

• 研究论文 •

通过侧链工程精细调控聚噻吩-喹喔啉衍生物的 分子自组装行为

孔晓磊¹ 张明月¹ 章津源² 李永舫² 孙晨凯^{1*}

(¹郑州大学 化学学院 郑州 450001)

(²中国科学院化学研究所 北京分子科学国家研究中心 有机固体院重点实验室 北京 100190)

摘要: 有机太阳能电池 (OSCs) 中活性层材料的自组装特性对于实现理想的活性层形貌、优异的光伏性能而言至关重要。本工作通过在聚合物给体 PTQ10 的主链中引入具有不同侧链的第三组分合成了 2 种新型的聚噻吩-喹喔啉 (PTQ) 衍生物, 并系统地考察了侧链结构变化对聚合物光电性质、分子堆积行为及器件光伏性能的调控规律。与 PTQ10 相比, 第三组分中烷氧基侧链的长度和类型对 PTQ 衍生物自身的电化学和光学特性影响较小, 但对材料的自组装特性和堆积取向影响显著。得益于更加紧密且长程有序分子堆积方式, 基于 PTQ21 的器件表现出更高且更为均衡的载流子传输能力、显著增强的激子解离与电荷收集效率, 最终取得了 19.22% 的优异效率。本工作证实了侧链工程对于精细化调控聚合物材料自组装行为的重要性和可行性, 为未来开发兼具高性能与低成本优势的新型聚合物给体材料提供了参考。

关键词: 侧链工程; 分子自组装; 聚合物给体; 有机太阳能电池

Fine-tuning Molecular Self-assembly Behavior of Poly(thiophene-quinoxaline) Derivatives via Side-chain Engineering

KONG Xiao-lei¹, ZHANG Ming-yue¹, ZHANG Jin-yuan², LI Yong-fang², SUN Chen-kai^{1*}

(¹College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

(²Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Organic Solids,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract: The self-assembly characteristics of active layer materials in organic solar cells (OSCs) are crucial for achieving an ideal active layer morphology and excellent photovoltaic performance. In this work, two novel poly(thiophene-quinoxaline) (PTQ) derivatives were synthesized by introducing a third component with different side chains into the backbone of polymer donor PTQ10, and the influence of side chain structure on the optoelectronic properties, molecular aggregation behavior, and photovoltaic performance for polymer materials was investigated in detail. Compared with PTQ10, the length and type of alkoxy side chains in the third component has little effect on the electrochemical and optical properties of PTQ derivatives, but significantly impacts their self-assembly characteristics and packing orientation. Benefiting from the tighter and more long-range ordered molecular packing properties, devices based on PTQ21 achieve higher and more balanced charge mobility, more efficient exciton dissociation and charge collection processes, ultimately realizing an outstanding efficiency of 19.22%. This work confirms the importance and feasibility of side-chain engineering for finely tuning the self-assembly behavior of

2026-02-13 收稿, 2026-03-05 录用, 2026-05-11 网络出版

* 通信联系人: 孙晨凯, E-mail: schenkai@zzu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.057

polymer materials, and provides significant reference value and guidance for the future development of novel polymer donor materials with the merits of low cost and high performance.

Keywords: Side-chain engineering; Molecular self-assembly; Polymer donors; Organic solar cells

引用: 孔晓磊, 张明月, 章津源, 李永舫, 孙晨凯. 通过侧链工程精细调控聚噻吩-噻啉衍生物的分子自组装行为. 高分子通报, 2026, 39(6), 920–927.

Citation: Kong, X. L.; Zhang, M. Y.; Zhang, J. Y.; Li, Y. F.; Sun, C. K. Fine-tuning molecular self-assembly behavior of Poly(thiophene-quinoxaline) derivatives via side-chain Engineering. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(6), 920–927.

近年来, 有机太阳能电池(OSCs)凭借光活性材料结构可塑性强、支持液相加工、质地轻薄且具备优异柔韧性等亮点而备受关注^[1~4]。在宽带隙聚合物给体和窄带隙小分子受体的协同发展推动下, OSCs的能量转换效率(PCE)实现了跨越式增长^[5~9]。然而, 目前所报道的大多数高性能有机光伏器件都采用PM6、D18等复杂结构的聚合物给体, 存在合成路线冗长、分离纯化步骤繁琐、制造成本高昂等问题, 大大阻碍了OSC的商业化进程^[10~14]。因此, 设计并开发高性能、低成本的聚合物给体材料至关重要。

