

萘并双噻二唑及其衍生稠环受体在 D-A 型聚合物 太阳能电池给体材料中的应用

徐小鹏,李作佳,张光军,李 璵,彭 强*

(四川大学化学学院,绿色化学与技术教育部重点实验室,高分子材料工程国家重点实验室,成都 610064)

摘要:聚合物太阳能电池因其质量轻、柔性、可溶液制备成大面积器件等优点受到学术界和产业界的广泛关注。目前,聚合物太阳能电池仍然处于实验室研究阶段,研究重点依然集中在器件效率以及使用寿命的进一步提高上。开发新颖高效的聚合物太阳能电池材料是持续提高电池器件效率的原动力。给体(D)-受体(A)型共轭聚合物材料具有宽的光谱吸收、可调节的能级水平、强的分子内电荷转移过程等特征,成为聚合物太阳能电池材料设计的重要策略之一。众多的给体和受体结构单元已被筛选用来构建高性能的 D-A 型共轭聚合物光伏材料。其中,萘并双噻二唑及其衍生稠环受体结构单元因其具有刚性的共轭平面、强的吸电子能力等特点,被广泛用于设计高性能的聚合物太阳能电池给体材料。基于此,本文综述了萘并双噻二唑及其衍生稠环受体构筑单元在发展 D-A 型聚合物给体材料方面的应用,并对该类材料的发展方向和前景提出了展望。

关键词:萘并双噻二唑; D-A 型共轭聚合物; 给体材料; 聚合物太阳能电池; 高效率

引言

能源是人类乃至所有生物赖以生存的首要因素,但是现代社会的进步无不以巨大的能源消耗为代价。随着传统化石能源(煤、石油、天然气)的日益枯竭以及其大量消耗造成严重的环境污染,新兴能源(如太阳能、风能、潮汐能等)的开发与利用迫在眉睫^[1, 2]。太阳能作为清洁能源具有取之不尽、用之不竭的优势,且不受地域限制,因此受到广泛关注^[3]。在对太阳能的开发利用中,通过太阳能电池将太阳能直接转化为电能,方便传输,且便于使用,被认为是最具前景的太阳能利用技术之一。本体异质结(BHJ)聚合物太阳能电池由于其低成本、质量轻、可大面积制备柔性器件等优势,近年来成为能源领域的研究热点^[4]。经过数十年的发展,聚合物太阳能电池器件的能量转化效率(PCE)已经突破 12%^[5~8],显示了诱人的应用前景。

根据能量转化效率的计算公式:

$$PCE = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (1)$$

式中, V_{oc} 为器件的开路电压(open-circuit voltage), J_{sc} 为器件的短路电流密度(short-circuit current density), FF 为器件的填充因子(fill factor), P_{in} 为入射太阳光功率。

为了获得较高的太阳能电池器件效率,就需要同时提高器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF ,而新材料的设计开发则是实现其高效率的关键所在。

研究表明,性能较好的聚合物给体材料具备以下特征^[9]:(1)具有较强的光谱吸收能力,包括较宽的吸收范围以及有较大的吸收系数,这是保证所制备的太阳能电池器件获得更大光生电流的前提;(2)具有

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.007

收稿:2017-05-29;修回:2017-06-28;

基金项目:国家自然科学基金(51573107,91633301,21432005),四川大学高分子材料工程国家重点实验室基金(sklpme 2017-2-04);

作者简介:彭强(1975—),四川大学教授,博士生导师,2004年毕业于四川大学,发表SCI论文100余篇,主要从事有机聚合物太阳能电池材料与器件研究;

* 通讯联系人,E-mail: qiangpeng@scu.edu.cn; qiangpengjohnny@yahoo.com.

合适的能级,与相应的受体材料形成有利的能级排列,既要保证足够的驱动力促进电荷分离,又要确保较小的能量损失;(3)具有较好的结晶性与电荷载流子迁移率,这有利于促进光生载流子传输;(4)与相应的受体材料共混时,能够形成双连续的纳米相分离结构,以利于激子解离和电荷传输、抑制电荷复合,从而使得器件获得较高的 J_{sc} 和 FF。在众多的聚合物给体材料中,由富电子的给体单元(Donor block)和缺电子的受体单元(Acceptor block)交替共聚的给体-受体(D-A)型共聚合物具有拓展的光谱吸收、可调的分子能级,可在分子内形成较强的“推-拉”(push-pull)电子作用,有利于分子内电荷传输(intramolecular charge transfer, ICT),因而具有较高的迁移率。基于 D-A 型共轭聚合物所制备的聚合物太阳能电池也获得了较高的能量转化效率,在有机光伏领域引起了广泛关注和快速的发展^[2, 10]。合理选择给、受体单元是设计高效率 D-A 共聚物的关键所在。在众多构建 D-A 共聚物的给受体单元中,萘并双噻二唑(NTz)是典型的受体单元,其含有多个电负性较强的氮原子,具有较强的吸电子能力。NTz 可以看做是两个苯并噻二唑(BT)以角向肩并肩耦合而成(Angular shape),比 BT 具有更大的刚性共轭平面,有利于 π 电子的离域和传输。因而,基于 NTz 为受体单元的 D-A 共聚物过去几年在有机半导体领域得到广泛应用^[11]。

本文综述了以 NTz 及其衍生稠环受体结构单元(如图 1 所示)与不同给体单元共聚构建的 D-A 共聚物给体材料,比较了它们的分子能级、光学带隙、载流子迁移率等特性以及它们在聚合物太阳能电池器件中的光伏性能。

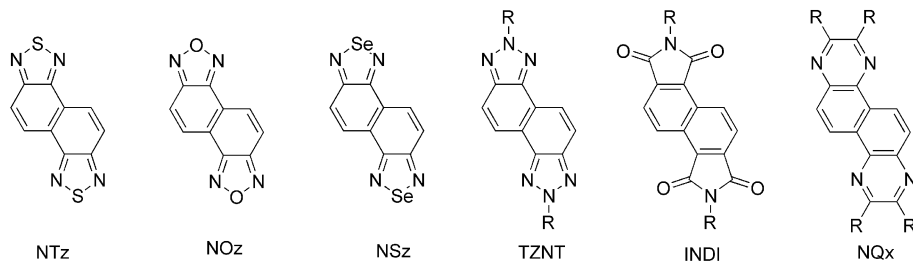


图 1 萘并双噻二唑及其衍生稠环受体结构单元

Figure 1 Naphthobisthiadiazole and its fused-ring derivative acceptor units

1 基于 NTz 受体单元的 D-A 共轭聚合物

早在 1991 年, Mataka 等^[12]就报道了 NTz 结构单元的合成(见图 2)。他们通过将四氮化四硫(N_4S_4)与一系列的萘酚衍生物在甲苯中回流得到 NTz 单元。NTz 的产率与萘环上取代基的位置密切相关,其中,当采用 1,5-二溴-2,6-二羟基萘时获得了高达 88% 的产率。然而,四氮化四硫极易爆炸,此方法不适合批量生产。人们随后发展了使用 1,2,5,6-四氨基萘与二氯化亚砷反应合成 NTz 结构单元的新方法^[11]。

2011 年,曹镛课题组^[13]首先报道了基于 NTz 与苯并二噻吩(BDT)的 D-A 共轭聚合物 PBDT-DTNT。与含 BT 的聚合物相比,NTz 相当于两个 BT 单元以 4,5 位耦合而成(Angular shaped),因此具有比 BT 更大的芳香平面结构,有利于聚合物分子链间的堆积,从而显著提高了材料的载流子迁移率。PBDT-DTNT 的空穴迁移率($\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)比以 BT 为受体单元的 PBDT-DTBT($\sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)高出一个数量级。NTz 的电负性略高于 BT,使得 PBDT-DTNT 的带隙降低至 1.58 eV,起始吸收从 PBDT-DTBT 的 730 nm 左右拓宽至 800 nm 以上,可以吸收更多的光子。以 PBDT-DTNT 与 PC₇₁BM 共混所制备的聚合物太阳能电池效率达到 6.00%,相同条件下,PBDT-DTBT 的器件效率仅仅只有 2.11%。Ade 等^[14]用一系列软 X 射线测试技术研究了 PBDT-DTNT:PC₇₁BM 与 PBDT-DTNT:PC₇₁BM 共混体系的局域单元纯度(domain purity)、局域单元尺寸(domain size)以及界面特征对与其器件光

