

苯并噻二唑单元在聚合物光伏材料设计中的应用

李婉宁,姚惠峰,侯剑辉*

(1. 中国科学院化学研究所,北京分子科学国家实验室,高分子物理与化学国家重点实验室,北京 100190;

2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:聚合物太阳能电池因其易于加工、可制备成柔性器件、材料来源广泛等优点得到材料界和能源界的广泛关注。有机太阳能电池效率的不断提高主要得益于材料的发展和电池器件结构的优化。从材料设计角度考虑,种类众多的给体和受体单元被开发用来构建有机共轭分子,其中,苯并噻二唑单元由于共轭平面较大和吸电子性较强的特性被广泛用于构建高性能的有机太阳能电池材料。基于此,本文首先介绍了苯并二噻吩单元及其衍生物常见的合成方法,随后总结了其在构建聚合物给体方面的应用,最后对其后续发展方向和前景提出了展望。

关键词:苯并噻二唑; 聚合物太阳能电池; 光伏性质

引言

在关注环境问题、重视可持续发展的今天,相对于日益枯竭的传统化石能源,太阳能作为较为理想的清洁能源受到人们的广泛关注,光伏技术因而成为各国学者研究的焦点^[1~3]。相对于传统的无机太阳能电池来说,具有本体异质结结构的聚合物太阳电池(Polymer solar cells,简称PSC)由于具备制备过程简单、成本低、重量轻、可制备成柔性器件等突出优点,而得到了学术界和工业界的广泛关注^[4,5],PSC器件的光电转化效率(Power Conversion Efficiency,简称PCE)已经由最初的1%左右提高到如今11%以上。

聚合物太阳能电池一般由共轭聚合物作为给体(Donor)与富勒烯衍生物(PCBM)作为受体(Acceptor)组成的共混膜夹在透明氧化铟锡(Indium tin oxide,简称ITO)电极与合适的金属电极之间构成。聚合物太阳能电池光电转化过程包括:(1)光照后,光敏层吸收光子产生激子(电子-空穴对);(2)激子扩散到给体/受体界面;(3)激子在给受体界面实现电荷分离,电子转移至受体,空穴转移至给体;(4)电子和空穴分别沿受体和给体向负极和正极传递;(5)电子和空穴分别被负极和正极收集产生光电流和光电压。根据如上过程可以看出,聚合物太阳能电池的性能主要取决于给受体材料的特性^[6~8],想要获得高效率的太阳能电池,需要吸收尽可能多的光子、实现电荷的有效分离、传输以及收集等。太阳能电池的输出特性一般用电流-电压(I-V)曲线^[9]表示,在对太阳能电池的性能表征上,主要有以下参数:开路电压(Open-circuit voltage,简称 V_{OC})——太阳能电池光照下正负极的短路电压,即太阳能电池的最大输出电压;短路电流密度(Short-circuit current density,简称 J_{SC})——太阳能电池光照下正负极短路时的电流,即太阳能电池的最大输出电流;填充因子(Fill Factor,简称FF)——其定义为 $FF = (V_{max} \times I_{max}) / (V_{OC} \times I_{SC}) = P_{max} / (V_{OC} \times I_{SC})$ 式中 V_{max} 和 I_{max} 是输出功率点(即输出电压和输出电流的乘积)最大时的电压与电流;PCE——能量转化效率,即入射光的能量转化为有效电能的效率。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.007

收稿:2016-05-20;修回:2016-07-27;

基金项目:国家自然科学基金委(杰青21325419,重大研究计划重点项目91333204),科技部973计划(2014CB643501),先导B(12030200),裴槎(CAS14601);

作者简介:侯剑辉,研究员,主要研究方向为聚合物太阳能电池材料设计及器件优化;

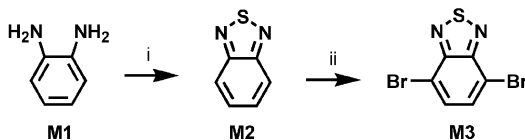
* 通讯联系人,E-mail: hjhzzl@iccas.ac.cn.

新型高分子给体材料的设计与应用对 PSC 器件 PCE 的不断提高起着至关重要的作用。因此,在过去的十几年,研究者们把大量的工作重点放在了分子结构的优化和设计上。由富电子的给体单元和缺电子的受体单元交替共聚的给体-受体(D-A)聚合物具有较宽的吸收光谱和合适的分子能级,以其制备的聚合物太阳能电池取得了较高的能量转化效率,引起了研究人员的广泛关注。在众多构建共聚物的给受体单元中,苯并噻二唑(BT)有较大的刚性共轭平面,有利于 π 电子的离域和传输,并且BT单元含有电负性强的氮原子,有较强的吸电子性。因而,基于BT单元和其他给电子单元的共聚物在聚合物太阳能电池中有十分广泛的应用。除此,BT也被用于构建聚合物受体材料及小分子给、受体材料。现今,颜河等使用含有BT单元的给体材料构建的聚合物太阳能电池已达到11.7%的高效率,这也是至今在聚合物太阳能电池领域取得的最高效率^[9]。

本文对BT单元在构建聚合物太阳能给体材料的设计及应用做了简要的总结。首先介绍了常用BT单元的合成方法,然后从分子主链结构出发,总结了BT单元与不同单元构建的共聚物材料,以及它们的分子能级、光学带隙、电荷迁移率等特性,同时也介绍了它们在太阳能电池器件中表现出的光伏性能。

1 BT单元及其衍生物的合成

BT单元的合成路径如下图1所示,以邻苯二胺(M1)为原料,将其溶于二氯甲烷中,搅拌条件下加入三乙胺,随后滴加二氯亚砷。加热回流反应6h后,即可得到2,1,3-BT(M2),产率达93%^[10]。随后,在氢溴酸中与液溴发生4,7位取代反应,通过氯仿进行重结晶提纯,得到单体4,7-二溴,2,1,3-BT(M3),产率可达95%^[11]。

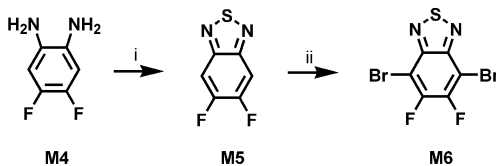


(i) 二氯亚砷, 三乙胺, 二氯甲烷, 回流 6 h; (ii) 液溴, 氢溴酸, 回流 6 h

图 1 BT单体的合成路线

Figure 1 Synthetic route of BT monomer

氟取代BT单元合成路径如图2所示,合成路线类似于BT单元的合成以4,5-二氟邻苯二胺(M4)为原料,将其溶于吡啶中,在氩气保护,0℃条件下边搅拌边缓慢滴加二氯亚砷,后室温搅拌6h。反应完全后1:1加入水和二氯苯,洗去吡啶,再经过硅胶柱色谱法提纯即得到单体M5。将M5加入发烟硫酸中,在氩气保护条件下滴加液溴,60℃下反应24h,后用大量冰水使其沉降,在经硅胶柱色谱法提纯得到单体M6^[12];另外,除了氟原子之外,苯并二噻吩单元还可以通过烷氧基、氰基等功能基团进行修饰。



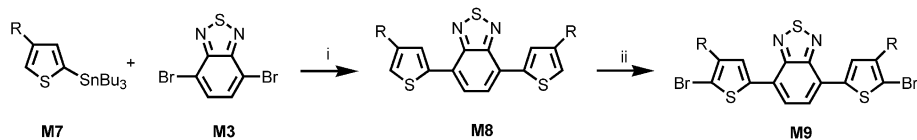
(i) 二氯亚砷, 吡啶, 6 h; (ii) 发烟硫酸, 液溴, 24 h

图 2 氟代BT单体的合成路线

Figure 2 Synthetic route of fluorinated BT monomer

二噻吩基BT(DTBT),是最常见的一种 π 桥修饰的BT单元,合成路径如图3所示。将M3与3-三丁基硒噻吩(M7)溶于四氢呋喃(THF)中,加入2%的双三苯基磷二氯化钯[PdCl₂(PPh₃)₂],在氩气保护条件下搅拌3h。反应产物经减压蒸馏后用硅胶柱色谱法提纯,得到单体M8,产率可达到88%。M8在

THF 中与 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)反应,经硅胶柱色谱法提纯后可得溴代单体 **M9**^[13]。



(i) 四氢呋喃, 双三苯基磷二氯化钯, 3 h; (ii) 四氢呋喃, NBS

图 3 DTBT 单体的合成路线

Figure 3 Synthetic route of DTBT monomer

对于聚合物太阳能电池给体材料,一般要求其具有在可见-近红外区有较宽且较强的吸收、易于加工成膜、有较高的空穴迁移率及适当较低的 HOMO 能级等特点。合成具有合适性能的单一聚合物较为困难,而合成具有给电子和受电子结构的 D-A 共聚物,通过分别调控其给受结构单元或单元比例来实现聚合物光电性质的调控则较为简单。这也是近期在给体材料方面研究的热点。

