

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

李永舫

(中国科学院化学研究所 有机固体院重点实验室, 北京 100190)

谨以此文献给中国科学院化学研究所建立 55 周年!

摘要: 聚合物太阳能电池(PSC)由共轭聚合物给体和富勒烯衍生物受体的共混膜(活性层)夹在 ITO 透明导电玻璃正极和低功函数金属负极之间所组成, 具有制备过程简单、成本低、重量轻、可制备成柔性器件等突出优点, 近年来成为国内外研究前沿和热点。当前研究的焦点是提高器件的光电能量转换效率, 而提高效率的关键是高效共轭聚合物给体和富勒烯衍生物受体光伏材料。本文将重点介绍化学所近年来在新型共轭聚合物给体和富勒烯衍生物受体光伏材料方面的研究进展, 包括带共轭支链的宽吸收二维共轭聚合物、带吸电子基团取代基的具有较低 HOMO 能级的共轭聚合物、宽吸收和具有较低 HOMO 能级的给体-受体(D-A)共轭聚合物给体光伏材料、以及茚双加成 C₆₀ 衍生物 ICBA 和茚双加成 C₇₀ 衍生物 IC₇₀BA 受体光伏材料等。基于这些给体光伏材料制备的 PSC 最高能量转换效率达到 7.59%, 是聚合物光伏材料迄今文献报道最高效率之一。使用我们的新型受体 ICBA 使基于聚 3-己基噻吩(P3HT)的 PSC 的能量转换效率超过了 7%, 是基于 P3HT 光伏器件能量转换效率文献报道最高值。

关键词: 聚合物太阳能电池; 共轭聚合物光伏材料; 富勒烯衍生物; 二维共轭聚合物; D-A 共聚物

引言

能源和环境问题是人类当前最迫切需要解决的问题, 太阳能利用是解决这一问题的最终途径, 太阳能电池是太阳能利用的一个最重要方面。当前应用和开发的太阳能电池包括单晶硅、多晶硅太阳能电池、无机半导体薄膜(非晶硅、CdTe、GaAs、CuInSe₂等)太阳能电池、有机染料敏化太阳能电池和有机聚合物太阳能电池等。前几种无机半导体太阳能电池已实现商品化, 但存在成本高、光伏材料制备和纯化过程耗能高、器件制备过程复杂等问题。

聚合物太阳能电池(polymer solar cell, PSC)^[1]是一种新型有机薄膜太阳能电池, 它由共轭聚合物给体和富勒烯衍生物受体的共混薄膜(活性层)夹在 ITO 透明导电玻璃正极和低功函数金属负极之间所组成(见图 1), 具有制备过程简单、成本低、重量轻、可制备成柔性器件等突出优点, 近年来受到广泛关注^[2-10], 文献报道的实验室小面积器件最高光电能量转换效率已从 1995 年的不到 1%^[1]提高到 7.1%~7.7%^[11-17], 使 PSC 的实际应用呈现出光明的前景。

PSC 中光敏活性层具有给体/受体本体异质结(Bulk-heterojunction, BHJ)结构, 理想的活性层应该形成给体和受体纳米尺度相分离的互穿网络结构。最具代表性的给体和受体光伏材料分别是聚 3-己基噻吩(P3HT)和可溶性 C₆₀ 衍生物 PCBM。图 1 给出了基于 P3HT/PCBM 的聚合物太阳能电池的器件结构以及 P3HT 和 PCBM 的 LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital, 最低未占有分子轨道)和 HOMO (the highest occupied molecular orbital, 最高占有分子轨道)能级图。PSC 中的光电转换过程包含以下几个步骤:

收稿: 2011-08-03; 修回: 2011-08-06;

基金项目: 国家自然科学基金(资助号: 50373050, 20373078, 60410149, 20474069, 20421101, 20574078, 50633050, 20721061, 20821120293, 20874106, 50803071, 50933003, 91023039, 21021091); 科技部 863 项目和中国科学院知识创新工程重要方向项目;

作者简介: 李永舫, 中国科学院化学研究所研究员, 研究方向为聚合物太阳能电池光伏材料和器件。E-mail: liyf@iccas.ac.cn.

