

· 研究论文 ·

基于非卤溶剂加工的喹喔啉类宽带隙聚合物 给体材料：侧链位置异构对光伏性能的影响

张荣玥¹ 申帅帅¹ 周圆圆² 李 淼^{2*} 宋金生^{1*}

(¹河南大学纳米科学与工程研究院 开封 475004)

(²河南师范大学材料科学与工程学院 新乡 453007)

摘要：喹喔啉单元由于适中的缺电子性和多位点的可修饰性，被广泛用来构筑高效宽带隙聚合物给体材料。本研究利用苯侧基取代的缺电子喹喔啉单元，设计合成了 2 种聚合物给体材料 PQx-1 和 PQx-2。苯侧基的引入可以改善材料的溶解性，同时苯侧基上烷氧链位置的异构可以显著影响材料的性能。当烷氧链的位置在苯的间位时，聚合物 PQx-2 展现了更深的 HOMO 能级、合适的相分离形貌和更高的空穴/电子迁移率。最终，使用非卤溶剂邻二甲苯作为加工溶剂，PQx-2:BTP-eC9 器件的 PCE 可以高达 17.16%，显著高于烷氧链对位取代的 PQx-1 的光伏性能。研究结果表明，侧基位置异构可以有效调控材料的光伏性能，并为环境友好型聚合物给体材料的开发提供了可行的策略。

关键词：有机太阳能电池；宽带隙聚合物给体；喹喔啉；位置异构；非卤溶剂

Non-halogenated Solvent Processable Wide Bandgap Polymer Based on Quinoxaline Units with Isomerized Side Chain for High-efficiency Organic Solar Cells

ZHANG Rong-yue¹, SHEN Shuai-shuai¹, ZHOU Yuan-yuan², LI Miao^{2*}, SONG Jin-sheng^{1*}

(¹Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475004)

(²School of Materials Science and Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

Abstract: Quinoxaline units have been widely employed in the construction of high-performance wide-bandgap polymer donors due to their moderate electron-deficient characteristic, strong quinoid form and multiple sites for structural modification. In this work, two novel polymer donors, PQx-1 and PQx-2, are designed and synthesized using phenyl-substituted quinoxaline as the electron-deficient unit. The positional isomerism of the alkoxy chain on the phenyl group can significantly influence the material properties. When the alkoxy chain is located at the meta-position of phenyl group, polymer PQx-2 exhibits a deeper HOMO energy level, favorable phase-separated morphology, and higher hole/electron mobilities compared with polymer PQx-1 featuring para-position substituted phenyl group. Consequently, the device based on PQx-2:BTP-eC9 can achieve a remarkable power conversion efficiency (PCE) of 17.16% using the non-halogenated solvent o-xylene as the processing solvent, significantly outperforming the photovoltaic performance of polymer PQx-1. The results demonstrate that positional isomerism of side chains can effectively tune the photovoltaic properties of materials, providing a viable strategy for the development of non-halogenated solvent processable wide bandgap polymer.

河南大学高分子研究专辑; 2026-02-27 收稿, 2026-04-10 录用

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22475062, 52503229), 河南省自然科学基金重点项目(基金号 262300421252), 河南省高校基础研究重点专项(项目号 23ZX002), 河南省研究生教育改革与质量提升工程项目(项目号 YJS2025AL100)

* 通信联系人: 李淼, E-mail: limiao2020@htu.edu.cn; 宋金生, E-mail: songjs@henu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.090

Keywords: Organic solar cells; Wide bandgap polymer donors; Quinoline; Positional isomerism; Non-halogen solvents

引用: 张荣玥, 申帅帅, 周圆圆, 李淼, 宋金生. 基于非卤溶剂加工的喹啉类宽带隙聚合物给体材料: 侧链位置异构对光伏性能的影响. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.090

Citation: Zhang, R. Y.; Shen, S. S.; Zhou, Y. Y.; Li, M.; Song, J. S. Non-halogenated solvent processable wide bandgap polymer based on quinoxaline units with isomerized side chain for high-efficiency organic solar cells. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.090

有机太阳能电池(OSCs)由于其器件结构简单、质轻、柔性和可溶液加工等特性,在室内光伏、柔性电子和建筑一体化等领域展现出广阔的应用前景^[1-7]。近年来,得益于非富勒烯受体分子的设计创新,特别是A-D-A型稠环电子受体的出现,推动OSCs实现了跨越式发展^[8,9]。目前,基于Y系列受体的能量转换效率(PCE)已突破20%,展现了潜在的应用价值^[10-13]。高性能Y系列受体通常具有宽的吸收和窄的带隙,需要匹配宽带隙的聚合物给体,以实现全面的光吸收、合适的能级排列以及高效的电荷分离。然而,与快速发展的窄带隙受体相比,高效宽带隙聚合物发展缓慢,选择有限,目前仍主要集中于PM6、D18及其衍生物等体系^[14-17]。因此,开发新型宽带隙聚合物给体材料,对进一步提高OSCs的光伏性能具有重要意义。

在聚合物给体的分子设计策略中,利用给电子单元(D)和缺电子单元(A)进行D-A共聚已被证明是构建高效宽带隙聚合物材料的重要途径。通过调控从D单元到A单元的分子内电荷转移(ICT),可以有效地调节给体材料的光学与电学性质^[18-22]。在众多构筑聚合物给体的缺电子A单元中,喹啉(Qx)及其衍生物展现了独特的优势:适中的缺电子性有利于通过与各种D单元共聚来构建宽带隙给体材料;固有的醌式特征有利于增强分子骨架的平面性,促进有效的 π - π 堆积,从而提升材料的空穴迁移率;多位点的可修饰性为精细调控聚合物的物理化学性质提供了广阔空间。因此,Qx单元被广泛应用于构筑宽带隙聚合物给体材料^[23-27]。例如,孟磊等通过在Qx结构上引入氟代的噻吩侧基,制备了聚合物给体PBQ6,氟代噻吩侧基的引入显著改善了分子间相互作用和空穴迁移率,其与受体Y6匹配可以实现17.62%的光伏性能^[28]。李永舫团队利用氟代的Qx单元与单噻吩进行共聚,制备了结构简单、成本低廉