在 D-A 共聚的光伏材料研究中,BT 是常用的受电子结构单元。在分子设计中,通常需要引入侧基调控分子溶解性等性质,并在给受体单元间加入 π 桥,来改善其平面性。本部分将从不同的主链结构入手,来介绍 BT 在聚合物太阳能电池给体部分的应用。

2 以茈、咔唑及其衍生物为给电子单元的共轭聚合物

常用的给电子结构单元如茈、咔唑及其衍生物可与 BT 单元共聚,利用各自的推拉电子特性合成 D-A 共聚物,通过调控各自比例从而调控能级,得到具有良好性能的给体聚合物。

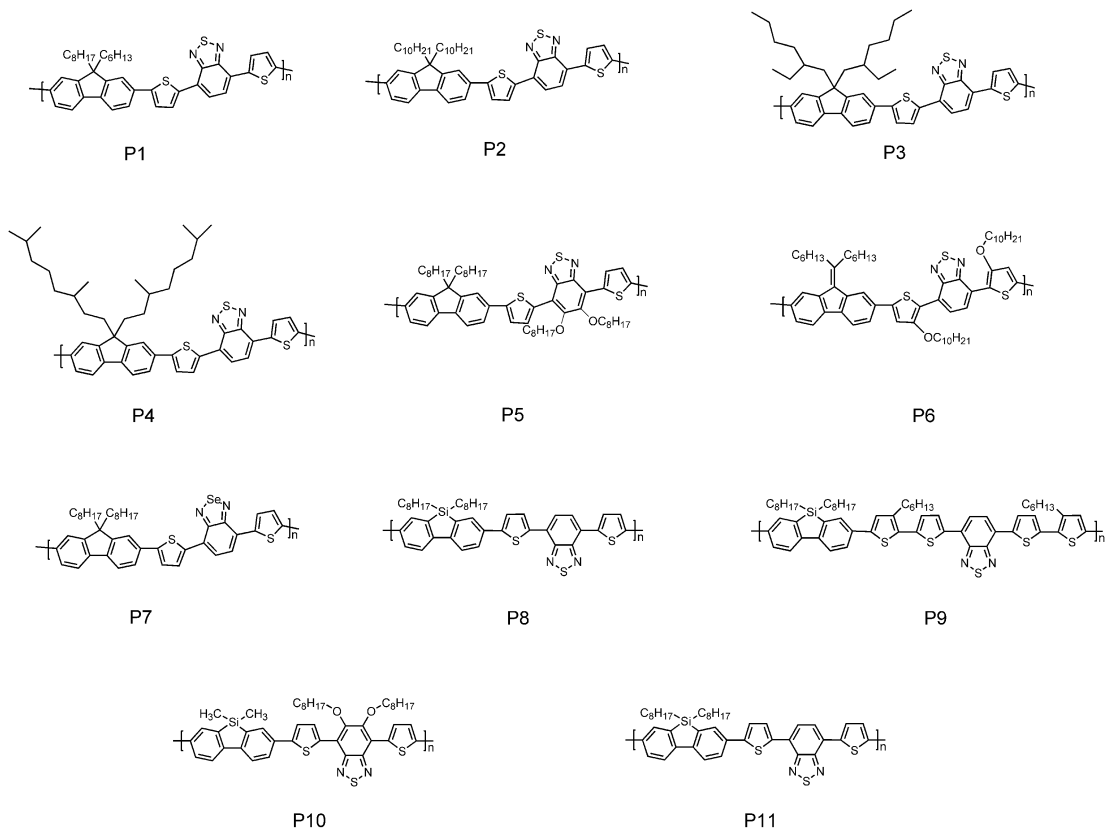
2003 年,Andersson 等将茈与 BT 单元用于聚合物太阳能电池给体材料^[14],以 **P1** 为给体,PC₆₁BM 为受体制备的器件得 $V_{oc}=1.04\text{V}$, $J_{sc}=4.66\text{mA/cm}^2$, $FF=56\%$, $PCE=2.2\%$ 的结果。此类共轭聚合物带隙一般在 2.0eV 左右, V_{oc} 均较高,在 1V 左右,但后续报道的类似的聚合物太阳能电池器件能量转换效率均不理想^[15~22]。2007 年,Veentra 等设计了主链结构一致但支链结构不同的聚合物 **P2**^[23],最终得到 $J_{sc}=7.7\text{mA/cm}^2$, $FF=54\%$, $PCE=4.2\%$ 的优化结果。侯剑辉等也合成了两种不同支链结构的聚合物 **P3** 和 **P4**^[24],后者的光伏性能更优,同样的条件下, PCE 可达到 4.5%,而前者只有 3.5%,支链结构对光伏性能的影响主要源于改进了聚合物的溶解性可加工性及聚集态结构。

薄志山等合成了在 BT 单元上引入由双键连接的含有烷氧基取代基的聚合物 **P5**,及无该双键的聚合物 **P6**^[25],二者对比,发现前者吸收光谱较后者产生了较大的红移,带隙降低了 0.2eV。基于前者与 PC₇₁BM 构成的光伏器件 $V_{oc}=0.89\text{V}$, $J_{sc}=10.5\text{mA/cm}^2$, $FF=51\%$, $PCE=4.8\%$,经 0.5% DIO 溶液作为添加剂进行优化后, $FF=70\%$, $PCE=6.2\%$ 。同样条件下后者能量转换效率仅为 3.1%,经添加剂处理后反而下降。

用尺寸大且电负性小的硒原子代替硫原子,得到苯并硒二唑,与 BT 相比在参与合成聚合物太阳能电池时可能带来不同的光伏性能。曹镛等研究合成了茈与苯并硒二唑的共聚物 **P7**^[26]。制备太阳能电池器件得到 0.91% 的能量转换效率, FF 和 J_{sc} 均低于相应的 BT 共聚物。

将茈的桥碳用同主族的硅原子代替,即得到硅茈。曹镛等合成了与 **P3** 结构基本相同的硅茈与 BT 共聚物 **P8**^[27],聚合物带隙由前者的 1.9eV 下降到 1.82eV。以 PC₆₁BM 为受体材料制备太阳能电池器件与 **P3** 相比, V_{oc} 由 0.95V 变为 0.90V, J_{sc} 提高到 9.5mA/cm², PCE 达到 5.4%。后续又合成了 **P9**^[28],与前一种聚合物相比,换用联噻吩作为给电子单元和受电子单元之间的连接。该聚合物带隙为 1.72eV,制备成器件测得 $V_{oc}=0.85\text{V}$, $J_{sc}=5.86\text{mA/cm}^2$, $FF=60\%$, $PCE=3.02\%$ 。在给受电子单元上分别引入不同的取代基,可调节共聚物的能级、溶解性及聚集态结构等,从而达到改善聚合物太阳能电池光伏性能的目的。薄志山等合成了两种硅茈和烷氧基取代 BT 共聚物 **P10** 和 **P11**^[29],二者只有硅茈上的取代基长

度不同,有长链取代基的后者能级较前者有少许下降。以前者和 PC₇₁ BM 共混制备的器件: $V_{OC} = 0.86\text{V}$, $J_{SC} = 5.77\text{mA/cm}^2$, $FF = 55\%$, $PCE = 2.72\%$, 而后者 $V_{OC} = 0.91\text{V}$, $J_{SC} = 11.5\text{mA/cm}^2$, $FF = 58\%$, $PCE = 6.05\%$, 相对来说,长的烷基链有利于聚合物的溶解,形成规整的聚合物形态,得到更高能量转换效率的太阳能电池。

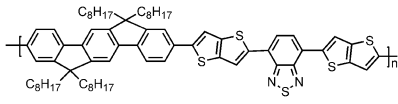


将给电子单元换为更大稠环结构的吡啶吩,范多旺等合成了 **P12** 和 **P13**^[30],前者以并噻吩作为过渡 π 桥,后者则以联噻吩作为过渡 π 桥, HOMO 能级略微下降,前者为 -5.54eV ,后者为 -5.50eV ,均以 PC₇₁ BM 为受体制备太阳能电池,能量转换效率分别为 3.13% 和 2.90% 。

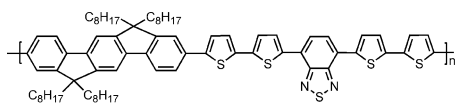
将芴的桥碳原子用氮原子代替,即为咪唑单元。氮原子有一对孤电子对,故含有咪唑单元的聚合物故含芴单元聚合物相比迁移率更高,以此制备为聚合物太阳能电池可能有更好的光伏性能。