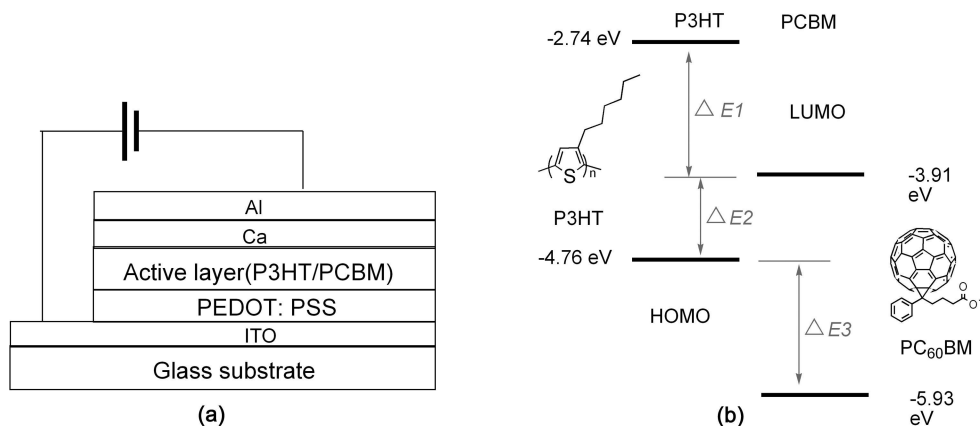


图 1 聚合物太阳能电池: (a) 器件结构示意图; (b) 有代表性的给体 P3HT 和受体 PCBM 的电子能级

Figure 1 Polymer solar cell: (a) device structure diagram; (b) electronic energy levels of the representative donor P3HT and acceptor PCBM

(1) 入射光透过 ITO 电极照射到活性层上, 活性层光伏材料吸收光子产生激子(电子-空穴对)。光伏材料的吸收光谱特性决定了器件对太阳光的利用率, 这里希望光伏材料的吸收光谱能与太阳光谱相匹配;

(2) 激子向给体/受体界面扩散和迁移。只有到达界面处的激子才有可能被分离成电荷载流子, 如果激子在扩散途中发生复合则对光电转换没有贡献。然而有机聚合物半导体中激子的扩散长度通常只有 10nm 左右, 这就要求活性层中给体和受体相分离的尺寸不超过 20nm;

(3) 激子在给体和受体界面处发生电荷分离。这要求给体的 LUMO 和 HOMO 能级都要高于受体对应的能级, 并且其能级差 ΔE_1 和 ΔE_3 (见图 1) 应该大于激子结合能, 这样才能保证给体中的激子将电子转移到受体的 LUMO 能级上、受体中的激子将空穴转移到给体的 HOMO 能级上, 从而实现光生电荷分离;

(4) 光生电荷载流子向电极的传输。在电池内部势场(其大小正比于正负电极的功函数之差、反比于器件活性层的厚度)的作用下, 被分离的空穴沿着共轭聚合物给体形成的通道传输到正极, 而电子则沿着 PCBM 受体形成的通道传输到负极。这一过程需要给体和受体能形成纳米相分离的互穿网络结构, 并且给体具有高的空穴迁移率、受体具有高的电子迁移率, 避免电子和空穴在传输途中的复合, 提高电荷载流子的传输效率;

(5) 空穴和电子分别被正极和负极收集形成光电流和光电压, 从而产生光伏效应。这里希望电极/活性层之间的界面为欧姆接触, 同时正极(负极)的电子能级有利于空穴(电子)的传输并且阻挡电子(空穴)的传输。

当前, 聚合物太阳能电池研究工作者关心的焦点是光电能量转换效率。显然, 高效给体和受体光伏材料是提高器件效率的关键。太阳能电池的能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)与器件的短路电流(short circuit current, J_{sc})、开路电压(open circuit voltage, V_{oc})和填充因子(fill factor, FF)成正比。根据前面分析的聚合物太阳能电池的光电转换机理, 在设计和合成高效给体和受体光伏材料时需要考虑以下 5 个方面的要求:

(1) 可见-近红外区具有宽和强的吸收。吸收光谱与太阳光谱相匹配是对所有用于太阳能电池的光伏材料的最基本要求, 也是提高短路电流的关键;