PTQ10作为有机光伏领域的“明星分子”, 自2018年首次被报道以来因其原料价格低廉、合成路线简单而受到广泛关注^[15], 然而其光伏性能与PM6、D18等高性能聚合物给体相比仍存在明显差距, 因此需要对PTQ10的分子结构进行优化以实现更加突出的光伏性能。对于OSC而言, 通过改善活性层材料的堆积方式和聚集特性以获得理想的活性层形貌是器件获得优异效率的关键^[9,16,17]。在诸多调控聚合物材料分子自组装行为的设计策略中, 侧链工程凭借其操作便捷性与普适性而被广泛使用^[18~21]。烷基侧链作为构筑有机光电材料的关键片段, 其种类、延伸长度、锚定位置乃至分支化程度等变量, 均会在极大程度上左右材料自身的聚集倾向与成膜属性, 并最终映射于活性层的微观形貌与器件性能之上^[22,23]。因此, 合理运用侧链工程对PTQ衍生物进行修饰、改进是器件获得优异光伏性能的重要途径。

在本工作中, 我们通过引入含有不同侧链的第三组分到PTQ10的主链中设计并合成了2种新型的PTQ衍生物, 用以精细探究侧链结构对聚合物材料本征光物理特性、电化学特性、分子堆积行为以及光伏性能产生的影响。研究结果表明: 第三组分中烷基侧链的长度和类型对PTQ衍生

物自身的电化学和光学特性影响不大, 但对材料的自组装特性和堆积取向影响显著。得益于活性层材料更加紧密且长程有序的分子堆积方式, 基于PTQ21的器件实现了更高且更平衡的电荷迁移率、更高效的激子解离和电荷收集过程, 最终获得了19.22%的突出效率。该工作充分展示了利用侧链工程手段对聚合物自组装特性进行精细化调控的可行性与关键价值, 为今后新型高效聚合物给体的开发奠定了坚实的研究基础。

1 实验部分

1.1 材料的合成

本实验中所涉聚合物PTQ10、PTQ21、PTQ22及小分子K4均为课题组自行合成所得^[15,24], 其他各类化学药品及溶剂均购自上海麦克林生化科技有限公司(无水乙醇, 99.7%; 丙酮, 99.7%; 三氯甲烷, 99.7%; 偶氮二甲酸二乙酯, 95.0%; 三苯基膦, 95.0%; 甲醇, 99.5%), 使用时无需进一步处理。经高温凝胶渗透色谱(HT-GPC)测定, 聚合物PTQ10、PTQ21和PTQ22的数均分子量(M_n)分别为27.21 kDa、27.46 kDa和31.47 kDa, 与之相对应的多分散性系数(PDI)分别为2.39、2.09和2.21。

1.2 材料基本特性与光伏性能表征测试

材料基本特性与光伏性能的表征测试手段与文献^[25]一致, 在此不再赘述。

2 结果与讨论

2.1 材料的光电特性

聚合物PTQ10、PTQ21及PTQ22的分子结构如图1(a)所示。首先对这3种聚合物材料的电化学能级排布及紫外-可见吸收光谱进行了表征, 以厘清第三组分中不同侧链对PTQ衍生物电子能级及光学带隙的影响。如图1(b)所示, 通过计算得到PTQ10、PTQ21和PTQ22的电化学带隙分别