2007 年,Leclerc 等首次将咪唑和 BT 的共聚物 **P14**^[31,32] 引入至光伏材料。该化合物稳定性良好, LUMO 能级与 HOMO 能级分别为 -3.6eV 和 -5.5eV ,带隙为 1.88eV ,以 PCBM 作为受体制备太阳能电池器件,经测量得到 $V_{OC} = 0.89\text{V}$, $J_{SC} = 6.92\text{mA/cm}^2$, $FF = 56\%$, $PCE = 3.6\%$ 。Heeger 等以 PC₇₁ BM 为受体,在电极结构上增加了 TiO_x 作为阴极修饰层,得到了 6.1% 的高能量转换效率^[33]。

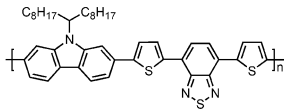
在 BT 单元上可引入侧基,改善分子聚集态。薄志山等即在其上引入烷氧基,合成聚合物 **P15**^[34], LUMO 能级与 HOMO 能级分别为 -3.35eV 和 -5.21eV ,较原聚合物能级提高,与 PCBM 匹配性更好,器件性能经测试为 $V_{OC} = 0.81\text{V}$, $J_{SC} = 9.6\text{mA/cm}^2$, $FF = 69\%$, $PCE = 5.4\%$,短路电流和填充因子显著增加。Lidzey 等在 **P15** 基础上扩大咪唑上的侧基,得到聚合物 **P16**,光学带隙明显增大至 1.98eV , $V_{OC} = 0.96\text{V}$ 。换用联噻吩作为 π 桥,得到聚合物 **P17**^[35],光学带隙为 1.93eV , $V_{OC} = 0.9\text{V}$ 。二者 PCE 分别为 4.22% 和 4.12% 。将 BT 五元环上的氮原子替换成氧原子或硒原子,即可得到苯并噻二唑或苯并硒二唑。曹铺等基于这两种化合物,合成了 **P18** 及 **P19** 两种共聚物,然而二者光伏性能都不太理想,后者最高能量转换效率为 2.58% ^[36~37]。



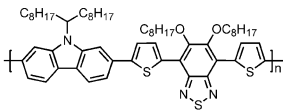
P12



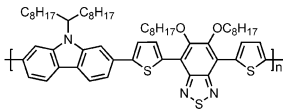
P13



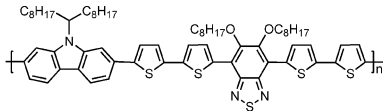
P14



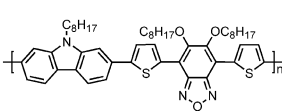
P15



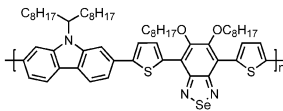
P16



P17



P18



P19

表 1 基于 P1-P19 光伏器件的基本性能

Table 1 Detailed photovoltaic parameters for P1-P19 based PSCs

聚合物	E_g/eV	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	$\mu_h/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	文献
P1	—	1.04	4.66	56	2.2	—	14
P2	—	0.999	7.7	54	4.2	—	23
P3	1.9	0.95	8.4	44	3.5	6×10^{-6}	24
P4	1.9	0.97	9.1	51	4.5	3×10^{-5}	24
P5	1.84	0.89	9.9	70	6.2	—	25
P6	2.04	0.97	6.7	47	3.1	1×10^{-2}	25
P7	2.3	0.85	2.53	32.7	0.91	—	26
P8	1.82	0.9	9.5	50.7	5.4	1×10^{-3}	27
P9	1.72	0.85	5.86	60	3.02	1.97×10^{-5}	28
P10	1.85	0.86	5.77	55	2.72	4.3×10^{-4}	29
P11	1.93	0.91	11.50	58	6.05	3.2×10^{-3}	29
P12	1.79	0.95	6.00	50	3.13	—	30
P13	1.77	0.95	6.34	41	2.90	—	30
P14	1.88	0.88	10.6	66	6.1	1×10^{-3}	31~33
P15	1.86	0.81	9.6	69	5.4	1×10^{-4}	34
P16	1.98	0.96	9.38	46.9	4.22	—	35
P17	1.93	0.9	8.44	54.2	4.12	—	35
P18	1.71	0.86	2.96	40.9	1.31	3.2×10^{-3}	36
P19	1.73	0.75	7.23	45	2.58	3.9×10^{-4}	37

3 主链含有噻吩环的共轭聚合物

噻吩五元环上的两个碳碳双键中的 π 电子和硫原子上的孤对电子形成了五原子六电子的富电子共轭单元,因此含有噻吩单元的聚合物材料往往具有高的电荷载流子迁移率。噻吩及并噻吩是 D-A 共轭

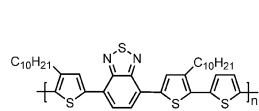
聚合物给体材料中常用的给电子结构单元。除此之外,噻吩也常用于连接给受电子结构单元,上述多次提及此类结构。此处将主要讨论以噻吩、并噻吩、二噻吩并环戊二烯、二噻吩并吡咯及二噻吩并噻咯等作为给体结构单元,与 BT 一同构成聚合物太阳能电池给体单元。

2006 年,曹镛等合成了共聚物 **P20**,是一个带隙仅为 1.38eV 的窄带隙聚合物,但光伏性能有待提高,与 PC₇₁BM 构成太阳能电池器件,开路电压为 0.65V,最高能量转换效率仅为 0.13%^[38]。Janssen 等通过改变给电子或受电子单元上的取代基,合成了 **P21** 到 **P24** 四种共轭聚合物,**P21** 光伏性能较差,能量转换效率仅为 0.42%,**P22** 性能最优,经测定 $V_{OC} = 0.93V$, $J_{SC} = 5.18mA/cm^2$, $FF = 46\%$, $PCE = 2.22\%$ ^[39]。耿延候等通过调控噻吩环的个数合成了一系列聚合物 **P25**^[40], $m = 2 \sim 6$,其中 $m = 6$ 时带隙最窄,为 1.76eV,以之与 PC₆₁BM 构成器件,能量转换效率可达到 2.23%。通过调控噻吩个数及侧链比例,Movileanu 等合成了聚合物 **P26** 和 **P27**,后者带隙略宽于前者,前者能量转换效率最高可达到 1.39%,而后者为 1.73%^[41]。Ting 等将噻吩环作为侧链,合成聚合物 **P28** 和 **P29**,以 PC₇₁BM 作为受体,分别得到 1.39% 和 1.28% 的能量转换效率^[42]。陈志宽等加长了侧链长度,以四联噻吩作为给电子单元合成聚合物 **P30**^[43]。带隙较窄,仅为 1.59eV,以 PC₇₁BM 作为受体制备的器件: $V_{OC} = 0.72V$, $J_{SC} = 12.3mA/cm^2$, $FF = 70.5\%$, $PCE = 6.26\%$,在同类聚合物中是个不小的突破。Osaka 等合成了类似的四联噻吩为给电子单元的聚合物 **P31** 及以萘并二噻二唑为受电子单元的聚合物 **P32**^[44]。后者有着更好的平面性及更强的分子间相互作用,带隙更窄。同样以 PC₆₁BM 作为受体,后者能量转换效率可达到 6.26%,而前者仅为 2.6%。Heister 等在主链上引入并噻吩单元,合成聚合物 **P33**,以 PC₆₁BM 为受体,能量转换效率也可以达到 5.2%^[45]。颜河等分别合成了 BT 单元(受电子单元)上氟取代的聚合物 **P34** 和噻吩单元(给电子单元)上氟取代的聚合物 **P35**,二者带隙基本相同,以 PC₇₁BM 作为受体构建太阳能电池,可分别得到 10.5% 和 10.4% 的高能量转换效率,前者以噻吩取代的富勒烯衍生物 TC₇₁BM 作为受体,可得到 10.8% 的能量转换效率。将 BT 单元替换为萘并噻二唑,合成聚合物 **P36**,相比于前两者, J_{SC} 有所提高,能量转换效率可达到 10.1%^[46]。随后,颜河等调整了噻吩 π 桥上所取代的烷基链,合成聚合物 **P37**,以 PC₇₁BM 为受体,通过换用不同的主溶剂和添加剂调控活性层形貌,最终以三甲苯(TPM)为主溶剂,苯萘(PN)为添加剂,使得活性层达到合适的相区尺寸和较高的相区纯度。以此条件制备的太阳能电池器件能量转换效率达到 11.7%,是现今最高能量转换效率的有机太阳能电池^[9]。

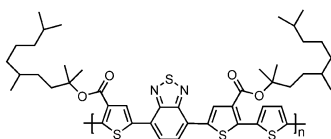
在噻吩与 BT 共聚物主链上加入双键,李永舫课题组合成了聚合物 **P38**^[47],带隙仅为 1.5eV,是典型的窄带隙聚合物,但光伏性能较差,能量转换效率仅为 0.51%。Reynolds 合成了类似的主链含有双键的聚合物 **P39**,能量转换效率在 0.2% ~ 0.3%^[48]。主链中增加噻吩环的比例,Kim 等合成了聚合物 **P40**^[49],相对于前两种聚合物,光伏性能有一定的提升,能量转换效率可达到 1.0%。