(2) 适当的 LUMO 和 HOMO 能级, 并要求给体和受体的电子能级相匹配。前面在讨论聚合物太阳能电池光电转换机理的第(3)步激子在给体/受体界面的电荷分离时已强调给体的 LUMO 和 HOMO 能级需要位于受体的对应能级之上, 并且它们能级差 ΔE_1 和 ΔE_3 (见图 1) 应该大于激子结合能, 这样才能保证激子的有效电荷分离。共轭聚合物等有机半导体的激子结合能一般为 0.3 ~ 0.5 eV, 因此, ΔE_1 和 ΔE_3 只要大于 0.3 ~ 0.5 eV 就可以保证激子的有效分离。但是, 如果能级差过大, 就会导致激子电荷分

离时的能量损失, 导致较低的开路电压, 因为器件的开路电压与 ΔE_2 (受体的 LUMO 能级和给体的 HOMO 能级之差) 成正比。显然, 给体和受体光伏材料的电子能级是影响光伏性能的一个重要因素;

(3) 高的载流子迁移率。给体需要有高的空穴迁移率, 受体需要有高的电子迁移率, 并且最好给体的空穴迁移率和受体的电子迁移率能够平衡。这样可以保证有较高的电荷载流子传输效率和高的填充因子;

(4) 好的溶解性和成膜性。光伏材料的溶解性是溶液加工的前提, 好的成膜性是制备高性能器件的保证;

(5) 从共混溶液成膜过程中能自组装成纳米尺度相分离的给体/受体互穿网络结构。这种互穿网络结构对于激子有效电荷分离、光生电荷的高效传输非常重要。P3HT 就是具有这种性质的一个好的给体光伏材料。

考虑以上五个方面的要求, 有代表性的给体材料 P3HT 和受体材料 PCBM 只能基本满足后三个方面的要求。对于前两个方面的要求, 即吸收光谱和电子能级, 它们还有很大的改进空间。P3HT 只能吸收 450~650nm 范围内的太阳光, 而 PCBM 的吸收主要在紫外区, 在可见区的吸收非常弱。从电子能级的角度考虑, 它们的匹配性也不好, 它们的 LUMO 能级之差和 HOMO 能级之差都太大 (超过 1eV, 见图 1), 激子电荷分离时存在很大的能量损失, 导致其开路电压较低, 一般只有 0.6V 左右。因此, 适当拓宽和增强给体和受体材料的吸收、适当降低给体材料的 HOMO 能级或者适当提高受体材料的 LUMO 能级, 应该是提高器件能量转换效率的有效途径。

化学所在原有导电聚合物以及共轭聚合物发光材料和聚合物电致发光器件的研究基础上, 2000 年开始进入聚合物太阳能电池光伏材料的研究领域。基于上面对聚合物太阳能电池光电转换机理、高效光伏材料基本要求的认识以及 P3HT/PCBM 体系存在问题的分析, 我们把研究的重点放在了拓宽共轭聚合物的吸收、提高共轭聚合物的空穴迁移率、适当降低共轭聚合物给体 HOMO 能级和适当提高富勒烯衍生物受体的 LUMO 能级上, 包括通过共轭支链取代拓宽共轭聚合物的吸收、通过共轭链段桥连提高共轭聚合物的空穴迁移率、通过使用吸电子取代基降低聚合物的 HOMO 能级、通过给体-受体 (D-A) 结构单元共聚拓宽共轭聚合物的吸收和降低 HOMO 能级、以及通过富电子基团加成抬高富勒烯衍生物受体材料的 LUMO 能级等。下面分别介绍这几个方面取得的研究进展。

1 二维共轭聚合物

1.1 带共轭支链的聚噻吩和聚噻吩乙烯衍生物

前已述及, P3HT 是聚合物太阳能电池中最具代表性的共轭聚合物给体光伏材料, 这表明聚噻吩衍生物在共轭聚合物光伏材料中的重要性。但是 P3HT 也存在吸收谱带较窄、HOMO 能级过高等问题。为了拓宽聚噻吩衍生物的吸收, 我们根据扩展共轭聚合物的共轭程度, 可以拓宽其吸收光谱的观点, 提出了通过共轭支链来扩展聚噻吩的共轭程度, 从而拓展其吸收光谱的分子设计思想^[5, 18~20]。