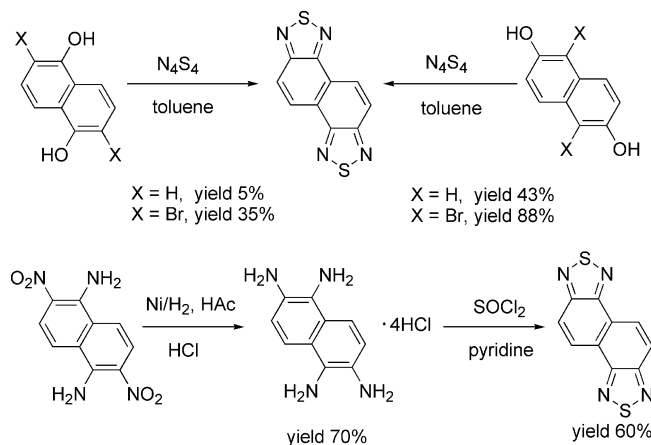


图 2 NTz 单元的合成路线

Figure 2 Synthetic routes of NTz unit

伏性能的相关性。研究发现,器件效率较高的 PBDT-DTNT:PC₇₁BM 共混体系局域单元尺寸更大、纯度更高。研究证明了局域单元纯度在该类器件性能中起着关键作用,激子分离和传输以及传输距离的平衡是获得高效率的原因。同时该研究也指出,要获得合适的局域单元尺寸,聚合物给体与富勒烯受体的可混合性不易过高,避免降低局域单元纯度;较低的混合性虽然能够获得更纯的局域单元,但是会形成过大的局域单元尺寸,超过激子扩散长度,影响激子分离。因此,要获得高效率的器件需要平衡活性层的相分离尺寸和局域单元纯度。另一方面,选择合理的溶剂和添加剂也是优化活性层形貌的重要方法。2013 年,巩雄等^[15]使用 1-氯萘(CN)做添加剂可以优化活性层的形貌,促进相分离和电荷传输,提高了器件的 J_{sc} 和 FF,从而使得器件效率从 5.33% 提高到 6.57%。以上器件通常使用含卤(氟、氯、溴、碘)溶剂和添加剂,如氯苯(CB)、邻二氯苯(*o*-DCB)、1,8-二碘辛烷(DIO)、氯萘(CN)等,对人类和环境有害,并不是通过溶液制备工业化大面积器件的最佳选择。基于此,Jen 等^[16]在基于 PBDT-DTNT 的器件中分别使用无卤溶剂邻二甲苯(*o*-xylene)和 1,2,4-三甲苯(1,2,4-TMB)作为主溶剂,1,2-二甲基萘(1,2-DMN)作为添加剂,而且这些溶剂及添加剂可以从石油中大量获得,价格低廉。使用 *o*-xylene 和 1,2,4-TMB 做溶剂的器件效率也可以达到 6.10% 和 6.11%,展示了绿色溶剂的应用潜力。对于同种给体材料,其共混膜形貌特征不仅仅受自身结构的影响,也与制备条件,如受体材料结构、溶剂条件、共混比例、添加剂种类等密切相关。孙艳明等^[17]选用 PC₆₁BM 和 PC₇₁BM 两种受体分别与 PBDT-DTNT 共混,研究了不同受体以及添加剂对分子有序性的影响,同时探究了分子有序度与光伏性能的关系。研究发现,使用 PC₇₁BM 做受体,但不使用溶剂添加剂时,器件效率要低于基于 PC₆₁BM 的器件;相反,使用 DIO 作溶剂添加剂时,则高于基于 PC₆₁BM 的器件。通过掠入射广角 X 射线散射(GIWAXS)测试表明,PBDT-DTNT 的有序性在加入 PC₇₁BM 后被打破,使用添加剂后则再次出现。DIO 添加剂的使用优化了形貌,降低了器件中电荷的复合速率,从而提高了器件效率。除了形貌优化,改变器件结构、优化界面接触也是提高器件效率的重要方法。2012 年,巩雄等^[18]将 PBDT-DTNT 用于倒置器件的制备,与仅使用氧化锌(ZnO)作为电子传输层相比,以 ZnO/PFN-Br 为电子传输层时不仅降低了功函,而且改善了活性层与电子传输层之间的接触,大大抑制了双分子复合过程,促进了电荷传输,使得器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 同时提高,器件的 PCE 从 6.1% 提高到 8.4%。2014 年,他们^[19]在 ITO 上直接旋涂聚合物电解质 PFN-OX,并在 140℃ 下退火处理,使 PFN-OX 发生交叉偶联,形成阴极界面材料,PBDT-DTNT:PC₇₁BM 倒置器件的器件效率达到 7.58%。该器件进一步采用 DIO 做添加剂优化活性层形貌,当活性层膜厚在 280nm 时获得最好效率,PCE 高达 8.62%。值得注意的是,在膜厚高达 1μm 的条件下,该类器件效率依然能够保持 7.20%。高效率的厚膜器件提供了低成本、大面积、柔性聚合物光伏产品瓶颈的可能性,为聚合物太阳能电池迈向商

业化的提供了无穷的空间。

虽然基于富勒烯受体的聚合物太阳能电池在过去的数十多年里得到了广泛研究,然而富勒烯及其衍生物存在固有的缺陷^[20, 21]: (1)在可见光范围内吸收能力弱; (2)能级不易调控,无法更好地与给体材料实现理想的能级匹配; (3)制备成本高、提纯难度大。这些不利因素促使了非富勒烯受体材料的出现,并很快引发研究工作者们的兴趣^[22]。特别是基于聚合物给体和聚合物受体的全聚合物太阳能电池,可以显著拓宽吸收,最大限度地调控给、受体的结构与能级匹配。2014 年,颜河等^[23]以 PBDDT-DTNT 给体与 P(NDI2OD-T2)(即 N2200)受体共混,制备成全聚合物太阳能电池,获得了 5.0% 的高效率。

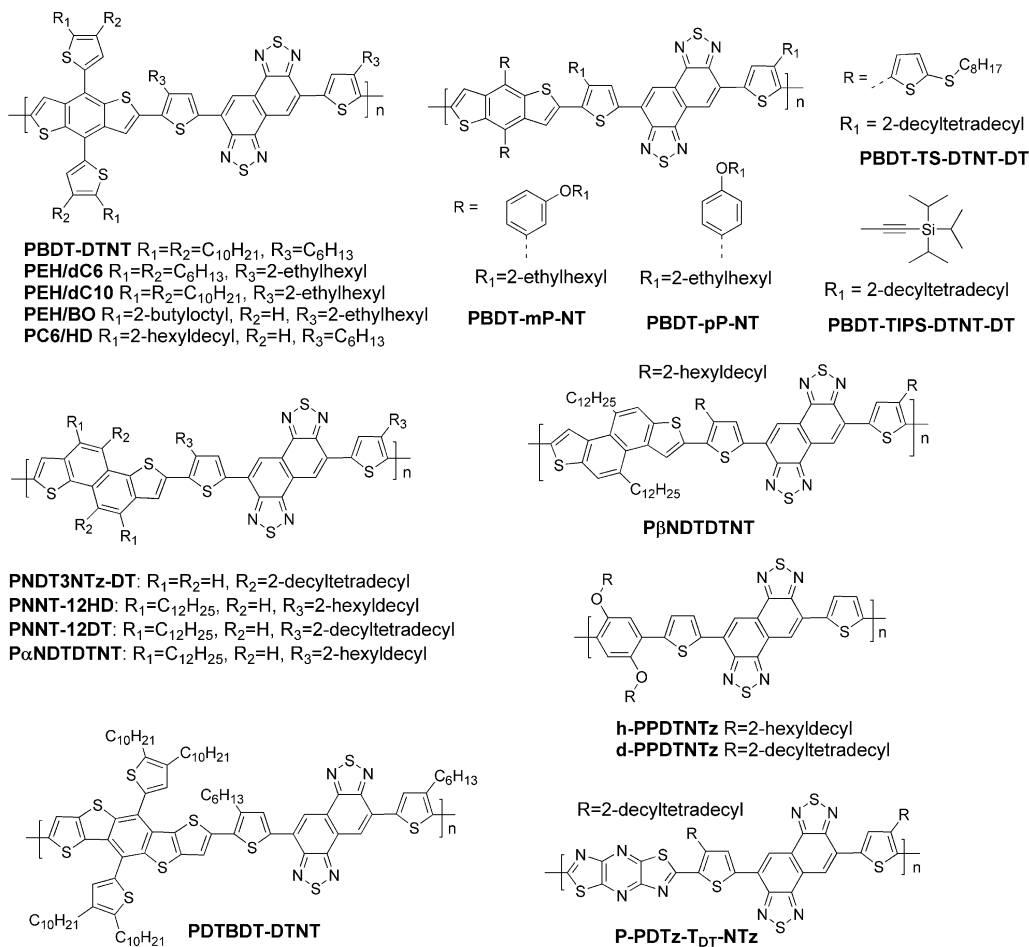


图 3 基于噻吩桥键的 NTz 类 D-A 共轭聚合物

Figure 3 NTz based D-A copolymers containing bridged with thiophene

对于既定的聚合物给体骨架,侧链的修饰对其相关性质有着重要的影响。侧链对于聚合物而言不仅仅起到增加溶解性的作用,事实上,侧链的位置、长度、大小、维度等会显著影响聚合物的聚集性质,包括分子间的相互作用及其在薄膜状态下的分子堆积。因此,对共聚物侧链进行系统研究非常重要,有助于理解结构-性质的关系,指导高效率聚合物给体材料的设计^[24]。黄飞等^[25]通过改变 PBDDT-NTDT 上不同位置的侧链结构,合成了一系列 D-A 共聚物,如 PEH/dC6、PEH/dC10、PEH/BO、PC6/HD,与 PBDDT-NTDT(PC6/dC10)相比,系统研究了侧链对能级水平、光谱吸收、结晶性和光伏性能等的影响规律。研究表明,直链烷基侧链与支链烷基侧链相比更有利于 π - π 堆积,从而有利于电荷传输;对于侧链含量而言,合理使用分支侧链替代双直链侧链则有利于分子链层间堆积并保证合适的溶解性。最终,PEH/dC6 获得最好器件效率,PCE 为 7.88%。随后,该课题组^[26]使用烷氧基苯作为侧链取代 BDT 上噻吩侧链,通过改变烷氧基在苯环上的位置(间位或对位),合成了 PBDDT-mP-NT(P1)和 PBDDT-mP-NT(P2)。