噻吩并环戊二烯或类似五元环结构,可有效消除噻吩环间的扭转倾向,使结构单元平面性提高,且使共轭性得到提高。2006 年,Mühlbacher 等首次报道了该类化合物与 BT 共聚在光伏领域的应用,聚合物结构为 **P41**^[50]。该聚合物带隙约为 1.4eV,与 PC₇₁BM 共混制备太阳能电池能量转换效率为 3.2%。后续报道该器件能量转换效率达到 3.5%^[51]。Heegar 等考虑对此器件活性层结构进行优化,使用 1,8-二硫醇溶解作为添加剂优化活性层形貌,得到器件性能为 $V_{OC} = 0.62V$, $J_{SC} = 16.2mA/cm^2$, $FF = 45.6\%$, $PCE = 5.5\%$ ^[52]。

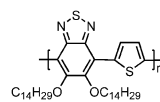
Nerher 等在 BT 结构中引入了氟原子,合成聚合物 **P42**^[53]。氟原子能有效降低聚合物能级,从而提高器件的开路电压。以 1% 的 DIO 进行优化,得到能量转换效率为 6.16%,其中 $V_{OC} = 0.74V$, $J_{SC} = 14.08mA/cm^2$, $FF = 58\%$, $PCE = 6.26\%$ 。Yang 课题组在 BT 单元上引入两个氟原子,合成聚合物 **P43**,以 PC₇₁BM 作为受体制备的器件性能为 $V_{OC} = 0.85V$, $J_{SC} = 12.6mA/cm^2$, $FF = 52\%$, $PCE = 5.6\%$,在此基础上改变噻吩并五元环结构,在其中插入一个氧原子,合成聚合物 **P44**^[54],可得到 7.9% 的能量转换效率。基于此及 P3HT:ICBA(茚双加成 C₇₀ 衍生物)构成串联叠层电池,经测量 $V_{OC} = 1.53V$, $J_{SC} = 10.1mA/cm^2$, $FF = 68.5\%$, $PCE = 10.6\%$ 。Moule 等在原结构上加入噻吩单元作为 π 桥,得到聚合物



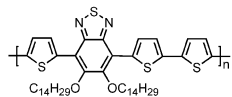
P20



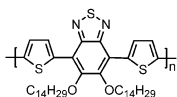
P21



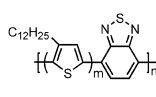
P22



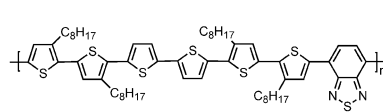
P23



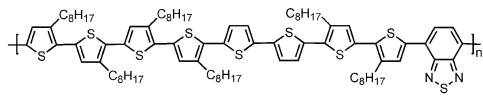
P24



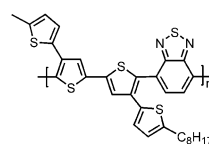
P25



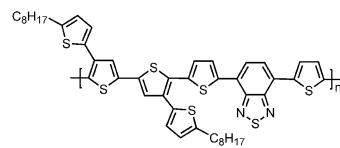
P26



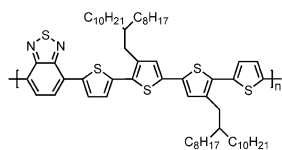
P27



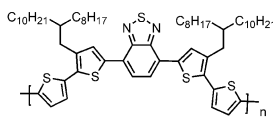
P28



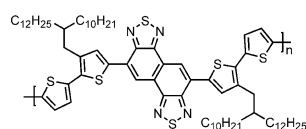
P29



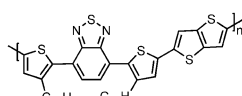
P30



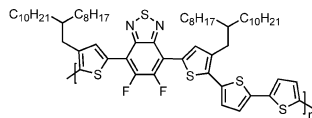
P31



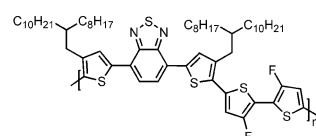
P32



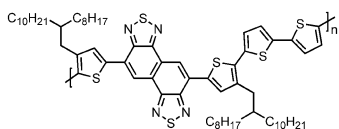
P33



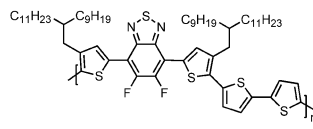
P34



P35



P36



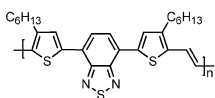
P37

P45^[55] 由于该结构使得分子平面性下降,以之构成的器件性能较差,能量转换效率仅有 2.1%。

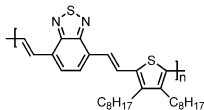
将环戊二烯中的桥碳原子用同主族硅原子替代,即为二噻吩并噻咯结构。2008 年,侯剑辉等报道了基于该结构单元与 BT 的共轭聚合物 **P46**^[56],HOMO 能级较二噻吩并环戊二烯的对应结构聚合物降低 0.1eV,以 P₇₁BM 为受体构成的聚合物太阳能电池可达到 5.1% 的能量转换效率,其中 V_{OC}=0.68V, J_{SC}=12.7mA/cm², FF=55%。插入噻吩 π 桥,得到聚合物 **P47**^[57],带隙变宽,链扭曲程度增加,导致填充因子和短路电流下降。后续基于并噻咯结构的报道也都得到了 5% 以上的能量转换效率^[58,59]。将桥碳原子用氮原子替代,即为二噻吩并吡咯结构,给电子性更强,与 BT 共聚得到的聚合物带隙更窄,但 HOMO 能级高,限制了开路电压。耿延候等基于此结构合成了一系列聚合物^[60],侧链分别为五、六、八个碳的烷

基链。侧基为五个碳的聚合物 **P48** 性能最佳,能量转换效率可达到 2.80%。

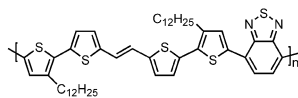
Jassen 等用氧原子代替 BT 中的氮原子,合成类似结构的聚合物 **P49**^[61],HOMO 能级较原聚合物略微下降,与 PCBM 共混构成太阳能电池器件: $V_{oc}=0.78V$, $J_{sc}=5.2mA/cm^2$, $FF=60\%$, $PCE=2.5\%$ 。Kim 等用硒原子代替氮原子,合成相应聚合物 **P50** 和以噻吩环作为 π 桥的聚合物 **P51**^[62],带隙均宽于 BT 类,基于此构成的太阳能电池器件能量转换效率均较低,后者能量转换效率为 1.34%。



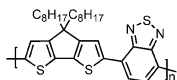
P38



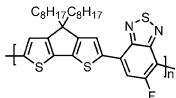
P39



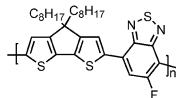
P40



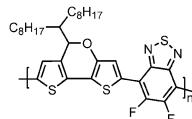
P41



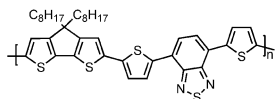
P42



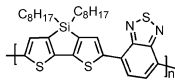
P43



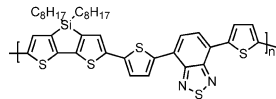
P44



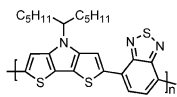
P45



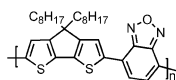
P46



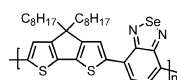
P47



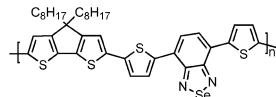
P48



P49



P50



P51

4 主链含有苯并二噻吩的共轭聚合物

苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩是一个具有高度平面性的结构,空穴迁移率较高,故可以作为共轭聚合物中的给体结构单元发挥作用。苯并二噻吩与 BT 共聚合成的一系列共轭聚合物在有机太阳能电池领域有着较为广泛的应用。

2008 年,侯剑辉等将苯并二噻吩单元用于太阳能电池领域,以此作为给体单元,合成了一系列 D-A 共轭聚合物^[63]。其中,**P52** 为苯并二噻吩与 BT 的共聚物,带隙为 1.91eV,属于中等带隙聚合物,HOMO 能级较低,为 -5.10eV。以 PC₆₁BM 作为受体构成太阳能电池器件,光伏性能较差,经测定 $V_{oc}=0.68V$, $J_{sc}=2.97mA/cm^2$, $FF=44\%$, $PCE=0.90\%$ 。