图 2 给出了我们合成的部分带共轭支链的二维共轭聚噻吩衍生物的结构。我们首先合成了苯乙烯取代的聚噻吩 **1** 和 **2**, 发现该类聚合物薄膜在紫外-可见区具有两个吸收峰, 紫外区 300~400nm 吸收峰属于带共轭支链噻吩单元的吸收, 可见区 450~650nm 吸收属于聚噻吩共轭主链的吸收。进而通过把共轭支链苯乙烯延长为二联 (苯乙烯) 拓展支链的共轭程度使其吸收红移至可见区, 控制带共轭支链噻吩单元的比例减少其对主链扭曲的影响从而使主链可见区吸收增强, 得到聚合物 **4**, 其吸收光谱呈现覆盖 300~650nm 的宽吸收^[18]。

为了使共轭支链的吸收往可见区进一步红移, 我们又把支链苯乙烯换成了噻吩乙烯, 合成了聚合物 **5~8**^[19, 20]。聚合物 **5** 薄膜表现出有趣的热致变色效应, 130℃热处理后吸收光谱红移约 100nm, 呈现一个覆盖 300~700nm 的宽吸收 (见图 3)^[19]。聚合物 **6~8** 薄膜的吸收光谱也都比 P3HT 显著拓宽, 在 P3HT 吸收很弱的 350~450nm 波长范围内都出现了较强的吸收峰。尤其是聚合物 **8** 呈现一个覆盖 350~660nm 的一个很宽的吸收峰。除了吸收光谱拓宽之外, 聚合物 **8** 的 HOMO 能级还较 P3HT 下移

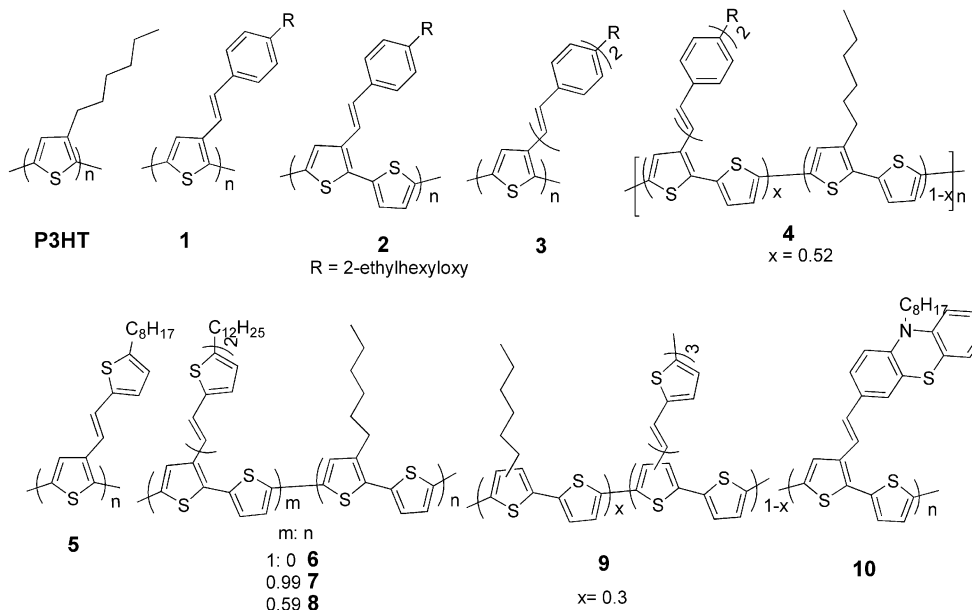


图 2 带共轭支链的两维共轭聚噻吩衍生物分子结构

Figure 2 Molecular structures of two-dimensional polythiophene derivatives with conjugated side chains.

0.17 eV, 这有利于光伏器件开路电压的提高。以聚合物 **8** 为给体、PCBM 为受体制备的聚合物太阳能电池, 在 AM 1.5, 100 mW/cm^2 光照条件下能量转换效率达到 3.18%, 开路电压达到 0.72 V^[20]。同样条件下, 基于 P3HT/PCBM 的光伏器件能量转换效率只有 2.41%, 开路电压只有 0.6 V。

另外, 我们还使用聚合物 **8** 和 **9** 与占肖卫等合成的含花酰亚胺结构单元的 n-型共轭聚合物共混制备了全聚合物太阳能电池, 基于聚合物 **8** 的器件能量转换效率超过 1%^[21], 基于聚合物 **9** 的全聚合物太阳能电池优化后效率达到 1.48%^[22], 为当时全聚合物太阳能电池最高效率之一。最近, 日本东京大学桥本研究组使用与我们类似的二维共轭聚噻吩给体和含花酰亚胺 n-型聚合物受体制备了全聚合物太阳能电池, 它们通过使用混合溶剂使这类器件的效率提高到 2.23%^[23]。并且它们发现, 在全聚合物太阳能电池中, 二维共轭聚噻吩给体显著优于 P3HT^[23]。