研究发现,当烷氧基处于对位时,位阻更小,光谱吸收红移,带隙仅为 1.56eV,而间位取代的 PBDT-mP-NT 带隙略大,为 1.64eV。但是对位取代由于位阻减小,溶解性急剧下降,无法形成较好的活性层形貌,无法制备有效的器件。通过 DIO 优化后,PBDT-mP-NT 的器件效率为 2.78%。夏养君等^[27]分别使用烷硫基取代的噻吩与三异丙基硅基炔侧链的 BDT 衍生物为给体单元制备了 PBDT-TS-DTNT 和 PBDT-TIPS-DTNT-DT,光学带隙分别为 1.53eV 和 1.72eV。PBDT-TIPS-DTNT-DT 的 HOMO 能级低至 -5.62eV,器件 V_{oc} 高达 1.05V,但是其 J_{sc} 只有 $0.97\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,因而器件效率较低,PCE 只有 0.64%。虽然 PBDT-TS-DTNT 的 HOMO 能级为 -5.45eV,但是器件效率却为 2.67%。

BDT 的衍生结构因为具有与其相同的刚性骨架,也被用来设计 D-A 型共轭聚合物。吡嗪并双噻唑 (PDTz) 由于氮原子电负性较强,具有较强的吸电子作用,会显著降低材料的能级水平。Ie 等^[28]用 PDTz 与 NTz 共聚,其聚合物的 HOMO/最低未占轨道(LUMO)能级低至 -5.89/-4.16eV。将合成的材料作为受体材料,与典型的给体材料 PTB7 的能级匹配,然而器件的 J_{sc} 较低,所制备成的全聚合物太阳能电池效率仅有 0.33%。

拓展构筑单元的稠环结构也是设计 D-A 共轭聚合物的重要策略之一。除了在受体单元设计时使用大稠环结构,给体稠环结构的拓展也同样受到关注。2012 年,Osaka 等^[29]采用萘并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(NDT3)做给体单元与 NTz 共聚,合成了 PNNT3NTz-DT,其光学带隙约为 1.6eV,HOMO 能级为 -5.25eV,用于有机场效应晶体管(OFET)中,迁移率高达 $0.54\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,与 PC₆₁BM 共混器件效率达到 4.9%。但是,稠环 NDT3 单元上没有烷基链,导致其聚合物的溶解性较差,严重影响了其溶液加工能力。随后,该课题组^[30]通过引入烷基链改善其溶解性,在 NDT3 的 5、10 位引入十二烷基,并改变噻吩桥的烷基链长度,合成了 PNNT-12HD 和 PNNT-12DT,与不含烷基链的 PNNT3NTz-DT 相比,烷基链的增加,使得带隙略有增加,分别为 1.68eV 和 1.69eV。烷基侧链的引入使得 PNNT-12HD 由 PNNT3NTz-DT 的 edge-on 堆积变为 face-on 堆积,使用 PC₆₁BM 做受体,PNNT-12HD 的器件效率由 PNNT3NTz-DT 的 5.5%提高至 5.9%,膜厚增加至 290nm 时,效率增加至 7.5%。当用 PC₇₁BM 替换 PC₆₁BM,膜厚为 300nm 时,器件效率进一步提高至 8.2%。具有更长烷基链的 PNNT-12DT 迁移率则较低,器件效率仅有 4.1%。2015 年,Cheng 等^[31]报道了烷基取代的萘并二噻吩的两个异构体,分别与 NTz 共聚合成了 P α NDTDTNT 和 P β NDTDTNT 两个聚合物。P α NDTDTNT 具有更为线性的共轭骨架,有利于分子堆积,其吸收更为红移,带隙低至 1.58eV,而相应的聚合物 P β NDTDTNT 带隙为 1.65eV。P α NDTDTNT 的 OFET 器件迁移率高达 $0.214\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,但是 P β NDTDTNT 的迁移率则较低,仅为 $0.038\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这两个材料与 PC₇₁BM 共混,基于 P α NDTDTNT 的光伏器件效率高达 8.01%,而 P β NDTDTNT 器件仅有 3.60%。夏养君等^[32]稠合的二噻吩并苯并噻二唑(DBDT)与 NTz 衍共聚,制备的 PDTBDT-DTNT 聚合物,光谱吸收超过 800nm,带隙为 1.58eV,所制备的倒置光伏器件,PCE 达到 7.52%。

除了使用稠环结构增加分子平面性外,合理利用分子内非共价键作用,也是提高平面性的重要策略。其中,O $\cdots$ S 超分子相互作用就被广泛用与构建平面型 D-A 共轭聚合物。Kim 等^[33]用对二烷氧基苯为给体构筑单元,与噻吩 π 桥之间形成 O $\cdots$ S 互锁作用,提高了聚合物链的分子平面性。他们同时通过改变不同的烷基链来调整聚合物溶解性,合成了 h-PPDTNTz 和 d-PPDTNTz 两个聚合物。使用较短烷基链的 h-PPDTNTz 链间聚集更强,光谱吸收红移,带隙低至 1.51eV。d-PPDTNTz 带隙则为 1.62eV,但是其 HOMO 能级更低,为 -5.38eV。同时,d-PPDTNTz 由于具有长的烷基链,溶解性更好,有利于湿法制备光伏器件,其 PCE 为 6.66%。h-PPDTNTz 的器件效率仅为 4.60%,主要是因为其聚集较强,活性层具有了较大的相分离尺寸,不利于激子分离。

除了以 BDT、NDT 为给体单元构建 NTz 类 D-A 共轭聚合物外,另一类基于 NTz 的高效率 D-A 共轭物是直接以富电子的噻吩单元为给体单元获得的。2012 年,Osaka 等^[34]最早报道了基于连四噻吩与 NTz 的 D-A 共轭聚合物 PNTz4T。与基于 BT 的聚合物相比,PBTz4T 的吸收光谱不仅发生红移,而且

表 1 基于噻吩桥键的 NTz 类 D-A 共轲聚合物的光伏参数

Table 1 Photovoltaic parameters of the NTz based copolymers bridged with thiophene.

聚合物给体	受体	$E_g/$ (eV)	D/A	溶剂/添加剂/温度	$V_{oc}/$ V	$J_{sc}/$ (mA•cm ⁻²)	FF/ %	PCE/ %	文献
PBDT-DTNT	PC ₆₁ BM	1.58	1:1	DCB/-/130℃	0.80	10.15	62.2	5.32	[13]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	DCB/-/130℃	0.80	11.71	61.0	6.00	[13]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1.5	DCB/-/110℃	0.75	17.4	61.0	8.4	[18]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	DCB/-/-	0.82	11.47	62	5.86	[16]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	o-xylene/1,2-DMN/-	0.79	11.82	65	6.10	[16]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	1,2,4-TMB/1,2-DMN/-	0.82	11.49	65	6.11	[16]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	DCB/CN/-	0.80	9.26	63	6.57	[15]
PBDT-DTNT	PC ₆₁ BM	1.58	1:1	DCB/-/130℃	0.79	10.61	62	5.13	[14]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	DCB/-/130℃	0.79	13.2	59	6.14	[14]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	DCB/-/-	0.74	15.99	64.1	7.58	[19]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	DCB/DIO/-	0.74	17.62	66.1	8.62	[19]
PBDT-DTNT	N2200	1.58	1:1	DCB/-/160-180℃	0.78	11.5	57	5.0	[23]
PBDT-DTNT	PC ₆₁ BM	1.58	1:1	CB/-/70℃	0.81	10.9	65.3	5.8	[17]
PBDT-DTNT	PC ₆₁ BM	1.58	1:1	CB/DIO/70℃	0.74	12.2	67.2	6.1	[17]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	CB/-/70℃	0.81	7.9	56.2	3.6	[17]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	CB/DIO/70℃	0.74	13.2	66.0	6.4	[17]
PEH/dC10	PC ₇₁ BM	1.65	1:1	CB/DIO/-	0.81	3.59	54	1.59	[25]
PEH/dC6	PC ₇₁ BM	1.63	1:1	CB/DIO/-	0.80	15.57	63	7.88	[25]
PBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	CB/DIO/-	0.74	13.67	68	6.89	[25]
PEH/BO	PC ₇₁ BM	1.63	1:1	CB/DIO/-	0.83	12.22	55	5.60	[25]
PC6/HD	PC ₇₁ BM	1.60	1:1	CB/DIO/-	0.78	12.22	64	6.12	[25]
PBDT-mP-NT	PC ₇₁ BM	1.64	1:2	DCB/DIO/-	0.85	8.65	37.8	2.78	[26]
PBDT-TS-DTNT-DT	PC ₆₁ BM	1.53	1:2	CB/DIO	0.86	5.41	57.8	2.67	[27]
PBDT-TIPS-DTNT-DT	PC ₆₁ BM	1.72	1:1	CB/DIO	1.05	0.97	62.4	0.64	[27]
PTB7	P-PDTz-TDT-NTz	1.73	1:1	CB/-/-	0.80	1.48	0.28	0.33	[28]
PNDT3NTz-DT	PC ₆₁ BM	1.6	1:1	DCB/-/-	0.83	11.3	52	4.9	[29]
PNDT3NTz-DT	PC ₆₁ BM	1.64	1:1	DCB/-/-	0.83	12.3	54	5.5	[30]
PNNT-12HD	PC ₆₁ BM	1.68	1:2	DCB/-/-	0.83	14.7	61	7.5	[30]
PNNT-12HD	PC ₇₁ BM	1.68	1:2	DCB/-/-	0.82	15.6	64	8.2	[30]
PNNT-12DT	PC ₆₁ BM	1.69	1:1	DCB/-/-	0.86	7.3	65	4.1	[30]
PαNDTDTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:2	DCB/DPS/-	0.80	15.55	64.6	9.01	[31]
PβNDTDTNT	PC ₇₁ BM	1.65	1:2	DCB/DPS/-	0.80	8.41	53.5	3.60	[31]
PDTBDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.58	1:1	CB/DIO/-	0.65	17.51	66.0	7.52	[32]
h-PPDTNTz	PC ₇₁ BM	1.51	1:1.5	CB/DPE	0.70	13.4	49	4.60	[33]
d-PPDTNTz	PC ₇₁ BM	1.62	1:1.5	CB/DPE	0.72	14.0	66	6.66	[33]