的给体材料PTQ10,目前,基于PTQ10的光伏性能已经超过了19%^[29,30]。由此可见,Qx单元及其衍生物是设计高性能聚合物给体的理想缺电子构筑单元。

相对于给受体材料的飞速发展,选择合适的器件加工溶剂对于OSCs的商业化应用同样至关重要。卤代溶剂如氯仿、氯苯、邻二氯苯等,因其对共轭聚合物优异的溶解性被广泛使用。然而,在大规模加工过程中,卤代溶剂会对环境和人体健康产生不良影响,因此,开发基于非卤溶剂加工的聚合物给体材料有利于推动OSCs的商业化进程^[31-33]。基于以上考虑,本研究利用苯侧基取代的Qx单元与苯并二噻吩单元进行共聚,设计合成了2种喹啉类宽带隙聚合物给体材料PQx-1和PQx-2,并详细研究了苯侧基上烷氧链位置的异构对材料性能的影响。研究表明,对比烷氧链对位取代的聚合物PQx-1,间位取代的聚合物PQx-2展现了略宽的吸收和更深的最高占有轨道(HOMO)能级,这有利于获得较高的开路电压(V_{oc})和短路电流密度(J_{sc})。同时,与受体分子BTP-eC9共混后,共混膜也展现了均一的形貌与较高的空穴和电子迁移率。最终,选择非卤的邻二甲苯作为加工溶剂,基于PQx-2:BTP-eC9器件的PCE可以高达17.16%,远高于对位取代聚合物PQx-1的光伏性能(6.85%)。本研究结果表明,通过精细调控烷氧链取代位置,可以有效改善聚合物给体的光电性能,并为环境友好型OSCs的开发提供了可行策略。

1 实验部分

1.1 聚合物的合成

1.1.1 聚合物PQx-1的合成

聚合物PQx-1合成路线如图1所示。向圆底烧瓶中加入单体1a (70 mg, 0.08 mmol)、单体2 (77 mg, 0.08 mmol)、甲苯(8 mL)、超干N,N-二甲基甲酰胺

胺(0.5 mL), 脱换气3~5次, 加入四(三苯基膦)钯(5 mg, 0.007 mmol), 脱换气3~5次, 升温至110 °C 搅拌24 h。冷却至室温, 用甲醇沉降, 随后依次用甲醇、石油醚、二氯甲烷、三氯甲烷进行索提, 甲醇沉降得到黑色固体聚合物PQx-1(65 mg, 产率58%)。高温凝胶渗透色谱(GPC): $M_n=14.5$ kDa, $M_w=28.1$ kDa, PDI=1.92。

1.1.2 聚合物PQx-2的合成

实验步骤同聚合物PQx-1的合成(图1)。聚合物PQx-2为黑色固体(79 mg, 产率65%)。GPC: $M_n=20.1$ kDa, $M_w=52.8$ kDa, PDI=2.63。

1.2 仪器和表征

紫外吸收光谱(UV-Vis)由UV-1900紫外可见分光光度计(日本岛津公司)测得。热重分析(TGA)由Pyris 1热重分析仪(美国PerkinElmer公司)测得。循环伏安曲线(CV)由CHI600E电化学工作站(中国上海辰华仪器有限公司)测得。EQE测试由QE-R3011太阳能电池光谱响应测试系统(中国台湾Enli Technology Ltd. 公司)完成。 $J-V$ 测试由SS-F53A型AAA太阳模拟器(中国台湾Enli Technology Ltd. 公司)在模拟条件为AM1.5G光照模式, 白光强度为100 mW/cm², 温度约为25 °C时测得。活性层的表面形貌由Dimension Icon原子力显微镜(AFM, 美国Bruker公司)采集。原位紫外-可见-近红外吸收光谱由LST-ISQY原位成膜光谱测试系统(中国上海谨珠科技有限公司)测得。

1.3 有机太阳能电池器件制备和光伏性能测试

本研究所采用的器件结构为ITO/PEDOT:PSS/活性层/PDINN/Ag, ITO的电导率为15 Ω/□。首先, 把ITO玻璃基底反复搓洗, 用丙酮、异丙醇

和去离子水依次超声清洗20 min, 并高速甩干后置于150 °C热台上烘烤10 min, 随后, 在Plasma中活化20 min后, 将PEDOT:PSS溶液旋涂于ITO基底上, 厚度约35 nm。将聚合物给体(浓度约7 mg/mL)和小分子受体的共混物溶解在非卤溶剂邻二甲苯(*o*-Xylene, *o*-xy)中, 并在110 °C下加热1 h以确保充分溶解, 然后将溶液旋涂于涂覆PEDOT:PSS的ITO基底上, 置于120 °C的热台上退火1 min。之后将*N,N'*-双[3-[3-(二甲基氨基)丙基]氨基]丙基-3,4,9,10-四甲酰二酰亚胺(PDINN)以1 mg/mL的质量浓度旋涂在活性层上。转入真空仓蒸镀金属Ag电极, 即得OSCs器件。在手套箱内使用AM1.5G AAA级太阳光模拟器(AM 1.5G, 100 mW/cm²)进行 $J-V$ 测试。

2 结果与讨论

2.1 光学和热学性质表征

2种聚合物在溶液和薄膜中的UV-Vis吸收光谱如图2(a)和表1所示。在稀释的氯仿溶液中, 聚合物PQx-1和PQx-2在450~700 nm范围内都表现出较强的吸收, 其最大吸收峰分别位于584和624 nm处。从溶液到薄膜, 2个聚合物都展现了略微红移的吸收光谱, 最大吸收峰分别位于590和634 nm, 这是由于在固体膜中形成了 J -聚集。对比PQx-1, PQx-2在薄膜中展现了更加红移的吸收光谱, 表明了更强的分子间相互作用和有序分子堆积。此外, 2个聚合物给体与小分子受体BTP-eC9在400~950 nm范围内均具有互补的光吸收, 这将有助于增强OSCs中的光子捕获, 从而获得较高的短路电流密度(J_{sc})。同时, 2个聚合物在不同温度下溶液中的吸收光谱也被测试, 结果如

