大*V*oc和*J*sc，使得共聚物**P3**得到了最优的光伏性能。

# 第2章 基于不对称和对称烷巯基取代苯并二噻吩的聚合物 的合成及性能研究

## 2.1 前言

在最近十多年里，BHJ–PSCs以其成本低，质量轻及柔性等优点，得到了广泛的关注和研究[102–103]。最近，基于低能隙共轭聚合物和富勒烯衍生物的

BHJ–PSCs的光电转换效率已经突破了10%[9–11]。合成新型聚合物电子给体材料是提高光伏性能的一个重要途径。而新型聚合物给体材料应具有良好的溶解性、宽的吸收光谱、合适的分子能级和高的空穴迁移率等特性[104–105]。

目前被广泛研究的D–A型共轭聚合物，就是给电子单元（D）和受电子单元

（A）交替的聚合物[106–107]。为提高BHJ–PSCs的光伏性能，大量给电子单元和受电子单元被设计、合成并成功用于D–A型聚合物光伏材料中。在众多的D–A共聚物中，给体单元苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**BDT**)引发了广大研究者的兴趣。因为**BDT**单元具有很多优异的性质，如结构对称、平面性好及π共轭延长等，这均有利于增强电子的离域能力和分子间的作用，进而提高其聚合物的电荷迁移率

[108–110]。很多基于4, 8-两位双烷氧基取代的苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**DOBDT**)为给体单元的共聚物获得了超过8%的光电转换效率[66]。最近，4, 8-两位双烷巯基取代的苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**DSBDT**)也被开发了出来[111]，且基于它的聚合物的BHJ–PSCs得到了9.3%的高效率[68]。优异的光伏性能表明，**DSBDT**单元是一个优异的给电子单元。在此基础上，我们设计合成了不对称的4-(2-乙基己氧基) -8-(2-乙基己巯基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**SOBDT**)基元和对称的4,8-二（2-乙基己巯基）苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**DSBDT**)基元，并将之分别与强拉电子的吡咯并吡咯二酮(**DPP**)共聚。这是由于基于**DPP**单元的共轭聚合物通常在近红外区表现出强的吸收光谱和较优的光电转换效率[112–113]。基于此，我们通过Stille





图2.1 聚合物**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**的分子结构

Figure 2.1 The molecular structures of the polymers **PSOBDT–DPP** and **PDSBDT–DPP**





偶联反应合成了两个分别以**SOBDT**和**DSBDT**为给电子单元的新型共轭聚合物

**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**。着重考察了不同对称性的烷氧基或烷巯基对聚合物的光物理性质、电化学和光伏性能的影响。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 试剂、药品及测试方法

所用试剂、药品和处理方法可见附录表A，测试条件和方法及仪器可见附录表B。

### 2.2.2 单体及聚合物的合成

单体和目标聚合物的合成路线如图2.2所示：









图 2.2 单体和聚合物的合成路线



Figure 2.2 The synthetic routes of the monomers and polymers

单体**M3**参照其相关文献[112]合成。

齐聚物**1**的合成**（1）**

参照文献[114]的合成方法，将2.00 g (9.08 mmol)苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩-4,8-二酮、2.00 g (4.95 mmol)劳森试剂和50 mL氯苯加入到100 mL圆底瓶中。氮气保护下，回流反应2 h。亮黄色固体析出，过滤，并用乙醇和氯苯分别洗涤三遍并收集固体，真空干燥后，即得到产物**1**，产量1.63 g，产率75.9%。由于在常用有机溶剂如CHCl3中溶解性很差，故没做任何表征直接进行下一步反应。

齐聚物**2**的合成**（2）**

将7.04 g (31.88 mmol) 苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩-4,8-二酮、17.01 g (42.05

mmol）劳森试剂和150 mL氯苯加入到250 mL圆底瓶中。氮气保护下，回流反应5 h。反应结束，冷至室温后倒入200 mL甲醇中，过滤，并用氯苯洗涤三遍，收集固体并真空干燥，即得到产物**2**，产量1.65 g，产率20.3%。在CHCl3中溶解性也很差，故未进行表征直接进行后面的反应。

4-(2-乙基己氧基) -8-(2-乙基己巯基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩的合成**(3)**

将1.01 g (4.28 mmol)齐聚物**1**、15 mL THF和6 mL NaOH水溶液(10%)加入50 mL三口瓶中，氮气保护下搅拌0.5 h. 然后将0.60 g NaBH4和6 mL NaOH

水溶液(10%)的混合溶液缓慢注入反应液。约0.5 h后，缓慢注入4.09 mL (25.69 mmol) 2-乙基己基溴，继续搅拌反应6 h。反应完毕，向反应液中倒入80 mL水，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相并用蒸馏水洗三次，无水MgSO4干燥，过滤，旋蒸除去溶剂。粗产物经硅胶柱层析纯化（洗脱剂为石油醚），得淡黄色油状物，即为产物**3**，产量1.02 g，产率51.5%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.72–7.70 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.54–7.52 (d,

*J* = 5.6 Hz, 1H), 7.50–7.48 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 7.42–7.40 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H),

4.28–4.26 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 2.93–2.92 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 1.84–1.80 (t, *J* = 6.0 Hz,

1H), 1.70–1.38 (m, 13H), 1.22–1.16 (m, 4H), 1.05–0.98 (m, 3H), 0.96–0.91 (m, 3H),

0.84–0.81 (m, 6H). 13C NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 151.08, 148.03, 144.25,

142.54, 141.11, 131.46, 130.58, 128.36, 115.01, 75.68, 40.76, 40.14, 39.76, 32.30,

30.56, 29.70, 29.25, 28.85, 25.65, 23.94, 23.14, 22.96, 14.13, 14.08, 11.33, 10.85. MALDI-TOF MS (C26H38OS3) *m/z*: calcd for 462.208; found, 462.218.

4,8-二（2-乙基己巯基）苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩的合成**(4)**

将1.55 g (6.09 mmol)齐聚物**2**、20 mL THF和10 mL NaOH水溶液(10%)加入50 mL三口瓶中，氮气保护下搅拌30 min. 然后将0.91 g NaBH4和6 mL NaOH

水溶液(10%)的混合溶液缓慢注入反应液。0.5 h后，缓慢注入4.09 mL（25.69



图 2.3 化合物**3**的1H NMR图谱

Figure 2.3 The 1H NMR spectra of compoud **3**



图 2.4 化合物**3**的13C NMR图谱

Figure 2.4 The 13C NMR spectra of compoud **3**

mmol）2-乙基己基溴，并继续反应8 h。反应结束，加入80 mL水终止反应，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相并用水洗涤两次，无水MgSO4干燥，过滤，旋蒸除去溶剂。粗产物经硅胶柱层析纯化（洗脱剂为石油醚），得黄色油状物，即为产物**4**，产量1.96 g，产率41.0%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.75–7.74 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.55–7.53 (d,

*J* = 5.6 Hz, 2H), 2.99–2.98 (d, *J* = 3.6 Hz, 4H), 1.54–1.18 (m, 18H), 0.83–0.81 (m, 12H). MALDI-TOF MS (C26H38S4) *m/z*: calcd for 478.186; found, 478.195.



图 2.5 化合物**4**的1H NMR图谱

Figure 2.5 The 1H NMR spectra of compoud **4**

2,6-二(三甲基锡) -4-(2-乙基己氧基) -8-(2-乙基己巯基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩的合成**(M1)**

将0.50 g (1.08 mmol)化合物**3**加入50 mL三口瓶中，氮气保护下将20 mL无水THF注入反应瓶中。降温至–78 oC后，将1.13 mL (2.81 mmol)正丁基锂的正己烷溶液(2.5 M)缓慢注入，反应1 h后升温至室温继续反应1 h。这时反应液变为白色浑浊液。再降至–78 oC后，注入1.51 mL (3.02 mmol)三甲基氯化锡的正己烷溶液(2 M)，并室温反应过夜。反应完毕，加入50 mL水终止反应。用乙醚萃取四次，合并有机相并水洗五次，无水MgSO4干燥，过滤，旋蒸除去溶剂，并用甲醇洗涤三次，得淡黄油状物，即为产物**M1**，产量0.82 g，产率96.3%。



图 2.6 单体**M1**的1H NMR图谱

Figure 2.6 The 1H NMR spectra of the monomer **M1**



图 2.7 单体**M1**的13C NMR图谱

Figure 2.7 The 13C NMR spectra of the monomer **M1**

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.71 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 4.22–4.21 (d, *J* =

4.8 Hz, 2H), 2.87–2.86 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 1.76–1.11 (m, 18H), 0.97–0.86 (m, 12H),

0.38–0.39 (m, 18H). 13C NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 151.14, 148.07, 144.28,

142.61, 141.11, 131.47, 130.61, 128.38, 115.07, 75.70, 40.82, 40.16, 39.83, 32.35,

30.61, 29.28, 28.87, 25.71, 24.00, 23.15, 22.97, 14.16, 11.34, 10.87, –8.40. MALDI-TOF MS (C32H54OS3Sn2) *m/z*: calcd for 788.137; found, 788.173.

2,6-二(三甲基锡) -4,8-二（2-乙基己巯基）苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩的合成**(M2)**

和上述合成**M1**的步骤和后处理一样，将0.62 g (1.29 mmol) 化合物**4**、18 mL

无水THF、1.23 mL (3.08 mmol)正丁基锂的正己烷溶液(2 M)、1.72 mL (3.44

mmol）三甲基氯化锡的正己烷溶液(2.5 M)一起反应。甲醇洗涤四次后得淡黄油状物，即为产物**M2**，产量0.96 g，产率92.5%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.67 (s, 2H), 2.93–2.91 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H),

1.49–1.20 (m, 18H), 0.87–0.85 (m, 12H), 0.45 (s, 18H). MALDI-TOF MS

(C32H54S4Sn2) *m/z*: calcd for 804.115; found, 804.171.

聚合物**PSOBDT–DPP**的合成

将92.9 mg (0.136 mmol)单体**M1**、107.3 mg (0.136 mmol)单体2,5-二(2-乙基己基) -3,6-二（5-溴噻吩-2-基）吡咯并[3,4-*c*]吡咯-1,4-二酮(**M3)**和12 mL无水甲苯加入25 mL反应瓶中，并通氮气流15 min. 快速加入15 mg Pd(PPh3) 4，并继

续通氮气流30 min。撤掉氮气流，在氮气氛围中升温至105 oC避光反应2 d。反应完毕，冷到室温后，逐滴加入到100 mL甲醇中，析出大量蓝绿色固体。在索氏提取器中先用甲醇和石油醚各120 mL依次抽提24 h，最后用氯仿提取出我们所要的目标聚合物。旋转蒸发除去溶剂，得到90.1 mg蓝绿色固体，即为目标聚合物**PSOBDT–DPP**，产率67.3%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 9.44–8.75 (br, 2H), 8.00–6.72 (br, 4H),

4.62–3.75 (br, 6H), 3.16–2.72 (br, 2H), 2.13–0.58 (m, 60H). GPC: *M*n = 20.5 Kg

mol–1, *M*w = 40.4 Kg mol–1.

聚合物**PDSBDT–DPP**的合成

按照上述合成聚合物**PSOBDT–DPP**的步骤，将109.4 mg (0.136 mmol)单体**M2**、107.3 mg (0.136 mmol)单体**M3**和12 mL无水甲苯和及15 mg Pd(PPh3) 4用于聚合反应。抽提，旋除溶剂后得到97.7 mg蓝绿色固体，即为目标聚合物**PDSBDT–DPP**，产率65.0%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 9.33–8.79 (br, 2H), 8.02–6.94 (br, 4H),

4.36–3.76 (br, 6H), 3.15–2.79 (br, 2H), 2.11–0.61 (m, 60H). GPC: *M*n = 13.1 Kg



图 2.8 聚合物**PSOBDT–DPP**的1H NMR图谱

Figure 2.8 The 1H NMR spectra of the polymer **PSOBDT–DPP**



图 2.9 聚合物**PDSBDT–DPP**的1H NMR图谱

Figure 2.9 The 1H NMR spectra of the polymer **PDSBDT–DPP**

mol–1, *M*w = 25.3 Kg mol–1.

### 2.2.3 BHJ–PSCs器件的制备

基于所合成聚合物的BHJ–PSC器件一般都是采用传统的“三明治”结构，即ITO/MoO3 (20 nm) /聚合物：PC61BM (或PC71BM) (~100 nm) /LiF (0.5 nm) /Al (100 nm)。在BHJ–PSCs器件中，我们都是以ITO玻璃为阳极和LiF/Al为阴极来构造的。首先将ITO玻璃洗净烘干后，在5×10–4 Pa压力下蒸镀一层薄的MoO3修饰层，其厚度约20 nm。光敏层则是由所合成的聚合物和PC61BM或PC71BM的氯苯或邻二氯苯溶液（浓度一般为20 mg mL–1）旋涂到ITO/MoO3的表面制成，并在氮气氛围下110°C退火15 min。继而LiF/Al阴极也在恒压5×10–4 Pa的条件下，蒸镀到光敏层表面，这便构成了我们所需的光伏器件。活性层的膜厚由Ambios Technology XP-2测得。活性层的面积则由ITO和金属电极之间距离算出，约3.8 mm2。电流–电压(*J*–*V*)特征曲线由Keithley 2602在光照强度100 mW cm–2测得。IPCE曲线由Zolix DCS300PA数据采集系统测得。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 单体和聚合物的合成与表征

单体2,5-二(2-乙基己基) -3,6-二（5-溴噻吩-2-基）吡咯并[3,4-*c*]吡咯-1,4-二酮(**M3**)参照相关文献合成，其现象和产率都与文献相近。单体**M1**和**M2**均是通过三步有机反应得到，即劳森反应，还原反应，烷基化反应以及锡化反应。首先齐聚物**1**的合成是将原料和劳森试剂混合，在氮气氛围中，回流反应2 h即可完成，其后处理相当简单，产率也较高。由于齐聚物**1**在常用溶剂中溶解性不好，故没有做表征就进行了后面的反应。将齐聚物**1**通过NaBH4还原和烷基化反应，即一锅两步反应后，再经硅胶柱层析得到化合物**3**。产物通过1H NMR, 13C NMR和飞行质谱证实了其结构。在1H NMR谱图中，四个非常清楚的芳氢双峰信号，是由不对称的烷巯基和烷氧基引起。而4.28 ppm处的双峰为-OCH2-的质子信号，

2.93 ppm处的双峰为-SCH2-的质子信号。上述六种氢信号面积比为1:1:1:1:2:2，符合化合物**3**中氢的数量比。锡化反应是通过2.6倍当量的正丁基锂先完全脱掉噻吩α-位上的质子，生成苯并二噻吩的双锂盐，再用三甲基氯化锡与锂离子交换，即可得到单体**M1**，产率高达96.3%。并用1H NMR, 13C NMR和飞行质谱证实了其结构的正确性。在其1H NMR谱图中，与化合物**3**相比较，少了两个芳氢的信号，且两个芳氢信号都变为了单峰。在0.39 ppm处多了一个很高的单峰信号，这是-SnCH3的质子信号。上述三种氢相对积分面积比为1: 1: 18，符合其分子的数

量比。在其13C NMR谱图中，在–8.40 ppm处有一个很明显的信号，这是-SnC的碳信号。单体**M2**与**M1**的合成方法相似，也做了相应的表征。两个聚合物**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**通过Stille反应，用零价钯作催化剂，氮气氛围下反应2 d得到。沉降后的粗产物在索氏提取器中先用甲醇和石油醚提取出催化剂和小分子量的分子。最后用氯仿抽提，旋蒸除去溶剂即可得到所要的目标聚合物，其结构都通过了1H NMR验证。

这两个聚合物在氯仿和THF中溶解性较差。在以聚苯乙烯为标准和THF为溶剂的GPC中，测得数均分子量(*M*n)和重均分子量(*M*w)分别为**PSOBDT–DPP**: *M*n = 20.5 Kg mol–1, *M*w = 40.4 Kg mol–1; **PDSBDT–DPP**: *M*n =

13.1 Kg mol–1, *M*w = 25.3 Kg mol–1 .



图 2.10 聚合物的TGA曲线(扫描速率为20 oC min–1)

Figure 2.10 TGA curves of the polymers at the scan rate of 20 oC min–1

表 2.1 聚合物的分子量和热性能

Table 2.1 Molecular weights and thermal properties of the polymers

| Polymers | Yields (%) | Mn (Kg mol–1) a | Mw (Kg mol–1) a | PDI | Td (°C ) b |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| PSOBDT–DPP | 67.3 | 20.5 | 40.4 | 1.97 | 349 |
| PDSBDT–DPP | 65.0 | 13.1 | 25.3 | 1.93 | 340 |

*a* 由THF为溶剂的GPC测得；*b* 由TGA测得失重5%的温度。

### 2.3.2 聚合物的热稳定性

热稳定性是聚合物给体材料能否用于制备光伏器件的首要条件。因此本文采用热失重分析(TGA)研究了两个聚合物的热性能。图2.10为它们的TGA曲线，有关数据归纳于表2.1。聚合物**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**显示出失重5%的温度分别为349和340 oC，表明这两个聚合物都有良好的热稳定性能，可用于组装BHJ–PSCs器件。

### 2.3.3 聚合物的光物理性质

我们利用紫外–可见吸收光谱(UV–Vis)分别对两个共聚物在氯仿稀溶液中(0.01 mg mL–1)和固体膜的光物理性质进行了研究，分别如图2.11和2.12所示。在氯仿溶液中时，与大多数含**DPP**单元的聚合物一样，聚合物**PSOBDT–DPP**在500 ~ 900 nm处呈现出了一个较高的吸收带，最大吸收波长在755 nm，其消

光系数为9.1×10 4 (g/mL)–1 cm–1。值得一提的是，在这个吸收带中表现出了两个吸收峰，短波方向的吸收峰归属于聚合物分子骨架的π–π\*跃迁，而长波方向的则归属于分子内的电荷转移(ICT)。在410 nm处有一个很弱的吸收峰，可归属于分子内的n–π\*跃迁。聚合物**PDSBDT–DPP**也呈现出了三个相似的吸收峰，且波长和范围都相似，其最大吸收峰在676 nm处，消光系数为5.2×10 4 (g/mL)–1

cm–1。有趣的是，聚合物**PDSBDT–DPP**的最大吸收峰是分子骨架的π–π\*跃迁峰。与在氯仿溶液中相比，两个聚合物固体薄膜的吸收均表现出了相似的峰型和不明显的红移，这可能是由于分子间的堆叠作用。无论是溶液中还是固体膜，与聚合



图 2.11 聚合物稀氯仿溶液(0.01 mg mL–1)的紫外–可见吸收光谱

Figure 2.11 UV–Vis absorption spectra of the polymers in chloroform solution (0.01 mg mL–1)



图 2.12 聚合物固体膜的紫外–可见吸收光谱

Figure 2.12 UV–Vis absorption spectra of the polymers in thin films

表 2.2 聚合物的光物理和电化学性能

Table 2.2 Photophysical and electrochemical properties of the polymers

Solution Film

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Polymers | *λ*max (nm) | λmax | λedge | g g  (eV) *c* (eV) *d* (eV) *d* (eV) *e* | | | |
|  | (104(g/mL)–1cm–1) *a* | (nm) *b* | (nm) *b* |  |  |  |  |
| **PSOBDT–DPP** | 755 (9.1) | 764 | 978 | 1.27 | −5.19 | −3.65 | 1.54 |
| **PSOBDT–DPP** | 676 (5.2) | 744 | 969 | 1.28 | −5.26 | −3.66 | 1.60 |

*E* opt

HOMO

LUMO

*E* ec

*a* 聚合物氯仿溶液的吸收峰；*b* 聚合物固体薄膜吸收峰及其吸收边带；*c* 由聚合物固体薄膜的吸收边带计算得来的光学带隙，*E*g = 1240/*λ*onset；由CV计算所得。

opt *d*

物**PDSBDT–DPP**相比，聚合物**PSOBDT–DPP**的最大吸收峰都红移了10 ~ 20

nm。这是因为**SOBDT**基元比**DSBDT**基元的给电子能力强。根据固体膜的吸收边带计算可得，聚合物**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**的光学带隙分别为1.27和1.28 eV。

### 2.3.4 聚合物的电化学性能

电化学性能是表征聚合物材料非常重要的一项内容。两个目标聚合物都通过循环伏安法(CV)测试了电化学性能，见图2.13和表2.2。化学电势以二茂铁/二茂铁正离子(Fc/Fc+)的氧化还原电对作为参考标准。真空下，Fc/Fc+的氧化电

位为**–**4.8 eV。而相同条件下，以饱和甘汞作参比电极，我们测得的电位为0.57 V。因此得到聚合物的HOMO和LUMO能级计算公式如下：





经计算可得，聚合物**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**的HOMO能级分别为**–**5.19 eV和**–**5.26 eV。两个聚合物的HOMO能级偏高可能是由于**DPP**单元较强的拉电子能力。而聚合物**PSOBDT–DPP**比聚合物**PDSBDT–DPP**的HOMO能级高的原因是**SOBDT**单元比**DSBDT**单元的给电子能力强。由此我们也可看出，引入烷巯基越多，聚合物的HOMO能级也有一定程度的降低，这有利于光伏器件得到较高的*V*oc。聚合物**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**的LUMO能级分别为**–**3.65和**–**3.66 eV。这两个值较为接近，也都比PC61BM的LUMO能级高出了0.3 eV，这能使电荷在D/A界面处有效的传输和分离。计算可得，聚合物

**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**的电化学带隙分别为1.54和1.60 eV，均分别大于它们的光学带隙。



图 2.13 聚合物薄膜的循环伏安曲线图

Figure 2.13 Cyclic voltammograms of the polymer films

### 2.3.5 聚合物的光伏性能研究

为了研究**BDT**单元上不同数量的烷巯基及其不同的对称性对BHJ–PSCs光电转换效率的影响，我们制备了以两个目标聚合物为电子给体和PC61BM为受体的光伏器件来进行测试研究。图2.14是聚合物和PC61BM质量比为1: 2的*J***–***V* 曲

线。BHJ–PSCs的结构为ITO/MoO3 (20 nm) /聚合物: PCBM/LiF (0.5 nm) /Al (100

nm）[115]。我们将两个聚合物给体和PC61BM受体的质量比都从1: 1到1:4进行优化。其最优的质量比为1: 2，具体数据归纳于表2.3。当聚合物**PSOBDT–DPP** 和

PC61BM混合的质量比从1: 1到1:2时，器件的光电转换效率从0.28%增加到了

0.42%，这是源于器件中*J*sc、*V*oc和FF的同时增加。然而当聚合物**PSOBDT–DPP**与PC61BM的质量比从1: 2到1:4时，其*J*sc和FF都有所降低，使得其PCE表现出了阶梯性的降低。聚合物**PDSBDT–DPP**的光伏性能也有同样的变化趋势，且它的最优混合比也为1: 2。当聚合物**PDSBDT–DPP**与PC61BM的质量比从1: 1变到1: 2时，光电转换效率从0.55%增加到了0.73%。而当聚合物**PDSBDT–DPP**与PC61BM的混合比从1: 2增加到1: 4时，其*J*sc和FF也有轻微的减少。总体而言，聚合物**PDSBDT–DPP**得到了比**PSOBDT–DPP**稍高的*V*oc，主要是因为聚合物**PDSBDT–DPP**较低的HOMO能级。聚合物**PDSBDT–DPP**的电流值2.66 mA cm**–**2高于聚合物**PSOBDT–DPP**的电流值1.61 mA cm**–**2。而且FF值也能看到这个趋势。



图2.14 基于聚合物/PC**61**BM (1/2, w/w) 光伏电池的*J*–*V*曲线

Figure 2.14 *J*–*V* curves of the photovoltaic cells based on the polymers/PC61BM (1/2, w/w)

为了更好地理解两个聚合物光伏性能之间的差别，我们探讨了并联电阻(Rsh)和串联电阻(Rs)。其值均由*J***–***V*曲线计算所得。通常情况下，高效的BHJ–PSCs需要同时具备高的Rsh和低的Rs [116]。从本文前言知道，高Rsh值往往意味着这个光伏器件有效的电荷转移和低的激子复合几率，这非常有利于提高*J*sc和*V*oc[117]。另外，低的Rs对提高*J*sc和FF也很有帮助[118]。计算可得，聚合物**PSOBDT–DPP**/PC61BM (1/2, w/w)薄膜的Rsh和Rs分别为814和2.7Ωcm2。而聚合

物**PDSBDT–DPP**/PC61BM (1/2, w/w)薄膜的Rsh和Rs分别为1104和2.5Ωcm2。对基于聚合物**PDSBDT–DPP**/PC61BM的太阳能电池而言，它的Rsh值很明显地大于另外一个电池，而且它的Rs值也最小，这都很有利于得到相对较高的FF和较好的光电转换效率。