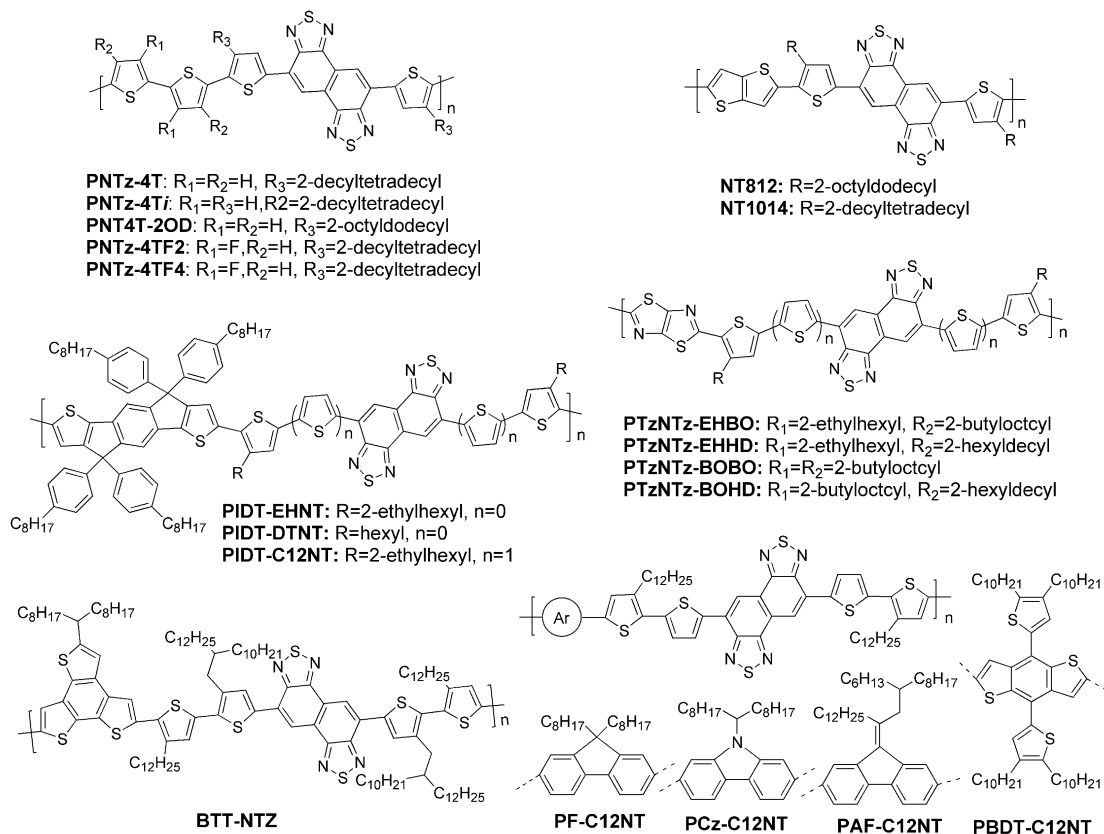


图 4 基于联二噻吩桥键的 NTz 类 D-A 共轭聚合物

Figure 4 NTz based D-A copolymers containing bridged with bithiophene

吸收明显增强,其 HOMO 能级水平也较低。基于 PNTz4T 的 OFET 器件迁移率高达 $0.56\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,比 PBTz4T 高一个数量级,开关比更是高出两个数量级,达到 10^7 。将 PNTz4T 制备成空气稳定的柔性器件,其迁移率依然高达 $0.16\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [35]。当与 PC₆₁BM 共混时,PNTz4T 活性层表现出明显的 face-on 堆积,器件效率由 PBTz4T 的 4.4% 提高至 6.4%。Vohra 等[36] 分别使用 PC₆₁BM 和 PC₇₁BM 与 PNTz4T 共混,制备的倒置器件效率均高于正装器件,分别达到 8.92% 和 10.1%,此时活性层膜厚达到 300nm 左右。通过 GIWAXD 研究两种制备条件下的形貌发现,PNTz4T 在 ZnO 表面比在 PEDOT:PSS 表面更容易形成 face-on 堆积,更重要的是,聚合物在上表面容易形成 face-on 聚集,而在底层界面容易形成 edge-on 聚集,这种聚集方式有利于上表面的空穴传递和底层界面的电子传递,从而提高光电转换效率。随后,他们[37]用 PC₆₁BM、PC₇₁BM 以及 IC₆₀BA 与 PNTz4T 共混,研究了不同富勒烯衍生物对活性层吸收、结晶性与结晶取向、纵向相分布、电荷迁移率等的影响规律。PNTz4T:IC₆₀BA 由于吸收较弱、结晶性较差、空穴与电子迁移率不平衡,因而所制备的器件效率仅为 2.58%。以 PC₆₁BM、PC₇₁BM 受体材料所制备的器件效率则提升为 7.52% 和 8.52%。Osaka 等[35]不久又改变 PNTz4T 上烷基侧链的位置,合成了聚合物 PNTz4Ti,与 PNTz4T 相比该聚合物更易形成 edge-on 堆积,更有利于电荷的横向传输。但是所制备的 OFET 器件,由于 PNTz4Ti 的 $\pi\text{-}\pi$ 堆积距离 ($3.7\text{\AA}$) 高于 PNTz4T ($3.5\text{\AA}$),抵消了该传输方向上的优势,因此两个材料的 OFET 器件迁移率相当,PNTz4Ti 迁移率也仅为 $0.42\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

烷基链的大小也会影响聚合物的溶解性和聚集性质,从而影响最终器件的性能。颜河等[38]使用较短的烷基链,合成了 PNT4T-2OD,他们通过热旋涂的方式调控溶液在成膜过程中的聚集速率,以达到优化活性层形貌的目的,PNT4T-2OD:PC₇₁BM 器件获得了高达 10.1% 的效率。

表 2 基于联二噻吩桥键的 NTz 类 D-A 共轭聚合物的光伏参数
Table 2 Photovoltaic parameters of the NTz based copolymers bridged with bithiophene.

聚合物给体	受体	$E_g/$ (eV)	D/A	溶剂/添加剂/温度	$V_{oc}/$ V	$J_{sc}/$ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF/ %	PCE/ %	文献
PNTz4T	PC ₆₁ BM	1.54	1:1.5	DCB/-/-	0.76	12.0	69	6.3	[34]
PNTz4T	PC ₆₁ BM	1.54	1:2	DCB/-/-	0.74	17.7	66.7	8.70	[36]
PNTz4T	PC ₆₁ BM	1.54	1:2	DCB/-/-	0.71	18.9	66.2	8.92	[36]
PNTz4T	PC ₇₁ BM	1.54	1:2	DCB/-/-	0.73	18.2	73.9	9.80	[36]
PNTz4T	PC ₇₁ BM	1.54	1:2	DCB/-/-	0.71	19.4	73.4	10.1	[36]
PNTz4T	PC ₆₁ BM	1.54	1:2	DCB/-/-	0.76	15.48	64.2	7.52	[37]
PNTz4T	PC ₇₁ BM	1.54	1:2	DCB/-/-	0.75	16.98	66.8	8.52	[36]
PNTz4T	IC ₆₀ BA	1.54	1:2	DCB/-/-	0.96	5.97	45.2	2.58	[37]
PNT4T-2OD	PC ₇₁ BM	1.53	1:1	CB/DCB/DIO	0.76	19.8	0.68	10.1	[38]
PNTz4T	PC ₇₁ BM	1.56	1:2	CB/1,2,4-TMB/-	0.71	19.4	73	10.1	[40]
PNTz4T2F	PC ₇₁ BM	1.60	1:2	CB/1,2,4-TMB/-	0.82	19.3	67	10.5	[40]
PNTz4T4F	PC ₇₁ BM	1.62	1:2	CB/1,2,4-TMB/-	0.93	10.5	66	6.5	[40]
PNTz4T2F	PC ₇₁ BM	1.60	1:2	CB/DIO/-	0.81	19.4	66.6	10.6	[41]
NT1014	PC ₇₁ BM	1.4	1:1.5	CB/DCB	0.77	7.25	52.9	3.03	[42]
NT812	PC ₇₁ BM	1.4	1:1.5	CB/DCB	0.72	18.62	66.7	9.21	[42]
NT812	PC ₇₁ BM	1.4	1:1.5	CB/DCB/CN	0.72	19.09	72.9	10.33	[42]
NT812	PC ₇₁ BM	1.4	1:1.5	CB/DCB/DPE	0.72	19.91	67	10.22	[42]
PIDT-EHNT	PC ₇₁ BM	1.69	1:2	CB/-/-	0.86	4.33	40	1.49	[43]
PIDT-DTNT	PC ₇₁ BM	1.65	1:2	CB/-/-	0.80	8.26	45	2.97	[43]
PIDT-C12NT	PC ₇₁ BM	1.64	1:2	CB/-/-	0.90	10.21	45	5.05	[43]
PF-C12NT	PC ₇₁ BM	1.68	1:1.5	DCB/DIO/-	0.87	12.19	63.4	6.51	[44]
PAF-C12NT	PC ₆₁ BM	1.55	1:1.5	DCB/-/-	0.69	8.45	62.5	3.64	[44]
PAF-C21NT	PC ₇₁ BM	1.63	1:2	DCB/DIO/-	0.76	11.31	56.4	4.85	[44]
PBDT-C12NT	PC ₆₁ BM	1.51	1:2	DCB/DIO/-	0.68	10.74	68.5	5.00	[44]
BTT-NTz	PC ₇₁ BM	1.68	1:1	CB/DIO/-	0.755	5.98	60.5	2.73	[45]
PTzNTz-EHBO	PC ₇₁ BM	1.58	1:1.5	CB/DIO/-	0.84	16.0	67	9.0	[46]
PTzNTz-EHHD	PC ₇₁ BM	1.58	1:1.5	CB/DIO/-	0.84	15.6	67	8.8	[46]
PTzNTz-BOBO	PC ₇₁ BM	1.57	1:1.5	CB/DIO/-	0.84	16.6	63	8.3	[46]
PTzNTz-BOHD	PC ₇₁ BM	1.57	1:1.5	CB/-/-	0.84	9.8	63	5.2	[46]
Poly(NTD-TPA)	PC ₇₁ BM	2.03	1:4	DCB/-/110℃	0.79	6.87	40	2.15	[49]
PFTPA-DTNT	PC ₇₁ BM	1.79	1:4	CB/-/-	0.89	6.97	43	2.63	[50]
PCzTPA-DTNT	PC ₇₁ BM	1.79	1:4	CB/-/-	0.97	8.49	48	3.52	[50]
PBDTT-TANT	PC ₇₁ BM	1.87	1:4	CB/DIO/-	0.95	13.06	65.2	8.04	[51]
PBDTT-TSNT	PC ₇₁ BM	1.85	1:4	CB/DIO/-	0.96	10.25	60.9	6.00	[51]