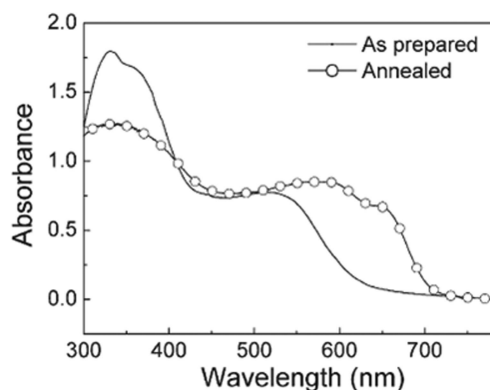
我们还合成了二维共轭聚噻吩 **10**, 该聚合

物除与其它二维共轭聚噻吩一样具有可见区宽吸收外, 还具有高的空穴迁移率, 通过场效应晶体管测量的空穴迁移率达到了 $6.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[24]。以这一聚合物为给体, 我们合成的氰基取代 PPV^[25] 为受体制备的全聚合物太阳能电池能量转换效率也达到了 0.8%^[26]。

为了得到更宽吸收的共轭聚合物, 我们将主链噻吩换成噻吩乙烯, 合成了二维共轭聚噻吩乙烯 (见图 4a)^[27]。其中 biTV-PTV3 薄膜呈现一个覆盖整个可见光区 (350 ~ 780 nm) 的很宽的吸收光谱 (见图 4b)。但由于聚噻吩乙烯无荧光, 其光伏性能较差。不过, 二维共轭聚噻吩乙烯较已基取代的聚噻吩乙烯的光伏效率仍提高了 50%^[27]。

1.2 共轭链段桥连的交联型聚噻吩

如前所述, 共轭聚合物给体光伏材料还需要具有高的空穴迁移率, 以有利于光生空穴的快速传输。

图 3 热处理 (130 °C, 10 min) 对聚合物 **5** 薄膜吸收光谱的影响Figure 3 Effect of thermal treatment (130 °C, 10 min) on the absorption spectra of Polymer **5** film

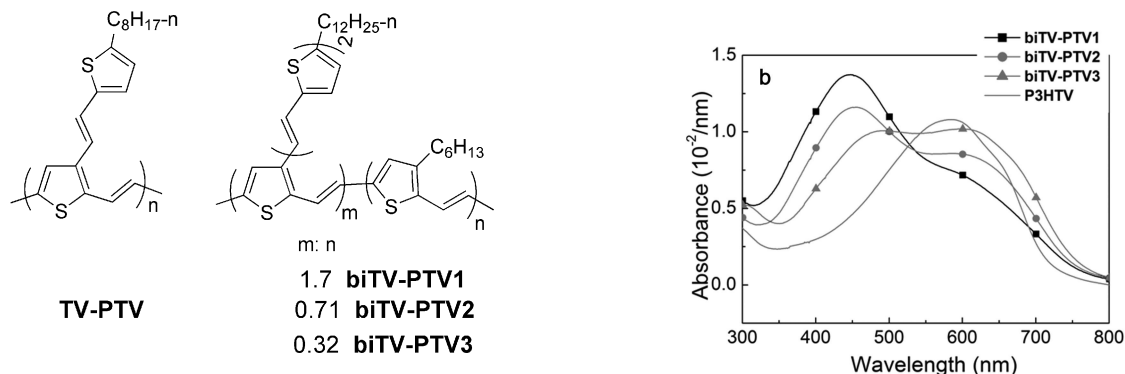


图 4 二维共轭聚噻吩乙烯的分子结构和薄膜吸收光谱

Figure 4 (a) Molecular structures of 2-D conjugated poly(thienylene vinylene) and (b) absorption spectra of their films.