表2.3 聚合物的光伏性能

Table 2.3 Photovoltaic properties of the polymers

Polymers

Polymers

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1:1 | 1.25 | 0.55 | 0.41 | 0.28 |  | |
| **PSOBDT–DPP** | 1:2  1:3 | 1.61  1.17 | 0.60  0.58 | 0.43  0.40 | 0.42  0.27 | 814 | 2.7 |
|  | 1:4 | 0.98 | 0.58 | 0.40 | 0.23 |  |  |
|  | 1:1 | 2.12 | 0.59 | 0.44 | 0.55 |  |  |
| **PDSBDT–DPP** | 1:2  1:3 | 2.66  2.06 | 0.61  0.58 | 0.45  0.41 | 0.73  0.49 | 1104 | 2.5 |
|  | 1:4 | 1.58 | 0.58 | 0.41 | 0.38 |  |  |

/PCBM

*J*sc

(MA cm−2)

*V*oc

FF

(V)

PCE (%)

*Rsh*

(Ωcm2)

*Rs*

(Ωcm2)

## 2.4 本章小结

**1.** 设计并合成了两个基于不对称**SOBDT**和对称**DSBDT**给体单元与**DPP**

受体单元的D**–**A型共轭聚合物**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**，并将之用于

BHJ–PSCs。利用1H NMR对目标聚合物的结构进行了表征。TGA研究表明，两个共聚物失重5%的温度均在340 oC以上，可用于组装光伏器件。

2. 光物理性质研究表明，两个共聚物都表现出300 ~ 900 nm范围内的宽吸收光谱和相似的吸收峰，这有利于获得较高的*J*sc。

3. 电化学测试研究表明，两个聚合物**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**都表现出相近的HOMO能级，分别为**–**5.19和**–**5.26 eV。两个共聚物的LUMO能级均高于**–**3.66 eV，比PC61BM的LUMO能级高出0.3 eV以上，保证了电荷在D/A界面处有效地传输和分离。

4. 基于聚合物**PSOBDT–DPP** 和**PDSBDT–DPP**/PC61BM (1/2, w/w) 的

BHJ–PSC的光电转换效率分别为0.42%和0.73%。聚合物**PDSBDT–DPP**稍好的光伏性能与其相对较大的并联电阻(Rsh)和较小的串联电阻(Rs)有密不可分的关系。虽然这个体系总体效率还较低，但还有很大的优化空间。

# 第3章 含不对称4-(2-乙基己氧基) -8-(2-乙基己巯基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩的侧链型聚合物的合成及性能研究

## 3.1 前言

基于共轭聚合物和富勒烯衍生物的BHJ–PSCs已经得到了广泛的关注和研究[119–127]。由于新型共轭聚合物和器件科技的高速发展，BHJ–PSCs的光伏性能取得了很大程度的提高，目前已经超过了9% [9,10,128,129]。然而，低的光电转换效率依旧是BHJ–PSCs商业化的最大挑战。所以，通过合成新的聚合物电子给体材料来提高光电转换效率还是一个有待攻克的难题[130–135]。设计低能隙共轭聚合物最有效的手段是引入富电子给体和缺电子受体单元来构造给–受体推拉电子结构，可很容易地通过调节给受/体单元来调控聚合物的光谱响应和分子能级，进而优化光伏性能[136–137]。基于这个方式，大量含共轭侧链的聚合物已经被几个研究组做了较系统的研究[138–141]。由于其侧链与主链的搭接作用，这类聚合物往往表现出较低的HOMO能级和较好的溶解性，从而能在BHJ–PSCs器件中表现出较好的光伏性能[81]。

**DOBDT**单元和**DSBDT**单元由于具有对称的结构和好的平面性等特点，经常被引入聚合物给体材料中，并表现出优异的光伏性能[142–147]。而不对称4-(2-乙基己氧基) -8-(2-乙基己巯基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**SOBDT**)作为**DOBDT**和**DSBDT**的结合体，还未被开发和研究。**SOBDT**与上述两类苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩显著不同电子性质的设想，引发了我们的研究兴趣。**SOBDT**分子中的硫原子起到重要的作用。硫原子的给电子能力与氧原子相比较弱，这就导致了其聚合物骨架的π系统轨道相对较差的堆叠作用，还更容易转变为吸电子的亚砜和砜。最重要的是，由于硫氧原子相似的电性质，我们能预测到**SOBDT**优良的性质。

因此，我们通过Stille聚合反应合成了两个基于**SOBDT**单元的新型侧链聚合物**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**. **SOBDT**单元和噻吩交替组成了共轭主链，而5, 6-二氟-4, 7-二（4-(2-乙基己基)噻吩-2-基) -苯并[*c*][1, 2, 5]噻二唑(**DTffBT**)或6-(噻吩-2-基) -二（2-乙基己基）异靛(**TID**)，通过双键作为一个吸电子侧链连接在噻吩上。**SOBDT**单元中的2-乙基己氧基和2-乙基己巯基保证了聚合物的溶解性。我们全面研究了不同侧链对聚合物的光物理性质，电化学和光伏性能的影响。



图 3.1 聚合物**PSOBDT**–**FBT**和**PSOBDT**–**TID**的分子结构

Figure 3.1 The molecular structures of the polymers **PSOBDT**–**FBT** and **PSOBDT**–**TID**

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 试剂、药品及测试方法

所用试剂、药品和处理方法可见附录表A，测试条件和方法及仪器可见附录表B。

### 3.2.2 侧链型聚合物的合成

单体**M2**及两个侧链型聚合物的合成路线如图3.2所示：



图 3.2 单体**M2**和两个侧链型聚合物的合成路线

Figure 3.2 The synthetic routes of monomer **M2** and two polymers with side chains

化合物**3**[151]、化合物**4**[85]和单体**M3**[84]参照相关文献合成。单体**M1**的合成可见第1章1.22部分。

5,6-二氟-4-(4-己基-2-噻吩) -7-[2-(2,5-二溴-3-噻吩-乙烯) -4-己基-2-噻吩]苯并

[*c*][1,2,5]噻二唑的合成**(M2)**

将0.50 g (0.94 mmol) 5-(5,6-二氟-7-(4-己基噻吩-2-基)苯并[*c*][1,2,5]噻二唑

-4-基）-3-己基噻吩-2-甲醛（**3**）、0.44 g (1.135mmol) (2, 5-二溴噻吩-3-基-甲基)磷酸二乙酯（**4**）和20 mL THF加入100 mL反应瓶中。氮气保护，搅拌30 min后，将0.14 g (1.24 mmol)叔丁醇钾的THF (10 mL)溶液缓慢滴入反应液。滴加完毕，升温至50 oC继续反应5 h。反应结束，加入50 mL水终止反应，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，再用稀盐酸洗涤三次，无水MgSO4干燥，过滤并旋除溶剂。粗产物经硅胶柱层析纯化，洗脱剂为石油醚/二氯甲烷= 8:1 (v/v)，得到亮红色固体，即为产物**M2**，产量0.57 g，产率79.0%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.14 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.21 (s, 2H),

7.12–7.08 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.94–6.90 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 2.74–2.72 (m, 4H),

1.70–1.25 (m, 16H), 0.91–0.89 (m, 6H). 13C NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 144.55,

143.71, 142.47, 139.08, 133.54, 132.22, 127.23, 124.09, 122.85, 122.44, 122.17,

119.95, 119.46, 116.64, 116.32, 111.95, 110.13, 31.75, 30.99, 30.93, 30.62, 30.57,

图



图 3.3 单体**M2**的1H NMR图谱

Figure 3.3 The 1H NMR spectra of the monomer **M2**



图 3.4 单体**M2**的13C NMR图谱

Figure 3.4 The 13C NMR spectra of the monomer **M2**

30.50, 30.47, 29.74, 29.18, 29.10, 28.50, 22.70, 14.17. MALDI-TOF MS

(C32H32Br2F2N2S4) *m/z*: calcd for 769.976; found, 769.979.

侧链型聚合物**PSOBDT–FBT**的合成

将106.0 mg (0.13 mmol) 单体**M1**、102.1 mg (0.13 mmol) 单体**M2**和15 mL

无水甲苯加入50 mL三口瓶中，搅拌均匀，并通氮气流30 min。快速加入15.2 mg

（0.01 mmol）Pd(PPh3) 4，并在氮气保护下100 oC避光反应36 h。冷至室温后，将反应液逐滴加入100 mL甲醇中。过滤并收集红色固体，在索氏提取器中先分别用甲醇和石油醚抽提24 h，最后用氯仿提取至无色。将二乙基二硫代氨基甲酸钠的水溶液加入聚合物的氯仿溶液中，50 oC下充分搅拌2 h以去除残留的钯催化剂残渣。将溶液分液，水洗三次，干燥，过滤并旋除溶液，得到红色固体，即为目标聚合物**PSOBDT**–**FBT**，产量106.1 mg，产率74.8%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.20–7.99 (br, 2H), 7.81–6.90 (br, 6H),

4.33–4.31 (br, 2H), 2.88–2.80 (br, 6H), 2.04–0.90 (br, 52H). GPC: *M*n = 17.6 Kg

mol–1, *M*w = 33.1 Kg mol–1.

侧链型聚合物**PSOBDT**–**TID**的合成

按合成聚合物**PSOBDT**–**FBT**的步骤，将103.2 mg (0.13 mmol)单体**M1**、

108.9 mg (0.13 mmol) 单体**M3**和15 mL干燥过的甲苯及15.1 mg (0.01 mmol)



图 3.5 聚合物**PSOBDT–FBT**的1H NMR图谱

Figure 3.5 The 1H NMR spectra of the polymer **PSOBDT–FBT**



图 3.6 聚合物**PSOBDT–TID**的1H NMR图谱

Figure 3.6 The 1H NMR spectra of the polymer **PSOBDT–TID**

Pd(PPh3) 4一起进行聚合反应，抽提、除催化剂后得到紫红色固体，即为目标聚合物**PSOBDT**–**TID**产量103.3 mg，产率69.2%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 9.13–9.06 (br, 2H), 8.02–6.98 (br, 12H),

4.16–3.65 (br, 6H), 2.04–0.85 (br, 62H). GPC: *M*n = 16.3 Kg mol–1, *M*w = 29.2 Kg

mol–1.

### 3.2.3 BHJ–PSCs器件的制备

BHJ–PSCs器件的制备和测试方法与第2章2.2.3相关内容相同。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 侧链型聚合物的合成与表征

单体**M1**的合成步骤见第1章1.22相关内容。单体**M3**、5-(5, 6-二氟-7-(4-己基噻吩-2-基)苯并[*c*][1, 2, 5]噻二唑-4-基) -3-己基噻吩-2-甲醛（**3**） 和（2,5-二溴噻吩-3-

基-甲基）磷酸二乙酯（**4**）参照相关文献合成得到，其现象及产率和文献上的描述相近。单体**M2**是以THF为溶剂，叔丁基醇钾为碱性介质，将5-(5,6-二氟-7-(4-己基噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-基) -3-己基噻吩-2-甲醛和（2,5-二溴噻吩-3-基-甲基）磷酸二乙酯通过Wittig–Horner反应即可得到，其产率高达79.0%。其纯品经1H NMR、13C NMR和飞行质谱证实了结构的正确性。在其1H NMR谱图中，e和f分别是反式双键上的两个质子信号，耦合常数均达到了16 Hz。这与我们以往合成的共轭侧链相吻合，也证实了反式双键的生成。

两个聚合物(**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**)在氮气保护下，以零价钯为催化剂，通过Stille反应得到。聚合反应的粗产物先在索氏提取器中分别用甲醇、石油醚和氯仿抽提至无色。然后将抽提出的氯仿溶液用二乙基二硫代氨基酸钠的水溶液在50 oC下搅拌反应2 h，除去催化剂残渣，水洗，干燥，过滤并旋除溶剂即可得目标聚合物。两个聚合物都利用1H NMR进行了表征。

两个共聚物在常见的有机溶剂中都具有良好的溶解性。以聚苯乙烯为标准和THF为溶剂的GPC中，测得数均分子量（*M*n）和重均分子量（*M*w）分别为聚合物**PSOBDT–FBT**: *M*n = 17.6 Kg mol–1, *M*w = 33.1 Kg mol–1；聚合物**PSOBDT–TID**:

*M*n = 16.3 Kg mol–1, *M*w = 29.2 Kg mol–1。良好的溶解性和相似的分子量保证了两

个聚合物在光物理性质、电化学和光伏性能等方面更准确的比较。

### 3.3.2 侧链型聚合物的热稳定性

两个聚合物都用TGA测试了热性能。TGA曲线如图3.7，数据归纳于表3.1。

聚合物**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**失重5%的温度分别为375和356 oC。然而，我们利用差示扫描量热仪(DSC)在40 ~ 300 oC范围内扫描，均没发现有任何明显的玻璃化转变。两个聚合物良好的热稳定性，保证了在BHJ–PSCs中的应用。



图 3.7 聚合物的TGA曲线(扫描速率为20 oC min–1)

Figure 3.7 TGA curves of the polymers with the scan rate of 20 oC min–1

表 3.1 聚合物的分子量和热性能

Table 3.1 Molecular weights and thermal properties of the polymers

| Polymers | Yields (%) | Mn (Kg mol–1) a | Mw (Kg mol–1) a | PDI | Td (°C ) b |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| PSOBDT–FBT | 74.8 | 17.6 | 33.1 | 1.88 | 375 |
| PSOBDT–TID | 69.2 | 16.3 | 29.2 | 1.79 | 356 |

*a* 由GPC测得；*b* 由TGA测得失重5%的分解温度。

### 3.3.3 侧链型聚合物的光物理性质

为了研究聚合物的光物理性质，我们测试了两个聚合物在氯仿稀溶液中(0.01 mg mL–1)和固体薄膜的紫外–可见吸收光谱，如图3.8所示。在溶液中，聚合物**PSOBDT–TID**在300 ~ 700 nm范围内表现出较宽的吸收带，最大吸收波长为516 nm，消光系数为4.7×10 4 (g/mL)–1cm–1，可归属于主链上的**SOBDT**单元到

**TID**侧链的ICT作用。值得一提的是，在434 nm处有一个肩峰，可归属于聚合物分子骨架中的π–π\*跃迁。然而聚合物**PSOBDT–FBT**表现出了在389 nm和506 nm

处的两个吸收峰，在506 nm处的最大消光系数为5.6×10 4 (g/mL)–1 cm–1。并在320

nm处还有一个较弱的吸收峰，可归属于**SOBDT**单元的n–π\*跃迁[148–149]。与在氯仿溶液中相比，聚合物固体薄膜的吸收均未发现有明显的移动，这可能是由于共轭侧链阻止了聚合物固体薄膜的有效堆叠。另外，无论是在溶液中或固体薄膜，与聚合物**PSOBDT–FBT**相比，聚合物**PSOBDT–TID**最大吸收峰都红移了约10

nm，这是因为**TID**基元的拉电子能力比**DTffBT**基元稍强。根据固体薄膜吸收的边带计算可得，聚合物**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**的光学带隙分别为1.91和

1.80 eV。





图3.8聚合物的紫外–可见吸收光谱，(a)在氯仿稀溶液中(b)聚合物薄膜Figure 3.8 UV–Vis absorption spectra of the polymers (a) in chloroform solution (0.01 mg

ML–1) (b) in solid films

表 3.2 聚合物的光物理和电化学性能

Table 3.2 Photophysical and electrochemical properties of the polymers

Solution Film

*E*gopt

HOMO

LUMO

*E*g ec

Polymers

λmax (nm)λmax (104(g/mL)–1cm–1) a (nm) b

λedge (nm) *b*

(EV) c

(EV) d

(EV) d

(eV)

**PSOBDT–FBT**

506 (5.6) 507 649 1.91−5.56−3.72 1.84

**PSOBDT–TID**

516 (4.7) 522 689 1.80−5.48−3.74 1.74

*a*聚合物氯仿溶液的吸收峰；*b*聚合物固体薄膜的吸收峰及其吸收边带；*c*通过聚合物固体薄膜的吸收边带计算得到，*E*g = 1240/*λ*onset；由CV测得。

opt *d*

### 3.3.4 侧链型聚合物的电化学性能

两个聚合物的电化学性能都采用CV测定，见图3.9和表3.2。以Fc/Fc+的氧化电位为标准，真空下，以饱和甘汞作参比电极，在聚合物样品中测得的电位为

0.57 V。因此，得到聚合物的HOMO和LUMO能级计算公式如下：





计算可得，聚合物**PSOBDT–TID**和**PSOBDT–FBT**的HOMO能级分别为

**–**5.48 eV和**–**5.56 eV。相近的HOMO能级主要是由于以**SOBDT**为给体单元的共聚物的HOMO主要受**SOBDT**影响[150]。我们可以看到相对于**TID**单元，含

**DTffBT**单元的聚合物**PSOBDT–FBT**表现出了更低的HOMO能级，这将有利于获得较高的*V*oc。聚合物**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**的LUMO能级分别为**–**3.72和**–**3.74 eV。这个值比PC61BM和PC71BM的LUMO能级均高出了0.3 eV，保证了电荷在给/受体界面较好的传输和分离。根据公式计算可得，聚合物

**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**的电化学带隙计算为1.84和1.74 eV。



图 3.9 聚合物的循环伏安曲线

Figure 3.9 Cyclic voltammograms of the polymers

### 3.3.5 侧链型聚合物的空穴迁移率

空穴迁移率是影响光伏性能的一个重要因素。为了了解基于聚合物/PCBM的电荷传输对光伏性能的影响，我们采用空间电荷限制电流（SCLC）法测试其空穴迁移率，如图3.10所示。基于聚合物**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**/PC61BM (1/2, w/w)器件的空穴迁移率分别为8.9×10–5和1.4 ×

10–5 cm2 V–1 s–1。聚合物**PSOBDT–FBT**相对较高的空穴迁移率将有利于获得较高*J*sc和FF，进而得到更高的光电转换效率。



图 3.10 聚合物通过SCLC方法得到的空穴迁移率

Figure 3.10 The hole mobilities of the polymers by SCLC method

### 3.3.6 活性层的表面形貌

我们利用原子力显微镜(AFM)研究了BHJ–PSCs活性层的表面形貌，如图

3.11. 从AFM 高度图中可以观察到，基于**PSOBDT–FBT/**PC61BM 、

**PSOBDT–FBT/**PC71BM 及**PSOBDT–TID/**PC61BM 的活性层的均方根粗糙度

（RMS）分别为0.97、6.83和2.96 nm。活性层光滑的平面能保证光敏材料与LiF/Al阴极较好的接触，有助于电荷的传输和收集[151–152]。从AFM相图中，看到了给受体分子的分布和互穿网络结构，表明了给体材料和受体材料较好的微相结构

[141]。

### 3.3.7 侧链型聚合物的光伏性能

为了研究不对称**SOBDT**单元和不同的共轭侧链对BHJ–PSCs光伏性能的影响，我们制备了基于两个目标聚合物为电子给体和PCBM (PC61BM或PC71BM)为电子受体的BHJ–PSCs器件来研究其光伏性能。BHJ–PSCs的结构为ITO/MoO3 (20 nm) /聚合物：PCBM/LiF (0.5 nm) /Al (100 nm)。聚合物电子给体和PC61BM 的

质量比从1: 1到1:4来展开优化。最优质量比为1: 2的数据见表3.3。图3.12 a是聚合物和PCBM质量比为1: 2的*J***–***V*曲线。当聚合物**PSOBDT–FBT**和PC61BM的质量比从1: 1到1:2时，其光电转换效率从2.9%增加到了4.4%，这主要由于

其*J*sc和FF的增加。当聚合物**PSOBDT–FBT**和PC61BM的质量比从1: 2到1:4时，*J*sc和FF都有持续性降低。所以，聚合物**PSOBDT–FBT**与PC61BM的最优混合比为1: 2。基于聚合物**PSOBDT–TID/**PC61BM的BHJ–PSCs的光伏性能也有



图 3.11 聚合物/PCBM共混薄膜(1/2, w/w) 的高度图和相图，(a) 和(b): **PSOBDT–FBT**/PC61BM, (c)和(d): **PSOBDT–FBT**/PC71BM, (e)和(f): **PSOBDT–TID**/PC61BM

Figure 3.11 AFM height images and phase images of the polymers: PCBM blend films (1/2, w/w). (a) and (b): **PSOBDT–FBT/**PC61BM, (c) and (d): **PSOBDT–FBT/**PC71BM, (e) and (f): **PSOBDT–TID/**PC61BM

相同的变化趋势，而且其最优质量比也为1: 2。当聚合物**PSOBDT–TID**和PC61BM的混合质量比从1: 1到1:2时，光电转换效率有从2.1%到2.2%的微弱增加，见表3.3。而当聚合物**PSOBDT–TID**和PC61BM的混合比从1: 2到1:4时，*J*sc 和

FF 也都有轻微的减少，进而导致了光电转换效率的降低。基于聚合物

**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**的光伏器件均得到了较高的*V*oc，分别为0.86 V

和0.84 V 的，这主要是由于它们较低的HOMO 能级。基于聚合物

**PSOBDT–FBT/**PC61BM 的光伏器件的最高电流为8.24 mA cm**–**2，高于聚合物

**PSOBDT–TID**的电流值(6.53 mA cm**–**2)。FF值也有这个变化趋势。

相对于PC61BM，基于PC71BM为电子受体的BHJ–PSCs往往得到较高的光伏性能，这是由于其在400 nm附近较强的吸收。与基于聚合物**PSOBDT–FBT**/PC61BM (1/2, w/w)的光伏器件相比，基于聚合物**PSOBDT–FBT**/PC71BM (1/2, w/w)的光伏器件获得了一个稍高的电流8.55 mA

cm**–**2和电压0.92 V，这主要由于其较高的IPCE响应和较优的电子给受体共混薄膜的微观相态。因此，FF也得到增大，达到了64%，导致其光电转换效率提升到了5.0%。值得一提的是，用DIO作为添加剂时，光伏性能没有明显的优化。为了更好地理解它们光伏性能的差异，我们研究了由其*J***–***V*曲线计算得到的

Rsh值和Rs值。高效的BHJ–PSCs器件需要同时具有低的Rs和高的Rsh. 计算可得，基于**PSOBDT–FBT**/PC61BM (1/2, w/w)的光伏器件的Rsh和Rs分别为760和2.0Ωcm2. 基于**PSOBDT–TID**/PC61BM (1/2, w/w)的器件的Rsh和Rs为449和5.2Ωcm2. 基于**PSOBDT–FBT**/PC71BM (1/2, w/w)的器件的Rsh和Rs分别为

[116]

1319和1.4Ωcm2. 基于**PSOBDT–FBT**/PC71BM的BHJ–PSCs表现出了最大的

Rsh值和最小的Rs值，这有利于获得高的FF和光电转换效率。



图3.12基于聚合物/PCBM (1/2, w/w) 光伏电池的*J*–*V*曲线(a) 和IPCE曲线(b)

Figure 3.12 (a) *J*–*V* curves of the photovoltaic cells and (b) IPCE curves of the photovoltaic cells based on polymers: PC61BM (or PC71BM) (1/2, w/w)

表 3.3 两个聚合物的光伏性能

Table 3.3 Photovoltaic properties of the two polymers

Polymers PCBM

Polymers

/PCBM

*J*sc

(MA cm−2)

*V*oc

FF

(V)

PCE (%)

**PSOBDT**

**–FBT** PC61BM 1:1

PC61BM 1:2

PC71BM 1:2

PC61BM 1:3

PC61BM 1:4

**PSOBDT**

**–TID** PC61BM 1:1

PC61BM 1:2

PC61BM 1:3

PC61BM 1:4

7.13

(6.72**±**0.31)

8.24

(7.91±0.23)

8.55

(8.20±0.27)

7.37

(6.93±0.31)

6.68

(6.20±0.33)

6.47

(6.00±0.35)

6.53

(6.23±0.23)

6.29

(5.74±0.32)

5.24

(4.78±0.29)

0.85

(0.83±0.02)

0.86

(0.85±0.01)

0.92

(0.90±0.01)

0.83

(0.80±0.02)

0.82

(0.79±0.02)

0.84

(0.82±0.02)

0.82

(0.79±0.02)

0.81

(0.78±0.02)

0.79

(0.77±0.01)

0.49

(0.46±0.02)

0.62

(0.59±0.02)

0.64

(0.62±0.01)

0.54

(0.49±0.03)

0.51

(0.47±0.02)

0.39

(0.35±0.02)

0.41

(0.37±0.02)

0.38

(0.34±0.02)

0.36

(0.34±0.01)

2.9

(2.5±0.3)

4.4

(3.9±0.3)

5.0

(4.7±0.2)

3.3

(2.4±0.5)

2.9

(2.4±0.3)

2.1

(1.4±0.4)

2.2

(1.7±0.3)

2.0

(1.4±0.4)

1.5

(1.2±0.2)