除了侧链工程以外,氟代策略(共轭骨架上引入氟原子)也被广泛用于构筑高性能 D-A 共轭聚合物光伏材料。氟原子的强电负性会使得聚合物材料的 HOMO 能级降低,且不会明显改变该聚合物的带隙。同时,氟原子体积小,不会明显增加位阻,相反,氟原子在分子中会形成 F⋯H、F⋯S、F⋯F 等非共价

键作用,增强分子的平面性和结晶性,提高其载流子迁移率^[39]。Osaka 等^[40]在 PNTz4T 的噻吩骨架上引入不同数量的氟原子,合成了 PNTz4TF2 和 PNTz4TF4,研究了氟原子数目对其性质的影响。随着复原子数目的增加,聚合物的带隙略有上升,HOMO 能级则显著降低至 -5.38eV 和 -5.49eV 。更为重要的是氟原子的增加使得聚合物的堆积方式由 face-on 向 edge-on 转变。由于材料具有较强的聚集性,他们使用 CB/1,2,4-TMB 作溶剂,直接将 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 的热溶液旋涂在基片上,PNTz4TF2 的器件效率高达 10.5% ,而 PNTz4TF4 的器件效率却只有 6.5% 。Cho 等^[41]用 PNTz4TF2 与 PC₇₁BM 共混,并使用 CB/DIO 共混溶剂,在 70°C 下热旋涂,制备的器件在膜厚高达 350nm 的条件下,PCE 仍然高达 10.6% 。

黄飞等^[42]将 PNTz-4T 中的其中的连二噻吩稠合成并二噻吩,使得分子平面性明显增加。他们使用不同的烷基链,合成了 NT812 和 NT1014 两个 D-A 共聚物。两个分子都表现了明显的 face-on 堆积,带隙可低至 1.4eV 。NT1014 的器件效率较低,PCE 只有 3.03% ,而相同条件下 NT812 的器件效率高达 9.21% ,通过使用 CN 和二苯醚(DPE)作为添加剂,器件效率进一步提高至 10.33% 和 10.22% 。

富电子的噻吩结构常常作为 π 桥单元使用,能够使得目标聚合物光谱吸收红移,增加对光的吸收率,进而提高器件性能。黄飞等^[43]以 IDT 为给体构筑单元,改变噻吩 π 桥个数和烷基链类型,合成了一系列 D-A 共聚物 PIDT-EHNT、PIDT-DTNT、PIDT-C12NT,并研究了噻吩 π 桥个数和烷基链类型对聚合物性能的影响因素。当使用直链烷基代替侧链烷基,减小了空间位阻,提高了材料的结晶性,而增加 π 桥的数目使得光谱吸收增加,带隙逐渐降低。PIDT-EHNT、PIDT-DTNT、PIDT-C12NT 的器件效率分别达到 1.49% 、 2.97% 和 5.05% 。随后该课题组^[44]选择不同的给体构筑单元合成了一系列基于 NTz 的 D-A 共聚物 PF-C12NT、PAF-C12NT、PCz-C12NT、PBDT-C12NT,系统研究了不同给体单元对其光谱吸收、能带隙、能级水平、载流子迁移率以及器件最终性能的影响规律。PF-C12NT、PAF-C12NT、PCz-C12NT、PBDT-C12NT 器件的 PCE 分别为 6.51% 、 3.64% 、 4.85% 、 5.00% 。SeKi 等^[45]用苯并三噻吩(BTT)做给体单元,NTz 做受体单元,四个烷基取代的噻吩做 π 桥,合成了聚合物 BTT-NTz,与基于 BT 的共聚物相比,光谱吸收红移,带隙为 1.68eV ,器件效率有所提高,PCE 为 2.73% 。Saito 等^[46]用噻唑并噻唑(TzTz)与 NTz 同时做为受体构筑单元,四个烷基取代噻吩为给体单元,合成了一系列聚合物 PTzNTz-EHBO、PTzNTz-EHHD、PTzNTz-BOBO、PTzNTz-BOHD,研究了烷基链的不同对材料性能的影响。这些聚合物具有窄的带隙(1.57eV)、低的 HOMO 能级(-5.40eV)。含短烷基链的 PTzNTz-EHBO 具有较高的结晶性,在不加添加剂的条件下器件 PCE 高达 9.0% ;而含长烷基链的 PTzNTz-EHHD 和 PTzNTz-BOBO 在不使用添加剂时,PCE 只有 2% 左右,但是通过使用 DIO 添加剂,PCE 均显著提高到 8.8% 。PTzNTz-BOHD 与 PTzNTz-EHBO 相比只是烷基位置发生改变,PCE 却显著下降至 1.2% ,使用 DIO 添加剂后 PCE 也只有 5.2% 。

此外,其他课题组将不同结构的给、受体结构单元与 NTz 共聚获得了一系列不同结构和性能的共轭聚合物材料,研究了它们在 OFET 和 PSC 中的应用。Heeney 等^[47]用并二噻吩并环戊二烯(CDTT)为给体单元,与 NTz 共聚制备的 D-A 共聚物,光学带隙低至 1.31eV 。该聚合物显示较强的 $\pi\pi$ 堆积,湿法制备的 p-型 OFET 器件,空穴迁移率达到 $0.15\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。Takimiya 等^[48]用缺电性的二噻吩并萘二酰亚胺(NDTI)与 NTz 共聚,制备了 n-型聚合物材料,在 OFET 器件中,电子迁移率高达 $0.21\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。Yasuda 等^[49]用三苯胺(TPA)做给体单元,与 NTz 共聚,合成了宽带系聚合物 poly(NTD-TPA),光学带隙为 2.03eV ,所制备的光伏器件最好效率为 2.15% 。

NTz 除了被用在聚合物主链骨架的设计外,还被用于侧链上以构建具有二维(2D)共轭侧链的 D-A 共轭聚合物体系。这种侧链共轭的方式会促进聚合物主链到侧链的分子内电荷转移,提高载流子迁移率,进而提高器件效率。黄飞等^[50]用 TPA 和芴或者呋唑作为聚合物主链骨架,在 TPA 上引入 NTz 侧链结构,合成了 PFTPADTNT 和 PCzTPADTNT 两个共聚物,光学带隙均为 1.79eV ,PFTPADTNT 具有更低的 HOMO 能级水平,其器件获得了较高的 V_{oc} ,但是该器件的 J_{sc} 和 FF 较低,导致 PCE 相对较低。PFTPADTNT 和 PCzTPADTNT 的器件效率分别为 2.63% 和 3.52% 。我们课题组^[51]以 BDT 与噻吩

作为共聚物主链骨架,NTz 单元做侧链,合成了宽带系材料 PBDTT-TANT 和 PBDTT-TSNT。与基于 BT 侧链的 PBDTT-TABT 相比,两个聚合物的吸收明显红移,PBDTT-TANT 和 PBDTT-TSNT 的光学带隙由 1.98eV 分别降低至 1.87eV 和 1.85eV。PBDTT-TANT 器件的 PCE 为 5.65%,而 PBDTT-TSNT 器件效率仅为 4.01%,这是由于侧链体积的增加,导致结晶性下降。通过四氢呋喃(THF)溶剂退火处理,PBDTT-TANT 与 PBDTT-TSNT 的器件效率则明显提高,分别为 8.04%和 6.00%。