一般地, 共轭聚合物中的电荷传输过程受电荷在共轭高分子链间的跳跃所限制。可以设想, 如果我们能够在共轭高分子链之间搭建可供电荷传输的桥梁, 则应该可以提高其电荷载流子迁移率。为此, 我们设计和合成了一系列共轭链段桥连的交联型聚噻吩衍生物^[28~30], 其分子结构见图 5, 这类聚合物的确具有较高的空穴迁移率, 比如聚合物 **13**^[28]、**15**^[29]、**16**^[29]、**18** 和 **19**^[30] 的空穴迁移率都超过 $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。但是, 由于交联后会使得聚合物的溶解性变差, 同时使聚合物主链发生不同程度扭曲从而导致其吸收光谱有所蓝移, 因而这类聚合物的光伏性能一般, 效率在 1%~2% 之间。

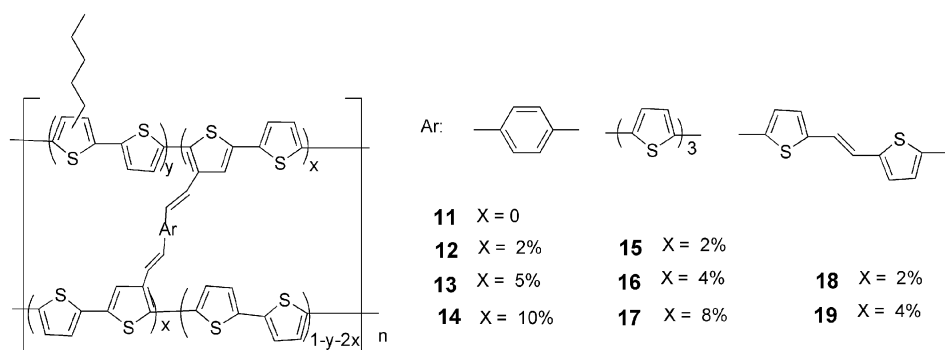


图 5 共轭链段桥连的交联型聚噻吩衍生物的分子结构

Figure 5 Molecular structures of the cross-linking polythiophene derivatives with conjugated bridges

1.3 共轭支链末端带受电子基团的共聚物

2009 年, 黄飞等在美国华盛顿大学 Jen 研究组合成了一种基于苄和带共轭支链的三苯胺(TPA)的共聚物给体光伏材料(图 6 中的 PFDCN 和 PFPDT)^[31]。他们在共轭支链末端使用不同的吸电子基团有效地调制了聚合物的吸收光谱, 降低了 HOMO 能级。这是我们提出的二维共轭聚合物概念的一个发展, 也是一类具有新型 D-A 结构的二维共轭聚合物。他们使用该类聚合物为给体、PC₇₀BM 为受体制备的光伏器件开路电压达到 0.99V, 最高能量转换效率达到了 4.74%^[31]。

我组张志国在新加坡大学研究期间最早合成了苄和带吸电子取代基三苯胺共聚物(图 6 中的 PTCN 和 PDTN)^[32], 再加上我们对二维共轭聚合物光伏材料的兴趣, 因而我们也开展这类 D-A 结构二维共轭聚合物的研究。张志国合成了一系列共轭支链末端带吸电子基团的新型 D-A 结构聚合物(见图 7), 包括咪唑与带共轭支链三苯胺的共聚物 PCzTPA-1~PCzTPA-3^[33], 苄与带共轭支链噻吩的共聚物 PFT-1~PFT-3^[34] 以及咪唑与带共轭支链噻吩的共聚物 PCzT-1~PCzT-3^[35]。其中聚合物 PCzTPA-3 具有宽的吸收(膜的吸收边在 710nm 左右)和较低的 HOMO 能级(-5.29eV), 以其为给体、PC₇₀BM 为受体的聚合物太阳能电池开路电压达到 0.87V, 能量转换效率达到 2.76%^[33]。

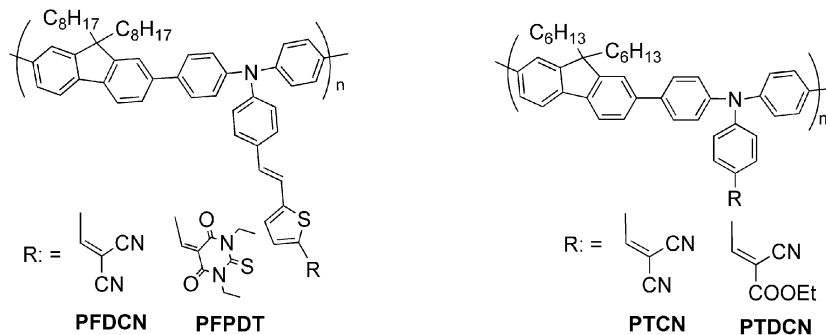


图 6 芴和三苯胺的共聚物的分子结构: 三苯胺的共轭支链末端带吸电子基团的共聚物(PFDCN 和 PFPDT)^[31] 和三苯胺带吸电子取代基的共聚物(PTCN 和 PTDCN)^[32]