尤为课题组等以噻吩作为 π 桥,且将苯并二噻吩上取代基换为烷基,合成共聚物 **P53**,在其基础上设计了氟取代 BT 的共聚物 **P54**^[64]。氟取代的聚合物 LUMO 与 HOMO 能以均下移,故后者开路电压较高,可达到 0.91V,以 PC₆₁BM 为受体构成的太阳能电池能量转换效率分别为 5.0% 和 7.2%。后又比较了不同数目氟原子对该类材料的影响,合成三种分别为无氟、单氟和双氟取代的共聚物^[65]。由于 HOMO 能级顺次降低,以该几种材料制备的太阳能电池开路电压顺次增大,能量转换效率也顺次提高。双氟取代共聚物 **P55** 能量转换效率可达 7.16%。

李耀文等通过改变噻吩 π 桥上的烷基链长度改变聚合物的聚集形态等,合成了带有 6、8、10、12 四种不同碳个数的烷基侧链的聚合物^[66]。侧链长度并不影响聚合物带隙,同等条件下制备的太阳能电池以 8

个碳的烷基侧链聚合物 **P56** 光伏性能最好,能量转换效率可达到 2.88%。李永舫课题组通过改变 π 桥单元,合成了聚合物 **P57**、**P58** 和 **P59**^[67]。其中,以并噻吩为 π 桥的聚合物 **P57** 带隙最窄,仅为 1.66eV,该聚合物光伏性能最优,能量转换效率可达到 4.93%。

表 2 基于 P20-P51 光伏器件的基本性能
Table 2 Detailed photovoltaic parameters for P20-P51 based PSCs

聚合物	E_g/eV	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	$\mu_{th}/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	文献
P20	1.46	0.60	0.65	33	0.13	—	38
P21	1.69	0.90	1.36	34	0.42	—	39
P22	1.74	0.93	5.18	46	2.22	—	39
P23	1.75	0.61	6.21	47	1.78	—	39
P24	1.73	0.76	2.56	32	0.62	—	39
P25	1.76	0.85	5.62	47	2.23	3.65×10^{-3}	40
P26	1.89	0.51	5.34	51	1.39	—	41
P27	1.93	0.68	5.20	49	1.73	—	41
P28	2.28	0.90	4.71	33	1.39	1.31×10^{-2}	42
P29	1.66	0.57	6.28	36	1.28	3.81×10^{-2}	42
P30	1.59	0.72	12.3	70.5	6.26	0.2	43
P31	1.54	0.74	5.6	63	2.6	2.1×10^{-2}	44
P32	1.39	0.76	12.0	69	6.3	0.35	44
P33	2.10	0.70	11.3	65	5.2	—	45
P34	1.65	0.77	18.4	74	10.5	1.5×10^{-3}	46
P35	1.63	0.77	18.2	74	10.4	—	46
P36	1.53	0.76	19.8	68	10.1	—	46
P37	1.75	0.78	19.8	74	11.4	7×10^{-3}	9
P38	1.50	0.66	3.10	—	0.51	—	47
P39	1.68	0.61	1.6	—	0.3	—	48
P40	1.57	0.54	5.29	35	1	2.5×10^{-2}	49
P41	1.4	0.65	11	47	3.2	2×10^{-2}	50
P42	1.45	0.74	14.08	58	6.04	1.0×10^{-3}	51
P43	1.51	0.85	12.6	52	5.6	4.8×10^{-4}	53
P44	1.38	0.68	17.8	65	7.9	3.2×10^{-3}	54
P45	—	0.6	8.3	42	2.1	2×10^{-4}	55
P46	1.45	0.68	12.7	55	5.1	3×10^{-3}	56
P47	1.82	0.9	9.5	50.7	5.4	1×10^{-3}	57
P48	1.73	0.55	12.3	44	2.80	—	60
P49	1.47	0.78	5.2	60	2.5	—	61
P50	1.76	0.54	5.42	38.3	1.12	2.9×10^{-4}	62
P51	1.84	0.55	6.63	36.9	1.34	3.4×10^{-4}	62

尤为课题组在苯并二噻吩单元上引入噻吩侧基,扩大了分子的平面性,并通过调整主链上引入的烷基链,合成四种不同的聚合物,效果均不尽如人意。经测定,聚合物 **P60**^[68] 光伏性能最好,经添加 3%DIO

优化后, $V_{oc}=0.67V$, $J_{sc}=6.38mA/cm^2$, $FF=50\%$, $PCE=2.17\%$ 。侯剑辉等在苯并二噻吩苯环上对应位点引入噻吩侧基, 合成聚合物 **P61**^[69]。构成太阳能电池器件, 得到较高的开路电压为 $0.92V$, 最终能量转换效率可达到 5.66% 。类似的苯并二噻吩结构, 彭强等合成了含有烷氧基取代的 BT 单元的聚合物 **P62**^[70]。以 $PC_{71}BM$ 为受体构成太阳能电池器件能量转换效率可分别达到 5.64% 。将 BT 单元用氟取代可降低其 HOMO 能级, 得到 $0.86V$ 的开路电压。侯剑辉等改变 π 桥, 合成了分别以噻吩和并噻吩作为 π 桥的聚合物 **P63** 和 **P64**, 二者的吸收光谱均较宽其中, 后者因分子中 $\pi-\pi$ 堆积更为强烈, 空穴迁移率更高, 构成的聚合物太阳能电池器件能量转换效率更高, 可达到 6.03% ^[71]。随后, 在此基础上用烷氧基修饰 BT 单元, 合成了聚合物 **P65** 及 **P66**, 修饰后, 填充因子都有了提升, 在经过退火后处理后, 以并噻吩为 π 桥的聚合物 **P65** 能量转换效率可达到 6.3% ^[72]。Wong 和 Jones 等合成了以多个烷基取代噻吩为苯丙二噻吩侧基的聚合物 **P67**^[73], 以 $PC_{71}BM$ 为受体构建的反向器件结构的聚合物太阳能电池得到 6.4% 的能量转换效率, 后调整界面层, 得到 9.4% 的高效率, 这也是该类聚合物目前取得的最高效率。

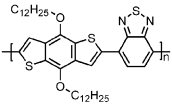
除噻吩侧基外, 苯环也被引入在苯并二噻吩单元上, 扩大其共轭面积, 以达到更好的光伏特性。侯剑辉等合成了在苯并二噻吩上链接烷基取代的苯环, 合成了聚合物 **P68**, 具有较低的能级。在以 $PC_{71}BM$ 为受体, 添加 0.5% DIO 作为添加剂的条件下, 构建的聚合物太阳能电池可达到 8.07% 的能量转换效率^[74]。李永舫课题组在类似结构基础上用烷氧基和氟原子分别取代在给受体结构单元上调制分子性能, 合成了聚合物 **P69**, 迁移率较高, 以 $PC_{71}BM$ 为受体构建的聚合物太阳能电池能量转换效率为 2.70% ^[75]。

P70 和 **P71** 是 Wong 等基于萘并二噻吩合成的共轭聚合物^[76]。二者 HOMO 能级均较低, 带隙较窄, 约为 $1.64eV$, 但光伏性能有较大差距。同等条件下, 前者能量转换效率仅为 0.62% , 可能是由于主链结构单元较短, 支链的空间位阻较大, 影响聚合物的聚集形态。以噻吩作为 π 桥, 材料光伏性质有了明显的改善, 能量转换效率可达到 5.27% 。尤为课题组等同样基于萘并二噻吩与 BT, 通过改变侧链合成了一系列聚合物^[77]。以 $PC_{71}BM$ 为受体构成太阳能电池器件, 经测定, **P72** 光伏性能最优, $V_{oc}=0.69V$, $J_{sc}=10.67mA/cm^2$, $FF=45.9\%$, $PCE=3.36\%$ 。随后, 其又在该聚合物基础上合成和氟取代和非氟取代的一系列聚合物^[78]。经测定, 聚合物 **P73** 的光伏性能最好, $V_{oc}=0.81V$, $J_{sc}=10.9mA/cm^2$, $FF=63.6\%$, $PCE=5.6\%$ 。

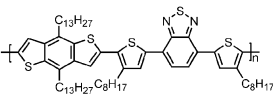
黄飞课题组用噻吩基取代的苯并二噻吩单元合成窄带隙的聚合物 **P74**, 带隙仅为 $1.58eV$, 以 $PC_{71}BM$ 为受体构成的太阳能电池器件能量转换效率为 6.0% ^[79]。同样以二维共轭苯并二噻吩单元作为给电子单元, 李永舫课题组使用双氟取代的苯并三氮唑作为受电子单元与之共聚, 合成了聚合物 **P75**, 迁移率较高。以 $PC_{71}BM$ 为受体构成的太阳能电池器件能量转换效率为 6% , 此时的膜厚为 $190nm$, 当活性层厚度达到 $400nm$ 时, 该结构的器件效率仍有 4.74% ^[80]。曹镛课题组基于萘并三氮唑合成了一系列聚合物, 结构为 **P76** 的聚合物光伏性能最佳。以 $PC_{71}BM$ 为受体构成的太阳能电池, 在反向器件结构中可达到 7.11% 的高能量转换效率^[81]。