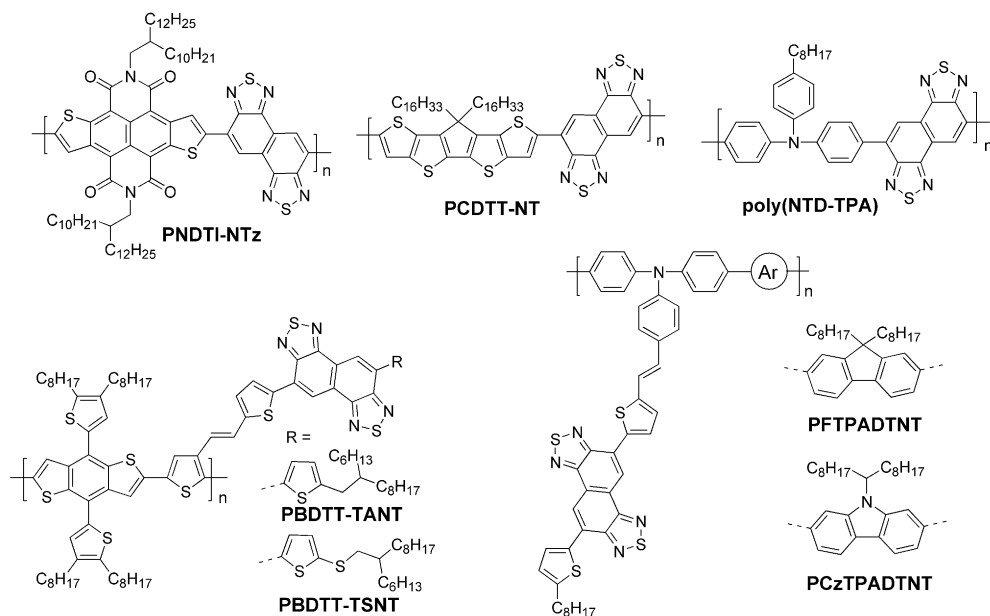


图 5 其它 NTz 类 D-A 共轭聚合物

Figure 5 Other D-A copolymers based on NTz

2 基于 NOz 和 NSz 受体单元的 D-A 共聚物

萘并双噻二唑(NOz)和萘并双噻二唑(NSz)作为 NTz 的衍生结构,与 NTz 具有很多相似的性质。Chou 等^[52]首先报道了 NOz 的合成,Takimiya 等^[53]随后也报道了 NOz 和 NSz 的合成。NOz 和 NSz 的起始原料都是 1,5-二硝基-2,6-二氨基萘,其中,NOz 是通过在四丁基溴化铵(TBAB)催化下用次氯酸钠氧化成环得到 NOz 的氧化物,再在碱性条件下通过盐酸羟胺还原而得到;NSz 则是通过兰尼镍(Raney-Ni)和氢(H₂)在酸性条件下还原成 1,2,5,6-四氨基萘的盐酸盐,再在哌啶中与二氯氧硒(Selenous dichloride)反应成环得到。

基于 NOz 与 NSz 的 D-A 共聚物报道较少。2015 年,Chou 等^[52]报道了 NOz 的合成方法的同时,在 BDT 和二噻吩并噻咯(DTS)结构的基础上合成了一个新的给体单元(ARSi),分别于萘并噻二唑(BOz)、NOz 共聚,得到 PSiBO 和 PSiNO 两个 D-A 型共轭聚合物。NOz 较强的吸电子能力使得 PSiNO 具有更强的分子内和分子间相互作用。PSiNO 的平面性也更高,光谱吸收红移超过 50nm,同时 HOMO 能级从 -5.46eV 降低至 -5.50eV,其空穴迁移率也比 PSiBO 高出一个数量级。将这两个材料制备成倒置光伏器件,PSiBO 的 PCE 为 5.98%,而 PSiNO 器件效率则显著提高至 8.37%,V_{oc}也高达 0.90V。Takimiya 等^[53]在 PNTz4T 的基础上合成了 PNOz4T 和 PNSz4T,比较了不同氧族元素对共聚物结构、物化性质、电荷传输性质的影响规律。与 NTz 相比,NOz 和 NSz 的电负性更强,因而 PNOz4T 和 PNSz4T 具有更低的前线轨道能级。PNSz4T 在薄膜状态下表现出无定形态,结晶性较低;而 PNOz4T 则表现出与 PNTz4T 相似的高结晶性。这可能与它的原子尺寸有关,具有较大原子半径的硒原子导致 NSz 与噻吩环之间形成较大的空间排斥力,从而导致骨架在结晶时存在较大的缺陷。基于 PNSz4T 的 OFET 器件

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.007

6.10%、1.50%。通过原子力显微镜测试发现效率较低的 PBDT3-TZNT 表面非常粗糙,相分离尺寸较大,不利于电荷分离;而效率最好的 PBDT2-TZNT 则形成了较好的相分离。他们通过使用 PF3N-OX 作为阴极界面材料,将 PBDT2-TZNT:PC₇₁BM 制备成倒置器件,效率进一步提高至 7.11%。随后,为了降低带隙、拓宽光谱吸收,该课题组^[56]用供电子能力更强的二噻吩并噻咯(DTS)作为给体单元与 TZNT 共聚,并通过引入噻吩 π 桥减小位阻,合成了 PDTS-TZNT 和 PDTS-DTTZNT 两个 D-A 型共轭聚合物。由于空间位阻的减小,PDTS-DTTZNT 的最大光谱吸收在溶液状态到薄膜状态下发生明显红移,但是 PDTS-TZNT 和 PDTS-DTTZNT 则差别不大。PDTS-TZNT 的 HOMO 能级更低,在器件中获得了最高的 V_{oc} (0.86V),而 PDTS-DTTZNT 器件的 V_{oc} 最高仅为 0.64V。PDTS-DTTZNT 虽然结晶性更好,迁移率更高,但是其活性层由于形成了较差的相分离,导致器件效率更低。PDTS-TZNT 和 PDTS-DTTZNT 器件的最好器件效率分别为 2.58% 和 1.84%。

萘并二酰亚胺(naphthalene diimide,NTDI)由于具有较大的共轭平面与电负性,其电子迁移率高达 $0.1\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[57],也被用于构建 n-型半导体材料。其异构体 1,2,5,6-NDI(INDI)近年来也受到广泛的关注。2012 年,卢灿忠等^[58]首先报道了 INDI 的合成,基于 INDI 的小分子也具有 n-型半导体性质,其 OFET 器件获得了 $0.024\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的电子迁移率。由于 NDI 类聚合物 LUMO 能级较低(-4.0eV)^[57],作为受体材料制备光伏器件时, V_{oc} 较低,而 INDI 具有更高的 LUMO 能级,有望在器件中获得更高的 V_{oc} ,进而提升器件的光伏效率。基于此,郑庆东等^[59]制备了一系列基于 INDI 与噻吩的 D-A 共轭聚合物 iso-P(NDI2DT-T)、iso-P(NDI2DT-2T)、iso-P(NDI2DT-3T)。通过噻吩数目的改变,优化了这类聚合物的能级水平和吸光能力随着噻吩数目逐渐增加,聚合物的能级从-3.77eV 逐渐上升至-3.76eV 和-3.72eV,光学带隙也从 2.21eV 逐渐降低至 1.99eV 和 1.90eV。将它们作为受体材料,与聚(3-己基噻吩)(P3HT)共混制备成全聚合物太阳能电池, V_{oc} 从 0.82V 分别提高至 0.91V 和 0.94V,但由于器件具有较低的 J_{sc} 和 FF,PCE 仅有 0.3% 左右。朱道本等^[60]合成了连二噻吩和 NDI 或 INDI 的共聚物 P(NDI2OD-T2)与 iso-P(NDI2OD-T2)。研究发现,P(NDI2OD-T2)材料以 n-型电荷传输为主,而 iso-P(NDI2OD-T2)则是 p-型电荷传输为主,空穴迁移率高达 $0.3\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,而电子迁移率只有 $10^5\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。刘俊等^[61]在连二噻吩中分别引入电负性强的氟原子和氮原子合成了 iso-PNDI2fBT 和 iso-PNDIBTz。通过氟原子和氮原子的引入,其光学带隙从 1.77eV 上升至 1.86eV 和 2.20eV,LUMO 能级则从-3.50eV 降低至-3.69eV 和-3.62eV,但是仍然明显高于基于 NDI 的聚合物 P(NDI2OD-T2)(即 N2200)。将这类材料作为受体材料应用于光伏器件可以获得更高的 V_{oc} ,但是它们的电子迁移率较低,仅有 $\sim 10^{-7}\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,比 N2200 低三个数量级,从而导致器件 PCE 不足 0.3%。iso-P(NDI2OD-T2)虽然具有较高的空穴迁移率($0.3\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),但是其结晶性比较低。高希珂等^[62]通过在其聚合物骨架中插入 BT 单元,使得材料的结晶性显著提高,其 OFET 器件的空穴迁移率进一步提高到 $0.82\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。我们课题组^[63]将 INDI 与 BDT 共聚,通过改变 BDT 侧链,合成了 PBDTA-INDI 和 PBDTT-INDI 两个宽带隙的共轭聚合物给体材料。两个聚合物的带隙宽度高达 2.0eV,HOMO 能级也低至-5.4eV。特别是 PBDTT-INDI 与 PC₇₁BM 共混制备的器件 V_{oc} 高达 0.98V。由于相分离尺寸较大,PBDTA-INDI 和 PBDTT-INDI 通过 CB 制备的器件效率仅有 2.41% 和 3.84%。通过使用氯苯和氯仿混合溶剂缩短成膜时的干燥时间,使得相分离尺寸大大减小,器件效率可提高至 3.52% 和 4.93%。由于干燥时间缩短,薄膜的结晶性过度降低,再通过热退火处理,促进结晶合相分离,最终将器件效率提高至 4.81% 和 6.26%。