Figure 6 Molecular structures of the copolymers of fluorene and TPA: PFDCN and PFPDT based on the TPA unit with conjugated side chain attaching electron-withdrawing end groups, and PTCN and PTDCN based on the TPA unit with electron-withdrawing substituents

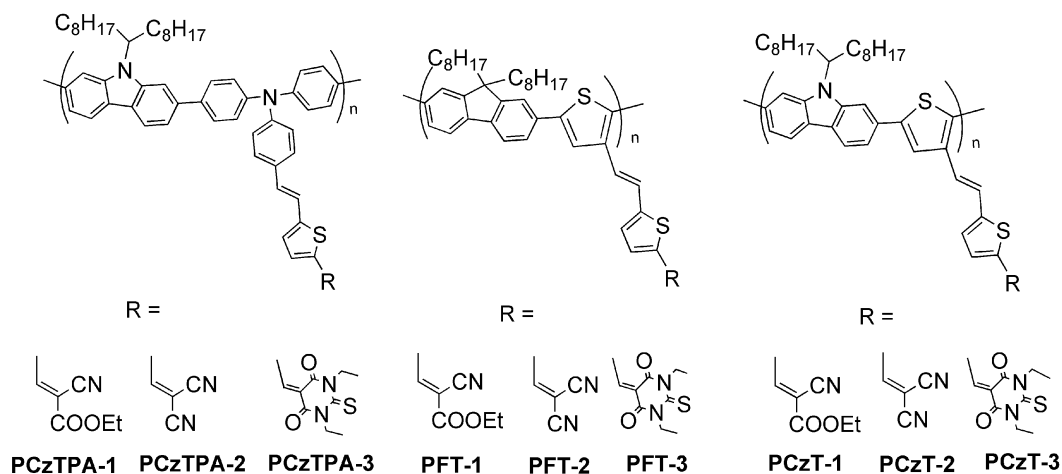


图 7 共轭支链末端带吸电子基团的共聚物

Figure 7 Molecular structures of the copolymers with conjugated side chains attaching electron-withdrawing end groups

1.4 基于带噻吩侧链的苯并二噻吩结构单元的共聚物

霍利军和侯剑辉在美国 UCLA 杨阳研究组工作期间把二维共轭的概念用在了含苯并二噻吩(BDT)单元的共聚物上, 设计了 BDT 单元的上下两边各带一个噻吩共轭取代基的结构单元, 并合成了这一结构单元与苯并噻二唑的共聚物 PBDTTBT^[36] (见图 8), 以其为给体、PC₇₀BM 为受体的光伏器件 PCE 达到 5.66%, 其中 $V_{oc}=0.92V$, $J_{sc}=10.7\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF=57.5\%$, 显示了这类二维共轭聚合物给体光伏材料的光明前景。他们回化学所工作之后, 我们合作又进一步发展了这类基于二维共轭 BDT 的共聚物体系, 合成了二维共轭 BDT 与并噻唑的共聚物 PBDTTTZ^[37] 以及与并噻吩的共聚物 PBDTTT-E-T 和 PBDTTT-C-T^[38] (图 8)。有趣的是, 对比不含噻吩共轭支链的聚合物 PBDTTT-E 和 PBDTTT-C, 含噻吩支链的二维共轭聚合物 PBDTTT-E-T 和 PBDTTT-C-T 的吸收光谱进一步红移(见图 9)、LUMO 和 HOMO 能级稍下移(见表 1)、空穴迁移率和光伏性质显著提高(见表 2)^[38]。这一对比突出地显示了二维共轭聚合物用作聚合物太阳能电池给体光伏材料中的优越性。以 PBDTTT-C-T 为给体、PC₇₀BM 为受体的光伏器件 PCE 达到 7.59%, 为聚合物太阳能电池能量转换效率文献报道的最高效率之一。最近华南理工大学曹镛研究组也合成了这类二维共轭 BDT 与一种新的受体单元萘并噻二唑的共聚物 PBDT-DTNT(见图 8), 也获得了 6% 的能量转换效率^[39]。