括号里的值为平均值和其相应的超过5个器件数值的平均方差。

IPCE曲线由基于聚合物/PCBM (1/2, w/w)的BHJ–PSCs器件测定，如图3.12 b所示。在基于聚合物/PC61BM的器件中，基于聚合物**PSOBDT–FBT**的器件在300 **~** 530 nm范围内表现出比基于聚合物**PSOBDT–TID**的器件更高的IPCE响应，这与前者电流大于后者相吻合。而基于聚合物**PSOBDT–TID**的器件表现出了稍宽的IPCE响应，这与其吸收光谱一致。由IPCE曲线计算可得，基于聚合物**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**/PC61BM的光伏器件的电流值分别为7.60 和

6.11 mA cm**–**2，与*J***–***V* 中的数值一致，误差均小于8%. 与基于

**PSOBDT–FBT**/PC61BM的器件相比，基于**PSOBDT–FBT**/PC71BM的器件在350

**~** 450 nm表现出了更强的IPCE响应，也就导致了稍高的*J*sc。

## 3.4 本章小结

1. 设计并合成了基于不对称**SOBDT** 为给体单元与两个不同共轭侧链

**DTffBT**和**TID**为受体单元的两个共轭聚合物**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**。利用1H NMR对它们的结构进行了表征。TGA研究表明，两个共聚物失重5%的温度都在350 oC以上，均具有良好的热稳定性。

2. 光物理性质研究表明，两个共聚物表现出了相似的吸收峰和相近的消光系数，均在300 ~ 700 nm范围内有较好的吸收。

3. 电化学性能研究结果表明，聚合物**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**都表现出相近且较低的HOMO能级，分别为**–**5.56和**–**5.48 eV，有利于得到较高的*V*oc。两个共聚物的LUMO能级均高于**–**3.75 eV，均比PCBM的LUMO高于0.3 eV以上，这保证了电荷在给受体材料界面处有效的分离。

4. 由于两个聚合物较好的微观相态，都表现出了较好的光伏性能。基于**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**: PC61BM (1/2, w/w)的BHJ–PSCs的光电转换效率分别为4.4%和2.2%。与之相比，基于聚合物**PSOBDT–FBT**/PC71BM的电池，在同时增大了*J*sc和*V*oc的基础上，其光电转换效率也增加到了5.0%。这一结果表明，不对称富电子基元**SOBDT**应用于D–A型低能隙共轭聚合物中能获得较好的光伏性能。

# 第4章 新型双受体共轭侧链型聚合物的合成及性能研

究

## 4.1 前言

在D–A型低能隙共轭聚合物中，含共轭受体侧链的聚合物已经被几个研究组做了较广泛的研究[81–85]。研究发现，这类侧链型聚合物常常能表现出好的溶解性、较低的HOMO 能级及与受体分子较好的相容性，从而使得基于它们的

BHJ–PSCs器件表现出较好的光伏性能。但这类聚合物还存在光谱偏窄等缺点，限制了光伏性能的进一步提高[81]。苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**BDT**)单元由于其平面性好和结构对称等优异的特性，往往以给体单元被引入D–A型聚合物中，并表现出较高的电荷迁移率和良好的光伏性能[107, 108, 154]。苯并[*c*][1, 2, 5]噻二唑



（**BT**）和苯并吡嗪（**Q**）均为较好的电子受体单元，并使得很多基于它们的D–A型聚合物也表现出了较优异的光伏性能[155–159]。为此，我们设计合成了两个双受体侧链型的共轭聚合物**PBDT–BT**和**PBDT–Q**，结构如图4.1所示。从分子结构层面来说，给体单元**BDT**分别与受体单元**BT**或**Q**交替组成了聚合物的骨架，而4, 7-二(4-(2-己基)噻吩-2-基) -苯并[*c*][1, 2, 5]噻二唑(**DTBT**)单元则通过双键连接在分子骨架上的受体单元。我们考察了主链上不同的受体单元对侧链型聚合物的光物理性质、电化学及光伏性能的影响。



图 4.1 聚合物**PBDT–BT**和**PBDT–Q**的分子结构

Figure 4.1 The molecular structures of the polymers **PBDT–BT** and **PBDT–Q**





## 4.2 实验部分

### 4.2.1 试剂、药品及测试方法

所用试剂、药品和处理方法可见附录表A，测试条件和方法及仪器可见附录表B。

### 4.2.2 单体和聚合物的合成

单体和目标聚合物的合成路线如图4.2所示：











图 4.2 聚合物**PBDT–BT**和P**BDT–Q**的合成



Figure 4.2 Synthesis of the polymers P**BDT–BT** and P**BDT–Q**

单体**M3**[81]参照相关文献合成。

5-甲基-苯并[*c*][1,2,5]噻二唑的合成 **(1)**

将5.00 g (40.31 mmol) 4-甲基-1,2-苯二胺和150 mL三氯甲烷加入到250 mL

烧瓶中。搅拌均匀后，将14.01 mL (101.09 mmol) 三乙胺缓慢注入。冰盐浴中降

温至0 oC后，缓慢滴加7.51 mL (103.31 mmol) 二氯亚砜。滴加完毕，继续反应

30 min，然后升温至回流反应18 h。反应完毕，加50 mL稀Na2CO3水溶液终止反应，用二氯甲烷萃取四次，合并有机相，用稀盐酸洗两次，再用蒸馏水洗涤两次，无水MgSO4干燥，过滤并旋除溶剂。经硅胶柱层析纯化，洗脱剂为石油醚/二氯甲烷= 6:1 (v/v)，得4.50 g淡黄色液体，即为化合物**1**，产率73.2%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.89–7.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.76 (s, 1H),

7.44–7.42 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 2.55 (s, 3H). GC-MS (C7H6N2S) *m/z*: calcd for 150.0;

Found, 150.1.

5-甲基-4,7-二溴苯并[*c*][1,2,5]噻二唑的合成 **(2)**

将2.00 g (13.31 mmol) 5-甲基-苯并[*c*][1,2,5]噻二唑、15 mL溴素和3 mL氢溴酸依次加入50 mL反应瓶中，搅拌均匀后升温至140 oC反应8 h。反应完毕，100 mL稀NaOH水溶液终止反应，用二氯甲烷萃取五次，合并有机相，再用稀

NaOH水溶液和蒸馏水依次各洗涤三次，无水MgSO4干燥，过滤并旋除溶剂。



图 4.3 化合物**2**的1H NMR图谱

Figure 4.3 The 1H NMR spectra of compound **2**

经硅胶柱层析纯化，洗脱剂为石油醚/二氯甲烷= 8:1 (v/v)，得3.11 g白色片状固体，即为化合物**2**，产率75.6%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.78 (s, 1H), 2.62 (s, 3H). MALDI-TOF

MS (C7H4Br2N2S) *m/z*: calcd for 307.844; found, 307.861. 5-溴甲基-4,7-二溴苯并[*c*][1,2,5]噻二唑的合成**(3)**

将1.51 g (4.87 mmol) 5-甲基-4,7-二溴苯并[*c*][1,2,5]噻二唑、50 mL四氯化碳、

1.04 g (5.84 mmol) NBS和0.1 g BPO依次加入100 mL反应瓶中，氮气保护下，迅速光照并加热至回流反应24 h。反应完毕，加入100 mL水终止反应，用二氯甲烷萃取六次，合并有机相，再用水洗四次，无水MgSO4干燥，过滤并旋除溶剂。经硅胶柱层析提纯，洗脱剂为石油醚/二氯甲烷= 8:1 (v/v)，得1.20 g白色固体，即为化合物**3**，产率63.7%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.42 (s, 1H), 7.27 (s, 2H). MALDI-TOF MS

(C7H3Br3N2S) *m/z*: calcd for 385.755; found, 385.870.



图 4.4 化合物**4**的1H NMR图谱

Figure 4.4 The 1H NMR spectra of compound **4**

（4, 7-二溴-苯并[*c*][1, 2, 5]噻二唑-5-甲基）磷酸二乙酯的合成**（4）**

将1.20 g (3.10 mmol) 5-溴甲基-4,7-二溴苯并[*c*][1,2,5]噻二唑和30 mL亚磷酸

三乙酯投入50 mL烧瓶中，氮气保护下回流反应24 h。反应结束，减压蒸除溶剂，经硅胶柱层析提纯，洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯= 2:1 (v/v)，得0.71 g白色固

体，即为化合物**4**，产率51.2%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.96 (s, 1H), 4.17–4.10 (m, 4H), 3.60–3.54

(D, *J* = 22.4 Hz, 2H), 1.33–1.29 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H). MALDI-TOF MS

(C11H13Br2N2O3PS) *m/z*: calcd for 443.873; found, 443.961.

4-(4-己基-2-噻吩) -7-[2- (4,7-二溴-5-苯并[*c*][1,2,5]噻二唑) -乙烯) -4-己基-2-噻吩]苯并[*c*][1,2,5]噻二唑的合成**(M1)**

将0.62 g (1.40 mmol) (4,7-二溴-苯并[*c*][1,2,5]噻二唑-5-甲基)磷酸二乙酯、40

mL四氢呋喃和0.84 g (1.70 mmol) 5-(7-(4-己基噻吩-2-基)苯并[*c*][1,2,5]噻二唑-4-基) -3-己基噻吩-2-甲醛加入到100 mL三口瓶中，氮气保护并搅拌均匀。冰盐浴降温至0 oC后，经恒压滴液漏斗缓慢滴加0.28 g (2.50 mmol)叔丁醇钾的(15 mL)

四氢呋喃溶液。滴加完毕，反应1 h后升温至70 oC继续反应18 h。反应结束，用二氯甲烷萃取3两次，合并有机相，再用水洗两次，无水MgSO4干燥，过滤并旋除溶剂。经硅胶柱层析提纯，洗脱剂为石油醚/二氯甲烷= 1:1 (v/v)，得到

0.78 g暗红色固体，即为产物单体**M1**，产率70.8%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.13 (s, 1H), 8.01–8.00 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H),

7.88-7.82 (m, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.06 (s, 1H), 2.85–2.82 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.72–2.68

(T, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.76–1.35 (m, 16H), 0.94–0.91 (m, 6H). 13C NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm):154.04, 152.58, 152.49, 151.90, 145.32, 144.47, 139.15, 138.84,



图 4.5 单体**M1**的1H NMR图谱

Figure 4.5 The 1H NMR spectra of the monomer **M1**



图 4.6 单体**M2**的13C NMR图谱

Figure 4.6 The 13C NMR spectra of the monomer **M2**

138.32, 136.66, 130.58, 130.10, 129.34, 126.68, 125.88, 125.78, 125.24, 124.97,

124.00, 121.95, 113.49, 113.04, 31.74, 31.72, 31.00, 30.67, 30.47, 29.70, 29.17, 29.07,

28.85, 22.66, 22.64, 14.12, 14.09. MALDI-TOF MS (C34H34Br2N4S4) *m/z*: calcd for

786.001; found, 786.068.

1-溴-2,3-丁二酮的合成 **(5)**

将2.01 g (23.23 mmol) 丁二酮和8 mL氯仿加入50 mL反应瓶中，搅拌均匀。

冰水浴降温至0 oC后将1.79 g (34.85 mmol) 溴素的(7 mL)氯仿溶液缓慢滴入

反应液中。滴加完毕，继续反应3 h。反应完毕，二用氯甲烷萃取三次，合并有机相，稀NaOH水溶液洗涤三次至淡黄色，再用水洗两次，MgSO4干燥，过滤并旋除溶剂，得2.01 g淡黄色固体，即为化合物**5**，产率52.19%。

GC-MS (C4H5BrO2) *m/z*: calcd for 163.9; found, 163.9.

2-溴甲基-3-甲基-5, 8-二溴苯并吡嗪的合成 **(6)**

将1.51 g (5.14 mmol) 2-7-二溴苯并噻二唑、70 mL冰醋酸和6.72 g (102.8 mmol)锌粉加入250 mL烧瓶中，在65 oC下反应6 h。反应完毕，抽滤，去除多余的锌粉。然后将滤液和1.02 g (6.17 mmol) 1-溴-2,3-丁二酮加入反应瓶中，氮气保护下，65 oC反应6 h。反应完毕，向反应瓶中倒入100 mL水，用二氯甲烷萃取四次，合并有机相，再用稀碱水洗涤三次，水洗两次，无水MgSO4干燥，过



图 4.7 化合物**5**的1H NMR图谱

Figure 4.7 The 1H NMR spectra of compound **5**



图 4.8 化合物**5**的13C NMR图谱

Figure 4.8 The 13C NMR spectra of compound **5**

滤并旋除溶剂。柱层析提纯，洗脱剂为石油醚/二氯甲烷= 3:1 (v/v)，得到0.80 g

淡黄色固体，即为化合物**6**，产率39.4%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.92–7.87 (m, 2H), 4.82 (s, 2H), 2.97 (s,

3H). 13C NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm):155.09, 152.41, 140.41, 139.35, 133.68,

132.90, 123.63, 122.99, 30.77, 22.30. MALDI-TOF MS (C10H7Br3N2) *m/z*: calcd for

393.814; found, 393.830.

（3-甲基-5, 8-二溴苯并吡嗪-2-甲基）磷酸二乙酯的合成**（7）**

类似(4, 7-二溴-苯并[*c*][1, 2, 5]噻二唑-5-甲基)磷酸二乙酯的合成步骤和后处理，加入0.80 g (2.03 mmol) 2-溴甲基-3-甲基-5, 8-二溴苯并吡嗪和20 mL亚磷酸三乙酯一起进行反应。硅胶柱层析纯化，洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯= 6:1 (v/v)，得0.81 g淡黄色固体，即为化合物**7**，产率88.4%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.00 (s, 2H), 4.18–4.12 (m, 4H), 3.80–3.74

(D, *J* = 22.8 Hz, 2H), 2.97 (s, 3H), 1.27–1.24 (m, 6H). MALDI-TOF MS

(C14H17Br2N2O3S) *m/z*: calcd for 451.932; found, 452.002.

4-(4-己基-2-噻吩) -7-[2-(3-甲基-5,8-二溴-5-苯并吡嗪) -乙烯-4-己基-2-噻吩]苯并[*c*][1,2,5]噻二唑的合成**(M2)**

和**M1**的合成步骤一样，加入0.50 g (1.11 mmol) (3-甲基-5,8-二溴苯并吡嗪-2-



图 4.9 单体**M2**的1H NMR图谱

Figure 4.9 The 1H NMR spectra of the monomer **M2**



图 4.10 单体**M2**的13C NMR图谱

Figure 4.10 The 13C NMR spectra of the monomer **M2**

甲基）磷酸二乙酯、40 mL四氢呋喃、0.22 g (2.00 mmol)叔丁醇钾和0.66 g (1.33 mmol) 5-(7-(4-己基噻吩-2-基)苯并[*c*][1, 2, 5]噻二唑-4-基) -3-己基噻吩-2-甲醛一起进行反应。硅胶柱层析纯化，洗脱剂为油醚/二氯甲烷= 2:1 (v/v)，得0.62 g紫红色固体，即为单体**M2**，产率70.3%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.57–8.53 (d, *J* = 14.8 Hz, 1H), 8.01–7.99 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.90–7.53 (m, 4H), 7.28–7.24 (d, *J* = 14.8 Hz, 1H), 7.07 (s, 1H),

2.97 (s, 3H), 2.93–2.90 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.72–2.68 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.80–1.68

(M, 4H), 1.49–0.92 (m, 16H), 0.92–0.90 (m, 6H). 13C NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 154.20, 152.52, 150.77, 147, 28, 144.48, 139.52, 138.83, 136.97, 132.38,

131.87, 130.45, 129.34, 126.68, 125.88, 125.22, 123.51, 122.76, 122.00, 119.47,

31.74, 31.37, 30.67, 30.51, 29.28, 29.10, 28.96, 22.85, 22.74, 22.68, 14.18, 14.15. MALDI-TOF MS (C37H38Br2N4S3) *m/z*: calcd for 794.060; found, 794.057.

侧链型聚合物**PBDT–BT**的合成

将100.1 mg (0.130 mmol)单体**M1**、102.2 mg (0.130 mmol) 2,6-二(三甲基锡) -4,8-二（2-乙基己氧基）苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩(**M3**)和15 mL无水甲苯加入25 mL三口瓶中，并搅拌均匀。快速加入30 mg Pd(PPh3) 4后，氮气保护下加热到

110 oC避光反应48 h。反应完毕，在100 mL甲醇中沉降，析出大量紫红色固体，



图 4.11 聚合物**PBDT–BT**的1H NMR图谱

Figure 4.11 The 1H NMR spectra of the polymer **PBDT–BT**



图 4.12 聚合物**PBDT–Q**的1H NMR图谱

Figure 4.12 The 1H NMR spectra of the polymer **PBDT–Q**

过滤，并在索氏提取器中依次用甲醇、石油醚和氯仿抽提至无色。将氯仿溶液旋除溶剂，得87.1 mg紫红色固体，即为目标聚合物**PBDT–BT**，产率62.8%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.96–7.00 (br, 10H), 4.43–3.22 (br, 4H),

2.90–2.65 (br, 6H), 2.04–0.87 (br, 50H). GPC: *M*n = 13.6 Kg mol–1, *M*w = 25.3 Kg

mol–1.

侧链型聚合物**PBDT–Q**的合成

和上述聚合物**PBDT–BT**的合成及后处理一样，将103.0 mg (0.130 mmol) **M2**、102.1 mg (0.130 mmol) **M3**、15 mL甲苯和30 mg Pd(PPh3) 4一起进行聚合反应。抽提，并将氯仿溶液旋除溶剂，得79.2 mg紫红色固体，即为目标聚合物**PBDT–Q**，产率55.8%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.73–6.98 (br, 11H), 4.39–4.12 (br, 4H),

3.08–2.67 (br, 9H), 2.24–0. 56 (br, 50H). GPC: *M*n = 18.2 Kg mol–1, *M*w = 36.2 Kg

mol–1.

### 4.2.3 BHJ–PSCs器件的制备

BHJ–PSCs器件的制备和测试方法与第2章2.2.3相关内容相同。而将IPCE测试改为由Zolix Solar Cell Scan 100 QE/IPCE measurement system测定。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 侧链型聚合物的合成与表征

单体**M3**参照相关文献合成，其现象及产率都和文献上所描述的相近。化合物**1**在以氯仿为溶剂和三乙胺为缚酸剂的条件下，通过SOCl2和邻二苯胺的酮胺缩合反应得到。该反应产率较高，杂质较少，只需要通过一个很短的硅胶柱就可得到纯品。化合物**2**则通过溴素在苯环上的亲电取代反应得到。由于选择性不是很好，有4, 6,7-三位的三溴取代和4, 6-两位的二溴取代的两种副产物，并且柱层析分离时也较难，从而导致其产率偏低。在这个反应中，由于苯并噻二唑环上的电子密度较低，故需加入少量催化剂氢溴酸和140 oC的高温。由于溴素既作反应物，又作溶剂，故它的量远远超过了4-甲基苯并噻二唑的2倍，这就需要通过控制时间来提高反应的产率。为此我们选择了不同的反应时间，如2 h、4 h、6 h、8 h及10 h，来研究最高产率的反应时间。研究结果表明，反应8 h为最佳，产率可达75.6%。化合物**3**的合成是一个自由基反应，在溶剂CCl4中NBS为溴化剂，BPO为引发剂，氮气保护下回流反应即可得到产物。化合物**4**的合成是Arbuzov反应。在反应中，亚磷酸三乙酯既作亲核试剂，也作溶剂，所以它的投

料大过量。单体**M1**是一个非常重要的中间体，通过了Wittig–Horner反应得到。化合物**5**的合成也是一个溴素的亲电取代反应。由于邻二酮的存在，导致分子中的两个甲基都很活泼，非常容易同时发生溴化反应。为此通过我们多次的实验研究发现，在冰盐浴下，用氯仿稀释后的溴素缓慢滴入，反应3 h产率最高。由于产物性质较活泼，只采用气质联用作了表征。化合物**6**则是先将苯并噻二唑开环生成邻苯二胺，然后同时进行两个酮胺缩合反应得到的。由于开环和合环两步反应同时进行，故产率较低。产物通过1H NMR, 13C NMR和飞行质谱证实为纯品。有趣的是，我们原本打算先合成2, 3-二甲基苯并吡嗪，再通过NBS的自由基取代反应得到，但发现2, 3-二甲基苯并吡嗪不能和NBS发生自由基反应。化合物**7**和单体**M2**的合成方法分别和化合物**4**和单体**M1**的一样，也都做了相同的表征。

两个目标聚合物(**PBDT–BT**和**PBDT–Q**)则是在氮气保护下，零价钯为催化剂，通过Stille偶联反应得到。将聚合反应粗产物在索氏提取器中分别用甲醇、石油醚和氯仿抽提至无色。将氯仿溶液旋除溶剂，即可得到我们所要的目标聚合物，并均通过了1H NMR验证。

两个目标共聚物都有良好的溶解性，易溶于THF、氯仿、氯苯、邻二氯苯等常见的有机溶剂。采用以THF为溶剂和聚苯乙烯为标准的GPC测试其分子量，测得的数均分子量（*M*n）和重均分子量（*M*w）分别为**PBDT–BT**: *M*n = 13.6 Kg mol–1, *M*w = 25.3 Kg mol–1；**PBDT–Q**: 18.2 Kg mol–1, *M*w = 36.2 Kg mol–1 。

### 4.3.2 侧链型聚合物的热稳定性



图 4.13 聚合物的TGA曲线(扫描速率为20 oC min–1) Figure 4.13 TGA curves of the polymers with the scan rate of 20 oC min–1

表 4.1 共聚物的分子量和热性能

Table 4.1 Molecular weights and thermal properties of the copolymers

| Polymers | Yields (%) | Mn (Kg mol–1) a | Mw (Kg mol–1) a | PDI | Td (°C ) b |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| PBDT–BT | 59.8 | 13.6 | 25.3 | 1.85 | 370 |
| PBDT–Q | 66.2 | 18.2 | 36.2 | 1.99 | 359 |

*a* 由THF为溶剂的GPC测得；*b* 由TGA测得失重5%的分解温度。

我们采用TGA研究了两个共聚物的热稳定性能。TGA曲线如图4.13所示，相关的数据见表4.1。从图中可看到，两个共聚物**PBDT–BT**和**PBDT–Q**失重

5%的温度分别为370 oC和359 oC，均在350 oC以上。良好的热稳定性很好地符合了应用于BHJ–PSCs器件的条件。

### 4.3.3 侧链型聚合物的光物理性质

为了研究聚合物的光物理性质，我们测试了两个聚合物在氯仿稀溶液中(0.01 mg mL–1)和固体薄膜的UV–Vis，分别如图4.14和4.15所示。在溶液中，两个聚合物都表现出了两个较强的吸收峰。聚合物**PBDT–BT**的两个吸收峰的峰值相距较远，形成了两个单独的吸收峰，分别为381 nm和521 nm，消光系数分别为

5.2×10 4和5.9×104 (g/mL)–1 cm–1。而聚合物**PBDT–Q**的两个吸收峰相距比较近，



图 4.14 聚合物氯仿稀溶液的紫外**–**可见吸收光谱

Figure 4.14 UV**–**Vis absorption spectra of the polymers in dilute chloroform solution



图 4.15 聚合物固体薄膜的紫外**–**可见吸收光谱

Figure 4.15 UV**–**Vis absorption spectra of the polymers in solid films

表 4.2 聚合物的光物理性质

Table 4.2 Photophysical properties of the polymers

Solution

Film

g

*E*

opt

Polymers

*λ*max (nm) (104(g/mL)–1cm–1) *a*

λmax(nm) *b*λ

edge

(Nm) b

(EV) c

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **PBDT–BT** | 381 (5.2), 521 (5.9) | 387,544 | 724 | 1.71 |  |
| **PBDT–Q** | 420 (3.2), 517 (4.7) | 555 | 745 | 1.66 |  |

*a* 聚合物氯仿溶液的吸收峰；*b* T聚合物固体薄膜的吸收峰及其吸收边带；*c* 由聚合物薄膜的吸收边带计算得到，*E*g = 1240/*λ*onset 。

opt

分别为420 nm和517 nm，消光系数为3.2×10 4和4.7×104 (g/mL)–1 cm–1。聚合物长波方向的吸收峰可归属于ICT作用，而短波方向的吸收峰则归属于分子骨架的π–π\*跃迁。与溶液中相比，聚合物固体膜表现出了两个很相似的峰型，且都有一定程度的红移。聚合物**PBDT–BT**固体薄膜的最大吸收峰在544 nm，比溶液中红移了23 nm。而聚合物**PBDT–Q**固体薄膜比在溶液中红移了38 nm，最大吸收峰达到了555 nm。与聚合物**PBDT–BT**相比，聚合物**PBDT–Q**固体薄膜的吸收峰红移更明显，表明聚合物**PBDT–Q**具有稍好的平面性。这类红移现象可归属于分子间的堆积作用。由薄膜的吸收边带计算可得，聚合物**PBDT–BT** 和

**PBDT–Q**的光学带隙分别为1.71和1.66 eV。

### 4.3.4 侧链型聚合物的电化学性能

我们采用CV测试了两个目标聚合物的电化学性能，如图4.16和表4.3。化学电势以Fc/Fc+氧化还原电对为参考标准。真空下，Fc/Fc+ 的氧化电位为**–**4.8 eV。而相同条件下，以银电极为参比电极，Fc/Fc+测得的氧化电位为0.38 eV。故我们得到聚合物的HOMO和LUMO能级的计算公式如下：