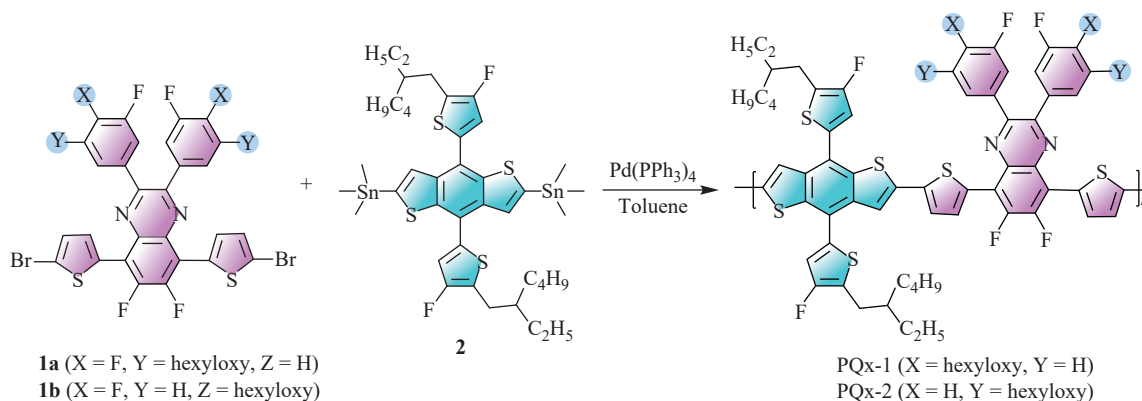


图1 聚合物的合成路线

Figure 1 Synthesis route of polymers

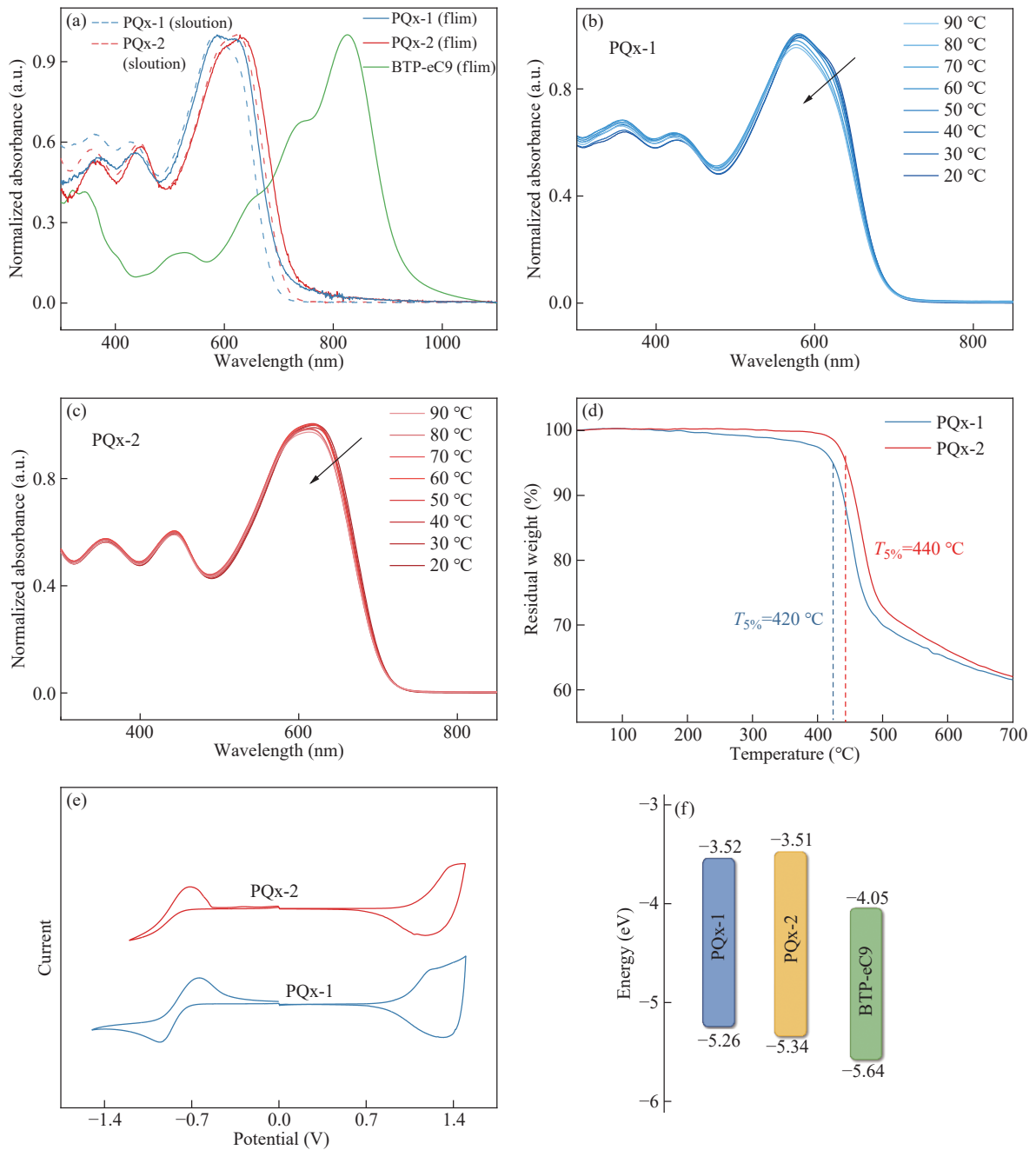


图 2 PQx-1和PQx-2的基础光学、热学及电化学表征:(a) PQx-1与PQx-2在氯仿溶液及薄膜状态下的紫外吸收光谱,以及小分子受体BTP-eC9的薄膜紫外吸收光谱;(b) PQx-1在不同温度下氯仿溶液中的紫外吸收光谱;(c) PQx-2在不同温度下氯仿溶液中的紫外吸收光谱;(d)聚合物PQx-1和PQx-2的热重分析(TGA)图;(e) PQx-1与PQx-2的循环伏安图;(f)聚合物与受体BTP-eC9的能级图

Figure 2 Basic optical, thermal, and electrochemical characterizations of PQx-1 and PQx-2: (a) UV-Vis absorption spectra of PQx-1 and PQx-2 in chloroform solution and thin films, and UV-Vis absorption spectrum of small-molecule acceptor BTP-eC9 thin film; (b) Temperature-dependent UV-Vis absorption spectra of PQx-1 in chloroform solution; (c) Temperature-dependent UV-Vis absorption spectra of PQx-2 in chloroform solution; (d) TGA curves of polymers PQx-1 and PQx-2; (e) Cyclic voltammograms of PQx-1 and PQx-2; (f) Energy level diagram of the polymers and acceptor BTP-eC9