喹喔啉(Qx)因为其较大的共轭平面,同时含有的多个电负性较强氮原子,因而 Qx 单元也被广泛用于构建 D-A 共聚物给体材料^[64, 65]。近年来,基于 Qx 的共轭拓展结构也受到科研工作者的关注。2017 年,黄飞等^[66]基于 1,2,5,6-位取代的萘并喹喔啉结构(NQx),将其与 BDT 共聚,通过改变 Qx 上的侧链,合成了 PBDT-ONQx(P1)、PBDT-ENQx(P2)、PBDT-HNQx(P3)三个 D-A 共聚物。这种共轭拓展的 Qx 单元的引入,与单个 Qx 单元相比,降低了材料的 HOMO 能级,但是对最终材料的能带隙影响不大。

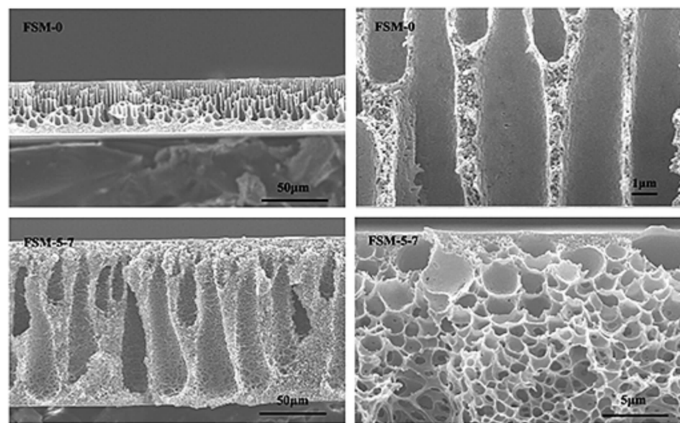


图7 基于TZNT、INDI、NQx的D-A共轭聚合物

Figure 7 D-A copolymers based on TZNT, INDI and NQx

然而所报道的光伏器件效率并不高,最好的PCE仅有3.8%,这主要源于它们较差的相分离结构。我们课题组^[67]通过改变BDT上的侧链,合成了PBDTA-NPz、PBDTF-NPz、PBDTT-NPz和PBDTP-NPz四个聚合物。通过侧链的调整优化,聚合物的带隙可控制在1.79eV至1.88eV之间,HOMO能级则在-5.25eV以下。其中含呋喃侧链的聚合物PBDTF-NPz的HOMO能级更是低至-5.36eV,而且具有最高的结晶性与载流子迁移率,所制备的器件效率高达8.63%。考虑到这些聚合物具有较宽的带隙,我们^[68]尝试将NQx单元用于构建宽带系聚合物,与窄带系受体(如ITIC^[69]等)形成互补光谱吸收。通过将NQx上的烷氧基苯侧链替换为烷基噻吩侧链,并在BDT侧链中引入硫原子,合成了两个共轭聚合物给体材料PBDT-NQx和PDTs-NQx。由于增强了受体单元上的 $\pi\pi^*$ 电荷转移,改善了短波长(300nm~500nm)区域的光谱吸收,实现了与ITIC的较好的互补吸收。硫原子的引入使得PDTs-NQx的HOMO能级从-5.24eV降低至-5.31eV,器件的 V_{oc} 也从0.89V增加至0.93V,同时吸收的改善以及载流子迁移率的提高使得PDTs-NQx器件效率显著提高。当使用PC₇₁BM做受体时,因为吸收范围有限,PBDT-NQx和PDTs-NQx的器件效率分别为5.30%和7.05%。当使用ITIC做受体时,活性层的吸收覆盖300nm到800nm的宽范围, J_{sc} 明显提高,器件效率分别进一步提高至9.11%和11.47%。

4 小结与展望

萘并稠环受体单元由于具有较大的共轭平面,良好的接受电子的能力,近年来在聚合物场效应晶体管 and 聚合物太阳能电池领域受到越来越多的关注。本文总结了以萘并双噻二唑及其衍生稠环受体结构作为受体构筑单元在设计高性能D-A型共轭聚合物太阳能电池给体材料中的应用。这类受体构筑单元通过与不同给体单元(如苯并二噻吩、萘并二噻吩、联噻吩、二噻吩并噻咯等)共聚,获得了一系列不同带隙、能级可调、高结晶性和高迁移率的D-A型共轭聚合物,并被广泛应用于高效率的聚合物太阳能电池制备。基于萘并双噻二唑的窄带隙聚合物给体材料与富勒烯受体所制备的太阳能电池已获得了高达10.6%的能量转换效率,而基于萘并噻喔啉的宽带系聚合物给体材料与非富勒烯受体制备的太阳能电池器件效率更是高达11.47%,显示出萘并稠环受体单元的无穷魅力。由于其独特的刚性结构,萘并稠环受体单元溶解性较差,增加了制备和提纯的难度。因此,对基于此类受体单元的聚合物研究依然有限。目前所制备的聚合物给体材料主要用在与富勒烯受体共混制备的太阳能电池中,而用于非富勒烯受体器件中的研究甚少。如上所述,非富勒烯受体材料能够克服富勒烯材料的诸多缺点,如制备成本高、提纯难度大、在可见光范围内吸收能力弱、能级难以调控等。使用非富勒烯替代富勒烯做受体将是这类光伏材料未来的发展方向。如何充分发挥上述萘并稠环受体单元的优势,开发制备用于非富勒烯受体太阳能电池的聚合物给体材料将是不久研究工作者关注的焦点。

近年来,聚合物太阳能电池虽然取得了飞速的发展,但是其器件效率相对于商业化的无机太阳能电池而言依然较低。由于聚合物太阳能电池有着无机太阳能电池无法超越的优势,如质量轻、材料来源广泛、可通过溶液法或印刷的手段制备成大面积柔性器件,降低制备的成本等,被视为新一代的太阳能电池技术。所以未来高性能的新结构材料的开发必将是效率和稳定性进一步提高的重要途径,所以我们有理由期待不久的将来聚合物太阳能电池能够取代无极太阳能电池,真正实现商业化应用。

参考文献:

- [1] Huang Y, Kramer EJ, Heeger AJ, Bazan GC. *Chem Rev*, 2014, 114 (14): 7006~7043.
- [2] Lu L, Zheng T, Wu Q, Schneider AM, Zhao D, Yu L. *Chem Rev*, 2015, 115 (23): 12666~12731.
- [3] Chen J, Cao Y. *Acc Chem Res*, 2009, 42 (11): 1709~1718.
- [4] Peet J, Heeger AJ, Bazan GC. *Acc Chem Res*, 2009, 42 (11): 1700~1708.
- [5] Zhao W, Li S, Zhang S, Liu X, Hou J. *Adv Mater*, 2017, DOI: 10.1002/adma.201604059.
- [6] Li S, Ye L, Zhao W, Zhang S, Mukherjee S, Ade H, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28 (42): 942~9429.
- [7] Li M, Gao K, Wan X, Zhang Q, Kan B, Xia R, Liu F, Yang X, Feng H, Ni W, Wang Y, Peng J, Zhang H, Liang Z, Yip H-L, Peng X, Cao Y, Chen Y. *Nat Photonics*, 2016, 11 (2): 85~90.
- [8] Qin Y, Chen Y, Cui Y, Zhang S, Yao H, Huang J, Li W, Zheng Z, Hou J. *Adv Mater*, 2017, DOI: 10.1002/adma.201606340.
- [9] Yao H F, Ye L, Zhang H, Li S S, Zhang S Q, Hou J H. *Chem Rev*, 2016, 116 (12): 7397~7457.
- [10] Jung J W, Jo J W, Jung E H, Jo W H. *Organ Electron*, 2016, 31: 149~170.
- [11] Osaka I, Takimiya K. *Adv Mater*, 2017, DOI: 10.1002/adma.201605218.
- [12] Mataka S, Takahashi K, Ikaezaki Y, Hatta T, Tori-I A, Tashiro M. *Bull Chem Soc Jpn*, 1991, 64 (1): 68~73.
- [13] Wang M, Hu X, Liu P, Li W, Gong X, Huang F, Cao Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133 (25): 9638~9641.
- [14] Ma W, Tumbleston JR, Wang M, Gann E, Huang F, Ade H. *Adv Energy Mater*, 2013, 3 (7): 864~872.
- [15] Hu X, Wang M, Huang F, Gong X, Cao Y. *Synth Met*, 2013, 164: 1~5.
- [16] Chueh C C, Yao K, Yip H L, Chang C Y, Xu Y X, Chen K S, Li C Z, Liu P, Huang F, Chen Y, Chen W C, Jen A K Y. *Energy Environ Sci*, 2013, 6 (11): 3241~3248.
- [17] Sun Y, Seifert J, Wang M, Perez LA, Luo C, Bazan GC, Huang F, Cao Y, Heeger AJ. *Adv Energy Mater*, 2014, 4 (6): 1301601.
- [18] Yang T, Wang M, Duan C, Hu X, Huang L, Peng J, Huang F, Gong X. *Energy Environ Sci*, 2012, 5 (8): 8208~8214.
- [19] Hu X, Yi C, Wang M, Hsu C H, Liu S, Zhang K, Zhong C, Huang F, Gong X, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2014, 4 (15): 1400378.
- [20] Duan Y W, Xu X P, Yan H, Wu W L, Li Z J, Peng Q. *Adv Mater*, 2017, DOI: 10.1002/adma.201605115.
- [21] Zhang G J, Yang G F, Yan H, Kim J H, Ade H, Wu W L, Xu X P, Duan Y W, Peng Q. *Adv Mater*, 2017, DOI:10.1002/adma.201606054.
- [22] Nielsen C B, Holliday S, Chen H Y, Cryer S J, McCulloch I. *Acc Chem Res*, 2015, 48 (11): 2803~2812.
- [23] Mu C, Liu P, Ma W, Jiang K, Zhao J, Zhang K, Chen Z, Wei Z, Yi Y, Wang J, Yang S, Huang F, Facchetti A, Ade H, Yan H. *Adv Mater*, 2014, 26 (42): 7224~7230.
- [24] Liu T, Pan XX, Meng XY, Liu Y, Wei DH, Ma W, Huo LJ, Sun XB, Lee TH, Huang MJ, Choi H, Kim JY, Choy WC, Sun YM. *Adv Mater*, 2017, DOI: 10.1002/adma.201604251.
- [25] Liu P, Dong S, Liu F, Hu X, Liu L, Jin Y, Liu S, Gong X, Russell TP, Huang F, Cao Y. *Adv Funct Mater*, 2015, 25 (41): 6458~6469.
- [26] Liu L, Zhang G, He B, Huang F. *Chin J Chem*, 2015, 33 (8): 902~908.
- [27] Tong J, An L, Li J, Zhang P, Guo P, Yang C, Su Q, Wang X, Xia Y. *J Macromol Sci A*, 2017, 54 (3): 176~185.
- [28] Ie Y, Sasada S, Karakawa M, Aso Y. *Org Lett*, 2015, 17 (18): 4580~4583.
- [29] Osaka I, Abe T, Shimawaki M, Koganezawa T, Takimiya K. *ACS Macro Lett*, 2012, 1 (4): 437~440.
- [30] Osaka I, Kakara T, Takemura N, Koganezawa T, Takimiya K. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (24): 8834~8837.
- [31] Cheng S W, Chiou D Y, Tsai C E, Liang W W, Lai Y Y, Hsu J Y, Hsu C S, Osaka I, Takimiya K, Cheng Y J. *Adv Funct Mater*, 2015, 25 (38): 6131~6143.
- [32] Guo P, Xia Y, Huang F, Luo G, Li J, Zhang P, Zhu Y, Yang C, Wu H, Cao Y. *RSC Adv*, 2015, 5 (17): 12879~12885.