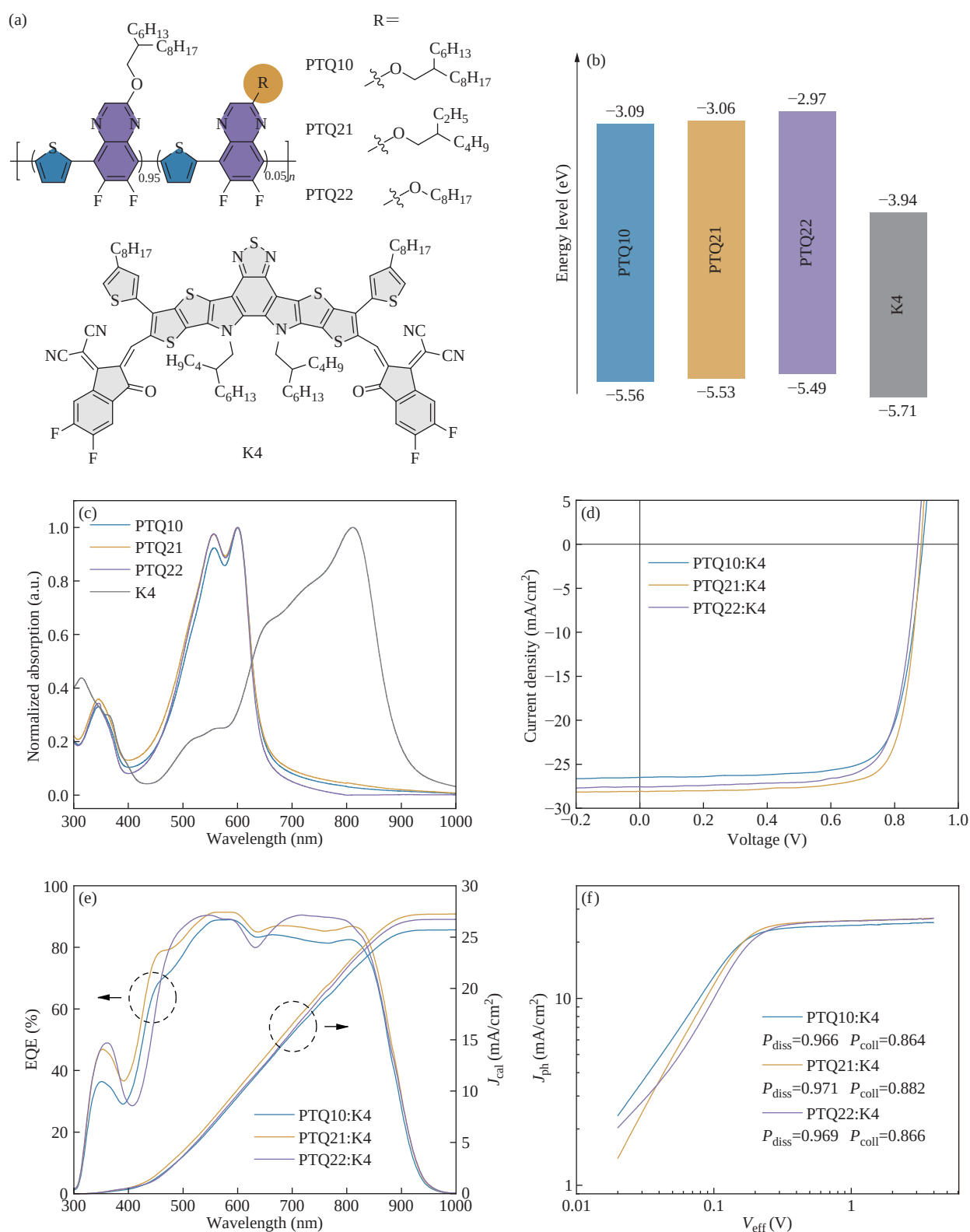


图 1 (a) PTQ10、PTQ21、PTQ22和K4的分子结构；(b) 3种聚合物与K4的能级排列示意图；(c) 3种聚合物与K4在薄膜状态下的归一化吸收光谱；(d)基于聚合物:K4体系最优有机太阳能电池的 J - V 曲线；(e)相应器件的外量子效率光谱；(f)相应器件的光生电流密度-有效电压关系曲线

Figure 1 (a) Chemical structures of PTQ10, PTQ21, PTQ22 and K4; (b) Energy level diagram for the three polymers and K4; (c) Normalized thin-film absorption spectra of the three polymers and K4; (d) J - V characteristics of the optimized polymer:K4-based devices; (e) EQE spectra of the corresponding devices; (f) J_{ph} versus V_{eff} for the corresponding devices

为 2.47、2.47 和 2.52 eV。在图 1(c) 所示的薄膜吸收光谱中, 这 3 种聚合物给体在 300~400 nm 以及 450~650 nm 两个区间内的谱形轮廓极为近似, 且最大吸收峰($\lambda_{\max}$)均位于 600 nm 处。此外, 依据吸收边带推算得出 3 种聚合物的光学带隙分别为 1.90、1.90 和 1.91 eV, 该变化规律与电化学带隙的测试结果相吻合。综上所述可判定: 第三组分中烷氧基侧链在长度与类型上的变化, 并未对 PTQ 衍生物类聚合物的电化学及光学基本特性产生显著影响。

2.2 器件的光伏性能

为横向对比 PTQ10、PTQ21 与 PTQ22 在光伏性能上的具体差异, 选用小分子材料 K4^[26] 作为受体与之匹配, 构建了正向的二元有机光伏器件。

表 1 最优有机太阳能电池在 AM1.5G 光照下的光伏性能参数

Table 1 Device performance metrics for the optimized OSCs under AM1.5G illumination

Active Layer	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	J_{cal} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE ^a (%)
PTQ10:K4	0.888 (0.886±0.003)	26.49 (26.26±0.28)	25.70	75.23 (75.02±0.35)	17.70 (17.51±0.24)
PTQ21:K4	0.882 (0.881±0.002)	28.09 (27.87±0.26)	27.25	77.57 (77.25±0.40)	19.22 (19.04±0.19)
PTQ22:K4	0.872 (0.870±0.003)	27.57 (27.20±0.38)	26.74	75.35 (75.13±0.28)	18.11 (17.89±0.23)

^a Statistics shown in brackets represent results from at least ten devices.