Coffin 等用氧原子取代 BT 中的硫原子, 合成共轭聚合物 **P77**^[82]。通过调整各种制备条件, 以氯苯为主溶剂, 2% 氯萘为添加剂处理, 可以得到 5.65% 的能量转换效率。李永舫课题组合成了以并噻吩为 π 桥的类似共聚物 **P78**^[83], HOMO 能级较低, 为 $-5.31eV$ 。迁移率受退火处理影响较大, $200^\circ C$ 条件下退火处理后, 迁移率是未退火的 12 倍。该材料制成器件, 能量转换效率可达到 7.05% 。

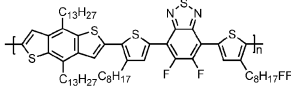
Tajima 等用硒原子取代 BT 中的硫原子, 以噻吩单元作为 π 桥, 合成共轭聚合物 **P79**^[84], 带隙较窄, 仅为 $1.55eV$ 。以 $PC_{71}BM$ 作受体制备器件, 能量转换效率可达到 5.18% , 略高于同等条件下 BT 结构的器件。Kim 等合成了氟取代的苯并硒二噻吩的共轭聚合物, 通过改变苯并二噻吩上的侧链合成聚合物 **P80** 和 **P81**^[85]。二者带隙相近, 分别为 $1.66eV$ 和 $1.69eV$, 但由于侧链不同, 聚集形态相差较大, 光伏性能有很大差别。以 $PC_{71}BM$ 为受体制备成反向器件, 前者能量转换效率仅为 1.90% , 而后者可达到 5.74% 。后者与 P3HT: $PC_{71}BM$ 制备串联叠层电池, 能量转换效率可以达到 7.15% 。李永舫课题组以二维共轭



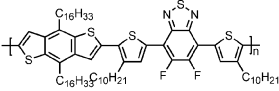
P52



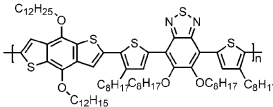
P53



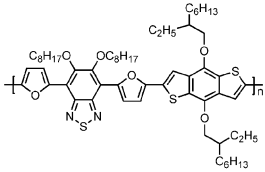
P54



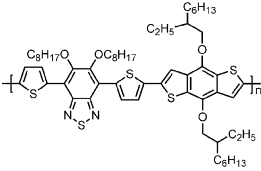
P55



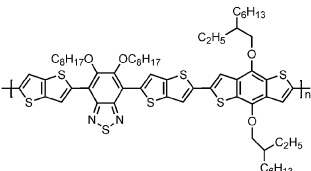
P56



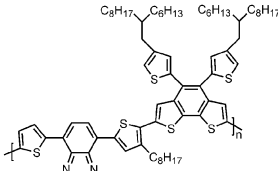
P57



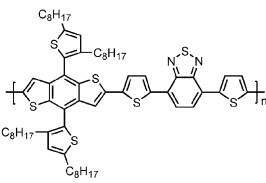
P58



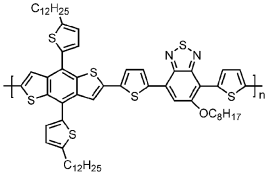
P59



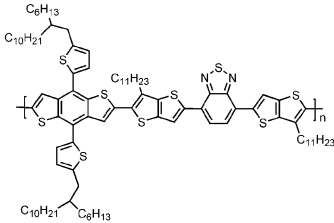
P60



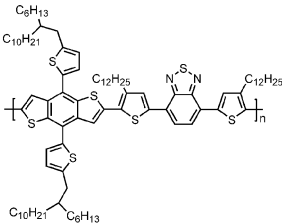
P61



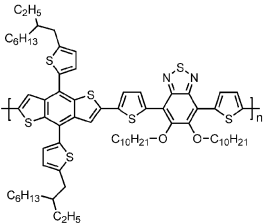
P62



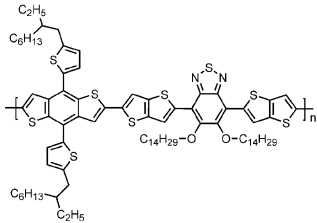
P63



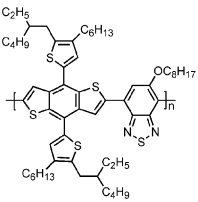
P64



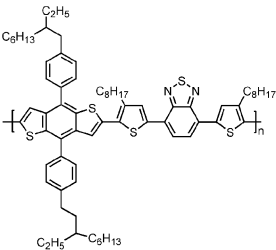
P65



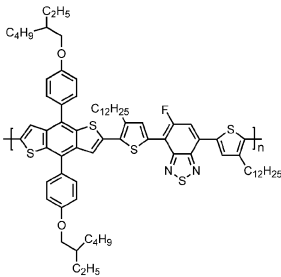
P66



P67



P68



P69

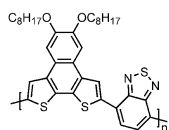
苯并二噻吩单元与该受电子单元共聚,合成聚合物 **P82**。该材料空穴迁移率较高,但与受体相容性差,因而光伏性能表现较差,以之构成的聚合物太阳能电池能量转换效率仅为 2.20%^[86]。

表 3 基于 P52-P82 光伏器件的基本性能
Table 3 Detailed photovoltaic parameters for P52-P82 based PSCs

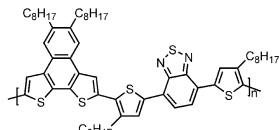
聚合物	E_g/eV	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	$\mu_h/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	文献
P52	1.91	0.68	2.97	44	0.90	—	63
P53	1.7	0.87	10.03	57.3	5.0	—	64
P54	1.7	0.91	12.92	61.2	7.2	—	64
P55	1.73	0.90	12.2	62.1	7.16	3.6×10^{-4}	65
P56	1.76	0.70	7.19	52	2.88	—	66
P57	1.96	0.94	6.50	46	2.81	2.1×10^{-3}	67
P58	1.91	0.82	9.45	48	3.72	2.9×10^{-3}	67
P59	1.66	0.69	11.34	63	4.93	8.6×10^{-3}	67
P60	1.69	0.67	6.38	50.79	2.17	1.6×10^{-5}	68
P61	1.75	0.92	10.70	57.5	5.66	—	69
P62	1.67	0.82	12.53	54.9	5.64	—	70
P63	1.63	0.82	5.78	49.5	2.34	1.58×10^5	71
P64	1.65	0.78	12.46	62.0	6.03	1.97×10^{-3}	71
P65	1.79	0.96	9.10	51.8	4.9	1.95×10^{-3}	72
P66	1.73	0.80	11.83	66.6	6.3	5.63×10^{-3}	72
P67	1.80	0.92	15.4	66	9.4	8.09×10^{-2}	73
P68	1.70	0.88	12.94	70.9	8.07	8.09×10^{-2}	74
P69	1.53	0.79	7.23	47.08	2.70	3.8×10^{-3}	75
P70	1.64	0.66	2.76	34	0.62	—	76
P71	1.64	0.64	13.50	62	5.27	—	76
P72	1.34	0.69	10.67	45.90	3.36	8.05×10^{-6}	77
P73	1.72	0.81	10.9	63.6	5.6	4.49×10^{-5}	78
P74	1.58	0.80	11.71	61.0	6.0	$\approx 10^{-5}$	79
P75	1.91	0.75	11.9	67.2	6.0	2.4×10^{-3}	80
P76	1.93	0.92	11.71	65.0	7.11	1×10^{-4}	81
P77	1.89	0.887	13.6	50.8	5.65	—	82
P78	1.79	0.76	13.87	66.6	7.05	2.3×10^{-2}	83
P79	1.55	0.60	13.58	64	5.18	5.4×10^{-3}	84
P80	1.66	0.76	10.42	61	1.90	1.00×10^{-5}	85
P81	1.69	0.77	4.27	58	5.74	1.52×10^{-5}	85
P82	1.66	0.81	5.36	50.6	2.20	1.11×10^{-3}	86

5 小结与展望

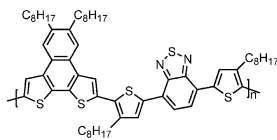
本文简要介绍了苯并噻二唑单元在聚合物太阳能电池给体材料设计中的应用。苯并噻二唑单元以其良好的接受电子特性而被广泛地应用于构建聚合物太阳能电池给体材料中,与不同的给电子单元如