下图2(b)~2(c)所示。2个聚合物都展现了温度依赖性,随着温度的升高,吸收光谱有略微的蓝移,表明了加热过程中其分子间相互作用减弱,更

容易发生解聚,这有助于促进从溶液到薄膜转变过程中有序堆积的形成。

通过TGA表征详细研究了2个聚合物的热稳

定性, 结果如图2(d)所示。在惰性气体保护下, 2个聚合物PQx-1和PQx-2失重5%的温度分别为420和440 °C, 表明了良好的热稳定性。

2.2 电化学特性

通过循环伏安法研究了2个聚合物PQx-1和PQx-2的电化学性能, 结果如图2(e)-2(f)和表1所示。根据公式: $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -e[(E_{\text{ox/red}} - E_{(\text{Fc/Fc}^+)}) + 4.8]$ (其中, 以二茂铁(Fc/Fc^+)作为内标, 中 E_{ox} 为聚合物的氧化起始电位, E_{red} 为聚合物的还原起始电位, $E_{(\text{Fc/Fc}^+)}$ 为二茂铁的氧化电位), PQx-1和PQx-2最低未占据分子轨道(LUMO)能级分别为-3.52和-3.51 eV, 最高占据分子轨道(HOMO)能级分别为-5.26和-5.34 eV对比PQx-1, 当F原子和烷氧链都位于苯环的间位时, PQx-2展现了明显加深的HOMO能级, 这有利于获得更高的 V_{oc} 。

2.3 光伏性能表征

为了评估2个聚合物PQx-1和PQx-2的光伏性能, 以经典的窄带隙分子BTP-eC9为受体材料, 采用ITO/PEDOT:PSS/活性层/PDINN/Ag器件结构制备了OSCs。以非卤的邻二甲苯作为溶剂, 给体/受体比例为1:1, 120 °C的条件退火1 min, 获得最佳的光伏性能。如图3(a)和表2所示, 基于PQx-1的器件展现了较低PCE, 为6.85%, 其开路电压(V_{oc})为0.78 V, 短路电流密度(J_{sc})为19.99 mA/cm², 填充因子(FF)为44.68%。当烷氧链从苯环对位改为间位时, 基于PQx-2器件的PCE可以大幅度提高到17.16%, 其 V_{oc} 为0.84 V, J_{sc} 为27.57 mA/cm², FF为74.05%。可以看出, 对于聚合物PQx-2, 其明显下移的HOMO有助于获得高的 V_{oc} , 而明显提升的 J_{sc} 和FF则主要归因于改善的电荷传输和活性层形貌。基于2个聚合物PQx-1和PQx-2最佳器件的外部量子效率(EQE)曲线如图3(b)所示。与PQx-1:BTP-eC9器件的EQE光谱相比, 基于PQx-2:BTP-eC9的器件在500~950 nm波长范围内具有更强的光响应, 其最大光响应强度超过了85%, 表现出更有效的光吸收和电荷收集能力。此外, 由EQE曲线积分计算

出的短路电流密度(J_{cal})与 $J-V$ 测试的 J_{sc} 值相吻合, 其误差小于5%, 证明了数据的可靠性。

为了深入分析2种材料在器件参数 J_{sc} 和FF上的差异, 进一步研究了基于2个聚合物PQx-1和PQx-2器件的激子解离和电荷收集过程, 测试了光电流密度(J_{ph})与有效电压(V_{eff})的关系曲线, 其中 J_{ph} 由 $J_{\text{ph}} = J_{\text{L}} - J_{\text{D}}$ 计算得出, J_{L} 和 J_{D} 分别代表在光照和黑暗条件下的电流密度, 结果如图3(c)所示。基于聚合物PQx-1器件的 J_{ph} 不能达到饱和状态, 表明明显的电荷复合。作为对比, 基于PQx-2器件展现了高的 P_{diss} 值, 为99.3%, 表明了其在给受体界面处有效的激子解离以及电荷传输和收集, 这有利于得到较高的 J_{sc} 和FF。为了评估2个器件中载流子复合的情况, 测试了器件的 J_{sc} 随光强(P_{light})变化的关系。根据 $J_{\text{sc}} \propto P_{\text{light}}^{\alpha}$ 的关系, 其中 α 是指数因子, 当 α 值接近1时, 其器件中的双分子复合可以忽略不计。如图3(d)所示, 基于PQx-1和PQx-2器件的 α 值分别为0.928和0.991。基于PQx-2的器件的 α 值更接近于1, 表明了器件中的双分子复合可以被有效地抑制, 这有利于获得较高的FF。

载流子的迁移率是决定有机太阳能电池光伏性能的重要因素。通过空间电荷限制电流(SCLC)的方法研究了2个聚合物PQx-1和PQx-2共混膜的空穴(μ_{h})和电子(μ_{e})迁移率, 器件结构分别为ITO/PEDOT:PSS/活性层/MoO₃/Ag和ITO/ZnO/活性层/PDINN/Ag。如图3(e)、3(f)和表3所示, PQx-1:BTP-eC9和共混膜的 μ_{h} 和 μ_{e} 分别为 1.58×10^{-4} 和 0.62×10^{-4} cm²/(V·s), 作为对比, PQx-2:BTP-eC9共混膜展现了明显提高的 μ_{h} 和 μ_{e} , 分别为 4.86×10^{-4} 和 3.38×10^{-4} cm²/(V·s)。同时, PQx-2:BTP-eC9共混膜还显示出更小的 $\mu_{\text{h}}/\mu_{\text{e}}$ 值, 表明更加平衡的电荷传输。总之, 基于聚合物PQx-2共混膜具有更高的空穴和电子迁移率, 并且传输更加平衡, 这也可以解释其较高的 J_{sc} 和FF。

2.4 成膜动力学及形貌表征

利用LST-ISQY原位或膜光谱测试系统对薄

表1 PQx-1、PQx-2的光学和电化学性质

Table 1 Optical and electrochemical properties of PQx-1, PQx-2

聚合物	M_{n} (kDa)	M_{w} (kDa)	PDI	$\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$ (nm)	$E_{\text{LUMO}}^{\text{a}}$ (eV)	$E_{\text{EHMO}}^{\text{b}}$ (eV)	$E_{\text{g}}^{\text{opt c}}$ (eV)
PQx-1	14.5	28.1	1.94	584	591	-3.52	-5.26	1.73
PQx-2	20.1	52.8	2.63	624	634	-3.51	-5.34	1.70

^a E_{LUMO} , 最低占据分子轨道能级; ^b E_{EHMO} , 最高占据分子轨道能级; ^c $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, 光学带隙