2.3 电荷载流子的动力学行为

为进一步剖析器件内部电荷传输与复合机制对光伏性能施加的影响, 对共混薄膜的载流子迁移率进行了表征分析。基于 PTQ10 的共混膜, 其空穴迁移率(μ_h)和电子迁移率(μ_e)分别为 9.61×10^{-4} 和 7.39×10^{-4} cm²/(V·s), 且 μ_h/μ_e 为 1.30; 基于 PTQ21 的共混膜, 其 μ_h 和 μ_e 分别为 1.04×10^{-3} 和 8.87×10^{-4} cm²/(V·s), 且 μ_h/μ_e 为 1.17; 而基于 PTQ22 的共混膜, 其 μ_h 和 μ_e 分别为 8.67×10^{-4} 和 7.16×10^{-4} cm²/(V·s), 且 μ_h/μ_e 为 1.21。对于 OSC 器件而言, 基于 PTQ21 的共混薄膜所展现出的更高且更趋于均衡的载流子迁移特性, 一方面有助于强化器件对电荷的输运能力, 另一方面也能在相当程度上缓解载流子在传输途中的非必要复合损耗, 这对提高器件的 J_{sc} 和 FF 大有裨益。

之后, 测定了器件光电流密度(J_{ph})对有效电压(V_{eff})的依赖关系, 以此来详尽阐述 PTQ 衍生物侧链变化对器件中激子解离及电荷抽取过程的作用机理。图 1(f) 展示了最优器件中 J_{ph} 随 V_{eff} 演变的趋势, 据此可得到基于 PTQ10、PTQ21 与 PTQ22 的器件其激子解离概率(P_{diss})与电荷收集概率(P_{coll})分别为 0.966 和 0.864、0.971 和 0.882、

图 1(d) 描绘了最优器件的 J - V 特性曲线, 而表 1 则汇总了相应的光伏性能参数以供清晰比照。从数据中不难看出: 虽然基于 PTQ10 的器件拥有最高的开路电压(V_{oc}), 但其短路电流(J_{sc})与填充因子(FF)却处在三者中的最低水平, 致使其 PCE 仅为 17.70%; 而基于 PTQ22 的器件虽其 J_{sc} 得到较大幅度提升, 但 FF 仍旧较低, 最终获得 18.11% 的效率; 反观基于 PTQ21 的器件, 凭借 J_{sc} 与 FF 的显著同步跃升, 其 PCE 达到 19.22%, 明显优于另外两者。图 1(e) 为各最优器件的 EQE 曲线, 通过积分计算可得到基于 PTQ10、PTQ21 和 PTQ22 的器件其积分电流(J_{cal})分别为 25.70、27.25 和 26.74 mA/cm², 这与 J_{sc} 的变化趋势一致且误差范围均稳定在 4% 的区间内。

0.969 和 0.866。由该组数据可知, 基于 PTQ21 的器件具有最高的 P_{diss} 和 P_{coll} , 这表明其活性层吸光后产生的激子能够更有效地完成解离成为自由载流子, 且有更多的电荷能被成功收集并转化为输出光电流, 从而大幅提升了器件对入射光子的利用效率, 有效改善了器件的光伏输出性能。

为深入解析光活性层内的电荷转移(CT)与复合动力学行为, 借助飞秒瞬态吸收(fs-TA)光谱技术对共混膜的激发态演化过程进行了表征。测试时选用波长为 810 nm 的泵浦脉冲选择性地激发受体分子以便研究体系内部的空穴转移行为, 结果如图 2(a)~2(c) 所示。泵浦光作用初期, 光谱特征峰主要源自受体材料的激发态, 包括峰值位于 650 和 850 nm 附近的基态漂白(GSB)信号, 以及 920 nm 附近的激发态吸收(ESA)信号。随着 CT 过程的推进, 受体激发态信号迅速衰减; 与此同时, 在 550 及 610 nm 邻近区域出现给体阳离子的新生 GSB 峰, 并在约 1000 nm 处检测到受体阴离子的特征 ESA 峰。在后续时间窗口中, 上述信号缓慢衰减, 反映了受激物种通过辐射与非辐射途径释放能量、由 CT 态逐步回落至基态的弛豫历程。如图 2(d) 所示, 若将 998 nm 处受体阴离