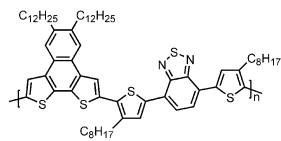
P70



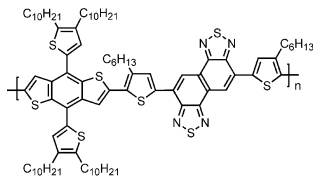
P71



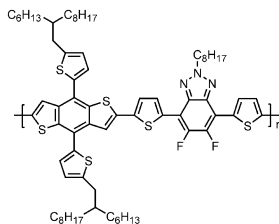
P72



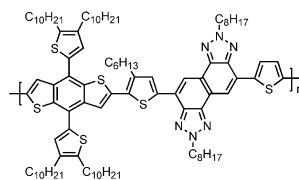
P73



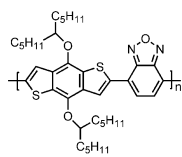
P74



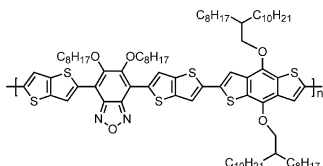
P75



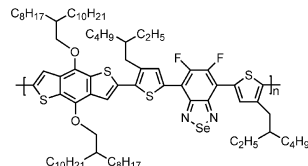
P76



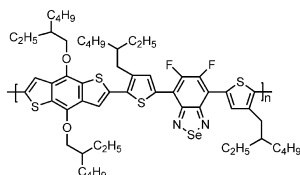
P77



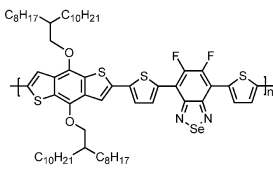
P78



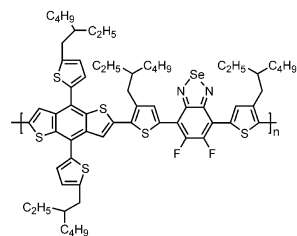
P79



P80



P81



P82

茱、呋唑、噻吩、苯并二噻吩及其衍生物等共聚,可以得到一系列具有不同光学带隙、分子能级以及迁移率的 D-A 共聚物。在有机太阳能电池中,许多基于 BT 的聚合物都取得了十分突出的光伏性能,目前文献报道最高可达 11.7%。

相较于无机太阳能电池,目前聚合物太阳电池的能量转换效率仍偏低,离产业化仍存在一段距离。设计性能更加优异的给受体材料依旧是提高有机太阳能电池电池能量转换效率的关键手段。有机聚合物太阳电池领域发展迅速,效率提高较快,且有机化合物种类繁多,性能调控容易,我们可以期待有机太阳电池取得更大的突破。

参考文献:

- [1] Chen J, Cao Y. Acc Chem Res, 2009, 42(11), 1709~1718.
- [2] Boudreault P L T, Najari A, Leclerc M. Chem Mater, 2011, 23 (3): 456~469.
- [3] 李永舫. 高分子通报, 2011, 11: 33~49.
- [4] 刘鹏, 孙江曼, 赵宝锋, 黄飞, 吴宏滨, 陈军武, 曹镛. 中国科学: 化学, 2013, 42 (11): 1398~1406.
- [5] Yuan Y, Reece T J, Sharma P, Poddar S, Ducharme S, Gruverman A, Yang Y, Huang J. Nat Mater, 2011, 10 (4): 296~302.
- [6] 霍利军, 侯剑辉. 中国科学: 化学, 2012, 42 (5): 702~714.

- [7] Spanggaard H, Krebs F C. *Sol Energ Mat Sol C*, 2004, 83 (2/3): 125~146.
- [8] Brabec C J. *Sol Energ Mat Sol C*, 2004, 83 (2/3): 273~292.
- [9] Zhao J B, Li Y K, Yang G F, Jiang K, Lin H R, Ade H, Ma W, Yan H. *Nature Energy*, 2016, 1: 1~7.
- [10] DaSilveira Neto B A, Lopes A S A, Ebeling G, Gonçalves R S, Costa V E U, Quina F H, Dupont J. *Tetrahedron*, 2005, 61 (46): 10975~10982.
- [11] Hou J, Park M, Zhang Q, Yao Y, Chen L, Li J, Yang Y. *Macromolecules*, 2008, 41, 6012~6018.
- [12] Dou L, Chen C C, Yoshimura K, Ohya K, Chang W-H, Gao J, Liu Y, Richard E, Yang Y. *Macromolecules*, 2013, 46 (9): 3384~3390.
- [13] Meng H, Huang W. *J Org Chem*, 2000, 65, 3894.
- [14] Svensson M, Zhang F, Veenstra S, Verhees W, Hummelen J, Kroon J, Inganas O, Andersson M. *Adv Mater*, 2003, 15 (12), 988~991.
- [15] Zhou Q, Hou Q, Zheng L, Deng X, Yu G, Cao Y. *Appl Phys Lett*, 2004, 84 (10): 1653~1655.
- [16] Persson N K, Arwin H, Inganas O. *J Appl Phys*, 2005, 97 (3): 034503-1~8.
- [17] Jespersen K G, Zhang F, Gadisa A, Sundström V, Yartsev A, Inganäs O. *Org Electron*, 2006, 7 (4): 235~242.
- [18] Yao Y, Shi C, Li G, Shrotriya V, Pei Q, Yang Y. *Appl Phys Lett*, 2006, 89 (15): 153507-1~3.
- [19] Loi M A, Toffanin S, Muccini M, Forster M, Scherf U, Scharber M. *Adv Funct Mater*, 2007, 17 (13): 2111~2116.
- [20] Wong H, Wang P, Abrusci A, Svensson M, Andersson M, Greenham N. *J Phys Chem C*, 2007, 111, 5244~5249.
- [21] Park J S, Ryu T I, Song M, Yoon K J, Lee M J, Shin I A, Lee G-D, Lee J W, Gal Y-S, Jin S-H. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2008, 46 (18): 6175~6184.
- [22] Chen X, Schulz G, Han X, Zhou Z, Holdcroft S. *J Phys Chem C*, 2009, 113, 8505~8512.
- [23] Slooff L H, Veenstra S C, Kroon J M, Moet D J D, Sweelssen J, Koetse M M. *Appl Phys Lett*, 2007, 90 (14): 143506-1~3.
- [24] Chen M-H, Hou J, Hong Z, Yang G, Sista S, Chen L M, Yang Y. *Adv Mater*, 2009, 21 (42): 4238~4242.
- [25] Du C, Li C, Li W, Chen X, Bo Z, Veit C, Ma Z, Wuerfel U, Zhu H, Hu W, Zhang F. *Macromolecules*, 2011, 44 (19): 7617~7624.
- [26] Luo J, Hou Q, Chen J, Cao Y. *Synth Met*, 2006, 156 (5/6): 470~475.
- [27] Wang E, Wang L, Lan L, Luo C, Zhuang W, Peng J, Cao Y. *Appl Phys Lett*, 2008, 92 (3): 033307-1~3.
- [28] Cai W, Wang M, Zhang J, Wang E, Yang T, He C, Moon J S, Wu H, Gong X, Cao Y. *J Phys Chem C*, 2011, 115 (5): 2314~2319.
- [29] Song J, Du C, Li C, Bo Z. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2011, 49, 4267~4274.
- [30] Xia Y, He Z, Tong J, Li B, Wang C, Cao Y, Wu H, Woo H Y, Fan D. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212 (11): 1193~1201.
- [31] Blouin N, Michaud A, Leclerc M. *Adv Mater*, 2007, 19 (17): 2295~2300.
- [32] Blouin N, Michaud A, Gendron D, Wakim S, Blair E, Neagu~Plesu R, Belletete M, Durocher G, Tao Y, Leclerc M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130 (2): 732~742.
- [33] Park S H, Roy A, Beaupré S, Cho S, Coates N, Moon J S, Moses D, Leclerc M, Lee K, Heeger A J. *Nature Photonics*, 2009, 3 (5): 297~302.
- [34] Qin R, Li W, Li C, Du C, Veit C, Schleiermacher H F, Andersson M, Bo Z, Liu Z, Inganas O, Wuerfel U, Zhang F. *J Am Chem Soc*, 2009, 131 (41): 14612~14613.
- [35] Yi H, Al-Faifi S, Iraqi A, Watters D C, Kingsley J, Lidzey D G. *J Mater Chem*, 2011, 21 (35): 13649~13656.
- [36] Ding P, Zhong C, Zou Y, Pan C, Wu H, Cao Y. *The J Phys Chem C*, 2011, 115 (32): 16211~16219.
- [37] Zhao W, Cai W, Xu R, Yang W, Gong X, Wu H, Cao Y. *Polymer*, 2010, 51 (14): 3196~3202.
- [38] Xia Y, Deng X, Wang L, Li X, Zhu X, Cao Y. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27 (15): 1260~1264.
- [39] Helgesen M, Gevorgyan S A, Krebs F C, Janssen R A J. *Chem Mater*, 2009, 21 (19): 4669~4675.
- [40] Yue W, Zhao Y, Tian H, Song D, Xie Z, Yan D, Geng Y, Wang F. *Macromolecules*, 2009, 42 (17): 6510~6518.
- [41] Liang F, Lu J, Ding J, Movileanu R, Tao Y. *Macromolecules*, 2009, 42 (16): 6107~6114.
- [42] Tsai J H, Lee W Y, Chen W C, Yu C Y, Hwang G W, Ting C. *Chem Mater*, 2010, 22 (10): 3290~3299.
- [43] Ong K H, Lim S L, Tan H S, Wong H K, Li J, Ma Z, Moh L C, Lim S H, de Mello J C, Chen Z K. *Adv Mater*, 2011, 23 (11): 1409~1413.
- [44] Osaka I, Shimawaki M, Mori H, Doi I, Miyazaki E, Koganezawa T, Takimiya K. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (7): 3498~3507.
- [45] Biniek L, Chochos C L, Leclerc N, Hadzioannou G, Kallitsis J K, Bechara R, Lévêque P, Heiser T. *J Mater Chem*, 2009, 19 (28): 4946~4951.
- [46] Liu Y, Zhao J, Li Z, Mu C, Ma W, Hu H, Jiang K, Lin H, Ade H, Yan H. *Nat Commun*, 2014, 5: 6293~6301.
- [47] He Y, Zhao G, Min J, Zhang M, Li Y. *Polymer*, 2009, 50 (21): 5055~5058.
- [48] Mei J, Heston N C, Vasilyeva S V, Reynolds J R. *Macromolecules*, 2009, 42 (5): 1482~1487.