计算可得，聚合物**PBDT–BT**和**PBDT–Q**的HOMO能级分别为**–**5.51 eV 和

**–**5.48 eV。两个聚合物都表现出了较低的HOMO能级。相对于**Q**基元，含**BT**基元的聚合物**PBDT–BT**表现出了更低的HOMO能级，这有利于得到一个较高的*V*oc。而聚合物**PBDT–BT**和**PBDT–Q**的LUMO能级分别为**–**3.40和**–**3.43 eV，都远高于PC61BM和PC71BM的LUMO能级，这能使电荷在给/受体界面处很好地传输和分离。通过聚合物固体膜的吸收边带计算得到，聚合物**PBDT–BT**和**PBDT–Q**的电化学带隙分别为2.11和2.05 eV。



图 4.16 聚合物的循环伏安曲线图

Figure 4.16 Cyclic voltammograms curves of the two polymers

### 4.3.5 侧链型聚合物的空穴迁移率

空穴迁移率是影响BHJ–PSCs中*J*sc和FF的一个重要因素。为此，我们采用

SCLC 法测定了基于两个目标聚合物/PC61BM 器件的空穴迁移率。基于聚合物

**PBDT–BT**/PC61BM (1:2, w/w)和**PBDT–Q**/PC61BM (1:2, w/w)器件的空穴迁移率都较低，分别为1.2×10–5和3.5×10–6 cm2 V–1 s–1，这可能是这两个侧链型聚合物能量转换效率不够高的原因之一。而聚合物**PBDT–BT**比**PBDT–Q**有相对较高的空穴迁移率，将有利于得到较大的*J*sc和FF。

表 4.3 聚合物的电化学性能

Table 4.3 Electrochemical properties of the polymers

| Polymers | HOMO (eV) a | LUMO (eV) a | Eg ec (eV) |
| --- | --- | --- | --- |
| PBDT–BT | -5.51 | -3.40 | 2.11 |
| PBDT–Q | -5.48 | -3.43 | 2.05 |

*a* 由CV计算所得。

### 4.3.6 活性层的形貌研究

为了解活性层的表面形貌与光伏性能之间的关系，我们利用AFM对活性层的表面形貌进行了研究，如图4.17所示。从高度图看出，基于聚合物



图4.17基于聚合物/PC61BM (1/2, w/w) BHJ–PSCs活性层的AFM高度图和相图。(a)和(d):

**PBDT–BT**/PC61BM、(b)和(e): **PBDT–BT**/PC71BM、(c)和(f): **PBDT–Q** /PC61BM

Figure 4.17 AFM height images and phase images for the polymers: PC61BM blend films (1/2, w/w). (a) and (d): **PBDT–BT**/PC61BM, (b) and (e): **PBDT–BT**/PC71BM, (c)和(f): **PBDT–Q** /PC61BM

**PBDT–BT/**PC61BM、**PBDT–BT/**PC71BM和**PBDT–Q/**PC61BM的BHJ–PSCs活性

层的RMS分别为0.45、0.73和1.12 nm。活性层平滑的表面能使其与LiF/Al阴极有良好的接触，有利于电荷的传输和收集。从相图来看，基于聚合物

**PBDT–BT/**PC71BM的活性层表现出了相对较好的相分离，可观察到较好的互穿网络结构，有利于得到稍高的*J*sc和FF。

### 4.3.7 侧链型聚合物的光伏性能研究

为了研究侧链型聚合物主链上不同的受体单元对BHJ–PSCs光伏性能的影响，我们制备了基于两个共聚物为电子给体和PCBM为受体的BHJ–PSCs器件。两个聚合物电子给体和电子受体PC61BM的质量比都从1: 1到1:4来进行优化，相关数据归纳于表4.4。图4.18是两个聚合物和PCBM质量比为1: 2光伏器件的*J***–***V*曲线。当聚合物**PBDT–BT**和PC61BM共混的质量比从1: 1到1:2时，其光电转换效率从1.36%增加到了1.70%。这主要源于BHJ–PSCs器件中*J*sc的增加。当聚合物**PBDT–BT**和PC61BM共混的质量比从1: 2到1:4时，*J*sc值反而降低，而*V*oc和FF的变化却不是很明显。所以，对聚合物**PBDT–BT**而言，其最优质量比为1: 2。基于**PBDT–Q/**PC61BM器件的光伏性能也有一样的变化趋势，而且其最优质量比也是1: 2。当聚合物**PBDT–Q**和PC61BM的质量比从1: 1到1:2时，其光电转换效率有从0.57%到0.80%微弱的增加。当聚合物**PBDT–Q**和PC61BM的质量比从1: 2增加到1: 4时，其*J*sc值也有轻微的减少。基于聚合物**PBDT–BT**的光伏器件得到了0.90 V的较高电压，主要是由于它较低的HOMO能级[149]。



图 4.18 基于聚合物/PC61BM (1/2, w/w)光伏电池的*J*–*V*曲线

Figure 4.18 *J*–*V* curves of the photovoltaic cells based on the polymers/PC61BM (1/2, w/w)



图 4.19 基于聚合物/PCBM (1/2, w/w) 光伏电池的IPCE曲线

Figure 4.19 IPCE curves of the photovoltaic cells based on the polymers/PC61BM (1/2, w/w)

表 4.4 两个聚合物的光伏性能和空穴迁移率

Table 4.3 Photovoltaic properties and hole mobilities of the two polymers

| Polymers | | | Jsc | Voc PCE | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Polymers | PCBM | /PCBM | (MA cm−2) | (V) | FF | (%) |
| PBDT–BT | PC61BM | 1:1 | 4.31 | 0.88 | 0.32 | 1.21 |
|  | PC61BM | 1:2 | 5.36 | 0.88 | 0.36 | 1.70 |
|  | PC71BM | 1:2 | 6.65 | 0.88 | 0.42 | 2.42 |
|  | PC61BM | 1:3 | 5.05 | 0.87 | 0.31 | 1.36 |
|  | PC61BM | 1:4 | 3.95 | 0.87 | 0.29 | 1.00 |
| PBDT–Q | PC61BM | 1:1 | 3.38 | 0.57 | 0.30 | 0.57 |
|  | PC61BM | 1:2 | 4.40 | 0.60 | 0.30 | 0.80 |
|  | PC61BM | 1:3 | 2.89 | 0.55 | 0.29 | 0.46 |
|  | PC61BM | 1:4 | 2.58 | 0.55 | 0.27 | 0.38 |

基于聚合物**PBDT–BT**的BHJ–PSCs的最高电流为6.32 mA cm**–**2，高于聚合物

**PBDT–Q**的电流值(4.40 mA cm**–**2)。其FF也表现出了这个变化趋势，但都较小。为进一步提高其光伏性能，我们将PC71BM作为电子受体引入到BHJ–PSCs

的活性层中。与基于聚合物**PBDT–BT**/PC61BM (1/2, w/w)的器件相比，基于聚合物**PBDT–BT**/PC71BM (1/2, w/w)的器件得到了一个稍高的电流6.65 mA cm**–**2

和稍高的FF值0.42，从而使其PCE值提升到了2.42%，这主要归功于PC71BM更好的吸收光谱和较优的活性层微相结构。需要指出的是，添加少量的DIO时，光伏性能都没有进一步的改善。

图4.19是基于聚合物/PCBM（1/2, w/w）的IPCE曲线。在这些基于聚合物

/PC61BM的器件中，聚合物**PBDT–BT**的器件在330 **~** 700 nm都表现出比聚合物

**PBDT–Q** 高的IPCE 响应，这与前者电流大于后者相吻合。然而与基于

**PBDT–BT**/PC61BM的器件相比，基于**PBDT–BT**/PC71BM的器件在400 nm附近表现出了更强的IPCE响应，从而得到了稍高的电流值。由IPCE曲线计算得到的电流值与器件的*J*–*V*测量值相符。

## 4.4 本章小结

1. 设计并合成了两个含不同双受体共轭侧链单元的共聚物**PBDT–BT** 和

**PBDT–Q**。在共聚物中，给体单元**BDT**与受体单元**BT**和**Q**交替构成了聚合物的骨架，而受体单元**DTBT**则通过双键连接在主链的受体单元上。两个共聚物都利用1H NMR进行了表征。TGA研究表明，共聚物失重5%的温度均在350 oC以上，符合构造BHJ–PSCs器件的要求。

2. 光物理性质研究表明，两个共聚物都表现出在300 ~ 700 nm范围内相似的吸收和较高的吸收强度。

3. 电化学性能研究表明，聚合物**PBDT–BT**和**PBDT–Q**都表现出了相近且相对较低的HOMO能级，分别为**–**5.51和**–**5.48 eV。两个共聚物的LUMO能级均高于**–**3.75 eV。

4. 基于**PBDT–BT**和**PBDT–Q**/PC61BM (1/2, w/w)的聚合物太阳能电池的光电转换效率分别为1.70%和0.80%。而由于PC71BM更强的吸收光谱及和聚合物**PBDT–BT**更好的微观相态，使得基于**PBDT–BT**/PC71BM (1/2, w/w)的光电转换效率达到了2.42%。

# 第5章 基于9-(二(2-(2-乙基己基) -5-噻吩) -亚甲基) -芴的共聚物的合成及性能研究

## 5.1 前言

近几年，在新材料不断的开发和器件技术趋于成熟的基础上，BHJ–PSCs取得了巨大的进展[160–164]。芴以好的加工性和高的热及化学稳定性，被广泛地应用于光电材料中[165]。基于9, 9-二烷基芴和**BT**单元的D–A共轭聚合物经常能表现出一个低的HOMO能级，并获得一个较高的*V*oc[166]。2003年，瑞典的Andersson合成了基于芴为给体单元和二噻吩苯并噻二唑为受体单元的的D–A 型共聚物

**PFDTBT**并引入到BHJ–PSCs，得到了2.2%的光电转换效率[167]。聚合物较小的

*J*sc和FF导致了其较低的PCE值。而后经过几个研究组的优化，将共聚物**PFDTBT**的PCE值提高到了4.5%[168]。为了使基于芴的聚合物能更紧密的堆积，Bo和Dai等人报道了基于9-二烷基烯芴的共聚物[169–170]。不同于9, 9-二烷基芴，9-二烷基烯芴具有更好的平面性，从而加强聚合物之间的π–π堆积，并实现了空穴迁移率的增加。然而，提高基于芴的共聚物的光伏性能依然是个挑战。为此，我们合成了基于9-(二(2-(2-乙基己基) -5-噻吩) -亚甲基) -芴(**FDT**) 的三个共轭聚合物

**PFDT–BT**、**PFDT–DTBT**和**PFDT–TTBT**，结构如图5.1所示。在三个共聚物中，均是以**FDT**为给体单元和**BT**为受体单元，并通过0 ~ 2个噻吩桥连。**FDT**单元延长了芴的π共轭长度，可增强芴的电子离域能力和给电子能力。我们研究了不同数量的噻吩对共聚物的光物理性质、电化学性能及光伏性能的影响。



图 5.1 三个目标共聚物的分子结构

Figure 5.1 The molecular structures of three target copolymers

## 5.2 实验部分

### 5.2.1 试剂、药品及测试方法

所用试剂、药品和处理方法可见附录表A，测试条件和方法及仪器可见附录表B。











图 5.2 三个共聚物的合成



Figure 5.2 Synthesis of the three copolymers



### 5.2.2 单体及共聚物的合成

单体和共聚物的合成路线如图5.2所示：

2-(三丁基锡) -4-己基噻吩参照相关文献[81]合成。

2-(2-乙基己基)噻吩的合成 **(1)**

向250 mL三口瓶中加入8.41 g (0.10 mol)噻吩和120 mL无水THF，氮气保护下搅拌均匀。冷至–78 oC后，将40.0 mL ( 0.10 mol)正丁基锂正己烷溶液(2.5 M) 缓慢滴入反应液。滴加完毕，继续反应30 min，接着移入室温继续反应

1 h. 再降温至–78 oC后注入18.00 mL (0.10 mol) 2-乙基己基溴。继续反应1 h后，

在45 oC下反应24 h。反应完毕，加入100 mL水终止反应。用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，用稀盐酸洗涤两次，再用蒸馏水洗一次，无水MgSO4干燥，过滤并旋除溶剂。经硅胶柱层析纯化，洗脱剂为石油醚，得16.43 g淡黄色液体，即为化合物**1**，产率83.8%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.99 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.75 (s, 1H),

2.76–2.74 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.54–1.26 (m, 9H), 0.92–0.87 (m, 6H).

2-(2-乙基己基) -5-(三丁基锡)噻吩的合成 **(2)**

向250 mL反应瓶中加入9.81 g (0.05 mol) 2-(2-乙基己基)噻吩和100 mL无水THF，并氮气保护。降到–78 oC后，将22 mL (0.055 mol) 正丁基锂己烷溶液

（2.5M）缓慢加入反应液中。滴加完毕，反应2 h。然后将16 mL (0.06 mol) 三丁

基氯化锡(3.75 M)注入，反应1 h。接着撤去冷源，继续反应24小时。反应结束，倒入100 mL蒸馏水终止反应。用石油醚萃取三次，合并有机相，再用蒸馏水洗涤三次，无水MgSO4干燥并过滤。旋除溶剂后得到20.14 g淡黄色液体，即为化合物**2**，产率83.0%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 6.98 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 2.80–2.79 (d, *J* =

6.4 Hz, 2H), 1.58–0.98 (m, 27H), 0.91–0.89 (m, 15H).

2, 7-二(硼酸频哪醇酯)-9-芴酮的合成 **(3)**

向250 mL反应瓶中依次加入5.00 g (14.80 mmol) 2,7-二溴芴酮、120 mL 1,4-二氧六环、4.35 g (44.40 mmol)醋酸钾、140 mg Pd(PPh3) 2Cl2和8.10 g (38.5 mmol)连硼酸频哪醇酯，氮气保护下加热至回流反应24 h。反应结束，向反应液中倒入100 mL水，用二氯甲烷萃取五次，合并有机相，再用蒸馏水洗涤两次，无水MgSO4干燥，过滤并除去溶剂。硅胶柱层析纯化，洗脱剂为二氯甲烷，得到6.10 g黄色固体，即为化合物**3**，产率95.4%。

MALDI-TOF MS (C25H30B2O5) *m/z*: calcd for 432.228; found, 432.309.

2, 7-二（硼酸频哪醇酯）-9-(二溴-亚甲基) -芴的合成**（4）**

向250 mL反应瓶中，加入3.31 g (7.66 mmol) 2,7-二（硼酸频哪醇酯）-9-芴酮、

9.98 g (30.10 mmol)四溴化碳和100 mL无水THF，并快速氮气保护。冰盐浴降温至0 oC后，缓慢注入13.0 mL (75.30 mmol)亚磷酸三乙酯。反应2 h后，移入40 oC反应18 h。反应完毕，旋除THF后，倒入200 mL甲醇中，析出大量橘黄色固体。抽滤，甲醇洗涤固体三次并收集固体，真空干燥，得3.21 g橘黄色固体，即为化合物4，产率71.3%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 9.05 (s, 2H), 7.89–7.87 (s, *J* = 7.6 Hz, 2H),

7.73–7.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.36 (s, 24H). MALDI-TOF MS (C26H30B2Br2O4) *m/z*:

Calcd for 588.068; found, 588.005.



图 5.3 化合物**4**的1H NMR图谱

Figure 5.3 The 1H NMR spectra of compoud **4**

2, 7-二（硼酸频哪醇酯）-9-(二(2-(2-乙基己基) -5-噻吩) -亚甲基) -芴的合成**(M1)**

向250 mL三口瓶中加入3.21 g (5.46 mmol) 2,7-二（硼酸频哪醇酯）-9-(二溴-亚甲基) -芴、120 mL DMF和7.95 g (16.38 mmol) 2-(2-乙基己基) -5-(三丁基锡)噻吩，搅拌均匀后快速加入116 mg Pd(PPh3) 4，并氮气保护。升温至100 oC反应36

h. 反应完毕，向反应液中倒入150 mL水，用二氯甲烷萃取四次，合并有机相，再用蒸馏水洗涤两次，无水MgSO4干燥，过滤并旋除溶剂。硅胶柱层析纯化，洗脱剂为石油醚/二氯甲烷= 4:1 (v/v)，得2.51 g橘红色黏稠液体，即为化合物**5**，产率56.1%。



图 5.4 单体**M1**的1H NMR图谱

Figure 5.4 The 1H NMR spectra of the monomer **M1**



图 5.5 单体**M1**的13C NMR图谱

Figure 5.5 The 13C NMR spectra of the monomer **M1**

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.72–7.68 (m, 6H), 7.10–7.09 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.78–6.77 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H), 2.84–2.81 (t, *J* = 5.8 Hz, 4H), 1.65–1.28 (m, 42H), 0.94–0.90 (m, 12H). 13C NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm):167.77, 148.67,

142.40, 142.14, 138.79, 134.75, 133.70, 132.33, 131.24, 131.10, 130.97, 130.58,

128.87, 125.48, 119.03, 83.44, 65.61, 41.17, 34.17, 32.59, 30.60, 29.01, 25.52, 24.87,

23.02, 19.23, 14.22, 13.79, 10.82. MALDI-TOF MS (C50H68B2O4S2) *m/z*: calcd for

818.475; found, 818.409.

2,7-二 (4-己基-2-噻吩) -9-芴酮的合成 **(5)**

向250 mL反应瓶中加入1.05 g (3.11 mmol) 2,7-二溴芴酮、100 mL DMF 和

3.61 g (7.89 mmol) 3-己基-5-(三丁基锡)噻吩，然后快速加入58 mg Pd(PPh3) 4后氮气保护，升温至100 oC反应24 h。反应完毕，加入150 mL水，用二氯甲烷萃取五次，合并有机相，再用稀盐酸洗涤四次，无水MgSO4干燥并过滤，旋除溶剂后倒入300 mL甲醇中，析出大量红色固体，抽滤，甲醇洗涤固体三遍，得1.08 g红色固体，即为化合物**6**，产率67.8%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.88 (s, 2H), 7.69–7.68 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H),

7.48–7.46 (s, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.23 (s, 2H), 6.91 (s, 2H), 2.64–2.60 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H),

1.66–1.33 (m, 16H), 0.92–0.90 (m, 6H). MALDI-TOF MS (C33H36OS2) *m/z*: calcd for



图 5.6 化合物**5**的1H NMR图谱

Figure 5.6 The 1H NMR spectra of compound **5**

512.221; found, 512.105.

2, 7-二(4-己基-2-噻吩) -9-(二溴亚甲基)芴的合成 **(6)**

类似于化合物**4**的合成步骤及后处理方法，将1.05 g (2.05 mmol) 2, 7-二(4-己基-2-噻吩) -9-芴酮、2.72 g (8.2 mmol)四溴化碳、100 mL无水THF及2.88 mL (16.4 mmol)亚磷酸三乙酯一起进行反应。过滤，甲醇洗涤后得到0.71 g橘红色固体，即为化合物**8**，产率51.9%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.87 (s, 2H), 7.64–7.59 (m, 4H), 7.17 (s,

2H), 6.88 (s, 2H), 2.65–2.61 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.68–1.25 (m, 16H), 0.90–0.89 (m,

6H). MALDI-TOF MS (C34H36Br2S2) *m/z*: calcd for 668.060; found, 667.995.



图 5.7 化合物**6**的1H NMR图谱

Figure 5.7 The 1H NMR spectra of compound **6**

2,7-二(4-己基2-噻吩) -9-(二(2-(2-乙基己基) -5-噻吩) -亚甲基) -芴的合成**(7)**

按照合成化合物**5**的方法，将0.70 g (1.05 mmol) 2, 7-二(4-己基2-噻吩) -9-(二溴亚甲基)芴、60 mL DMF、1.53 g (3.15 mmol) 2-(2-乙基己基) -5-(三丁基锡)噻吩及56 mg Pd(PPh3) 4一起进行反应。洗脱剂为石油醚，硅胶柱层析后得到0.90 g红色黏稠液体，即为化合物**9**，产率95.2%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.68–7.67 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.44–7.42 (d,

*J* = 7.6 Hz, 2H), 7.39 (s, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.18 (s, 2H), 6.84 (s, 2H), 6.80 (s, 2H),

2.87 (s, 4H), 2.52 (s, 4H), 1.68–1.33 (m, 34H), 0.91–0.90 (m, 18H). MALDI-TOF MS

(C58H74S4) *m/z*: calcd for 898.467; found, 898.299.

2,7-二(4-己基-5-溴-2-噻吩) -9-(二(2-(2-乙基己基) -5-噻吩) -亚甲基) -芴的合成

**(M2)**

向反应瓶中加入0.95 g (1.06 mmol) 2, 7-二(4-己基2-噻吩) -9-(二(2-(2-乙基己基) -5-噻吩) -亚甲基) -芴和30 mL DMF，并在冰盐浴下降温至0 oC。避光下，缓慢滴加0.40 g (2.22 mmol) NBS的30 mL DMF溶液。滴加完毕，继续避光反应15 h。反应完毕，加入100 mL水，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，用稀盐酸洗涤一次，再用蒸馏水洗涤一次，无水MgSO4干燥，过滤并旋除溶剂。柱层析纯化，洗脱剂为石油醚，得0.91 g红色黏稠液体，即为单体**M2**，产率79.3%.1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.65–7.64 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 7.43–7.41 (d, *J* =

7.6 Hz, 2H), 7.34 (s, 2H), 7.15 (s, 2H), 6.85 (s, 2H), 6.80 (s, 2H), 2.86 (s, 4H), 2.52 (s,

4H), 1.67–1.33 (m, 34H), 0.91–0.90 (m, 18H). 13C NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm):

149.41, 144.36, 142.95, 141.69, 139.68, 139.12, 131.86, 130.40, 125.78, 123.34,

121.64, 119.76, 110.01, 107.73, 41.39, 34.45, 32.55, 31.79, 29.82, 29.09, 25.59, 23.05,

22.75, 14.26, 14.24, 10.82. MALDI-TOF MS (C58H72Br2S4) *m/z*: calcd for 1056.286;

Found, 1056.268.



图 5.8 单体**M2**的1H NMR图谱

Figure 5.8 The 1H NMR spectra of the monomer **M2**



图 5.9 单体**M2**的13C NMR图谱

Figure 5.9 The 13C NMR spectra of the monomer **M2**



图 5.10 共聚物**PFDT–BT**的1H NMR图谱

Figure 5.10 The 1H NMR spectra of the copolymer **PFDT–BT**

聚合物**PFDT–BT**的合成

向25 mL反应瓶中加入144 mg (0.176 mmol)单体**M1**、12 mL无水甲苯、153 mg K2CO3、3 mL蒸馏水、50 mg NBu4Br及52 mg (0.176 mmol) 4, 7-二溴苯并噻二唑。避光下，快速加入30 mg Pd(PPh3) 4后通氮气流30 min。接着在氮气保护下，升温至105 oC反应48 h后，将10 mg (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯和1.8 mg Pd(PPh3) 4加入反应液中继续反应4 h。然后注入0.10 mL溴苯反应4 h。反应完毕，将其冷至室温，并逐滴加入100 mL甲醇中，析出大量橘黄色固体。过滤，收集固体，并在索氏提取器中分别用甲醇、石油醚和氯仿抽提。将氯仿抽提的溶液旋除溶剂，得到了67 mg橘红色固体，即为目标共聚物**PFDT–BT**，产率54.4%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 7.93–6.79 (br, 12H), 2.71–2.75 (br, 4H),

2.06–2.10 (br, 2H), 1.57–0.71 (br, 28H). GPC: *M*n = 13.8 Kg mol–1, *M*w = 26.1 Kg

mol–1.

聚合物**PFDT–DTBT**的合成

按照共聚物**PFDT–BT**的合成步骤和后处理，将135 mg (0.165 mmol)单体

**M1**、12 mL甲苯、131 mg K2CO3、2 mL蒸馏水、50 mg NBu4Br、75 mg (0.165 mmol) 4,7-(5-溴-2-噻吩)苯并噻二唑和25 mg Pd(PPh3) 4一起避光反应，后用12 mg (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯和0.12 mL溴苯封端。将氯仿抽提的溶



图 5.11 共聚物**PFDT–DTBT**的1H NMR图谱

Figure 5.11 The 1H NMR spectra of the copolymer **PFDT–DTBT**

液旋除溶剂，得到76 mg紫红色固体，即为目标共聚物**PFDT–DTBT**，产率53.4%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.06–6.58 (br, 16H), 2.90–2.87 (br, 4H),

2.08–2.04 (br, 2H), 1.60–0.84 (br, 28H). GPC: *M*n = 17.6 Kg mol–1 Kg mol–1, *M*w =

37.8 Kg mol–1.

共聚物**PFDT–TTBT**的合成

将133 mg (0.123 mmol) 单体**M2**、12 mL甲苯和79 mg (0.123 mmol) 4,7-(5-

三甲基锡-2-噻吩）苯并噻二唑加入到25 mL反应瓶中。避光下快速加入25 mg

Pd(PPh3) 4后，通氮气流1 h。然后在氮气氛围中，升温至110 oC反应48 h。反应结束，冷至室温，并将反应液逐滴滴入100 mL甲醇中，析出大量绿色固体。在索氏提取器中分别用甲醇、石油醚和氯仿抽提至无色，将氯仿抽提的溶液旋除溶剂，得到98 mg绿色固体，即为目标共聚物**PFDT–TTBT**，产率64.5%。

1H NMR (400 MHz, CDCl3, δ/ppm): 8.15–6.89 (br, 18H), 2.89–2.48 (br, 8H),

2.05–2.02 (br, 2H), 1.68–0.88 (br, 50H). GPC: *M*n = 18.9 Kg mol–1, *M*w = 36.9 Kg

mol–1.