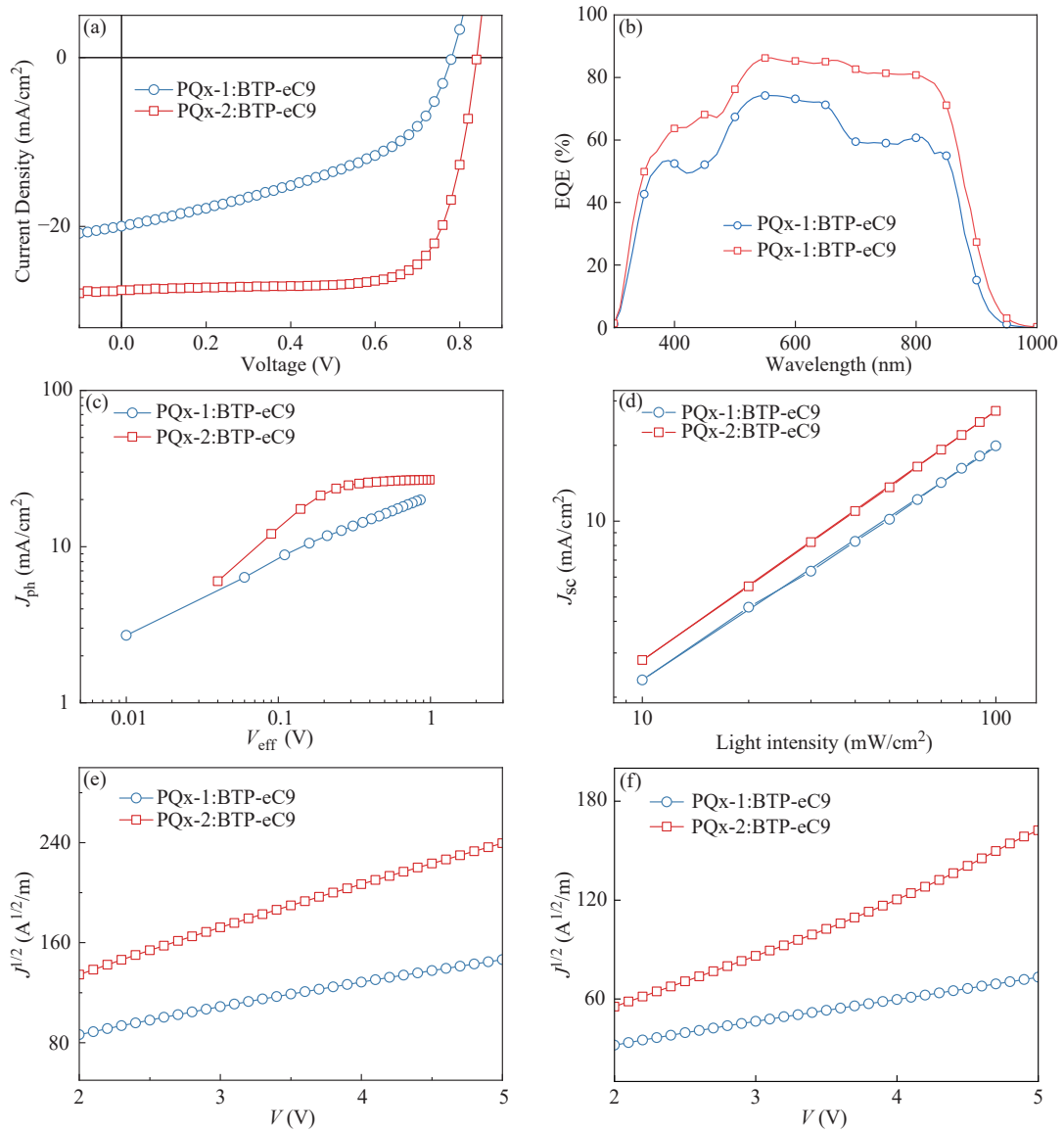


图3 PQx-1:BTP-eC9和PQx-2:BTP-eC9的器件光电性能测试:(a) J - V 曲线图;(b) EQE曲线;(c) J_{ph} - V_{eff} 图;(d) J_{sc} 随光强变化关系;(e, f)空穴和电子迁移率

Figure 3 Photoelectric performance testing of PQx-1: BTP-eC9 and PQx-2: BTP-eC9 devices: (a) J - V curves; (b) EQE curves; (c) J_{ph} - V_{eff} diagram; (d) Dependence of J_{sc} on light intensity; (e, f) Holes and electron mobility

表2 基于PQx-1、PQx-2器件的光伏性能

Table 2 Photovoltaic performance of PQx-1 and PQx-2-based devices

活性层	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	J_{cal} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PQx-1:BTP-eC9 (1:1)	0.78	19.99	19.86	44.68	6.85 (6.67)
PQx-2:BTP-eC9 (1:1)	0.84	27.57	26.22	74.05	17.16 (16.98)