- [49] Lim B,Jo J,Khim D,Jeong H G,Yu B K,Kim J,Kim D Y. *Org Electron*,2010,11 (11):1772~1778.
- [50] Mühlbacher D,Scharber M,Morana M,Zhu Z,Waller D,Gaudiana R,Brabec C. *Adv Mater*,2006,18 (21):2884~2889.
- [51] Zhu Z,Waller D,Gaudiana R,Morana M,Mühlbacher D,Scharber M,Brabec C. *Macromolecules*,2007,40 (6):1981~1986.
- [52] Peet J,Kim J Y,Coates N E,Ma W L,Moses D,Heeger A J,Bazan G C. *Nat Mater*,2007,6 (7):497~500.
- [53] Albrecht S,Janietz S,Schindler W,Frisch J,Kurpiers J,Kniepert J,Inal S,Pingel P,Fostiropoulos K,Koch N,Neher D. *J Am Chem Soc*,2012,134 (36):14932~14944.
- [54] You J,Dou L,Yoshimura K,Kato T,Ohya K,Moriarty T,Emery K,Chen C C,Gao J,Li G,Yang Y. *Nat Commun*,2013,4:1446~1456.
- [55] Moule' A J,Tsami A,Bünnagel T W,Forster M,Kronenberg N M,Scharber M,Koppe M,Morana M,Brabec C J,Meerholz K,Scherf U. *Chem Mater*,2008,20 (12):4045~4050.
- [56] Hou J,Chen H,Zhang S,Li G,Yang Y. *J Am Chem Soc*,2008,130,16144~16145.
- [57] Wang E,Wang L,Lan L,Luo C,Zhuang W,Peng J,Cao Y. *Appl Phys Lett*,2008,92 (3):033307-1~3.
- [58] Chen H Y,Hou J,Hayden A E,Yang H,Houk K N,Yang Y. *Adv Mater*,2010,22 (3):371~375.
- [59] Morana M,Azimi H,Dennler G,Egelhaaf H-J,Scharber M,Forberich K,Hauch J,Gaudiana R,Waller D,Zhu Z,Hingerl K,van Bavel S S,Loos J,Brabec C J. *Adv Funct Mater*,2010,20 (7):1180~1188.
- [60] Yue W,Zhao Y,Shao S,Tian H,Xie Z,Geng Y,Wang F. *J Mater Chem*,2009,19 (15):2199~2206.
- [61] Bijleveld J C,Shahid M,Gilot J,Wienk M M,Janssen R A J. *Adv Funct Mater*,2009,19 (20):3262~3270.
- [62] Jung I H,Kim H,Park M,Kim B J. *J Polym Sci Part A:Polym Chem*,2010,48,1423~1432.
- [63] Hou J,Park M,Zhang S,Yao Y,Chen L,Li J,Yang Y. *Macromolecules*,2008,41,6012~6018.
- [64] Zhou H,Yang L,Stuart A C,Price S C,Liu S,You W. *Angew Chem*,2011,50 (13):2995~2998.
- [65] Stuart A C,Tumbleston J R,Zhou H,Li W,Liu S,Ade H,You W. *J Am Chem Soc*,2013,135 (5):1806~1815.
- [66] Li Y,Chen Y,Liu X,Wang Z,Yang X,Tu Y,Zhu X. *Macromolecules*,2011,44 (16):6370~6381.
- [67] Wang X,Sun Y,Chen S,Guo X,Zhang M,Li X,Li Y,Wang H. *Macromolecules*,2012,45 (3):1208~1216.
- [68] Zhou H,Yang L,Xiao S,Liu S,You W. *Macromolecules*,2010,43 (2):811~820.
- [69] Huo L,Hou J,Zhang S,Chen H Y,Yang Y. *Angew Chem*,2010,49 (8):1500~1503.
- [70] Peng Q,Liu X,Su D,Fu G,Xu J,Dai L. *Adv Mater*,2011,23 (39):4554~4558.
- [71] Guo X,Zhang M J,Hou L J,Xu Feng,Wu Yue,Hou J H. *J Mater Chem*,2012,22: 21024~21031.
- [72] Zuo G Z,Li Z J,Zhang M J,Guo X,Wu Y,Zhang S Q,Peng B,Wei W,Hou J H. *Polym Chem*,2014,5:1976~1981.
- [73] Subbiah J,Purushothaman B,Chen M,Qin T,Gao M,Vak D,Scholes F H,Chen X,Watkins S E,Wilson G J,Holme A B,Wong W W,Jones D J. *Adv Mater*,2015,27 (4): 702~705.
- [74] Zhang M J,Gu Y,Guo X,Liu F,Zhang S Q,Huo L J,Russel T P,Hou J H. *Adv Mater*,2013,25,4944~4949.
- [75] Xiao L,Yang J,Zou Y P,Liu B,Jiang J Z,Wang Y,Jiang L H,Li Y F. *Synth Met*,2014,187:201~208.
- [76] Wang B,Tsang S W,Zhang W,Tao Y,Wong M S. *Chem Commun*,2011,47 (33):9471~9473.
- [77] Yang L,Zhou H,You W. *J Phys Chem C*,2010,114,16793~16800.
- [78] Yang L,Tumbleston J R,Zhou H,Ade H,You W. *Energy Environ Sci*,2013,6 (1):316~326.
- [79] Wang M,Hu X W,Liu P,Li W Gong X,Huang F,Cao Y. *J Am Chem Soc*,2011,133,9638~9641.
- [80] Min J,Zhang Z G,Zhang S Y,Li Y F. *Chem Mater*,2012,24: 3247~3254.
- [81] Dong Y,Hu X W,Duan C H,Liu P,Liu S J,Lan L Y,Chen D C,Ying L,Su S J,Gong X,Huang F,Cao Y. *Adv Mater*,2013,25: 3683~3688.
- [82] Nie W,Macneill C M,Li Y,Noftle R E,Carroll D L,Coffin R C. *Macromol Rapid Commun*,2011,32 (15):1163~1168.
- [83] Wang X,Jiang P,Chen Y,Luo H,Zhang Z,Wang H,Li X,Yu G,Li Y. *Macromolecules*,2013,46 (12):4805~4812.
- [84] Zhou E,Cong J,Hashimoto K,Tajima K. *Macromolecules*,2013,46 (3):763~768.
- [85] Kim J H,Shin S A,Park J B,Song C E,Shin W S,Yang H,Li Y,Hwang D H. *Macromolecules*,2014,47 (5):1613~1622.
- [86] Shen P,Bin H J,Zhang Y,Li Y F. *Polym Chem*,2014,5:567~577.

Applications of Benzothiadiazole Unit in Organic Solar Cells

LI Wan-ning, YAO Hui-feng, HOU Jian-hui*

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Organic solar cells (OSCs) have attracted considerable interests from both academic and industrial community over the past decade due to the potentials such as low cost, tunable flexibility and high specific weight. The design of novel organic donors and optimization of device structures have helped to boost the power conversion efficiency to over 10%. From the aspect of the material design, a wide variety of donor and acceptor units were developed to build the organic conjugated donors. Among which, benzothiadiazole (BT) unit is widely used in constructing high-efficiency OSCs materials due to its large conjugate plane and strong electron-withdrawing properties. In this review, we present an overview the recent progress of the BT-based organic photovoltaic materials and their application in OSCs.

Key words: Benzothiadiazole; Organic solar cells; Photovoltaic properties