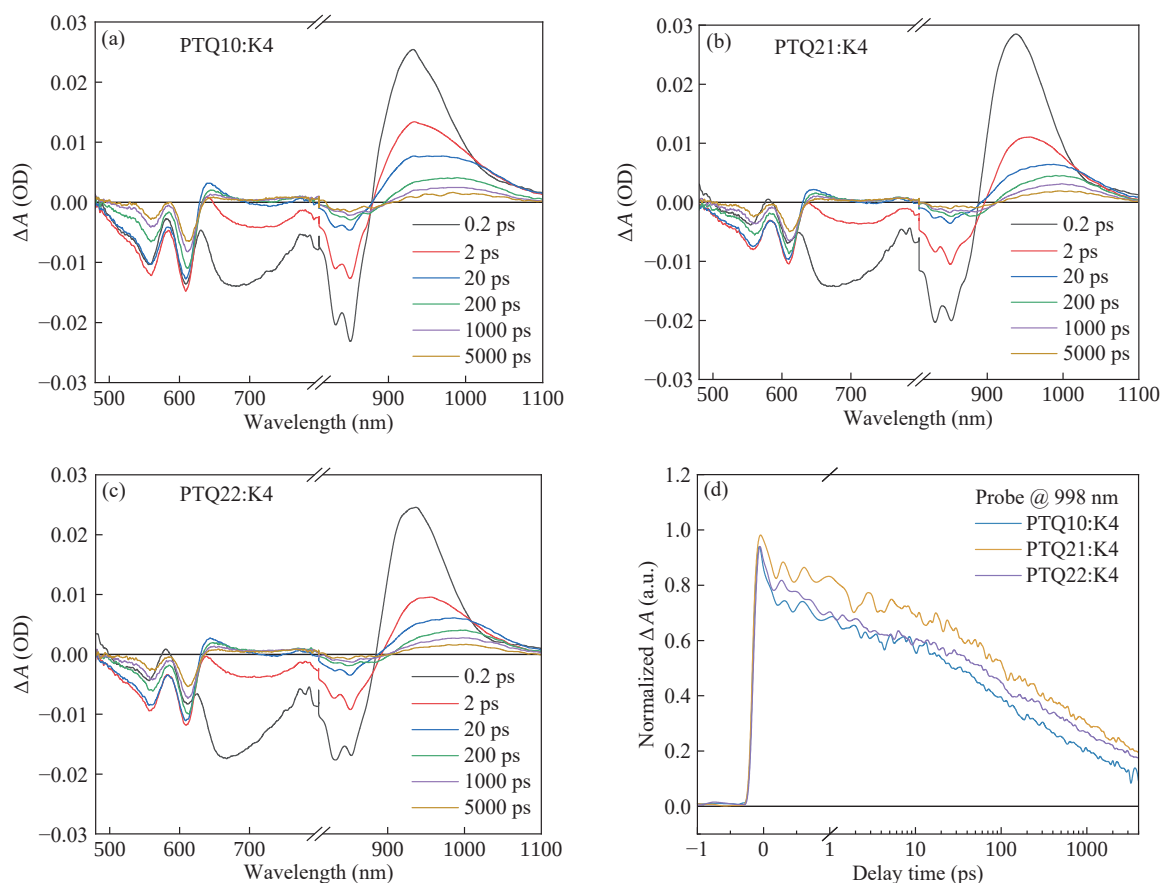


图2 (a) PTQ10:K4、(b) PTQ21:K4和(c) PTQ22:K4共混膜在选定延迟时间下的飞秒瞬态吸收光谱;(d)共混膜在998 nm处激发态吸收的动力学曲线

Figure 2 Selected-delay femtosecond transient absorption spectra of (a) PTQ10:K4, (b) PTQ21:K4, and (c) PTQ22:K4 blend films; (d) ESA kinetic traces probed at 998 nm for the blend films

子ESA信号的动力学轨迹进行比对,不难发现PTQ21:K4共混膜中的信号消退速率更为缓慢,意味着其CT态拥有更长的生存周期。而更持久的CT态寿命则为自由电荷的迁移与抽取预留了充裕的时间窗口,既保障了器件能最大化地将光子转化为光电流,又显著抑制了载流子的复合几率,进而使得器件整体的光伏性能,尤其是FF得到显著增强。

2.4 活性层的微观形貌

在OSCs中,活性层内部分子的堆积取向及聚集形态直接左右着器件的光伏输出能力。为此,运用掠入射广角X射线散射(GIWAXS)技术系统分析了共混膜的微观结构。如图3(a)~3(c)所示,3种共混膜均以face-on取向为主导,但面外(OOP)方向上的 π - π 堆积特征表现出鲜明差异。如图3(d)的所示,基于PTQ10、PTQ21和PTQ22的共混膜在OOP方向的 π - π 堆积面间距(d -spacing)分别为0.365、0.360和0.362 nm,与之相对应的晶体相干

长度(CCL)依次为1.559、1.803和1.752 nm。对比可知,向PTQ衍生物分子骨架中接入带有不同侧链的第三组分单元,能够有效调控材料的自组装特性与聚集行为。而更小的 d -spacing和更长的CCL则表明PTQ21:K4共混膜内部分子间堆积得更为紧密且长程有序,这一形态特征有利于改善活性层的电荷传导能力、降低载流子的复合损耗,从而赋予器件更优异的光伏性能,这与实验结果高度吻合。

3 结论

通过针对第三组分实施侧链工程改造,成功设计并合成了2种新型PTQ衍生物,并以经典聚合物给体PTQ10为参照基准,系统地考察了不同侧链结构对材料基础光电特性、分子聚集行为以及器件光伏性能的调控机制。