图 5.12 共聚物**PFDT–TTBT**的1H NMR图谱

Figure 5.12 The 1H NMR spectra of the copolymer **PFDT–TTBT**

### 5.2.3 BHJ–PSCs器件的构造

BHJ–PSCs器件的构造和测试方法与第2章2.2.3相关内容相同。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 共聚物的合成与表征

先用正丁基锂脱掉噻吩α-位的氢，使之生成噻吩的锂盐，再去进攻2-乙基己基溴即可得化合物**1**。合成化合物**2**和化合物**1**的方法和原理类似，只是将三丁基氯化锡代替了2-乙基己基溴。化合物**3**则由2, 7-二溴芴酮和连硼酸频哪醇酯在二价钯的催化作用下回流反应24 h得到。合成化合物**4**的是Corey Fuchs反应。亚磷酸三乙酯先脱掉四溴化碳的两个溴，使其生成一个二溴碳的卡宾中间体，再去进攻芴酮的9-位碳，脱掉氧后即可生成化合物**4**。这个反应需要加入八倍当量的亚磷酸三乙酯和四倍当量的四溴化碳。为提高收率，我们也尝试加入少于这个当量的投料，但反应就会进行得不完全，还有未反应完全的芴酮原料。后处理只需用甲醇洗涤掉多余的亚磷酸三乙酯及其副产物即可，产率可达到71.3%。单体**M1**则利用一个经典的Stille反应合成。由于双键上的溴的活性较低，所以需要适当地提高反应温度及延长反应时间。产品利用1H NMR, 13C NMR和飞行质谱证实了其结构的正确性。化合物**6**和化合物**7**的合成步骤和方法分别与化合物**4**和单体**M1**的类似，投料比也一样。由于化合物**7**中噻吩α-位活性很高，我们采用了较低的温度0 oC和二氯甲烷与DMF混合溶剂来降低副反应的发生。产物的正确性也利用1H NMR, 13C NMR和飞行质谱得到了证实。

两个目标聚合物(**PFDT–BT**和**PFDT–DTBT**)经过Suzuki反应得到，其中以Pd(PPh3) 4为催化剂，K2CO3为碱，NBu4Br为相转移催化剂及少量的水的存在。而聚合物**PBDT–TTBT**的合成则是Stille反应。聚合反应结束后，均经过在甲醇中的沉降，收集固体，并在索氏提取器中分别用甲醇、石油醚和氯仿抽提。先利用甲醇和石油醚提取出催化剂和小分子量的聚合物。最后用氯仿抽提，即可得到目标聚合物的氯仿溶液，将其旋除溶剂后即可得到我们所要的目标共聚物。共聚物都利用了1H NMR进行了表征。

共聚物**PFDT–BT**和**PFDT–DTBT**在氯仿和THF中溶解性较差。在以聚苯乙烯为标准和THF为溶剂的GPC中，测得的数均分子量（*M*n）和重均分子量（*M*w）分别为**PFDT–BT**: *M*n = 13.8 Kg mol–1，*M*w = 26.1 Kg mol–1；**PFDT–DTBT**: *M*n =

17.6 Kg mol–1，*M*w = 37.8 Kg mol–1；**PFDT–TTBT**: *M*n = 18.9 Kg mol–1，*M*w = 36.9 Kg mol–1 .

### 5.3.2 共聚物的热稳定性

利用TGA测试了三个共聚物的热稳定性能，TGA曲线如图5.13所示，相关数据见表5.1。可以看出，三个共聚物**PFDT–BT**、**PFDT–DTBT**和**PFDT–TTBT**失重5%的温度分别为350、363和359 oC，均在350 oC以上。这较好的热稳定

性能很好地满足了在BHJ–PSCs中应用的要求。



图 5.13 三个共聚物的TGA曲线

Figure 5.13 TGA plots for the three polymers

表 5.1 共聚物的分子量和热性能

Table 5.1 Molecular weights and thermal properties of the copolymers

| Polymers | Yields (%) | Mn (Kg.mol–1) a | Mw (Kg.mol–1) a | PDI | Td (°C ) b |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| PFDT-BT | 60.4 | 13.8 | 26.1 | 1.89 | 350 |
| PFDT-DTBT | 67.7 | 17.6 | 37.8 | 2.15 | 363 |
| PFDT-TTBT | 71.8 | 18.9 | 36.9 | 1.95 | 359 |

*a* 由GPC测得；*b* 由TGA测得失重5%的温度。

### 5.3.3 共聚物的光物理性质

三个共聚物在氯仿稀溶液(0.01 mg mL–1)中和固体薄膜都分别测试了紫外

–可见吸收光谱，分别如图5.14和5.15所示。从聚合物溶液的光谱图中，可以清晰地观察到聚合物**PFDT–DTBT**和**PFDT–TTBT**均有两个明显的吸收峰，而聚合物

**PFDT–BT**则只表现出了一个吸收峰。三个聚合物长波方向的吸收峰随噻吩数量的增加依次红移并稍有加强，其吸收波长分别为433 nm (3.7×104 (g/mL)–1 cm–1)、559 nm (5.2×104 (g/mL)–1 cm–1) 和623 nm (5.1×104 (g/mL)–1 cm–1)，可归属于ICT作用。而聚合物**PFDT–DTBT**和**PFDT–TTBT**短波方向的吸收峰分别为391 nm

（5.9×104 (g/mL)–1 cm–1)和423 nm (5.3×104 (g/mL)–1 cm–1)，可归属于聚合物分子骨架的π–π\*跃迁。值得一提的是，两个共聚物短波方向吸收峰的强度都要稍高于长波方向的吸收峰，表明分子内的ICT作用较弱。与溶液的吸收相比，三个聚合物固体薄膜的吸收峰均呈现两个峰，也都有一定的红移，这是由于固态时聚合物分子间的π–π堆叠作用。聚合物**PFDT–BT**薄膜的吸收峰为318 nm和458 nm，长



图 5.14 共聚物在氯仿稀溶液中的紫外–可见吸收光谱

Figure 5.14 UV–Vis absorption spectra of the copolymers in dilut chloroform solution



图 5.15 共聚物固体薄膜的紫外–可见吸收光谱

Figure 5.15 UV–Vis absorption spectra of the copolymers in solid films

表 5.2 共聚物的光物理性质和电化学性能

Table 5.2 Photophysical and electrochemical properties of the copolymers

Solution Film opt

g

*E*

HOMO

LUMO

*E*g ec

Polymers

*λ*max (nm) (104(g/mL)–1cm–1) *a*

λmax (nm) *b*

318,

λedge (nm) *b*

(eV)

*c*

(EV) d

(EV) d

(EV) e

**PFDT-BT** 433 (3.7)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | | 458 |
| **PFDT-DT** | 391 (5.9), | 397, |
| **BT** | 559 (5.2) | 582 |
| **PFDT-TT** | 423 (5.3), | 432, |
| **BT** | 623 (5.1) | 664 |

605 2.05−5.66−2.93 2.73

728 1.70−5.38−3.22 2.16

789 1.57 -5.14 -3.40 1.74

*a* 聚合物氯仿溶液的吸收峰；*b* 聚合物薄膜的吸收峰及其吸收边带；*c* 由聚合物薄膜的吸收边带计算得到，*E*g = 1240/*λ*onset；由CV计算所得。

opt *d*

波方向的吸收峰相比在溶液中的吸收峰红移了25 nm。聚合物**PFDT–DTBT**薄膜的两个吸收峰为397和582 nm，相比在溶液中的吸收峰分别红移了6和23 nm。而**PFDT–TTBT**薄膜的最大吸收峰为432和664 nm，相比在溶液中的吸收峰分别红移了9和41 nm。我们可以看到，短波方向的吸收峰红移较小，而长波方向

的吸收峰则红移较大，最大超过了40 nm。我们还发现，随着噻吩数量的增多，红移也越明显。这说明，噻吩越多，分子平面性越好，越能更好的堆积。由聚合物薄膜的吸收边带计算可得，聚合物**PFDT–BT**、**PFDT–DTBT**和**PFDT–TTBT**的光学带隙分别为2.05、1.70和1.57 eV。

### 5.3.4 共聚物的电化学性能

所有共聚物的电化学性能均用CV测定，见图5.16和表5.3。化学电位以

Fc/Fc+氧化还原电位为标准。真空条件下，Fc/Fc+的氧化电位为–4.8 eV。在相同条件下，以银电极作参比电极，测得的氧化电位是0.38 eV。故聚合物的HOMO和LUMO能级的计算公式如下：





通过计算可得，聚合物**PFDT–BT**至**PFDT–TTBT**的HOMO能级分别为

–5.66、–5.38和–5.14 eV。随着噻吩数量的增多，分子的HOMO能级依次升高。

而对于三个共聚物的LUMO能级而言，却和其HOMO能级变化相反的趋势，随噻吩数量的增多，分子的LUMO能级依次降低，依次为–2.93、–3.22和–3.40 eV。它们的LUMO能级都超过了PC61BM的LUMO能级0.3 eV以上，这能保证从聚合物到PC61BM有效的电荷转移。三个共聚物**PFDT–BT**至**PFDT–TTBT**的带隙骤减得非常快，分别为2.73、2.16和1.74 eV。研究发现，引入噻吩过多会使其HOMO能级过高，过少又不能很好地拓宽光谱。



图 5.16 三个共聚物的循环伏安曲线图

Figure 5.16 Cyclic voltammograms curves of the three copolymers

### 5.3.5 活性层的表面形貌

我们利用AFM观察了基于聚合物**PFDT–DTBT**、**PFDT–TTBT**/PC61BM (1:2, w/w) BHJ–PSCs活性层的形态学，以更好地了解基于聚合物/PC61BM共混膜的微相结构与其光伏性能的关系，如图6.17所示。从AFM图（a）和（c）中可观察到，基于聚合物**PFDT–TTBT**和**PFDT–DTBT/**PC61BM的活性层都不是很平整，但基于聚合物**PFDT–DTBT/**PC61BM的活性层稍优，这可能是由于这两个聚合物不好的溶解性。从相图来看，基于聚合物**PFDT–TTBT/**PC61BM的活性层也表现出了较好的相分离。不良的微观相态不利于获得较好的光伏性能，而基于聚合物

**PFDT–TTBT/**PC61BM活性层相对较好的微观相态有利于在BHJ–PSCs中得到稍高的FF值。



图6.17基于共聚物/PC61BM (1/2, w/w) 活性层的AFM高度图和相图。(a) 和(c):

**PFDT–DTBT**, (b) 和(e): **PFDT–TTBT**

Figure 6.17 AFM height images and phase images for the copolymers: PC61BM blend films (1/2, w/w). (a) and (c): **PFDT–DTBT**, (b) and (d): **PFDT–TTBT**

### 5.3.6 共聚物的光伏性能

为了研究不同数量的噻吩桥对BHJ–PSCs光伏性能的影响，我们对基于三个共聚物的BHJ–PSCs器件进行了测试研究。聚合物**PFDT–BT**和**PFDT–DTBT**由于性能较劣势，只进行了聚合物给体和PC61BM质量比为1: 2的性能测试。而聚合物**PFDT–TTBT**则通过调节不同给受体比例、溶剂及添加剂DIO对其光伏性能展开了优化，如表5.3所示。图5.18是三个聚合物和PC61BM质量比为1: 2的*J***–***V*曲线。从表5.3可看出，在氯苯做溶剂的情况下，当聚合物**PFDT–TTBT**和PC61BM共混的质量比从1: 1到1:3时，其光电转换效率是先增大，后减小。故最优质量混合比为1: 2，并得到了1.16%的效率。在此基础上，我们还通过用剂时，聚合物**PFDT–DTBT**也仅有1.05%的效率。基于**PFDT–BT**的器件，*J*sc，

*V*oc和FF都较低，是导致其效率低的原因。这可能是由于聚合物**PFDT–BT**中的



图 5.18 基于共聚物/PC61BM (1/2, w/w)光伏电池的*J*–*V*曲线

Figure 5.18 *J*–*V* curves of the photovoltaic cells based on the copolymers/PC61BM (1/2, w/w)

表 5.3 两个共聚物的光伏性能

Table 5.3 Photovoltaic properties of the two copolymers

| Polymers | Sovlent and additive | Polymers  /PC61BM | Jsc  (MA cm−2) | Voc  (V) | FF | PCE  (%) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| PFDT-BT | o-DCB | 1:2 | 2.74 | 0.21 | 0.27 | 0.16 |
| PFDT-DTBT | CB | 1:2 | 3.76 | 0.74 | 0.38 | 1.05 |
|  | o-DCB | 1:2 | 4.71 | 0.70 | 0.38 | 1.26 |
| PFDT-TTBT | CB | 1:1 | 2.82 | 0.64 | 0.48 | 0.86 |
|  | CB | 1:2 | 3.74 | 0.63 | 0.49 | 1.16 |
|  | CB | 1:3 | 2.10 | 0.62 | 0.46 | 0.61 |
|  | o-DCB | 1:2 | 4.63 | 0.62 | 0.48 | 1.37 |
|  | O-DCB:CF = 1:3 | 1:2 | 2.84 | 0.62 | 0.37 | 0.65 |
|  | O-DCB + 0.25% DIO | 1:2 | 4.32 | 0.61 | 0.48 | 1.26 |

邻二氯苯代替氯苯作溶剂来优化器件的性能。相对于氯苯，邻二氯苯作溶剂时，其*J*sc又有了较明显的增加，进而提高了光电转换效率，达到了1.37%。我们也可从聚合物**PFDT–DTBT**的光伏性能数据看到相似的现象。聚合物**PFDT–BT**和**PFDT–DTBT**在此条件下，分别得到了0.16%和1.26%的效率。而以氯苯为溶

苯并噻二唑与芴较大的扭转阻碍了电荷的传输。与聚合物**PFDT–TTBT**相比，聚合物**PFDT–DTBT**表现出了较为优势的电压，但由于其较低的FF，导致其效率较低。在邻二氯苯作溶剂的基础上，向基于聚合物**PFDT–TTBT**的活性层中添加了0.25%的DIO, *J*sc稍有减小，*V*oc和FF值几乎不变，导致其效率也有微弱的降低。我们还利用了混合溶剂(*o*-DCB: CF = 1:3)，共聚物**PFDT–TTBT**的*J*sc和FF都有明显的减小，从而使得其效率也没得到提升。

## **5.4** 本章小结

1. 设计并合成了基于**FDT** 为给体单元的三个共轭聚合物**PFDT–BT**、

**PFDT–DTBT**和**PFDT–TTBT**。在三个聚合物中，均以**FDT**为给体单元和**BT**为受体单元，并用不同数量的噻吩桥连。利用1H NMR对所合成的三个目标共聚物的结构进行了表征。TGA研究结果表明，这三个共聚物失重5%的温度都在350 oC以上，均具有良好的热稳定性。

2. 光物理性质研究表明，三个共聚物**PFDT–BT**到**PFDT–TTBT**，随着噻吩数量的增多，其吸收光谱依次红移。它们的最大消光系数都较高，分别为3.7×104 (g/mL)–1 cm–1, 5.2×104 (g/mL)–1 cm–1和5.1×104 (g/mL)–1 cm–1，有利于对太阳光的充分吸收和利用。

3. 电化学性能研究表明，三个聚合物随着噻吩数量的增多，分子的HOMO能级依次升高和LUMO能级依次降低，使得它们的能隙急剧减小。它们的LUMO能级也都在–3.70 eV以上，能很好地保证电荷的传输。

4. 基于聚合物**PFDT–BT** /PC61BM (1/2, w/w)的BHJ–PSCs的光电转换效率仅为0.16%，可能是由于其分子不好的平面性阻碍了电荷的传输。基于聚合物

**PFDT–DTBT**和**PFDT–TTBT**/PC61BM (1/2, w/w)的BHJ–PSCs的光电转换效率

分别为1.26%和1.37%。基于聚合物**PFDT–DTBT**的器件有着相对较高的*V*oc，主要可能是由于其较低的HOMO能级。但由于其溶解性不好和微观结构不佳导致了其FF较低，进而也影响了光伏性能。

# 第6章 具有300 ~ 900 nm宽吸收光谱的三元无规共聚物的合成及性能研究

## 6.1 前言

在过去的几年里，BHJ–PSCs由于其价格低廉，质量较轻，可制成大面积柔性器件等优点，吸引了全球大量科学家的研究兴趣和热情[171–173]。最近，随着新型聚合物给体材料的不断开发和D/A微相结构调控的加强，部分课题组报道的

BHJ–PSCs的能量转换效率已经达到了10%[9–11]。然而，为了获得更高的能量转换效率及实现工业化与产业化，依然还需要很多方面的研究和努力[174–182]。

前言中提到BHJ–PSCs的光电转换效率与短路电流(*V*oc)，开短路电压(*J*sc)

和填充因子(FF) 三个因素成正比。而不容乐观地是，由于很大一部分的

BHJ–PSCs器件中*J*sc和*V*oc之间的不平衡，导致其能量效率都难以超过6%[183–184]。为了能同时得到较高的*J*sc和*V*oc，最有效的方法之一就是开发具有宽的吸收光谱和合适能级的新型低能隙共轭聚合物[185–186]。一般而言，大部分低能隙聚合物由于强的分子内电荷转移(ICT)作用，在超过600 nm的可见光区经常表现出一个强的吸收带，而在300 ~ 600 nm的范围内吸收却很弱[187–188]。这就减少了活性层对可见光区光子的吸收与利用，继而限制了BHJ–PSCs的*J*sc值。为了得到一个贯穿整个可见光区到近红外光区的吸收光谱，开发由两个不同缺电子单元和一个富电子单元组成的三元无规共聚物是一个有效的方法[189–190]。因此，合成具有宽吸收光谱和合适能级的理想三元共聚物的策略值得我们去探究。

根据文献报道，苯并[1,2-*b*:4,5-*b***′**]二噻吩(**BDT**)由于其良好的共轭平面及对称结构，成为了目前研究最多且性能最优异的给电子单元之一[191–193]。此外，基于吡咯并[3,4-*c*]吡咯二酮(**DPP)**的聚合物在BHJ–PSCs中经常能展示出优良的光伏性能[194–197]。这是因为**DPP**含有两个缺电子的酰胺环和良好的平面性，使得基于它的大部分D–A型聚合物经常表现出一个强的达到900 nm的ICT峰。然而这类聚合物在300 ~ 600 nm吸收较弱，同时还表现出一个较高的HOMO能级，这些因素都不利于得到高效的BHJ–PSCs。根据我们组先前的研究工作证明，含有噻吩-乙烯基-二噻吩苯并噻二唑(**TVDTBT**)共轭侧链单元的共轭聚合物不仅能在300 ~ 600 nm范围内表现出一个很强的吸收峰，而且还具有较低的HOMO能级

[81]. 基于以上几点考虑，我们将**TVDTBT**共轭侧链单元引入聚合物中合成了三

个新的三元无规共聚物**P1**、**P2**和**P3**，结构如图6.1所示。







图 6.1 三元共聚物**P1**、**P2**和**P3**的分子结构

Figure 6.1 The molecular structures of the terpolymer **P1**, **P2** and **P3**

## 6.2 实验部分

### 6.2.1 试剂、药品及测试方法

所用试剂、药品和处理方法可见附录表A，测试条件和方法及仪器可见附录表B。

### 6.2.2 三元共聚物的合成

三个三元共聚物的合成路线如图6.2所示，下面为具体的合成步骤：









图 6.2 三元共聚物P1、P2和P3的合成

Figure 6.2 Synthesis of the terpolymers **P1**, **P2** and **P3**

单体**M1**[81]、**M2**[187]和**M3**[81]根据相关文献合成。

三元共聚物**P1**的合成

将单体**M1** (102.7 mg, 0.133 mmol)、**M2** (68.3 mg, 0.100 mmol)、**M3** (24.5 mg,

0.033 mmol） 及10 mL无水甲苯一起加入到25 mL三口瓶中。向该反应体系中通

氮气流30 min，然后将催化剂Pd(PPh3) 4 (15.0 mg, 0.013 mmol)快速加入并避光。继续通氮气流30 min后，撤掉氮气流，并在氮气保护下加热到110 oC避光反应48 h。反应完毕，将反应液冷却至室温并缓慢滴入150 mL甲醇中，析出大量深蓝色固体，过滤并收集固体。在索氏提取器中依次用甲醇、石油醚、三氯甲烷抽提至无色。然后将三氯甲烷抽提出的产物旋蒸去除溶剂，真空干燥后得98.9 mg深蓝色固体，即为目标共聚物**P1**，产率75.6%。

1HNMR (CDCl3, 400 MHz, δ/ppm): 9.21–9.15 (br), 7.99–6.94 (br), 4.32–4.08

(br), 2.74–2.68 (br), 2.44–0.90 (br). *M*n=14.3 Kg mol–1, *M*w=27.5 Kg mol–1.



图 6.3 三元共聚物**P1**的1H NMR图谱

Figure 6.3 The 1H NMR spectra of the terpolymer **P1**

三元共聚物**P2**的合成

共聚物**P2**的合成步骤及后处理与上述合成共聚物**P1**的一样。将单体**M1**

(102.7 mg, 0.133 mmol)、单体**M2** (45.4 mg, 0.067 mmol)、单体**M3** (48.9 mg, 0.067

mmol）和10 mL无水甲苯及Pd(PPh3) 4 (15.1 mg, 0.013 mmol)一起用于聚合反应，抽提，旋蒸去除溶剂并干燥后得到95.6 mg 蓝红色固体，即为目标共聚物

**P2**，产率72.3%。

1HNMR (CDCl3, 400 MHz, δ/ppm): 9.21–9.15 (br), 7.99–6.94 (br), 4.32–4.08

(br), 2.74–2.68 (br), 2.44–0.90 (br). *M*n=17.1 Kg mol–1, *M*w=31.6 Kg mol–1.



图 6.4 三元共聚物**P2**的1H NMR图谱

Figure 6.4 The 1H NMR spectra of the terpolymer **P2**



图 6.5 三元共聚物**P3**的1H NMR图谱

Figure 6.5 The 1H NMR spectra of the terpolymer **P3**

三元共聚物**P3**的合成

与共聚物**P1**的合成步骤及后处理一样，将单体**M1** (102.7 mg, 0.133 mmol)、单体**M2** (22.7 mg, 0.033 mmol)、单体**M3** (73.2 mg, 0.100 mmol)和10 mL无水甲苯及Pd(PPh3) 4 (15.0 mg, 0.013 mmol)一起进行聚合反应，抽提，除去溶剂并干燥后得到99.4 mg深红色固体，即为目标共聚物**P3**，产率74.3%。

1HNMR (CDCl3, 400 MHz, δ/ppm): 9.21–9.15 (br), 7.99–6.94 (br), 4.32–4.08

(br), 2.74–2.68 (br), 2.44–0.90 (br). *M*n=16.6 Kg mol–1, *M*w=33.4 Kg mol–1.