表3 PQx-1:BTP-eC9和PQx-2:BTP-eC9共混膜的空穴和电子迁移率

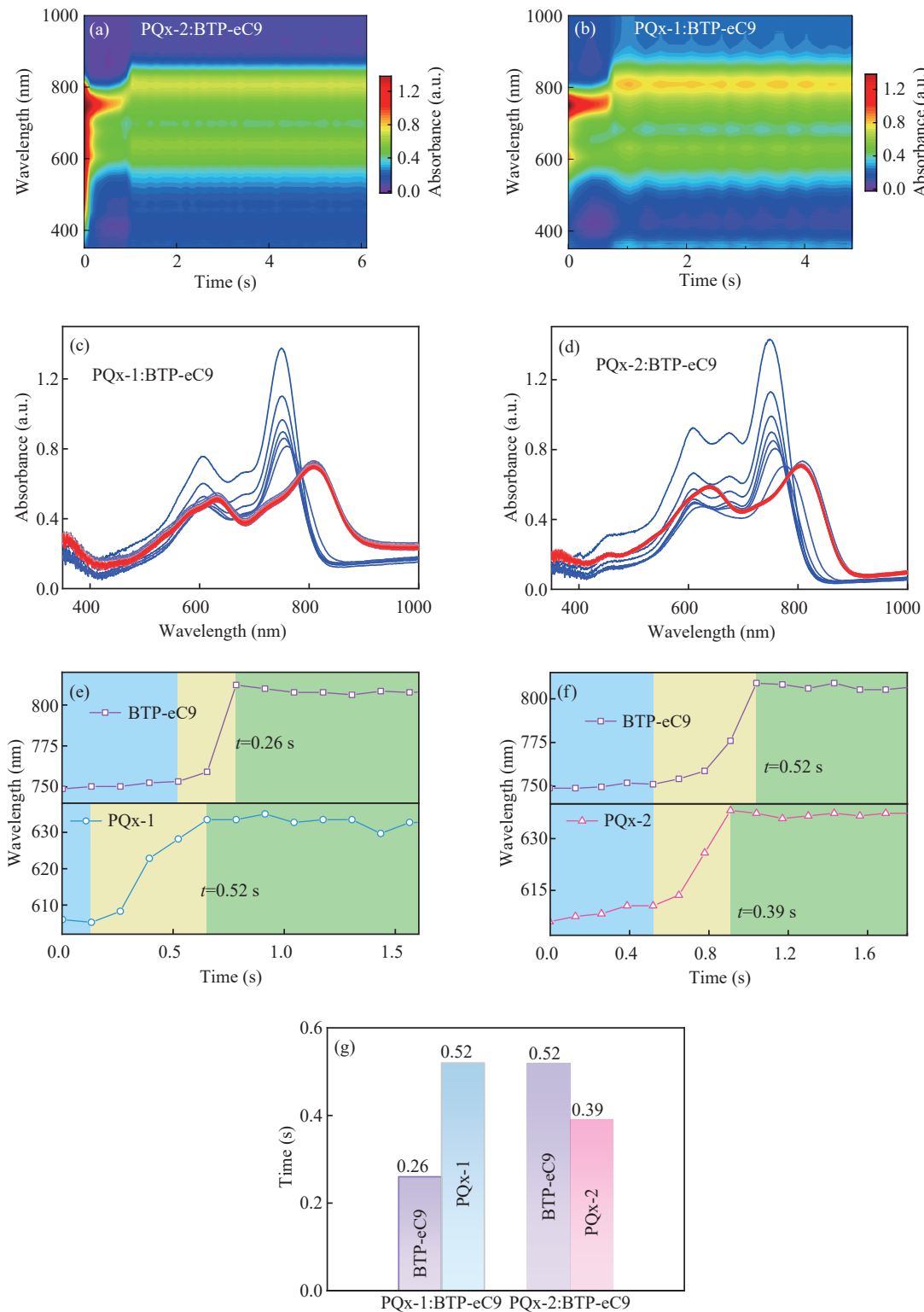
Table 3 Holes and electron mobilities based on PQx-1: BTP-eC9 and PQx-2: BTP-eC9

聚合物	μ_h (cm ² /(V·s))	μ_e (cm ² /(V·s))	μ_h/μ_e
PQx-1	1.58×10^{-4}	0.62×10^{-4}	2.55
PQx-2	4.86×10^{-4}	3.38×10^{-4}	1.44

膜形成过程进行监测,以探究共混膜的成膜机制及其结晶动力学。通常来说,薄膜形成可分为3个阶段:第一阶段为溶剂蒸发,此时给体和受体的吸收峰值位置保持不变,表明材料仍处于溶解状态,未发生聚集;第二阶段为聚集生长,给体和受体吸收峰出现红移,标志着聚集过程的开始;第三

阶段为薄膜最终形成。如图4(a)~4(g)所示，给体和受体吸收峰位置随时间的变化揭示了两组分的聚集过程。在PQx-1:BTP-eC9的共混膜成膜过程中，受体BTP-eC9会快速析出，聚集生长时间较短，只有0.26 s。作为对比，在PQx-2:BTP-eC9共

混膜中，给体PQx-2和受体BTP-eC9都在约0.52 s处开始聚集，聚集生长时间相近，分别为0.39和0.52 s，这有利于形成均匀且具有纳米尺度相分离的薄膜形貌。同时，进一步通过AFM详细研究了2个聚合物PQx-1和PQx-2的共混膜形貌。如



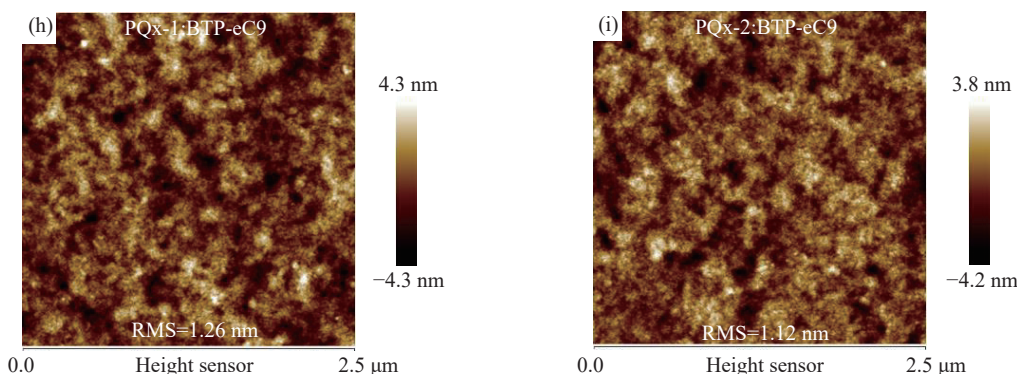


图4 PQx-1:BTP-eC9和PQx-2:BTP-eC9的原位-紫外可见吸收光谱与形貌表征:(a, b)二维原位吸收图;(c, d)匀胶过程中2种共混体系的原位紫外-可见吸收光谱;(e, f)给受体峰位的时间演变图;(g)匀胶成膜过程第二阶段时间统计图;(h, i) AFM 高度图
Figure 4 PQx-1: BTP-eC9 and PQx-2: BTP-eC9 *In situ* UV-Vis absorption spectra and morphological characterization: (a, b) 2D *in situ* absorption spectra; (c, d) *In situ* UV-Vis absorption spectra of the two blend systems during the spin-coating process; (e, f) Time evolution of the donor and acceptor peak positions; (g) Statistical chart of the second stage duration during spin-coating film formation; (h, i) AFM height images

图4(h)和4(i)所示, PQx-1:BTP-eC9共混膜展现出略微粗糙的表面形貌,其表面粗糙度(RMS)分别为1.26 nm。而基于PQx-2共混膜的RMS值有略微地降低,为1.12 nm,表明了更均一的共混膜形貌,这有利于促进激子的解离和电荷的传输,从而提升器件的光伏性能。