研究发现,第三组分中烷氧基侧链的长度变化与种类差异对PTQ衍生物的本征电化学及光

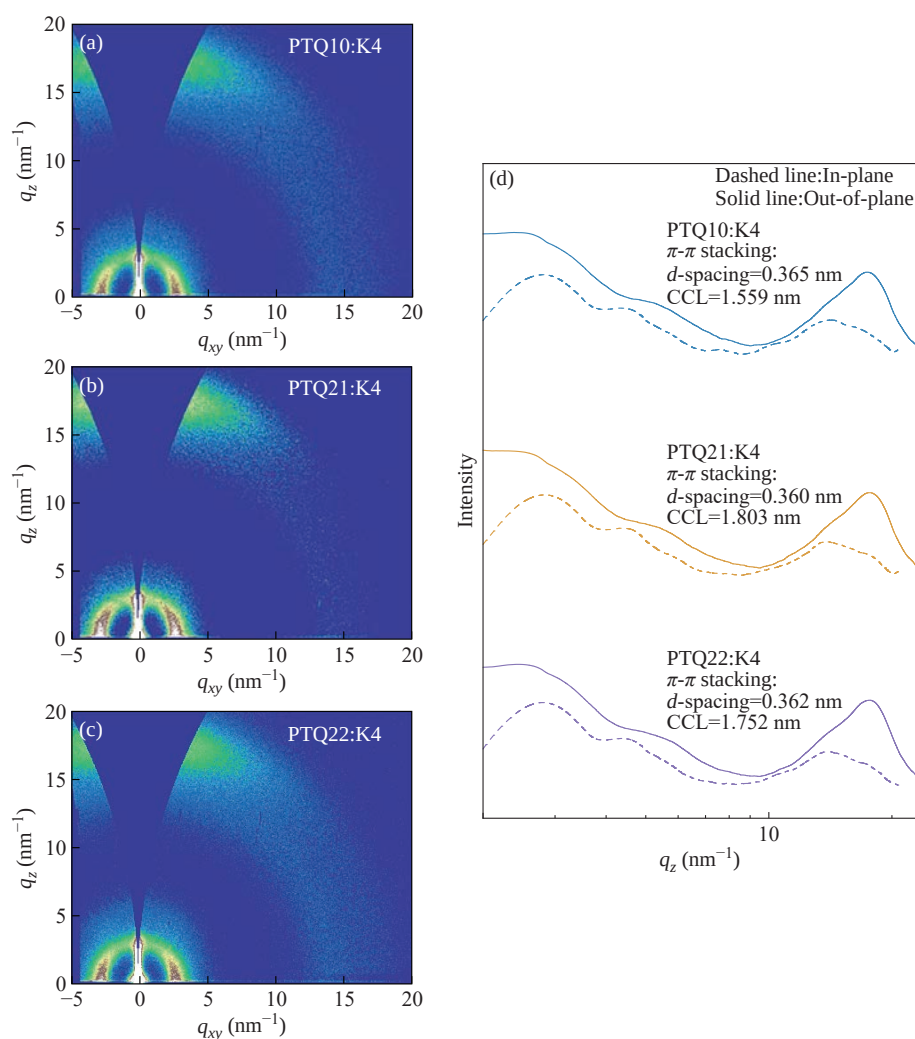


图3 (a) PTQ10:K4, (b) PTQ21:K4和(c) PTQ22:K4共混膜的二维GIWAXS图谱; (d)共混膜的一维GIWAXS曲线

Figure 3 2D GIWAXS patterns of blend films: (a) PTQ10:K4, (b) PTQ21:K4, and (c) PTQ22:K4; (d) 1D GIWAXS profiles of blend films

学特性影响较小,但却能显著改变材料的自组装行为及分子骨架堆砌取向。得益于活性层内更为紧密且长程有序的分子排布形态,以PTQ21为基础构筑的器件实现了更优且更均衡的电荷迁移特性、更高效的激子解离及电荷收集过程,并最终实现了19.22%的突出效率。上述成果有力地印证了侧链工程策略在精细化调控聚合物自组装行为方面的关键作用与高度可操作性,为今后研发兼具高性能与低成本优势的新一代聚合物给体材料提供了坚实的理论支撑与实践借鉴。

参考文献

- Shen, Q.; He, C. L.; Li, S. X.; Zuo, L. J.; Shi, M. M.; Chen, H. Z. Design of non-fused ring acceptors toward high-performance, stable, and low-cost organic photovoltaics. *Acc. Mater. Res.*, **2022**, 3(6), 644–657.
- Zhang, G. C.; Lin, F. R.; Qi, F.; Heumüller, T.; Distler, A.; Egelhaaf, H. J.; Li, N.; Chow, P. C. Y.; Brabec, C. J.; Jen, A. K.; Yip, H. L. Renewed prospects for organic photovoltaics. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(18), 14180–14274.
- Wang, J. Y.; Xue, P. Y.; Jiang, Y. T.; Huo, Y.; Zhan, X. W. The principles, design and applications of fused-ring electron acceptors. *Nat. Rev. Chem.*, **2022**, 6(9), 614–634.
- Kirchartz, T.; Yan, G. H.; Yuan, Y.; Patel, B. K.; Cahen, D.; Nayak, P. K. The state of the art in photovoltaic materials and device research. *Nat. Rev. Mater.*, **2025**, 10(5), 335–354.
- Yuan, J.; Zhang, Y. Q.; Zhou, L. Y.; Zhang, G. C.; Yip, H. L.; Lau, T. K.; Lu, X. H.; Zhu, C.; Peng, H. J.; Johnson, P. A.; Leclerc, M.; Cao, Y.; Ulanski, J.; Li, Y. F.; Zou,