### 6.2.3 BHJ–PSCs器件的制备

BHJ–PSCs器件的制备及测试方法与第2章2.2.3相关内容相同。

## 6.3 结果与讨论

### 6.3.1 三元共聚物的合成与表征

三个单体**M1**、**M2**和**M3**参考相关文献合成，其现象和产率也都和文献相似。三个单体**M1**、**M2**和**M3**在无水甲苯中，用Pd(PPh3) 4做催化剂，通过Stille反应得到了三个目标共轭聚合物**P1**、**P2**和**P3**的粗产物。在索氏提取器中依次甲醇、石油醚和三氯甲烷抽提至无色。甲醇和石油醚提取出了催化剂、单体及低聚物。我们将三氯甲烷提取出的聚合物旋除溶剂，干燥后即得到了我们所要的目标共聚物。采用1H NMR对三个共聚物做了结构表征，并进行简要地分析。图6.3 ~ 6.6分别为共聚物**P1**、**P2**和**P3**的1H NMR图及三个聚合物化学位移在9.2和2.7 ppm左右的信号放大图。以共聚物**P1**的1H NMR图为例，图中a为连接**DPP**单元的噻吩上的质子信号，b为**BDT**单元上的-OCH2-中的质子信号，而c则是**DPP**单元上-NCH2-中的质子信号，d则为共轭侧链单元的连接己基噻吩的-CH2-的质子信号。其它未标示的质子信号大于6 ppm的均为芳氢信号，小于2.5 ppm的均为烷基氢信号。由于a信号和d信号分别来源于两个不同的受体单元，我们便可以通过它们的相对积分面积比来判断两个受体单元相对含量的变化。从信号放大图中，我们可以看到聚合物**P1**到**P3**的d和a信号相对积分面积比依次为0.59、2.30和8.34，非常明显，比值依次增大。这种趋势表明，从共聚物**P1**到**P3**，**TVDTBT**单元相对含量依次增大。同时这三个三元共聚物都表现出了优良的成膜性，室温下在常见有机溶剂如氯苯、四氢呋喃和氯仿中表现出良好的溶解性。这非常有利于聚合物性能测试和表征及器件的制备。在以聚苯乙烯为标准和THF为溶剂的GPC测试中，测得三个共聚物的数均分子质量(*M*n)和重均分子质量(*M*w)分别为**P1**: *M*n = 14.3 Kg mol–1，*M*w = 27.5 Kg mol–1; **P2**: *M*n = 17.1 Kg mol–1，*M*w = 31.6 Kg mol–1; **P3**: *M*n =

16.6 Kg mol–1, *M*w = 33.4 Kg mol–1 .



图 6.6 三元共聚物**P1**、**P2**和**P3**的部分1H NMR图谱

Figure 6.6 The segment 1H NMR spectra of the terpolymers **P1**, **P2** and **P3**

### 6.3.2 三元共聚物的热稳定性

我们通过TGA (Thermogravimetric analysis)测试了这三个共聚物质量随温度升高的变化趋势，研究其热稳定性能。TGA曲线如图6.7所示，相关数据见表6.1。结果显示，三个共聚物**P1**、**P2**和**P3**失重5%的温度分别为378、361和355 oC，均在350 oC以上，且当它们被用于DSC (Differential scanning calorimetry) 分析时，从40到300 oC都没有表现出明显的玻璃化转变温度。显然，这三个共聚物都具有良好的热稳定性能，这可以很好地抑制器件运行中由于电流产生的热而降解聚合物和改变其形态等，从而在一定程度上可延长BHJ–PSCs的使用寿命。

### 6.3.3 三元共聚物的光物理性质

这三个共聚物的光学特性通过在氯仿稀溶液(0.01 mg mL–1)和固体薄膜中的UV-Vis吸收进行了研究，如图6.8 ~ 6.9所示，相关数据可见表6.2。所有三元共聚物在氯仿溶液中都表现出了两个或三个从300 ~ 800 nm明显的吸收带，这种现象在D–A型共聚物中很常见。在300 ~ 450 nm的第一个吸收带，可主要归属于聚合物分子骨架的π–π\*跃迁，三个共聚物在这个吸收带中的最大消光系数分



图 6.7 三元共聚物的TGA曲线

Figure 6.7 TGA plots for the terpolymers

表6.1 三元共聚物分子重及热性能

Table 6.1 Molecular weights and thermal properties of the terpolymers

| Polymers | Mn Mw  Yields (%) PDI T (oC) b | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | (Kg mol–1) a (Kg mol–1) a d | | | | |
| P1 | 75.6 | 14.3 | 27.5 | 1.92 | 378 |
| P2 | 72.3 | 17.1 | 31.6 | 1.85 | 361 |
| P3 | 74.3 | 16.6 | 33.4 | 2.01 | 355 |

*a* 由GPC测得；*b* 由TGA测得失重5%的温度。

别为2.3×104 (g/mL)–1 cm–1、3.2×104 (g/mL)–1 cm–1和3.7×104 (g/mL)–1 cm–1。随着**TVDTBT**单元含量的增加，一个在450 ~ 580 nm处新的吸收带展现了出来，这是从**BDT**单元到**TVDTBT**单元分子的ICT作用表现出的现象，且从共聚物

**P1**到**P3**越来越明显，其最大消光系数分别为1.3×104 (g/mL)–1 cm–1, 2.4×104 (g/mL)–1 cm–1和4.1×104 (g/mL)–1 cm–1。我们还可以很明显地观察到，在300 ~ 600

nm的吸光强度随**TVDTBT**单元含量的增加而增大。然而从**BDT**单元到**DPP**单元的ICT吸收带在580 ~ 820 nm范围内，从聚合物**P1**到**P3**越来越弱，其最大吸收系数分别为6.6×104 (g/mL)–1 cm–1、5.5×104 (g/mL)–1 cm–1和3.3×104 (g/mL)–1 cm–1，呈现了随**TVDTBT**单元含量增加而减弱的趋势。如期望的一样，共聚物**P3**表现出一个300 ~ 800 nm都很强的吸收带，这将有利于其得到较高的



图 6.8 三元共聚物在氯仿稀溶液(0.01 mg mL–1)中的吸收光谱

Figure 6.8 Absorption spectra of the terpolymers in dilute CHCl3 solution (0.01 mg mL–1)



图 6.9 共聚物固体薄膜的吸收光谱

Figure 6.9 Absorption spectra of the terpolymers in thin films

*J*sc。

相对于在溶液中的吸收光谱，所有三元共聚物薄膜都展现了相似的吸收峰型和更宽的吸收光谱，这是因为在固体薄膜中其链间作用的增强。另外，从聚合物

**P1**到**P3，**光谱吸收边带出现蓝移的现象，这是由于弱受体基元**TVDTBT**单元含量增大。值得注意的是，拥有强且宽吸收光谱的聚合物**P3**有增大光电流的潜质。由薄膜吸收边带计算，聚合物**P1**到**P3**的光学带隙分别为1.43、1.47和1.52

eV。通过改变共聚物中两个缺电子基元不同的比例，使聚合物**P3**得到了300 ~ 820 nm的宽光谱。这个结果表明：引入两个拉电子能力不同的基元到同一个共聚物中，是一个调控聚合物光学带隙和拓宽光谱很有效的方法。

表 6.2 三元共聚物的光学性能

Table 6.2 Optical properties of the terpolymers

Solution Film

Opt g

*E*

Polymers

λmax(nm)

*λ*max

*λ*edge

(EV) c

|  |  |
| --- | --- |
| (nm) *b* |  |
| 867 | 1.43 |
| 842 | 1.47 |
| 821 | 1.52 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ( (104 g mL–1 cm–1)) *a* | (nm) *b* |
| **P1** | 391 (2.3), | 400, |
|  | 677 (4.8), 741 (6.6) | 678, 746 |
| **P2** | 391 (3.2), 496 (2.4), | 400, 504, |
|  | 671 (4.8), 733 (5.5) | 672, 734 |
| **P3** | 391 (3.7), 496 (4.1), | 400, 509, |
|  | 658 (3.2), 716 (3.3) | 679, 723 |

*a*聚合物氯仿溶液的吸收峰；*b*聚合物薄膜的吸收峰及其吸收起点；*c*由聚合物薄膜吸收边带计算得到，*E*g = 1240/λonset 。

### 6.3.4 三元共聚物的电化学性能

opt

所有目标共聚物的电化学性能都通过CV测定，CV曲线见图6.10，相关数据见表6.3。化学电位以Fc/Fc+氧化还原对作为参考标准。真空条件下，Fc/Fc+的氧化电位为–4.8 eV。相同条件下，以饱和甘汞作参比电极，在我们的聚合物样品溶液中测得的电位为0.57 eV。故聚合物的HOMO和LUMO能级计算公式如下：





由上述公式计算所得，三个共聚物**P1**至**P3**的HOMO能级分别为–5.29、–5.36和–5.47 eV。我们可以看出，增加弱受体单元**TVDTBT** 能降低聚合物分子的

HOMO能级。三个聚合物中，共聚物**P3**展现出最低的HOMO能级，这有利于其在BHJ–PSCs器件中得到较高的*V*oc。三个聚合物的LUMO能级则在–3.70 至

–3.67 eV之间，且共聚物**P3**的LUMO能级最高，为–3.67 eV，这与其**DPP**单元

含量最少相吻合。三个聚合物的LUMO能级都比PC61BM的LUMO能级高0.3

eV以上，这保证了共聚物给电子材料与PC61BM受体材料间有效的电荷传输。三个共聚物**P1** ~ **P3**的电化学带隙分别是1.59, 1.67和1.80 eV，我们可以看到，它们的电化学带隙都高于它们的光学带隙，但都在误差允许范围之内(0.5 eV)。



图 6.10 三元共聚物的循环伏安曲线图

Figure 6.10 Cyclic voltammograms curves of the terpolymers

表 6.3 三元共聚物的电化学性能

Table 6.3 Electrochemical properties of the terpolymers

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *E*onsetox  Polymers  (V) | *E*onsetred  (V) | HOMO  (eV) | LUMO  (eV) | *E* ec  (eV) |
| **P1** 1.06 | –0.53 | –5.29 | –3.70 | 1.59 |
| **P2** 1.13 | –0.54 | –5.36 | –3.69 | 1.67 |
| **P3** 1.24 | –0.56 | –5.47 | –3.67 | 1.80 |

g

### 6.3.5 活性层的表面形貌

为了更好地理解基于聚合物/PC61BM活性层的微观形态与BHJ–PSCs光伏性能的联系，我们利用原子力显微镜(AFM)研究了基于共聚物**P1** ~ **P3**与PC61BM质量比为1: 2的活性层的表面形态，如图6.11所示。从AFM高度图中，可以清晰地看到在3×3μm2的扫描面积上，基于共聚物**P3**的活性层表现出了一个较平



图 6.11 基于三元共聚物/PC61BM活性层(1/2, w/w)的AFM高度图和相图。(a)和(d): **P1**，

(b) 和(e): **P2**, (c) 和(f): **P3**

Figure 6.11 AFM height images and phase images for the terpolymers: PC61BM blend films (1/2, w/w). (a) and (d): **P1**, (b) and (e): **P2**, (c) and (f): **P3**

滑的表面。这表明，共聚物**P3**拥有相对平整的微相结构且优于其他两个共聚物的活性层。从三个共聚物活性层的相图来看，我们在图6.11 f中观察到了一个很合适的相分离。简而言之，通过增加**TVDTBT**单元的含量，基于共聚物**P3**光伏器件最大的*J*sc与其好的形态学是分不开的。

### 6.3.6 三元共聚物的光伏性能

我们构造了常规BHJ–PSCs器件研究三个共聚物的光伏性能。我们分别在不同的条件下，详细研究了基于三个共聚物器件的光伏性能，如表6.4和表6.5。聚合物的空穴迁移率用空间电荷限制电流法(SCLC)测定。其器件结构为ITO/PEDOT: PSS (30 nm) /聚合物：PC61BM (1/2, w/w) /MoO3 (20 nm) /Al (100 nm)，相关的数据见表6.4。共聚物与PC61BM的质量比从1: 1到1:4来展开优化。最优的质量比为1: 2的数据归纳在表6.4中。图6.12是三个共聚物最优条件下的*J*–*V*曲线。我们可以观察到三个共聚物明显不同的光伏性能。基于共聚物**P1**至**P3**: PC61BM (1/2, w/w)的器件的*V*oc值分别为0.72, 0.74和0.78 V，这依次递增的*V*oc值与其聚合物依次降低的HOMO能级一致。基于共聚物**P3**的器件的*J*sc为14.47 mA cm–2，高于**P1**的6.16 mA cm–2和**P2**的12.21 mA cm–2。基于共聚物

**P3**器件高的*J*sc与它在300 ~ 820 nm范围内强的捕光能力相吻合。所以，基于



图 6.12 基于三元共聚物/PC61BM共混薄膜(1/2, w/w)的光伏器件的*J*–*V*曲线

Figure 6.12 *J*–*V* curves of the photovoltaic cells based on the terpolymers: PC61BM (1/2, w/w)



图 6.13 基于三元共聚物/PC61BM共混薄膜(1/2, w/w)的光伏器件的IPCE曲线

Figure 6.13 IPCE curves of the photovoltaic cells based on the terpolymers/PC61BM (1/2, w/w)

**P3**: PC61BM (1/2, w/w)的BHJ–PSCs表现出了最高的光电转换效率5.29%，其中

*J*sc = 14.47 mA cm–2，*V*oc = 0.78 V，FF = 0.48. 另外，当我们以1, 8–二碘辛烷(DIO)

作为添加剂或PC71BM作为电子受体，共聚物**P3**的光伏性能都没有明显的提高，见表6.5。

IPCE曲线是在聚合物：PC61BM的最优质量比1: 2的条件下测定的，如图6.13所示。IPCE曲线得出的电流值与*J*–*V*曲线的电流值相近，其误差均小于5%。这几个器件都在300 ~ 900 nm范围表现出了较强的IPCE响应，这与其活性层的吸收很接近。基于共聚物**P3**的器件在350 ~ 750 nm均表现出了超过40%的强响应，在420 nm处更是达到了响应最大值70%，这宽而高的IPCE响应与其高的光电流相一致。

表 6.4 基于三元共聚物/PC61BM共混薄膜(1/2, w/w)光伏性能和空穴迁移率

Table 6.4 Photovoltaic properties and hole mobilities of the terpolymers with terpolymers: PC61BM blend ratio of 1:2 (w/w)

Polymers

*J*sc

*V*oc

PCEμh

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | (mA cm–2) | (V) |  | (%) | (cm2 V–1 s–1) |
| **P1** | 6.16 | 0.72 | 0.49 | 2.16 | 1.03×10 -5 |
| **P2** | 12.21 | 0.74 | 0.46 | 4.17 | 2.07×10 -5 |
| **P3** | 14.13 | 0.78 | 0.48 | 5.29 | 2.14×10 -5 |

FF

表 6.5 基于**P3**聚合物太阳能电池器件的性能细节

Table 6.5 Performance details of PSCs devices based on **P3**

| P3/PCBM Jsc | | | Voc PCE | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| (w/w) | DIO | (mA cm–2) | (V) | FF | (%) |
| P3/PC61BM=1:1 | – | 12.61 | 0.79 | 0.44 | 4.40 |
| P3/PC61BM=1:2 | – | 14.13 | 0.78 | 0.48 | 5.29 |
| P3/PC61BM=1:3 | – | 10.55 | 0.76 | 0.49 | 3.93 |
| P3/PC61BM=1:4 | – | 9.87 | 0.76 | 0.48 | 3.65 |
| P3/PC71BM=1:2 | – | 14.16 | 0.79 | 0.47 | 5.23 |
| P3/PC61BM=1:2 | 0.1% | 7.16 | 0.77 | 0.45 | 2.44 |
| P3/PC61BM=1:2 | 1% | 6.53 | 0.87 | 0.36 | 2.05 |
| P3/PC61BM=1:2 | 2% | 3.74 | 0.58 | 0.33 | 0.70 |

## 6.4 本章小结

1. 为了得到宽吸收光谱的聚合物电子给体材料，设计并合成了含有**BDT**给体单元及不同比例的**DPP**和**TVDTBT**侧链受体单元的三个三元无规共聚物。利用1H NMR对所合成的三个共聚物**P1**、**P2**和**P3**的结构进行了表征，并通过其1H NMR图判断三个共聚物中**DPP**单元和**TVDTBT**侧链单元相对含量的变化。

TGA研究结果表明，这三个三元共聚物失重5%的温度都在350 oC以上，都具有良好的热稳定性。

2. 光物理性质研究表明，三个共聚物均表现出超过300 ~ 820 nm的宽吸收光谱。共聚物**P1**至**P3**，随着**TVDTBT**单元含量的增加，在300 ~ 600 nm范围的吸收带依次得到了增强。三个聚合物在氯仿稀溶液中都表现出了较高的消光系数。

3. 电化学性能研究表明，三个共聚物都表现出在含**DPP**单元的聚合物中较低的HOMO能级。从共聚物**P1**到**P3**，分子的HOMO能级依次降低。共聚物

**P3**更是展示出–5.47 eV的低HOMO能级，这很有利于其光伏器件得到高的*V*oc

值。它们的LUMO能级也都在–3.70 eV以上，也符合了构造器件的基本要求。

4. 我们通过调控**DPP**单元和**TVDTBT**侧链单元的比例，来优化共聚物的光伏性能。由于共聚物**P3**宽而强的吸收光谱、低的HOMO能级、较高的空穴迁移率及较优的微观结构，使得基于**P3**: PC61BM (1/2, w/w)的BHJ–PSCs，在没添加任何处理剂的情况下，得到了5.29%的高能量转换效率。结果表明，这一合成策略为获得高性能聚合物太阳能电池提供了新思路。

总结与展望

由于共轭聚合物电子给体材料和BHJ–PSCs器件的快速发展，让我们看到了

BHJ–PSCs较好的发展前景。尽管如此，距离BHJ–PSCs实用化依旧还有一段距离。而通过合成新型聚合物电子给体材料来提高光电转换效率是目前的一个研究热点。在以往的聚合物给体材料中，较大部分都表现出吸收光谱较窄或分子HOMO能级较高等问题，而限制了BHJ–PSCs能量转换效率的提高。本论文以降低聚合物分子的HOMO能级、拓宽吸收光谱及优化微观相态为主要目的，合成了两个基于对称**DSBDT**单元和不对称**SOBDT**单元的共聚物、两个基于**SOBDT**单元的侧链型聚合物、两个基于双受体侧链型共轭聚合物、三个基于双噻吩烯芴的聚合物以及三个无规三元共聚物光伏材料。

合成了对称**DSBDT**和不对称**SOBDT**单元及以它们为给电子单元的两个聚合物**PDSBDT–DPP**和**PSOBDT–DPP**。研究发现，对称性的双烷巯基取代的聚合物**PDSBDT–DPP**表现出相对较低的HOMO能级，有利于得到较高的*V*oc。以聚合物**PSOBDT–DPP**和**PDSBDT–DPP**的BHJ–PSCs的光电转换效率分别是0.42%和

0.73%。

将不对称**SOBDT**电子给体单元，分别与两个不同共轭侧链受体单元**DTffBT**和**TID**共聚得到了两个新型共轭聚合物**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**。研究发现，两个聚合物都有较宽的吸收光谱和低的HOMO能级。基于**PSOBDT–FBT**和**PSOBDT–TID**/PC61BM (1/2, w/w) 的BHJ–PSCs的光电转换效率分别为4.4%和

2.2%。而基于**PSOBDT–FBT**/PC71BM的电池，同时增大了电流值和电压值，使得其光电转换效率提升到了5.0%。基于**PSOBDT–FBT**/PC71BM的PSCs较高的

PCE值与其器件高的Rsh值和低的Rs值有着密不可分的联系。

两个双受体共轭侧链型的聚合物**PBDT–BT**和**PBDT–Q**被设计和合成。研究发现，两个聚合物均表现出较宽的吸收光谱和低的HOMO 能级。基于

**PBDT–BT**/PC61BM和**PBDT–Q**/PC61BM的BHJ–PSCs的光电转换效率分别为

1.70 %和0.80%. 而由于PC71BM本身在400 ~ 550 nm范围内较强的吸收以及与聚合物**PBDT–BT**有更好的微观相态，使得基于**PBDT–BT**/PC71BM (1/2, w/w) 的

BHJ–PSCs的光电转换效率提高到了2.42%。

为了延长芴的π共轭系统和增强其电子离域能力，我们设计并合成了三个以

**FDT**为给体单元的共轭聚合物**PFDT–BT**、**PFDT–DTBT**和**PFDT–TTBT**。研究发现，随着噻吩桥数量的增多，聚合物的吸收光谱依次红移及其HOMO能级依次升高。基于**PFDT–DTBT**/PC61BM和**PFDT–TTBT**/PC61BM的BHJ–PSCs的光电转换

效率分别为1.26%和1.37%。基于**PFDT–DTBT**的PSCs得到了较高的*V*oc，这与其低的HOMO能级相吻合，但FF较低，导致其效率不怎么理想。而基于**PFDT–BT**的PSCs，可能由于其分子骨架的扭曲，不利于电荷传导，导致其光伏性能不佳。

将给体单元**BDT**和两个不同的受体单元**TVDTBT**及**DPP**引入聚合物中，并通过调节**TVDTBT**和**DPP**单元不同的比列，合成了三个新的三元无规共聚物**P1**、

**P2**和**P3**。研究发现，这三个聚合物都有在300 ~ 820 nm范围内强的吸收光谱和较低的HOMO能级。基于**P3**/PC61BM的聚合物太阳能电池，没有添加任何处理添加剂的情况下，获得了5.29%的高光电转换效率。

通过本文的研究工作表明，在基于对称**DSBDT**和不对**SOBDT**的聚合物中，相对于烷氧基，烷巯基取代的聚合物具有更低的HOMO能级。基于不对称**SOBDT**单元的共聚物表现出了良好的光电性能，表明它能较好地在给–受体型低能隙共轭聚合物中作为富电子基元用于BHJ**–**PSCs。两个含不同双受体侧链聚合物表现出了较高的消光系数和较低的HOMO能级，其主链受体单元的不同，导致其光伏性能较大的差异。三个含**FDT的**聚合物的合成，噻吩桥数量的不同导致其光电性能巨大的差异。无规三元共轭聚合物的化学结构及能同时增大*J*sc和*V*oc值，在

BHJ–PSCs器件中具有巨大的潜力。这些较系统和有意义的探索，为我们后面设计和合成出具有更优光伏性能的BHJ–PSCs电子给体材料提供了好的思路。如我们可针对聚合物宽吸收光谱和低HOMO能级之间的矛盾，通过设计出电子离域能力较强的给体单元、合适的受体单元和聚合物，并优化其光电性质，以得到既高效又价廉的聚合物电子给体材料。

此外，我们还通过对基于共轭聚合物/PCBM的BHJ–PSCs体系的光伏性能的研究和比较，发现不管是哪个体系，BHJ–PSCs的光伏性能除了受到目标聚合物电子给体材料的直接影响外，电子受体材料、BHJ–PSCs器件的处理工序及测试方法也产生了较大的影响。我们相信，只要我们不停地努力探索和研究，

BHJ–PSCs的PCE值将还会有更大的提高，以满足将来的生产和应用。

参考文献

[1] Fujii A, Ohmori Y, Yoshino K. An organic infrared electroluminescent diode utilizing a phthalocyanine film[J]. Trans. Electron Devices, 1997, 44(8): 1204–1207.

[2] Shah A, Torres P, Tschamer R, et al. Photovoltaic technology: the case for Thin-film solar cells[J]. Science, 1999, 285(5428): 692–698.

[3] Cheng Y, Yang S-H, Hsu C-S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications[J]. Chem. Rev., 2009, 109(11): 5868–5923.

[4] Gunes S, Neugebauber H, Sariciftci N S. Conjugated polymer-based organic solar cells[J]. Chem. Rev., 2007, 107(4): 1324–1338.

[5] Coakley K M, McGehee M D. Conjugated polymer photovoltaic cells[J]. Chem. Mater., 2004, 16(23): 4533–4542.

[6] Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C. Recent developments in conjugated-polymer-based photovoltaic elements[J]. Adv. Funct. Mater., 2001, 11(1): 15–26.

[7] Thompson B C, Frechet J M J. Polymer-fullerene composite solar cells[J]. Angew. Chem. Int. Edit., 2008, 47(1), 58–77.

[8] Jorgensen M, Norrman K, Krebs F C. Stability/degradation of polymer solar cells[J]. Sol. Energ. Mat. Sol. C., 2008, 92(7): 686–714.

[9] You J, Dou L, yang Y, et al. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency[J]. Nat. Commun., 2013, 4: 1446–1455.

[10] You J, Chen C-C, Yang Y, et al. 10.2% Power conversion efficiency tandem solar cells consisting of two identical sub-cells[J]. Adv. Mater., 2013, 25(29): 3973–3978.

[11] Liu Y, Zhao J, Ma W, et al. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells[J]. Nat. Commun., 2014, 5: 5293–5300.

[12] Hastings J M, Pouget J P, Heeger A J, et al. One dimensional phonons and" phase-ordering" phase transition in mercury hexafluoro-arsenate Hg3-dAsF6[J]. Phy. Rev Lett., 1977, 39(17): 1484–1487.

[13] Chiang, C K, Fincher C R, Heeger A J, et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene[J]. Phy. Rev. Lett., 1977, 39(17): 1098–1101.

[14] Weinberger B R, Ehrenfreund E, Heeger A J, et al. Electron spin resonance studies of magnetic soliton defects in polyacetylene[J]. J. Chem. Phys., 1980, 72(9): 4749–4755.

[15] Glenis S, Tourillon G, Garnier F. Photoeletrochemical properties of thin films of polythiophene and derivatives: Doping level and structure effects[J]. Thin Solid Films, 1984, 122(1), 9–17.

[16] Glenis S, Tourillon G, Garnier F. Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene[J]. Thin Solid Films, 1986, 139(3): 221–231.

[17] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell[J]. Appl. Phys. Lett., 1986, 48(2): 183–185.

[18] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. Photoinduced electrontransfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene[J]. Science, 1992, 258(5087): 1474–1476.