- [33] Li YX, Lee TH, Kim J, Park SY, Song S, Hwang S, Kim JY, Woo HY. *J Photopolym Sci Technol*, 2016, 29 (4): 553~559.
- [34] Osaka I, Shimawaki M, Mori H, Doi I, Miyazaki E, Koganezawa T, Takimiya K. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (7): 3498~3507.
- [35] Kawashima K, Miyazaki E, Shimawaki M, Inoue Y, Mori H, Takemura N, Osaka I, Takimiya K. *Polym Chem*, 2013, 4 (20): 5224~5227.
- [36] Vohra V, Kawashima K, Kakara T, Koganezawa T, Osaka I, Takimiya K, Murata H. *Nat Photonics*, 2015, 9 (6): 403~408.
- [37] Akasaka T, Osuka A, Fukuzumi S. *Chemical science of π -electron systems*. Springer Japan. 2015. 575~588.
- [38] Liu Y, Zhao J, Li Z, Mu C, Ma W, Hu H, Jiang K, Lin H, Ade H, Yan H. *Nat Commun*, 2014, 5: 5293.
- [39] Xu XP, Feng K, Li K, Peng Q. *J Mater Chem A*, 2015, 3 (46): 23149~23161.
- [40] Kawashima K, Fukuhara T, Suda Y, Suzuki Y, Koganezawa T, Yoshida H, Ohkita H, Osaka I, Takimiya K. *J Am Chem Soc*, 2016, 138 (32): 10265~10275.
- [41] Lee J, Sin DH, Moon B, Shin J, Kim HG, Kim M, Cho K. *Energy Environ Sci*, 2017, 10 (1): 247~257.
- [42] Jin Y, Chen Z, Dong S, Zheng N, Ying L, Jiang XF, Liu F, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2016, 28 (44): 9811~9818.
- [43] Wang M, Hu X, Liu L, Duan C, Liu P, Ying L, Huang F, Cao Y. *Macromolecules*, 2013, 46 (10): 3950~3958.
- [44] Liu L Q, Zhang G C, Liu P, Zhang J, Dong S, Wang M, Ma Y G, Yip H L, Huang F. *Chem Asian J*, 2014, 9 (8): 2104~2112.
- [45] Al-Naanmani E, Ide M, Gopal A, Saeki A, Osaka I, Seki S. *J Photopolym Sci Technol*, 2015, 28 (4): 605~610.
- [46] Saito M, Osaka I, Suzuki Y, Takimiya K, Okabe T, Ikeda S, Asano T. *Sci Rep*, 2015, 5: 14202.
- [47] Zhong H, Han Y, Shaw J, Anthopoulos TD, Heeney M. *Macromolecules*, 2015, 48 (16): 5605~5613.
- [48] Nakano M, Osaka I, Takimiya K. *Macromolecules*, 2015, 48 (3): 576~584.
- [49] Yasuda T, Shinohara Y, Kusagaki Y, Matsuda T, Han L, Ishi-I T. *Polymer*, 2015, 58: 139~145.
- [50] Li W, Li Q, Liu S, Duan C, Ying L, Huang F, Cao Y. *Sci China Chem*, 2015, 58 (2): 257~266.
- [51] Xu XP, Li Y, Luo MM, Peng Q. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27 (8): 1241~1249.
- [52] Zhang Z, Lin F, Chen H C, Wu H C, Chung C L, Lu C, Liu S H, Tung S H, Chen W C, Wong K T, Chou P T. *Energy Environ Sci*, 2015, 8 (2): 552~557.
- [53] Kawashima K, Osaka I, Takimiya K. *Chem Mater*, 2015, 27 (19): 6558~6570.
- [54] Kawashima K, Tamai Y, Ohkita H, Osaka I, Takimiya K. *Nat Commun*, 2015, 6: 10085.
- [55] Dong Y, Hu X, Duan C, Liu P, Liu S, Lan L, Chen D, Ying L, Su S, Gong X, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2013, 25 (27): 3683~3688.
- [56] Lan L, Zhang G, Dong Y, Ying L, Huang F, Cao Y. *Polymer*, 2015, 67: 40~46.
- [57] Katz HE, Lovinger AJ, Johnson J, Kloc C, Siegrist T, Li W, Lin YY, Dodabalapur A. *Nature*, 2000, 404 (6777): 478~481.
- [58] Chen SC, Zhang Q, Zheng Q, Tang C, Lu CZ. *Chem Commun*, 2012, 48 (9): 1254~1256.
- [59] Chen S C, Zheng Q, Zhang Q, Cai D, Wang J, Yin Z, Tang C. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2013, 51 (9): 1999~2005.
- [60] Zhao Z, Zhang F, Zhang X, Yang X, Li H, Gao X, Di C A, Zhu D. *Macromolecules*, 2013, 46 (19): 7705~7714.
- [61] Zhang S, Liu J, Han Y, Wang L. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218 (6): 1600606.
- [62] Zhao Z, Wang Z, Ge C, Zhang X, Yang X, Gao X. *Polym Chem*, 2016, 7 (3): 573~579.
- [63] Li Z, Feng K, Liu J, Mei J, Li Y, Peng Q. *J Mater Chem A*, 2016, 4 (19): 7372~7381.
- [64] Xu X P, Wu Y L, Fang J F, Li Z J, Wang Z G, Li Y, Peng Q. *Chem Eur J*, 2014, 20 (41): 13259~13271.
- [65] Xu X P, Li K, Li Z J, Li Y, Wang ZG, Peng Q. *Polym Chem*, 2015, 6 (12): 2337~2347.
- [66] Liu L, Zhang G, He B, Liu S, Duan C, Huang F. *Mater Chem Front*, 2017, 1(3): 499~506.
- [67] Yu T, Xu X P, Li Y, Li Z J, Peng Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(21): 18142~18150.
- [68] Yu T, Xu X P, Zhang G J, Wan J H, Li Y, Peng Q. *Adv Funct Mater*, 2017, DOI: 10.1002/adfm.201701491.
- [69] Lin Y Z, Wang J Y, Zhang Z G, Bai H T, Li Y F, Zhu D B, Zhan X W. *Adv Mater*, 2015, 27 (7): 1170~1174.

Applications of Naphthobisthiadiazole and Its Fused-Ring Acceptor Units in Polymer Solar Cells

XU Xiao-peng, LI Zuo-jia, ZHANG Guang-jun, Li Ying, PENG Qiang*

(*Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of Ministry of Education, College of Chemistry, and State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

Abstract; Polymer solar cells (PSCs) have attracted considerable attention due to their advantages of light-weight, flexibility, solution-processibility to produce low-cost and large-area devices. At present, the PSCs are still at the research stage in laboratory. The researches in this field still focus on further improving the performance and the stability. Developing new and high-performance materials is one of the most important approaches to continually improve the device performance of PSCs. Donor-Acceptor (D-A) copolymers have the merits of wide absorption range, tunable energy levels, strong intramolecular charge transfer *via* “push-pull” effect, which has become an important material design strategy in PSCs. Tremendous electron-rich and electron-deficit skeletons have been employed as donor and acceptor units to build D-A conjugated copolymers. Among them, naphthobisthiadiazole and its fused-ring acceptor units possess large rigid planar conjugations and strong electron-withdrawing features, which have been used to develop highly efficient polymer donor materials. In this review, we present an overall view of the recent progress of the naphthobisthiadiazole and its fused-ring acceptor units-based conjugated copolymer materials and their applications in PSCs.

Key words; Naphthobisthiadiazole; D-A conjugated copolymers; Donor materials; Polymer solar cells; High efficiency