3 结论

通过以苯侧基取代的喹啉为A单元,苯并二噻吩为D单元进行共聚,设计合成了2种聚合物给体材料PQx-1和PQx-2,并详细研究了苯侧基上烷氧链取代位置的不同对材料性能的影响。研究表明,烷氧链位置的异构可以显著影响分子的性能。当烷基链的位置在间位时,可以有效降低聚合物PQx-2的HOMO能级,从而提高 V_{oc} 。此外,基于PQx-2:BTP-eC9的共混膜还展现了合适的相分离形貌、促进的激子解离、抑制的双分子复合和更高的空穴/电子迁移率。最终,基于邻二甲苯加工的PQx-2:BTP-eC9器件实现高达17.16%的PCE(V_{oc} 为0.84 V, J_{sc} 为27.57 mA/cm², FF为74.05%)。研究结果表明,喹啉衍生物作为理想的缺电子单元,可以被用来构筑基于非卤溶剂加工的宽带隙聚合物给体材料。

参考文献

1 Bai, Q. Q.; Sun, H. L.; Guo, X. G.; Niu, L. Advances in green-solvent-processable all-polymer solar cells. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(8), 846–860.

2 Hou, J. H.; Inganäs, O.; Friend, R. H.; Gao, F. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors. *Nat. Mater.*, **2018**, 17(2), 119–128.

3 Oh, S.; Kim, H. C.; Lee, J. H.; Kim, T. H.; Kwon, O.; Shim, E. S.; Ahn, H.; Jo, J. W.; Shim, J. W. Bifunctionally driven organic photonic conversion devices facilitated by minimalistic synthesis-based interfacial energetic alignment. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(1), e12209.

4 Xu, Q. J.; Xing, K. C.; Zhu, H. J.; Wang, J. Y.; Cai, D. D.; Wang, D.; Su, K. Z.; Li, Y.; Ma, Y. L.; Zheng, Q. D. π -Extended benzocarbazole-based self-assembled monolayer materials for high-performance organic solar cells and modules. *Sci. China Chem.*, **2025**, 68(11), 5813–5822.

5 Zhang, N.; Jiang, W. L.; An, Y. D.; Liu, Q.; Du, G. X.; Xia, T.; Chen, D. S.; Wong, C. T.; Zeng, X. C.; Lin, F. R.; Jen, A. K. Y.; Yip, H. L. Enhancing UV stability and charge extraction in organic solar cells with phenyl-linked aromatic self-assembled monolayer. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(27), 2423178.

6 刘欣, 苏仕健, 曹镛. 基于聚合物给体与非富勒烯有机小分子受体材料的有机太阳能电池研究进展. *高分子通报*, **2014**, (12), 68–80.

7 王彦涛, 韦玮, 刘俊峰, 张辉. 聚合物本体异质结型太阳能电池研究进展. *高分子通报*, **2004**, (6), 9–14.

8 Wei, Q. Y.; Liu, W.; Leclerc, M.; Yuan, J.; Chen, H. G.; Zou, Y. P. A-DA'D-a non-fullerene acceptors for high-performance organic solar cells. *Sci. China Chem.*, **2020**, 63(10), 1352–1366.

9 李永舫. 聚合物太阳能电池高效共轭聚合物给体和富勒烯受体光伏材料. *高分子通报*, **2011**, (10), 33–49.