[19] Yu G, Hummelen J C, Heeger A J, et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. Science, 1995, 270(5243): 1789–1791.

[20] Brabec C J. Organic photovoltaics: technology and market [J]. Sol. Energ. Mat. Sol. C., 2004, 83(2): 273–292.

[21] Spanggaard H, Krebs F C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics[J]. Sol. Energ. Mat. Sol. C., 2004, 83(2): 125–146.

[22] 胥星. 含噻吩和卟啉的聚芴共聚物的合成及光电性质研究[硕士学位论文]. 四川: 四川大学化学学院分子功能材料研究所, 2007.

[23] 张力, 张秋禹. 窄能隙高分子光伏材料[J]. 化学通报, 2006, 69: 1–8.

[24] Savenije T J, Kroeze J E, Yang X N, et al. The effect of thermal treament on the morphology and charge carrier dynamics in a polythiophene-fullerene bulk heterojunction[J]. Adv. Funct. Mater., 2005, 15(8): 1260–1266.

[25] Yang X N, Duren J K J, Janssen R A J, et al. Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene) /methanofullerene plastic photovoltaic devices[J] Macromolecules, 2004, 37(6): 2151–2158.

[26] Guo T F, Wen T C, Pakhomov G L, et al. Effects of film treatment on the performance of poly(3-hexylthiophene) /soluble fullerene-based organic solar cells[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(10): 3138–3142.

[27] Ruseckas A, Namdas E B, Ganguly T, et al. Intra- and inter-chain luminescence in amorphous and semicrystalline films of phenyl-substituted polythiophene[J]. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(32): 7624–7631.

[28] Blom P W M, Mihailetchi V D, Koster L J A, et al. Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells[J]. Adv. Mater. 2007, 19(12): 1551–1566.

[29] Yang X, Loos J. Toward high-performance polymer solar cells: the importance of morphology control[J]. Macromolecules, 2007, 40(5): 1353–1362.

[30] Hoppe H, Sariciftci N S. Organic solar cells: an overview[J]. J. Mater. Res., 2004, 19(7): 1924–1945.

[31] Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S, et al. 2.5% Efficient organic plastic solar eclls[J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 78(6): 841–843.

[32] Munters T, Martens T, Goris L, et al. A comparison between state-of-the-art 'gilch' and 'sulphinyl' synthesised MDMO-PPV/PCBM bulk hetero-junction solar cells[J]. Thin Solid Films, 2002, 403: 247–251.

[33] Brabec C J, Shaheen S E, Winder C, et al. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 80(7): 1288–1297.

[34] Hoppe H, Niggemann M, Winder C, et al. Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction solar cells[J]. Adv. Funct. Mater., 2004, 14(10): 1005–1011.

[35] Yang X, Loos J. Toward high-performance polymer solar cells: the importance of morphology control[J]. Macromolecules, 2007, 40(5): 1353–1362.

[36] Ravirajan P, Harue S H, Durrant J R, et al. The effect of polymer optoelectronic properties on the performance of multilayer hybrid polymer/TiO2 solar cells[J]. Adv. Funct. Mater., 2005, 15(4): 609–618.

[37] Akcelrud L. Electroluminescent polymers[J]. Prog. Polym. Sci., 2003, 28(6): 875–962.

[38] Chirvaze D, Chiguvare Z, Knipper M, et al. Temperature dependent characteristics of poly(3-hexylthiophene) -fullerene based heterojunction organic solar cells[J]. J. Appl. Phys. 2003, 93(6): 3376–3379.

[39] Padinger F, Rittberger R S, Sariciftci N S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells[J]. Adv. Funct. Mater., 2003, 13(1): 85–88.

[40] Ma W, Yang C, Gong X, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology[J]. Adv. Funct. Mater. 2005, 15(10): 1617–1622.

[41] Kim K, Liu J, Namboothiry M A G, et al. Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics[J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 90(16): 163511–163513.

[42] Cremer J, Bauerle P, Wienk, M M, et al. High open-circuit voltage poly(ethynylene bithienylene): fullerene solar cells[J]. Chem. Mater., 2006, 18(25): 5832–5834.

[43] Zhang M, Guo X, Hou J, et al. A polythiophene derivative with superior properties for practical application in polymer solar cells[J]. Adv. Mater., 2014, 26(34): 5880–5885.

[44] Jing J-M, Yang P-A, Wei K-H, et al. Crystalline low-band gap polymers comprising thiophene and 2, 1, 3-benzooxadiazole units for bulk heterojunction solar cells[J]. Macromolecules, 2011, 44(23): 9155–9163.

[45] Bronstein H, Durrant J R, McCulloch I, et al. Thieno[3, 2-*b*] thiophene-diketopyrropyrrole containing polymers for inverted solar cells devices with high short circuit current[J]. Adv. Funct. Mater., 2013, 23(45): 5647–5654.

[46] Zhu E, Ni B, Tang W, et al. Synthesis and photovoltaic characterization of dithieno[3, 2-*b*: 2′, 3′-*d*] thiophene-derived narrow-bandgap polymers[J]. Macromol. Chem. Phys., 2014, 215(3): 227–234.

[47] Chen L, Deng D, Chen H, et al. Diketo-pyrrolo-pyrrole-based medium band gap copolymers for efficient plastic solar cells: morphology, transport, and composition-dependent photovoltaic behavior[J]. J. Phys. Chem. C, 2011, 115(22): 11282–11292.

[48] Min J, Zhang Z-G, Li Y, et al. Synthesis and photovoltaic properties of D-A copolymers based on dithienosilole and benzotriazol[J]. Macromolecules, 2011, 44(19): 7632–7638.

[49] Gendron D, Aich B R, Leclerc M, et al. Synthesis and photovoltaic properties of poly(dithieno[3, 2-*b*: 2′, 3′-*d*] germole) derivatives[J]. Macromolecules, 2011, 44(18): 7188–7193.

[50] Zhong H, Li Z, Heeney M, et al. Fused dithienogermolidithiophene low band gap polymers for high-performance organic solar cells with processing additives[J]. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(6): 2040–2043.

[51] Morin J F, Drolet N, Tao Y, et al. Synthese and characterization of electroactive and photoactive 2, 7-carbazolene vinylene-based conjugated oligomers and polymers[J]. Chem. Mater., 2004, 16(23): 4619–4626.

[52] Iraqi A., Pickup D F, Yi H. Effect of methyl substitution of poly(9-alkyl-9H-carbazole-2, 7-diyl) s at the 3, 6-positions on their physical properties[J]. Chem. Mater., 2006, 18(4): 1007–1015.

[53] Leclerc N, Michaud A, Leclerc M, et al. Synthesis of 2, 7-carbazolenevinylene-based copolymers and characterization of their photovoltaic properties[J]. Adv. Funct. Mater., 2006, 16(13): 1694–1704.

[54] Park S H, Roy A., Heeger A J, et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%[J]. Nat. Photo., 2009, 3: 297–303.

[55] Rong Z, Deng Y, Wang F, et al. Dithienocarbazole- and benzothiadiazole-based donor-accptor conjugated polymers for bulk heterojunction polymer solar cells[J]. Sci. China Chem., 2015, 58(2): 294–300

[56] Campbell A J, Bradley D D C, Antoniadis H. Dispersive electron transport in an electroluminescent polyfluorene copolymer measured by the current intergration time-of-flight method[J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 79: 2133–2135.

[57] Arias A C, Mackenzie J D, Friend R H, et al. Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends: a combined microscopic and photovoltaic investigation[J]. Macromolecules, 2001, 34(17): 6005–6013.

[58] Arias A C, Corcoran N, Mackenzie J D, et al. Vertically segregated polymer-blend photovoltaic thin-film structures through surface-mediated solution processing[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 80: 1695–1698.

[59] Svensson M, Zhang F L, Ingans O, et al. High-performance polymer solar cells of an alternationg polyfluorene copolymer and a fullerene derivative[J]. Adv. Mater., 2003, 15(12): 988–991.

[60] Zhang F L, Jespersen K G, Andersson M R, et al. Influence of solvent mixing on the morphology and performance of solar cells based on polyfluorene copolymer/fullerene blends[J]. Adv. Funct. Mater., 2006, 16(5): 667–674.

[61] Chen M H, Hou J, Yang Y, et al. Efficient polymer solar cells with thin active layers based on alternating polyfluorene copolymer/fullerene bulk heterojunctions[J]. Adv. Mater., 2009 21(42): 4238–4242.

[62] Zhang F, Bijleveld J, Andersson M R, et al. High photovoltage achieved in low band gap polymer solar cells by adjusting energy levels of a polymer with the LUMOs of fullerene derivatives[J]. J. Mater. Chem., 2008, 18(45): 5468–5474.

[63] Chen H Y, Hou J H, Yang Y, et al. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency[J]. Nat Photon., 2009, 3: 649–653.

[64] Ye L, Zhang S, Hou J, et al. Molecular design toward highly efficient photovoltaic polymers based on two-dimensional conjugated banzodithiophene[J]. Acc. Chem. Res. 2014, 47(5): 1595–91603

[65] Zhang S, Ye L, Hou J, et al. Side chain selection for designing highly efficient photovoltaic polymers with 2D-conjugated structure[J]. Macromolecules, 2014, 47(14): 4653–4659.

[66] Wang N, Chen Z, Jiang Z, et al. Fluorinated benzothiadiazole-based conjugated polymers for high-performance polymer solar cells without any processing additives or post-treatments[J]. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(45): 17060–17068.

[67] Graham K R, Cabanetos C, McGehee M D, et al. Importance of the donor: fullerene intermolecular arrangement for high-efficiency organic photovoltaics[J]. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(27): 9608–9618.

[68] Li K, Li Z, Peng Q, Development of large band-gap conjugated copolymers for efficient regular single tandem organic solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(36): 13549–13557.

[69] Wang Y, Liu Y, Ge Z, et al. Significant enhancement of polymer solar cell performance via side-chain engineering and simple solvent treatment[J]. Chem. Mater., 2013, 25(15): 3196–93204.

[70] Hou J H, Tan Z A, Yan Y, et al. Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with bi(thienylenevinylene) side chains[J]. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(14): 4911–4916.

[71] Hou J H, L. Huo J, He C, et al. Synthesis and absorption spectra of poly(3-(phenylenevinyl thiophene) s with conjugated side chains[J]. Macromolecules, 2006, 39(2): 594–603.

[72] Hou J H, Tan Z A, He Y J, et al. Branched poly(thienylene vinylene) s with absorption spectra covering the whole visible region[J]. Macromolecules, 2006, 39(14): 4657–4662.

[73] Zhou E J, Tan Z A, Yang Y, et al. Synthesis, hole mobility, and photovoltaic properties of cross-linked polythiophenes with vinylene-terthiophene-vinylene as conjugated bridge[J]. Macromolecules, 2007, 40(6): 1831–1837.

[74] Zhan X W, Tan Z A, Domercq B, et al. A high-mobility electron-transport polymer with broad absorption and its use in field-effect transistors and all-polymer solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129(23): 7246–7247.

[75] Zou Y P, Wu W P, Sang G Y, et al. Polythiophene derivative with phenothiazine-vinylene conjugated-side chain: synthesis and its application in field-effect transistors[J]. Macromolecules, 2007, 40(20): 7231–7237.

[76] Li Y, Zou Y. Conjugated polymer photovoltaic materials with broad absorption band and high charge carrier mobility[J]. Adv. Mater., 2008, 20(15): 2952–2958.

[77] Tan Z, Hou J, He Y, et al. Synthesis and photovoltaic properties of a donor-acceptor double-cable polythiophene with high content of C60 pendant[J]. Macromolecules, 2007, 40(6): 1868–1873

[78] Zhou E, Tan Z, Huo L, et al. Effect of branched conjugation structure on the optical, electrochemical, hole mobility, and photovoltaic properties of polythiophenes[J]. J. Phys. Chem. B., 2006, 110(51): 26062–26067.

[79] Tan Zhan'ao, Zhou Erjun, Yang Yi, et al. Synthesis, characterization and photovoltaic properties of thiophene copolymers containing conjugated side-chain[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(3): 855–861

[80] Hou J, Yang C, Li Y. Synthesis of regioregular side-chain conjugated polythiophene and its application in photovoltaic solar cells[J]. Synthetic Metals, 2005, 153(3): 93–96.

[81] Gu Z, Shen P, Tan S, et al. Development of a new benzo(1, 2-*b*: 4, 5-*b*′) dithiophiophene-basedcopolymerwithconjugated dithienybenzothiadizole-vinylene side chains for efficient solar cells[J]. Chem. Commun., 2011, 47(33): 9381–9383.

[82] Gu Z, Tang P, Tan S, et al. Synthesis and photovoltaic properties of copolymers based on benzo[1, 2-*b*: 4, 5-*b*′] dithiophene and thiophene with different conjugated side groups[J]. Macromolecules, 2012, 45(5): 2359–2366.

[83] Gu Z, Deng L, Tan S, et al. Synthesis and photovoltaic properties of conjugated side chains polymers with different electron-withdrawing and donating end groups[J]. J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem., 2012, 50(18): 3848–3858.

[84] Wang C, Zhao B, Tan S, et al. Enhanced power conversion efficiencies in bulk heterojunction solar cells based on conjugated polymer with isoindigo side chain[J]. Chem. Commun., 2013, 49(37): 3857–3859.

[85] Liu X, Huang Y, Tan S, et al. Synthesis and photovoltaic properties of copolymers based on benzo[1, 2-b: 4, 5-b'] dithiophene and thiazole with different conjugated side groups[J]. Polym. Chem., 2013, 4: 4737–4745.

[86] Li G, Shrotriya V, Huang J, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends[J]. Nat. Mater., 2005, 4(11): 864–868.

[87] Lenes M, Wetzelaer G A H, Kooistra F B, et al. Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells[J]. Adv. Mater., 2008, 20(11): 2116–2119.

[88] Ross R B, Cardona C M, Guldi D M, et al. Endohedral fullerenes for organic photovoltaic devices[J]. Nat Mater., 2009, 8(3): 208–212.

[89] He Y, Chen H, Hou J, et al. Indene-60 bisadduct a new acceptor for high-performance polymer solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(4): 1377–1382.

[90] Zhao G, He Y, Li Y. 6.5% Efficiency of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and indene-C60 bisadduct by device optimization[J]. Adv. Mater., 2010, 22(39): 4355–4358.

[91] Lee C, Kang H, Kim B J, et al. High-performance all-polymer solar cell via side-chain engineering of the polymer acceptor: the importance of the polymer packing structure and the nanoscale blend morphology[J]. Adv. Mater., 2014, 26(38): 6642–6646.

[92] Earmme T, Hwang Y-J, Jenekhe S A, et al. All-polymer solar cells with 3.3% efficiency based on naphthalene diimide-selenophene copolymer acceptor[J]. J. Am. Chem. Soc., 135(40): 14960–14963.

[93] Li Z, Lin J D A, Phan H, et al. Competitive absorption and inefficient exciton harvesting: lessons learned from bulk heterojunction organic photovoltaics utilizing the polymer acceptor P(NDI2OD-T2)[J]. Adv. Funct. Mater., 2014, 24(44): 6989–6998.

[94] Li W, Roelofs W S C, Janssen R A J, et al. Polymer solar cells with diketopyrrolopyrrole conjugated polymers as the electron donor and electron acceptor[J]. Adv. Mater., 2014, 26(19): 3304–3309.

[95] Kuramochi M, Kuwabara J, Kanbara T, et al. Direct arylation polycondensation of bithiazole derivatives with various acceptor[J]. Macromolecules, 2014, 47(21): 7378–7385.

[96] Fang Y, Pandey A K, Meredith P, et al. A narrow optical gap small molecule acceptor for organic solar cells[J]. Adv. Energy Mater., 2013, 3(1): 54–59.

[97] Holliday S, Ashraf R S, McCulloch I, et al. A rhodanine flanked nonfullerene acceptor for solution-processed organic photovoltaics[J]. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(2): 898–904.

[98] Lu Z, Jiang B, Yao J, et al. Perylene-diimide based non-fullerene solar cells with 4.34% efficiency through engineering surface donor/acceptor compositions[J]. Chem. Mater., 2014, 26(9): 2907–2914.

[99] Hartnett P E, Timalsina A, Marks T J, et al. Slip-stacked perylenediimides as an alternative strategy for high efficiency nonfullerene acceptors in organic photovoltaics[J]. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(46): 16345–16356.

[100] Lin Y, Wang Y, Zhan X, et al. A star-shaped perylene diimide electron acceptor for high-performance organic solar cells[J]. Adv. Mater., 2014, 26(30): 5137–5142.

[101] Zhou H, Zhang Y, Heeger A J, et al. Polymer homo-tandem solar cells with best efficiency of 11.3%[J]. Adv. Mater., 2015, 27(10): 1767–1773.

[102] Zheng Z, Zhang S, Hou J, et al. Highly efficient tandem polymer solar cells with a photovoltaic response in the visible light range[J]. Adv. Mater., 2015, 27(7): 1189–1194.

[103] Subbiah J, Purushothaman B, Jones D J, et al. Organic solar cells using a high-molecular-weight benzodithophene-benzothiadiazole copolymer with an efficiency of 9.4%[J]. Adv. Mater., 2015, 27(4): 702–705.

[104] Nielsen C B, Ashraf R S, McCulloch I, et al. 2, 1, 3-Benzothiadiazole-5, 6-dicarboxyli imide-A versatile building block for additive- and annealing-free processing of organic solar cells with efficiencies exceeding 8%[J]. Adv. Mater., 2015, 27(5): 948–953.

[105] Yang T, Wang M, Gong X, et al. Inverted polymer solar cells with 8.4% efficiency by conjugated polyelectrolyte[J]. Energy Environ. Sci., 2012, 5(8): 8208–8214.

[106] Park H J, Lee Y, Jo W H, et al. Synthesis of a low bandgap polymer based on a thiadiazolo-indolo[3, 2-b] carbazole derivative for enhancement of open circuit voltage of polymer solar cells[J]. Polym. Chem., 2012, 3(10): 2928–2932.

[107] Dong Y, Hu X, Cao Y, et al. A series of new medium-bandgap conjugated polymers based on naphtha[1, 2-*c*: 5, 6-*c*] bis(2-octyl[1, 2, 3] triazole) for high-performance polymer solar

Cells[J]. Adv. Mater., 2013, 25(27):3683–3688.

[108] Dou L, Chang W, Yang Y, et al. A selenium-substituted low-bandgap polymer with versatile photovoltaic applications[J]. Adv. Mater., 2013, 25(6): 825–831.

[109] Zhou N, Guo X, Marks T J, et al. Bithiophene imide and benzodithiophene copolymers for efficient inverted polymer solar cells[J]. Adv. Mater., 2012, 24(17): 2242–2248.

[110] Lee D, Stone S W, Ferraris J P. A novel dialkylthio benzo[1, 2-*b*: 4, 5-*b*′] dithiophene derivative for high open-circuit voltage in polymer solar cells[J]. Chem. Commun., 2011, 47(39): 10987–10989.

[111] Li K, Li Z, Peng Q, Development of large band-gap conjugated copolymers for efficient regular single tandem organic solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(36): 13549–13557.

[112] Yiu A T, Beaujuge P M, Toney M F, et al. Side-chain tenability of furan-containing low band-gap polymers provides control of structural order in efficient solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134(4): 2180–2185.

[113] BronsteinH, ChenZ, McCullochI, etal. Thieno[3, 2-*b*] thiophene-diketopyrrolopyrrole-containing polymers for high-performance organic field-effect transistors and organic photovoltaic devices[J]. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(10): 3272–3275.

[114] Lakshmikantham M V, Levinson M, Menachery, et al. Thioquinones generation of dithioanthraquinoe[J]. J. Org. Chem., 1986, 51(3): 411–412.

[115] Nielsen S B, Ashraf R S, Schroeder B C, et al. Random benzotrithiophene-based donor-acceptor copolymers for efficient organic photovoltaic devices[J]. Chem. Commun., 2012, 48: 5832–5834.

[116] Sea J, Gutacker A, Sun Y, et al. Improved high-efficiency organic solar cells via incorporation of a conjugated polyelectrolyte interlayer[J]. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(22): 8416–8419.

[117] Duan C, Zhong C, Huang F, et al. Highly efficient inverted polymer solar cells based on an alcohol soluble fullerene derivative interfacial modification material[J]. Chem. Mater., 2012, 24(9): 1682–1689.

[118] Sun J, Zhu Y, Xu X, et al. High efficiency and high Voc inverted polymer solar cells on a low-lying HOMO polycarbazole donor and a hydrophilic polycarbazole interlayer on ITO cathode[J]. J. Phys. Chem. C, 2012, 116(27): 14188–14198.

[119] Yu G, Gao J, Hummelen J, Heeger A J, et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. Science, 1995, 270(5243): 1789–1791.

[120] Li G, Shrotriya V, Yang Y, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends[J]. Nat. Mater., 2005, 4(11): 864–868.

[121] Xu Y, Chueh C, Jen A, et al. Indacenodithieno[3, 2-*b*] thiophene-based broad bandgap polymers for high efficiency polymer solar cells[J]. Polym. Chem., 2013, 4: 5220–5223.

[122] Chen J, Cao Y. Development of novel conjugated donor polymers for high-efficiency bulk-heterojunction photovoltaic devices[J]. Acc. Chem. Res., 2009, 42(11): 1709–1718.

[123] Bhthiranage M, Du J, Stefan M, et al. A semiconduction liquid crystalline block copolymer containing regioregular poly(3-hexylthiophene) and nematic poly(n-hexylisocyanate) and its application in bulk heterojunction solar cells[J]. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(38): 16148–16156.

[124] Singh R, Sarduy E, Keivanidis P, et al. Fullenrene-free organic solar cells with an efficiency of 3.7% based on a low-cost geometrically planar perylene diimide monomer[J]. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(35): 14348–14353.

[125] Zou Y, Holst J, Holmes R. et al 7.9% Efficient vapor-deposited organic photovoltaic cells based on a simple bulk heterojunction[J]. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(31): 12397–12402.

[126] Wang B, Tsang S, Wong M, et al. Naphthodithiophene-2, 1, 3-benzothiadiazole copolymer for bulk heterojunction solar cells[J]. Chem. Commun., 2011, 47(33): 9471–9473.

[127] Li Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption[J]. Acc. Chem. Res., 2012, 45(5): 723–733.

[128] Dou L, You J, Yang Y, et al. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer[J]. Nat. Photon., 2012, 6(3): 180–185.

[129] Dou L, Chang W, Yang Y, et al. A selenium-substituted low-bandgap polymer with versatile photovoltaic applications[J]. Adv. Mater., 2013, 25(6): 825–831.

[130] Bin H, Xiao L, Li Y, et al. Effects of donor unit andπ-bridge on photovoltaic properties of D-A copolymers based on benzo[1, 2-*b*: 4, 5-*c*′] -dithiophene-4, 8-dione acceptor unit[J]. J. Polym. Sci. Part A: polym. Chem., 2014, 52(14): 1929–1940.

[131] Son H, Wang W, Yu L, et al. Synthesis of fluorinated polythienothiophene-co-benzodithiophenes and effect of fluorination on the photovoltaic properties[J]. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(6): 1885–1894.

[132] Liang H, Zhang X, Ge Z, et al. Photovoltaic performance enhancement from diketopyrrolopyrrole-based solar cells through structure manipulation[J]. Dyes and Pigment, 2015, 112: 145–153.

[133] Fang Z, Wu D, Liu B, et al. Conjugated polymer with rigid donor poly(para-divinylphenylamino) backbone and pendant cyanoacetic acid acceptor for sensitized solar cells[J]. J. Polym. Sci. Part A: polym. Chem. 2014, 52(29): 2958–2965.

[134] Cao J, Liao Q, Ding L, et al. A pentacyclic aromatic lactam building block for efficient polymer solar cells[J]. Energy Environ. Sci., 2013, 6(11): 3224–3228.

[135] Ho C, Chen C, Su W, et al. Isoindigo-based copolymers for polymer solar cells with efficiency over 7%[J]. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(21): 8026–8032

[136] Zha D, Chen L, Chen Y, et al. Modulation of the molecular geometry of carbazolebis(thiadiazole) -based conjugated polymers for photovoltaic applications[J]. Polym. Chem., 2013, 4(8): 2480–2488.

[137] Koizumi Y, Lde M, Seki S, et al. Thienoisoindigo-based low-band gap polymers for organic electronic devices[J]. Polym. Chem., 2013, 4(3): 484–494.

[138] Peng Q, Lim S, Chen Z, et al. Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional low-bandgap copolymers based on new benzothiadiazole derivatives with different conjugated arylvinylene side chains[J]. Chem. Eur. J., 2012, 18(38): 12140–12151.

[139] Liu X, Huang Y, Tan S, et al. Synthesis and photovoltaic properties of copolymers based on benzo[1, 2-*b*: 4, 5-*b*′] dithiophene and thiazole with different conjugated side groups[J]. Polym. Chem., 2013, 4(17): 4737–4745.