- Y. P. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core. *Joule*, **2019**, 3(4), 1140–1151.
- 6 Li, C.; Zhou, J. D.; Song, J. L.; Xu, J. Q.; Zhang, H. T.; Zhang, X. N.; Guo, J.; Zhu, L.; Wei, D. H.; Han, G. C.; Min, J.; Zhang, Y.; Xie, Z. Q.; Yi, Y. P.; Yan, H.; Gao, F.; Liu, F.; Sun, Y. M. Non-fullerene acceptors with branched side chains and improved molecular packing to exceed 18% efficiency in organic solar cells. *Nat. Energy*, **2021**, 6(6), 605–613.
- 7 Li, C. Q.; Cai, Y. H.; Hu, P. F.; Liu, T.; Zhu, L.; Zeng, R.; Han, F.; Zhang, M.; Zhang, M.; Lv, J. K.; Ma, Y. X.; Han, D. X.; Zhang, M.; Lin, Q. J.; Xu, J. W.; Yu, N.; Qiao, J. W.; Wang, J. R.; Zhang, X.; Xia, J. L.; Tang, Z.; Ye, L.; Li, X. Y.; Xu, Z. H.; Hao, X. T.; Peng, Q.; Liu, F.; Guo, L.; Huang, H. Organic solar cells with 21% efficiency enabled by a hybrid interfacial layer with dual-component synergy. *Nat. Mater.*, **2025**, 24(10), 1626–1634.
- 8 Chen, H. Y.; Huang, Y. T.; Zhang, R.; Mou, H. Y.; Ding, J. Y.; Zhou, J. D.; Wang, Z. K.; Li, H. X.; Chen, W. J.; Zhu, J.; Cheng, Q. R.; Gu, H.; Wu, X. X.; Zhang, T. J.; Wang, Y. Y.; Zhu, H. M.; Xie, Z. Q.; Gao, F.; Li, Y. W.; Li, Y. F. Organic solar cells with 20.82% efficiency and high tolerance of active layer thickness through crystallization sequence manipulation. *Nat. Mater.*, **2025**, 24(3), 444–453.
- 9 Fu, J. H.; Li, H. X.; Liu, H.; Huang, P. H.; Chen, H. Y.; Fong, P. W. K.; Dela Peña, T. A.; Li, M. J.; Lu, X. H.; Cheng, P.; Xiao, Z. Y.; Lu, S. R.; Li, G. Two-step crystallization modulated through acenaphthene enabling 21% binary organic solar cells and 83.2% fill factor. *Nat. Energy*, **2025**, 10(10), 1251–1261.
- 10 Baran, D.; Ashraf, R. S.; Hanifi, D. A.; Abdelsamie, M.; Gasparini, N.; Röhr, J. A.; Holliday, S.; Wadsworth, A.; Lockett, S.; Neophytou, M.; Emmott, C. J. M.; Nelson, J.; Brabec, C. J.; Amassian, A.; Salleo, A.; Kirchartz, T.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. Reducing the efficiency–stability–cost gap of organic photovoltaics with highly efficient and stable small molecule acceptor ternary solar cells. *Nat. Mater.*, **2017**, 16(3), 363–369.
- 11 Guo, J.; Min, J. A cost analysis of fully solution-processed ITO-free organic solar modules. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9(3), 1802521.
- 12 Yang, W. Y.; Wang, W.; Wang, Y. H.; Sun, R.; Guo, J.; Li, H. N.; Shi, M. M.; Guo, J.; Wu, Y.; Wang, T.; Lu, G. H.; Brabec, C. J.; Li, Y. F.; Min, J. Balancing the efficiency, stability, and cost potential for organic solar cells via a new figure of merit. *Joule*, **2021**, 5(5), 1209–1230.
- 13 Yang, N.; Zhang, S. Q.; Cui, Y.; Wang, J. Q.; Cheng, S. H.; Hou, J. H. Molecular design for low-cost organic photovoltaic materials. *Nat. Rev. Mater.*, **2025**, 10(6), 404–424.
- 14 Kong, X. L.; Yang, N. N.; Zhang, X. X.; Zhang, J. Y.; Li, Z. Y.; Li, X. R.; Wu, Y. L.; Sun, R.; Li, J.; Li, A. X.; Min, J.; Yang, G.; Sun, C. K. Suppressed non-radiative loss and efficient hole transfer at a small highest occupied molecular orbital offset endows binary organic solar cells with 19.73% efficiency and a small efficiency-cost gap. *Energy Environ. Sci.*, **2025**, 18(1), 386–396.
- 15 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.
- 16 Wang, Y. F.; Gao, C. L.; Lei, W.; Yang, T.; Liang, Z. Z.; Sun, K. B.; Zhao, C. Y.; Chen, L.; Zhu, L. X.; Zeng, H. X.; Sun, X. K.; He, B.; Hu, H. L.; Tang, Z. G.; Qiu, M. X.; Li, S. P.; Han, P. G.; Zhang, G. Y. Achieving 20% toluene-processed binary organic solar cells via secondary regulation of donor aggregation in sequential processing. *Nano Micro Lett.*, **2025**, 17(1), 206.
- 17 Shi, K. L.; Liu, H. C.; Qin, S. C.; Zhao, Q. Q.; Mou, X. Y.; Liang, J.; Yao, J.; Zhu, C.; Zhong, L.; Guo, J.; Zhang, J. Y.; Wu, Y. L.; Zhang, Z. G.; Qiu, B. B.; Li, Y. F. Selectively modulating the donor and acceptor aggregation behaviors through solid additive isomerization engineering for organic solar cells exceeding 20% efficiency. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(43), e202514004.
- 18 Zhou, J.; Wang, L.; Liu, C. H.; Guo, C. H.; Chen, C.; Sun, Y. D.; Yang, Y. J.; Cheng, J. C.; Gan, Z. R.; Chen, Z. H.; Sun, W.; Zhou, J. P.; Xia, W. Y.; Liu, D.; Li, W.; Wang, T. Tuning of the polymeric nanofibril geometry via side-chain interaction toward 20.1% efficiency of organic solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(50), 34998–35006.
- 19 Sun, G. P.; Jiang, X.; Li, X. J.; Meng, L.; Zhang, J. Y.; Qin, S. C.; Kong, X. L.; Li, J.; Xin, J. M.; Ma, W.; Li, Y. F. High performance polymerized small molecule acceptor by synergistic optimization on π -bridge linker and side chain. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 5267.
- 20 Zhang, C. Y.; Song, A.; Huang, Q. R.; Cao, Y. H.; Zhong, Z. Y.; Liang, Y. C.; Zhang, K.; Liu, C. C.; Huang, F.; Cao, Y. All-polymer solar cells and photodetectors with improved stability enabled by terpolymers containing antioxidant side chains. *Nano Micro Lett.*, **2023**, 15(1), 140.
- 21 Li, Z. Y.; Zhang, X. J.; Kong, X. L.; Zhang, J. Y.; Sun, R.; Li, J.; Min, J.; Yang, G.; Song, C. J.; Sun, C. K. Ultrafast charge transfer and suppressed non-radiative