10 Du, M. Z.; Sun, N.; Cheng, H. J.; Liu, X.; Yi, X. Y.; Guo,

- Q.; Guo, Q.; Lv, M. L.; Yao, J.; Hu, L.; Li, Z. F.; Zheng, Z.; Shan, C. W.; Kyaw, A. K. K.; Li, G. Q.; Xia, Q. N.; Zuilhof, H.; Zhou, E. J. Multiple-birth-acceptor: Easily-synthesized mixture for easily-fabricated quaternary organic solar cells with beyond 20% efficiency. *Angew. Chem.*, **2025**, 137(49), e202515114.
- 11 Duan, X. P.; Zhang, J. J.; Kong, J. Y.; Song, B. H.; Qiao, J. W.; Jee, M. H.; Deng, J. W.; Li, W.; Woo, H. Y.; Hao, X. T.; Lu, G. H.; Song, J. L.; Sun, Y. M. Over 20.5% efficiency of halogen-free solvent-processed organic solar cells achieved by anti-solvent strategy. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(4), e14076.
- 12 Yang, H.; Zhang, W. J.; Li, X. X.; Yuan, Y.; Wu, Y.; Xiong, X. Y.; Cui, C. H.; Li, Y. F. Hybrid cathode interlayer engineering enables over 20% efficiency of organic solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(34), e202507294.
- 13 Zhu, J. G.; Zeng, R.; Zhou, E. J.; Li, C.; Deng, J. W.; Du, M. Z.; Guo, Q.; Ji, M. W.; Wang, Z. T.; Lin, Y.; Han, F.; Zhuang, J. X.; Tan, S. K.; Kan, L. X.; Zhu, L.; Zhang, M.; Liu, F. A refined bulk P-I-N structure in all-polymer solar cells to achieve 20.1% efficiency and improved stability. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(28), 24491–24501.
- 14 Liu, X. P.; Zhang, Y. T.; Fu, S. P.; Wan, L. J.; Wang, H.; Zhang, Y.; Liu, Z. F.; Peng, J.; Li, J. F.; Song, C. P.; Miao, Z. C.; Liang, Q. J.; Liu, J. G. In-depth investigation of morphology evolution in highly efficient pseudo-planar heterojunction all-polymer organic photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(33), 2500975.
- 15 Lu, H.; Liu, W. L.; Ran, G. L.; Liang, Z. Z.; Li, H. X.; Wei, N.; Wu, H. B.; Ma, Z. F.; Liu, Y. H.; Zhang, W. K.; Xu, X. J.; Bo, Z. S. High-pressure fabrication of binary organic solar cells with high molecular weight D18 yields record 19.65 % efficiency. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(50), e202314420.
- 16 Wei, N.; Chen, J. N.; Cheng, Y. T.; Bian, Z. Q.; Liu, W. L.; Song, H. M.; Guo, Y. W.; Zhang, W. K.; Liu, Y. H.; Lu, H.; Zhou, J. J.; Bo, Z. S. Constructing multiscale fibrous morphology to achieve 20% efficiency organic solar cells by mixing high and low molecular weight D18. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(41), 2408934.
- 17 Zhu, J. Y.; Li, H. X.; Wang, H.; Gong, Y. F.; Li, Y. H.; Cheng, Y. T.; Hu, Y. L.; Xiong, J.; Wang, J. Y.; Meng, L.; Fang, J.; Zou, W. J.; Wang, Y. F.; Liu, Y. Q.; Yan, C. Q.; Li, Y. F.; Cheng, P. Stress-dissipative strong bimodal molecular packing towards efficient and highly stretchable organic photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, **2025**, 18(17), 8171–8181.
- 18 Jiang, K.; Westbrook, R. J. E.; Xia, T.; Zhong, C.; Lu, J. X.; Khasbaatar, A.; Liu, K. K.; Lin, F. R.; Jang, S. H.; Zhang, J.; Li, Y. Q.; Diao, Y.; Wei, Z. H.; Yip, H. L.; Ginger, D. S.; Jen, A. K. Y. Photoluminescent delocalized excitons in donor polymers facilitate efficient charge generation for high-performance organic photovoltaics. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 3176.
- 19 Wang, S. L.; Chen, T. Y.; Wang, C. H.; Yu, J. Y.; Li, S. X.; Lin, Y.; Hou, H. Q.; Ma, W. X.; Fu, Y. A.; Ye, S. N.; Lu, X. H.; Lin, Y. Z.; Ma, Z. F.; Zhu, H. M.; Shi, M. M.; Chen, H. Z. Chlorinated dithiazole-based polymer donor enables over 18% efficiency for organic photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(31), 2424678.
- 20 李优, 王海燕, 华道阳, 张秋月, 李晓天, 李梦科, 杜钟康, 刘好伟, 贾瑜. 具有高短路电流特性的D-A共聚物给体材料的理论研究. *高分子通报*, **2018**, (4), 58–65.
- 21 张睿, 刘剑刚, 韩艳春. 全共轭聚合物共混体系相分离结构与光伏性质. *高分子通报*, **2019**, (2), 112–125.
- 22 赵可新, 刘文静, 申帅帅, 刘亚辉, 宋金生. 酯基噻唑对三元共聚物结晶成膜行为的调控及光伏性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(7), 1129–1139.
- 23 Chen, Z. Y.; Ge, J. F.; Guo, Y. T.; Zhao, M. Y.; Shi, J. Y.; Qiu, Y.; Zhou, E. J.; Ge, Z. Y. Modification on the quinoxaline unit to achieve high open-circuit voltage and morphology optimization for organic solar cells. *ACS Energy Lett.*, **2022**, 7(10), 3432–3438.
- 24 Lang, Y. W.; Lai, H. J.; Fu, Y. A.; Ma, R. J.; Fong, P. W. K.; Li, H.; Liu, K.; Yang, X. C.; Lu, X. H.; Yang, T. G.; Li, G.; He, F. Balanced miscibility and crystallinity by 2D acceptors enabled halogen-free solvent-processed organic solar cells to achieve 19.28% efficiency. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(1), 2413270.
- 25 Shi, Y. N.; Chang, Y. L.; Lu, K.; Chen, Z. H.; Zhang, J. Q.; Yan, Y. J.; Qiu, D. D.; Liu, Y. N.; Adil, M. A.; Ma, W.; Hao, X. T.; Zhu, L. Y.; Wei, Z. X. Small reorganization energy acceptors enable low energy losses in non-fullerene organic solar cells. *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 3256.
- 26 Zhao, B. F.; Liang, Z. Z.; Wu, H. M.; Wang, W. P.; Cong, Z. Y.; Liu, S. J.; Zhou, Y. C.; Sun, K. B.; Gao, H. H.; Liu, S.; Wang, Y. F.; Gao, C. Synergistic dual modulation of quinoxaline acceptors via core-fluorination and side-chain engineering for high-efficiency organic solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, 36(32), e29543.
- 27 Zhu, C.; Hu, K.; Meng, L.; Kong, X. L.; Lai, W. B.; Qin, S. C.; Qiu, B. B.; Zhang, J. Y.; Zhang, Z. J.; Wu, Y. L.; Li, X. J.; Li, Y. F. High-performance D-a copolymer donor based on difluoroquinoxaline A-unit with alkyl-chlorothiophene substituents for polymer solar cells. *CCS Chem.*, **2023**, 5(10), 2378–2388.

- 28 Zhu, C.; Meng, L.; Zhang, J. Y.; Qin, S. C.; Lai, W. B.; Qiu, B. B.; Yuan, J.; Wan, Y.; Huang, W. C.; Li, Y. F. A quinoxaline-based D—a copolymer donor achieving 17.62% efficiency of organic solar cells. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(23), 2100474.
- 29 Chen, Q.; Wang, Q. Y.; Meng, S. X.; Li, Z. K.; Ren, Y. X.; Bai, Y.; Sun, C. K.; Xue, L. W.; Mi, L. W.; Yi, Y. P.; Zhang, Z. G.; Li, Y. F. Conjugated side-chains optimize giant acceptor compatibility with low-cost polymer donor to overcome the cost-efficiency-stability trilemma in polymer solar cells. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(29), 2505735.
- 30 Sun, C. K.; Pan, F.; Bin, H. J.; Zhang, J. Q.; Xue, L. W.; Qiu, B. B.; Wei, Z. X.; Zhang, Z. G.; Li, Y. F. A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells. *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 743.
- 31 Dela Peña, T. A.; Ma, R. J.; Gao, W.; Wei, Z. H.; Zhou, H. Y.; Wu, J. Y.; Facchetti, A.; Li, G. Advancing organic photovoltaics processed from green-solvents: from characterization methods to optimization strategies. *EnergyChem*, **2025**, 7(4), 100162.
- 32 Luo, Z. H.; Ma, R. J.; Liu, T.; Yu, J. W.; Xiao, Y. Q.; Sun, R.; Xie, G. S.; Yuan, J.; Chen, Y. Z.; Chen, K.; Chai, G. D.; Sun, H. L.; Min, J.; Zhang, J.; Zou, Y. P.; Yang, C. L.; Lu, X. H.; Gao, F.; Yan, H. Fine-tuning energy levels *via* asymmetric end groups enables polymer solar cells with efficiencies over 17%. *Joule*, **2020**, 4(6), 1236–1247.
- 33 Song, J. L.; Zhang, C.; Li, C.; Qiao, J. W.; Yu, J. F.; Gao, J. X.; Wang, X. C.; Hao, X. T.; Tang, Z.; Lu, G. H.; Yang, R. Q.; Yan, H.; Sun, Y. M. Non-halogenated solvent-processed organic solar cells with approaching 20% efficiency and improved photostability. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(22), e202404297.