[140] Peng Q, Fu Y, Xie Z, et al. Two dimensional photovoltaic copolymers based on new benzothiadiazole acceptors with diphenylamine-vinylene side chains[J]. Polym. Chem., 2012, 3(10): 2933–2940.

[141] Gu Z, Deng L, Tan S, et al. Synthesis and photovoltaic properties of conjugated side chains polymers with different electron-withdrawing and donating end groups[J]. J. Polym. Sci. Part A: polym. Chem., 2012, 50(18): 3848–2858.

[142] Hou J, Tan Z, Li Y, et al. Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with bi(thienylenevinylene) side chains[J]. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(14): 4911–4916.

[143] Zhou E, Cong J, Tajima K, et al. Introduction of a conjugated side chain as an effective approach to improving donor-acceptor photovoltaic polymers[J]. Energy Environ. Sci., 2012, 5(12): 9756–9759.

[144] Tan H, Deng X, Cao Y, et al. A novel benzo[1, 2-b: 4, 5-b′] dithiophene-based conjugated polymer with a pendant diketopyrrolopyrrole unit for high-performance solar cells[J]. Macromolecules, 2013, 46(1): 113–118.

[145] Cabanetos C, Ellabban A, Beaujuge P, et al. Linear side chains in benzo[1, 2-*b*: 4, 5-*b*′] dithiophene-thieno[3, 4-*c*] pyrrole-4, 6-dionepolymersdirect self-assembly and solar cell performance[J]. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(12): 4656–4659.

[146] Wang X, Jiang P, Li Y, et al. Thieno[3, 2-b] thiophene-bridged D-π-A polymer semiconductor based on benzo[1, 2-*b*: 4, 5-*b*′] dithiophene and benzoxadiazole[J]. Macromolecules, 2013, 46(12): 4805–4812.

[147] Piliego C, Holcombe T, Frechet J, et al. Synthetic control of structural order in N-alkylthieno[3, 4-*c*] pyrrole-4, 6-dione-based polymers for efficient solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(22): 7595–7597.

[148] Lee D, Hubijar E, Ferraris P, et al. Enhanced and tunable open-circuit voltage using dialkylthio benzo[1, 2-*b*: 4, 5-*b*′] dithiophene in polymer solar cells[J]. Chem. Mater., 2012, 24(13): 2534–2540.

[149] Li K, Li Z, Peng Q, et al. Development of large band-gap conjugated copolymers for efficient regular single and tandem organic solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(36): 13549–13557.

[150] Jiang J, Chen H, Wei K, et al. Conjugated random copolymers of benzodithiophene-benzooxadiazole-diketopyrrole with full visible light absorption for bulk heterojunction solar cells[J]. Polym. Chem., 2013, 4(20): 5321–5328.

[151] Cai Z, Luo H, Zhang D, et al. Alternating conjugated electron donor-acceptor polymers entailing pechmann dye framework as the electron acceptor moieties for high performance organic simiconductors with runnable characteristics[J]. Macromolecules, 2014, 47(9): 2899–2906.

[152] Liu Q, Bao X, Yang R, et al. Hyperconjugated side chained benzodithiophene and 4, 7-di-2-thienyl-2, 1, 3-benzothiadiazol based polymer for solar cells[J]. Polym. Chem., 2014, 5(6): 2076–2082.

[153] Chen D, Nakahara A, Russell T, et al. P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics: correlating efficiency and morphology[J]. Nano. Lett., 2011, 11(2): 561–567.

[154] Etxebarria I, Ajuria Jon, Pacios R. Solution-processable polymeric solar cells: a review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%[J]. Organic Electronics, 2015, DOI: 10.1016/j. orgel. 2015.01.014.

[155] Liu X, Hsu B B Y, Bazan G C, et al. High thermal stability solution-processble narrow-band gap molecular semiconductors[J]. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(46): 16144–16147.

[156] Liu X, Sun Y, Heeger A J, et al. Design and properties of intermediate-sized narrow band-gap conjugated molecules relevant to solution-processed organic solar cells[J]. J. Am Chem. Soc., 2014, 136(15): 5697–5708.

[157] Wang M, Hu X, Cao Y, et al. Donor-acceptor conjugated polymer based on naphtha[1, 2-*c*: 5, 6-*c*] bis[1, 2, 5] thiadiazole for high-performance polymer solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(25): 9638–9641.

[158] Zhang, Y, Zou J, Jen A K-Y, et al. Indacenodithiophene and quioxaline-based conjugated polymers for highly efficient polymer solar cells[J]. Chem. Mater., 2011, 23(9): 2289–2291.

[159] Zhang J, Cai W, Yang T, et al. Synthesis of quioxanlie-based donor-acceptor narrow band-gap polymers and their cyclized derivatives for bulk-heterojunction polymer solar cell application[J]. Macromolecules, 2011, 44(4): 894–901.

[160] Donat B, Ottone C, Sadki S, et al. Electron paramagnetic resonace tracing of electronic transfers in push-pull copolymers/PCBM or nanocrystal composites[J]. J. Phys. Chem. C, 2014, 118(35): 20647–20660.

[161] Ryu T I, Yoon Y, Son H J, et al. Simultaneous enhancement of solar cell efficiency and photostability via chemical tuning of electron donating units in diketopyrrolopyrrole-based push-pull type polymers[J]. Macromolecules, 2014, 47(18): 6270–6280.

[162] Li W, Hendriks K H, Janssen J, et al. High quantum efficiencies in polymer solar cells at energy losses below 0.6 V[J]. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(6): 2231–2234.

[163] Scarongella M, Jonghe-Risse J D, Banerji N, et al. A close look at charge generation in polymer: fullenrene blends with microstructure control[J]. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(8): 2908–2918.

[164] Barnes J C, Dale E J, Stoddart J F, et al. Semiconducting single crystals comprising segregated arrays of complexes of C60[J]. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(6): 2392–2399.

[165] Pal B, Yen W-C, Su W-F, Subsituent effect on the optoelectronic properties of alternating

Fuorene-cyclopentadithiophene copolymers[J]. Macromolecules, 2008, 41(18):6664–6671.

[166] Yamamoto N A D, Lavery L L, Roman L S, et al. Synthesis and solar cell application of new alternating donor-acceptor copolymers based on variable units of fluorine, thiophene, and phenylene[J]. J. Phys. Chem. C, 2012, 116(35): 18641–18648.

[167] Svensson M, Zhang F L, Andersson M R, et al. High-performance polymer solar cells of an alternating polyfluorene copolymer and a fullerene derivative[J]. Adv. Mater., 2003, 15(12): 988–991.

[168] Chen M H, Hou J, Yang Y, et al. Efficient polymer solar cells with thin active layers based on alternating polyfluorene copolymer/fullerene bulk heterojunctions[J]. Adv. Mater., 2009 21(42): 4238–4242.

[169] Du C, Li C H, Bo Z, et al. 9-Alkylidene-9-9H-fluorene-containing polymer for high-efficiency polymer solar cells[J]. Macromolecules, 2011, 44(19): 7617–7624.

[170] Liu J, Choi H, Dai L, et al. Highly crystalline and low bandgap donor polymers for efficient polymer solar cells[J]. Adv. Mater., 2012, 44(4): 538–542.

[171] Yu G, Gao J, Heeger A J. Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. Science, 1995, 270(5243): 1789–1791.

[172] Cheng Y J, Yang S H, Hsu C S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications[J]. Chem. Rev., 2009, 109(11): 5868–5932.

[173] Cao J M, Liao Q G, Ding L, et al. A pentacyclic aromatic lactam building block for efficient polymer solar cells[J]. Energy Environ. Sci., 2013, 6(11): 3224–3228.

[174] He M, Qiu F, Lin Z. Toward high-performance organic-inorganic hydrid solar cells: bringing conjugated polymers and inorganic nanocrystals in close contact[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4(11): 1788–1796.

[175] Chan W-L, Ligges M, Zhu X-Y, et al. Observing the multi-exciton state in singlet fission and ensuing ultrafast multi-electron transfer[J]. Science, 2011, 334(6062): 1541–1545.

[176] He M, Qiu F, Lin Z. Conjugated rod-coil and rod-rod block copolymers for photovoltaic applications[J]. J. Mater. Chem., 2011, 21(43): 17039–17048.

[177] He M, Han W, Lin Z, et al. All-conjugated poly(3-alkylthiophene) diblock copolymer-based bulk heterojunction solar cells with controlled molecular organization and nanoscale morphology[J]. Energy Environ. Sci., 2011, 4(8): 2894–2902.

[178] Bhuwalka A, Mike J F, Jeffries M, et al. Quaterthiophene-benzobisazole copolymers for photovoltaic cells: effect of heterotom placement and substitution on the optical and electronic properties[J]. Macromolecules, 2011, 44(24): 9611–9617.

[179] Chen L, Huang L, Li C, et al. A non-fullerene acceptor with all" A" units realizing high open-circuit voltage solution-processed organic photovoltaics[J]. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(8): 2657–2662.

[180] Zhang F, Xu X, Wang Y, et al. Rencent development of the inverted configuration organic solar cells[J]. Sol. Energ. Mat. Sol. C., 2011, 95(7): 1785–1799.

[181] Zhang M J, Gu Y, Huo J, et al. Efficient polymer solar cells based on benzothiadiazole and alkylphenyl substituted benzodithiophene with a power conversion efficiency over 8%[J].

Adv. Mater., 2013, 25(35):4944–4949.

[182] Chen H C, Chen Y H, Chou P T, et al. Prominent short-circuit currents of fluorinated quinoxaline-based copolymer solar cells with a power conversion efficiency of 8.0%[J]. Chem. Mater., 2012, 24(24): 4766–4772.

[183] Hendriks K H, Li W W, Janssen R A J, et al. Band gap control in diketopyrrolopyrrole-based polymer solar cells using electron donating side chains[J]. Adv Energy Mater., 2013, 3(5): 674–679.

[184] Bronstein H, Fregoso E C, McCulloch L, et al. Thieno[3, 2-*b*] thiophene-diketopyrrolopyrrole containing polymers for inverted solar cells devices with high short circuit current[J]. Adv. Funct. Mater., 2013, 23(45): 5647–5654.

[185] Blom P W M, Mihailetchi V D, Markov D E, et al. Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells[J]. Adv. Mater., 2007, 19(12): 1551–1566.

[186] Liu F, Gu Y, Russell T P, et al. On the morphology of polymer-based photovoltaics[J]. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2012, 50(15): 1018–1044.

[187] Hu X, Zou L, Chen H J, et al. Incorporation of ester groups into low band-gap diketopyrrolopyrrole containing polymer for solar cell applications[J]. J. Mater. Chem., 2012, 22(31): 15710–15716.

[188] Wang E, Qi J, Andersson M R, et al. An easily synthesized blue polymer for high-performance polymer solar cells[J]. Adv. Mater., 2010, 22(46) 5240–5244.

[189] Yuan M-C, Chiu M Y, Wei K H, et al. Synthesis and characterization of pyrido[3, 4-*b*] pyrazine-zased low-bandgap copolymers for bulk heterojunction solar cells[J] Macromolecules, 2010, 43(15): 6270–6277.

[190] Li J, Ong K H, Chen Z K, et al. Design and modification of three-component randomly incorporated copolymers for high performance organic photovoltaic applications[J]. Polym Chem., 2013, 4(3): 804–811.

[191] Hou J, Chen H Y, Li G, et al. Synthesis of a low band gap polymer and its application in highly efficient polymer solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(43): 15586-15587.

[192] Wang X C, Jiang P, Li Y, et al. Thieno[3, 2-*b*] thiophene-bridged D-π-A polymer semiconductor based on benzo[1, 2-*b*: 4, 5-*b*′] dithiophene and benzoxadiazole[J]. Macromolecules, 2013, 46(12): 4805–4812.

[193] Piliego C, Holcombe T W, Frechet J M, et al. Synthetic control of structural order in N-alkylthieno[3, 4-c] pyrrole-4, 6-dione-based polymers for efficient solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(22): 7595–7597.

[194] Zhang S Q, Ye L, Hou J, et al. Enhanced photovoltaic performance of diketopyrrolopyrrole (DPP) -based polymers with extendedπconjugation[J]. J. Phys. Chem. C, 2013, 117(19): 9550–9557.

[195] Dou L T, Gao J, Yang Y, et al. Systematic investigation of benzodithiophene- and diketopyrrolopyrrole-based low-bandgap polymers designed for single junction and tandem polymer solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134(24) 10071–10079.

[196] Duan C H, Huang F, CaoY. Recent development of push-pull conjugated polymers for bulk-heterojunction photovoltaics: rational design and fine tailoring of molecular structures[J]. J. Mater. Chem., 2012, 22(21): 10416–10434.

致谢

本论文是在导师谭松庭教授的悉心指导下完成的。从论文的选题、设计和撰写及实验过程中无不凝聚了谭老师大量的心血。老师严谨的治学态度和勤奋的工 作作风、渊博的知识和不断创新的科研精神深深地影响了我，为我的工作和学习 树立了榜样。三年来的融洽相处，使他不仅成为我学术上的良师，而且还成为我 人生中的益友，在此，谨向他致以衷心的感谢和深深的敬意！还要感谢师母杨友 功老师和对我学业和生活上的关心、帮助和鼓励。同时，我还要真诚感谢指导我 硕士两年沈平老师无私的教导和关心。

我衷心感谢高分子研究所的张海良教授、黎华明教授、戴文利教授、张雪飞 教授、王行柱副教授、卢礼灿副教授、刘竞超副教授、邹晓轩副教授、徐州益副 教授、谢鹤楼副教授、高勇副教授、敬波博士等老师，在我的学习和工作上给予 帮助和指导！

我还要感谢有机教研室的阳年发教授、朱卫国教授、陈朗秋教授、陈红飙副教授和刘煜副教授对我学习和工作的大力支持！感谢分析测试中心杨利文老师、夏殊老师、刘敏娜老师、翁超老师、李湘玲老师、张令君老师各项测试工作中的大力支持！感谢院领导刘稳丰书记、卢其斌书记、祝丽萍主任和李岚老师、文小红老师、秦治军老师、周计老师和及李伶俐老师在学习和工作的给予支持和帮助！

特别感谢赵斌副教授和陈华杰老师的在学习实验中给予的帮助和支持！

同窗之助，同门之谊，亦莫能忘。感谢本实验室的翁超博士、王果博士、刘海璐博士和曹镇财、张敏、刘勋ft、孟禄程、杨英、梅素丽、沈天培、赵慧芳、候荣彦、刘绪绪、吴芬、黄宏利、罗曦、卢昆、乔贺、谢军等师弟师妹们为我论文的顺利完成提供的大力帮助和真诚的合作！作为与他们共事的愉快时光和真挚友谊将是一份值得永远珍藏的美好回忆。

向所有关心、帮助、支持我的领导、老师、同事、同学和朋友表示最真诚的谢意！

感谢国家自科基金科研项目(No.51173154)对本论文的资助。

最后，我要感谢我的家人、亲人和朋友们的支持和帮助，是他们的关爱与无私奉献，才让我安心学习，完成学业。

黄渊帅

*2015*年*5* 月

附录A试剂、药品及其纯化方法

表 1 试剂纯度及来源

2, 6-二(三甲基锡) -4, 8-二（2-乙基己氧

基）苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩

2,5-二(2-乙基己基) -3,6-二（5-溴噻吩

-2-基)吡咯并[3,4-*c*]吡咯-1,4-二酮

98%深圳睿讯光电材料科技有限公司

98%深圳睿讯光电材料科技有限公司

3-甲基噻吩 98% 武汉长成化成科技发展有限公司

3-己基噻吩 98% 武汉长成化成科技发展有限公司

亚磷酸三乙酯 CP 成都科龙化工试剂厂

N-溴代-丁二酰亚胺 (NBS) AR 国药集团化学试剂有限公司

N，N-二甲基甲酰胺 (DMF) AR 广东汕头市西陇化工厂

4, 7-二溴-2, 1, 3-苯并噻二唑 98% 武汉长成化成科技发展有限公司

Pd(PPh3) 4 98% 武汉长成化成科技发展有限公司

CCl4 AR 广东汕头市西陇化工厂

BPO 98% 国药集团化学试剂有限公司

叔丁醇钾 99% 武汉长成化成科技发展有限公司

甲苯 AR 天津市科密欧化学试剂开发中心

二氯甲烷 AR 广东汕头市西陇化工厂

三氯甲烷 AR 长沙分路口塑料化工厂

石油醚 AR 天津市科密欧化学试剂开发中心

无水甲醇 AR 湖南师大化学试剂厂

丙酮 AR 湖南师大化学试剂厂

苯并[1,2-*b*:4,5-*b*′]二噻吩-4, 8-二酮 99% 深圳睿讯光电材料科技有限公司

劳森试剂 98% 武汉长成化成科技发展有限公司

氯苯 AR 国药集团化学试剂有限公司

邻二氯苯 AR 国药集团化学试剂有限公司

2-乙基-己基溴 95% 上海萨恩化学技术有限公司

四氢呋喃 (THF) AR 广东汕头市西陇化工厂

续表1试剂来源及纯度

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 三甲基氯化锡 | AR | 武汉长成化成科技发展有限公司 |
| 正丁基锂 | AR | 天津市光复精细化工研究所 |
| SOCl2 | AR | 成都西亚化工股份有限公司 |
| 4,5-二氟-1,2-苯二胺 | 97% | 上海萨恩化学技术有限公司 |
| POCl3 | AR | 天津市光复精细化工研究所 |
| 1,2-二氯乙烷 | AR | 广东汕头市西陇化工厂 |
| 对甲基苯磺酸 | AR | 天津市科密欧化工有限公司 |
| 6-溴靛红 | 97% | 上海萨恩化学技术有限公司 |
| 吲哚 | 99% | 上海萨恩化学技术有限公司 |
| 4-甲基-1,2-苯二胺 | 97% | 上海萨恩化学技术有限公司 |
| 三乙胺 | AR | 天津市科密欧化学试剂有限公司 |
| 溴素 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 氢溴酸 | AR | 广东汕头市西陇化工厂 |
| 丁二酮 | 99% | 武汉长成化成科技发展有限公司 |
| 乙酸 | CP | 广东汕头市西陇化工厂 |
| 锌粉 | 99% | 上海萨恩化学技术有限公司 |
| 无水乙醇 | AR | 湖南汇虹试剂有限公司 |
| 噻吩 | 98% | 武汉长成化成科技发展有限公司 |
| 三丁基氯化锡 | AR | 武汉长成化成科技发展有限公司 |
| 2,7-二溴-9-芴酮 | 99% | 上海萨恩化学技术有限公司 |
| 联硼酸频哪醇酯 | 99% | 上海萨恩化学技术有限公司 |
| CBr4 | 98% | 上海萨恩化学技术有限公司 |
| NaOH | AR | 广东汕头市西陇化工厂 |
| 浓盐酸 | AR | 天津市光复精细化工研究所 |
| 浓硫酸 | AR | 株洲市化学工业研究所 |
| 乙酸乙酯 | AR | 天津市科密欧化学试剂开发中心 |
| 金属钠 | CP | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 二苯甲酮 | CP | 中国医药集团上海化学试剂公司 |

续表1试剂来源及纯度

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| NaCl | AR | 广东汕头市西陇化工厂 |
| CaH2 | AR | 天津市光复精细化工研究所 |
| KOH | AR | 广东汕头市西陇化工厂 |
| 层析硅胶 | CP | 青岛海浪硅胶干燥厂 |
| 无水 Na2CO3 | AR | 广东汕头市西陇化工厂 |
| 四丁基溴化铵 | CP | 天津市光复精细化工研究所 |
| 无水乙醚 | AR | 湖南师大化学试剂厂 |
| 四丁基六氟磷酸铵 | 98% | 上海萨恩化学技术有限公司 |
| 人造沸石 | CP | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 无水 MgSO4 | AR | 天津市科密欧化学试剂开发中心 |
| NaBH4 | 98% | 上海萨恩化学技术有限公司 |
| NaOH | AR | 广东汕头市西陇化工厂 |

2、试剂纯化及药品的制备

无水乙醚，四氢呋喃和甲苯均采用与金属钠粒混合回流（二苯甲酮作指示剂）至溶液变成深蓝色后，常压蒸出后立刻使用。

N，N-二甲基甲酰胺则是经氢化钙80 oC搅拌24 h，然后减压蒸出后立刻使用。三氯氧磷进行常压蒸馏后使用。

其它所有药品或试剂无特别说明均是未作进一步纯化处理直接使用。

附录B仪器设备及测试条件

核磁共振谱测试(**1H NMR和13C NMR**): 采用Bruker ARX400核磁共振仪

（400MHz）在25 oC下测得的，四甲基硅烷为内标，CDCl3为溶剂。

分子量及分子量分布的测试(**GPC**): 由Waters公司的Waters-1515凝胶渗透色谱仪测试分离柱为waters styragel columns (103, 104, 105)，流动相THF的流速为1.0 mL min–1，测量温度为35 oC，用单分散的聚苯乙烯作标定，Waters

Millennium 32数据处理软件。

飞行质谱分子(**MALDI–TOF**): Bruker AupoflexIII型质谱仪。

**DSC**测试：使用美国TA公司Q10热分析仪测试，In和Sn校正温度和热焓值，氮气保护，升温速度20oC min–1, 测试温度25 oC。

热失重测试(**TGA**)：国产WRT-3P analyzer型分析仪，氮气保护，升温速率

20 oC min–1 .

紫外可见光谱测试(**UV–Vis**)：紫外可见光谱采用PE Lamda 25型分析仪测试，溶液试样以三氯甲烷为溶剂，采用1 cm的石英比色皿为吸收池；固体薄膜采用石英片为基底，两者均采用空白进行校对。

循环伏安特性(**CV**)：在EG& G Princeton Applied Research Model 273型电化学工作站上测定，采用传统的三电极体系：把聚合物溶液滴加到铂电极上晾干成 膜后作为工作电极，铂丝作对电极，饱和甘汞电极（SCE）为参比电极，以0.1 mol

L–1四丁基高氯酸胺(TBAP)的乙腈溶液为电解质溶液，扫描速度为50 mV s–1。

聚合物本体异质结太阳能电池器件的测量：用500 W氙灯与AM 1.5的滤光片组合作为模拟太阳光的白光光源，在器件测量处的光强为100 mW cm–2；*J*–*V*曲线是使用Keithley 2602进行测量，IPCE曲线则是由Zolix DCS300PA Data acquisition system或Zolix Solar Cell Scan 100 QE/IPCE measurement system测得的

### 在校期间发表的论文情况

[1] **Yuanshuai Huang**, Min Zhang, Huajie Chen, Fen Wu, Zhencai Cao, Lingjun Zhang and Songting Tan\*. Efficient polymer solar cells based on terpolymers with a broad absorption range of 300–900 nm. **Journal of Materials Chemistry A**, 2014, 2(15):5218–5223.

[2] **Yuanshuai Huang**, Fen Wu, Min Zhang, Suli Mei, Ping Shen and Songting Tan\*. Synthesis and photovoltaic properties of novel conjugated polymers containing asymmetric 4-(2-ethylhexyloxy) -8-(2-ethylhexylthio) benzo[1,2-b:4,5-b′] dithiophene and conjugated side groups. **Dyes and pigments**, 2014, 115:58–66.

[3] **Yuanshuai Huang**, Linglong Ye, Fen Wu, Suli Mei, Huajie Chen, Songting Tan\*. Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional copolymers based on novel benzothiadiazole and quinoxaline acceptors with conjugated dithienylbenzothiadiazole pendants. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**. (under review)

[4]**黄渊帅**，谭松庭\*，含异靛侧链共轭低能隙聚合物的合成及光伏性能的研究.

**2013年全国高分子学术论文报告会**，2013.10，上海.

[5] Xunshan Liu, **Yuanshuai Huang**, Zhencai Cao, Chao Weng, Huajie Chen and Songting Tan\*. Synthesis and photovoltaic properties of copolymers based on benzo[1,2-*b*:4,5-*b*′] dithiophene and thiazole with different conjugated side groups. **Polymer Chemistry**, 2013, 4(17):4737–4745.

[6] Suli Mei, Fen Wu, **Yuanshuai Huang**, Bin Zhao and Songting Tan\*. Synthesis and photovoltaic properties of novel copolymers based on benzodithiophene and 3-ethylrhodanine side group. **European Polymer Journal**.

[7] Ping Shen\*, Xinpin Liu, Senghui Jiang, **Yuanshuai Huang**, Ling Yi, Bin Zhao and Songting Tan. Effects of aromaticπ-conjugated bridges on optical and photovoltaic properties of N, N-diphenylhydrazone-based metal-free organic dyes. **Organic Electronics**, 2011, 12(12):1992–2002.

[8] Ling Wang, Ping Shen\*, Zhencai Cao, Xinping, Liu, **Yuanshuai Huang**, Chunyan Liu, Pan Chen, Bin Zhao and Songting Tan. Effects of the acceptors in triphenylamin-based D-A′-π-A dyes on photophysical, electrochemical, and photovoltaic properties. **Journal of Power Sources**, 2014, 246:831–839.