- energy loss enabled by trifluoromethyl-substituted low-cost polymer donors for efficient organic solar cells. *Sci. China Chem.*, **2025**, 68(8), 3797–3806.
- 22 Zhang, X. X.; Li, X. R.; Kong, X. L.; Zhang, J. Y.; Li, J.; Li, A. X.; Song, C. J.; Li, Y. F.; Sun, C. K. Fine-tuning of molecular self-assembly morphology via synergistic ternary copolymerization and side chain optimization of low-cost polymer donors toward efficient organic solar cells. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(37), 2503325.
- 23 Xu, G. D.; Zhang, R.; Yu, C. B.; Mao, H. D.; Xue, L.; Wang, Q.; Ding, H. J.; Liu, M. T.; Liao, X. F.; Chen, Y. W. Manipulating side-chains to obtain compatible donor-acceptor miscibility for low energy losses and high-performance all-polymer solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(46), 2502483.
- 24 Kong, X. L.; Zhu, C.; Zhang, J. Y.; Meng, L.; Qin, S. C.; Zhang, J. Q.; Li, J.; Wei, Z. X.; Li, Y. F. The effect of alkyl substitution position of thienyl outer side chains on photovoltaic performance of A–DA'D–a type acceptors. *Energy Environ. Sci.*, **2022**, 15(5), 2011–2020.
- 25 孔晓磊, 张鑫佳, 章津源, 李敬, 黎澳祥, 孙晨凯. 共轭外侧链的类型对小分子受体光伏性能的影响. *高分子学报*, **2025**, 56(7), 1108–1117.
- 26 Li, Z. Y.; Kong, X. L.; Zhang, J. Y.; Zhang, P. P.; Li, A. X.; Zhang, X. X.; Li, X. R.; Tan, M. Q.; Li, J.; Bin, H. J.; Li, Y. F.; Sun, C. K. Efficient open-air and as-cast processed organic solar cells enabled by optimized block and surface morphology using a low-cost terpolymer donor with enhanced dielectric constant. *Nano Res.*, **2025**, 18(12), 94908153.