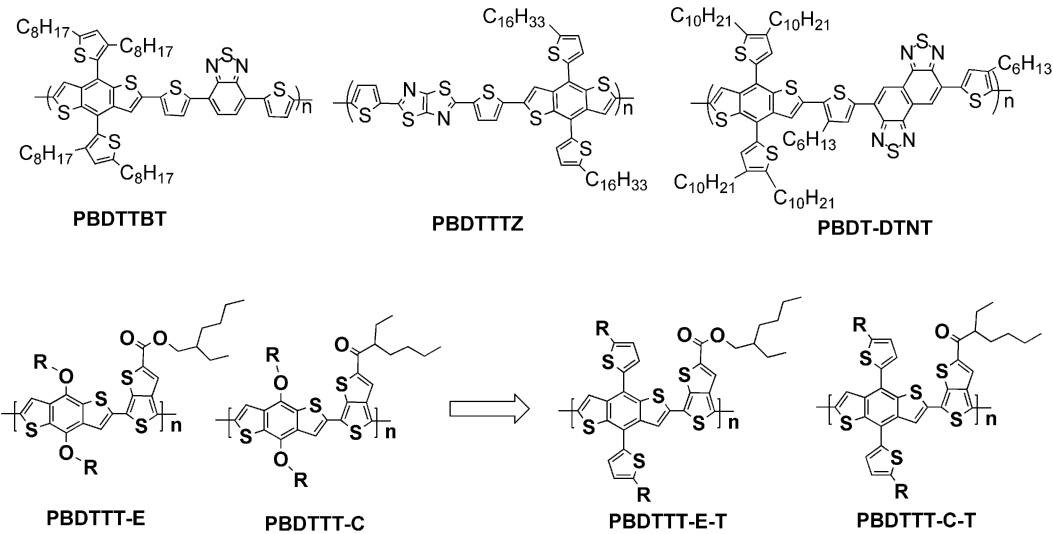


图 8 含两维共轭 BDT 单元的共聚物以及不含噻吩共轭支链的 PBDTTT 共聚物的分子结构

Figure 8 Molecular structures of the copolymers based on BDT units with or without thiophene conjugated side chains

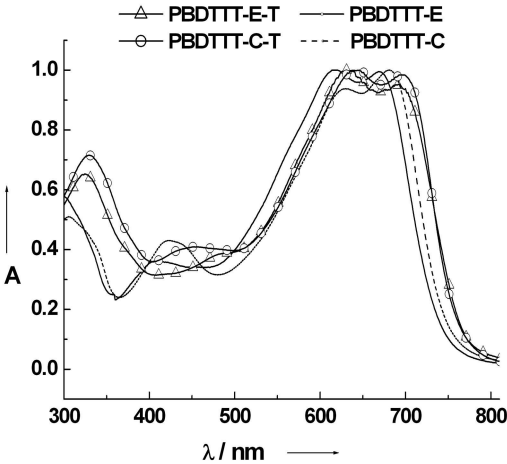


图 9 含与不含噻吩共轭支链的 PBDTTT 共聚物薄膜吸收光谱的比较

Figure 9 Absorption spectra of the copolymer films of PBDTTT with or without thiophene conjugated side chains

表 1 PBDTTT 衍生物的吸收光谱和电子能级的比较

Table 1 Comparison of the absorption spectra and electronic energy levels of PBDTTT derivatives

聚合物	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$				$E_g,^{a\text{f}}$ (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
	溶液 ^a		薄膜				
PBDTTT-E	625	675	620	669	1.63	-5.04	-3.19
PBDTTT-E-T	640	698	631	693	1.58	-5.09	-3.22
PBDTTT-C	632	686	630	682	1.60	-5.07	-3.21
PBDTTT-C-T	641	693	646	699	1.57	-5.11	-3.25

a.) 稀的氯仿溶液

2 带吸电子取代基的共轭聚合物

与无机半导体相比,共轭聚合物光伏材料的突出优点之一是其物理化学性质可以通过使用不同的取代基进行调节。最常用的是通过使用柔性取代基(比如烷基)增加溶解性,以及通过使用不同的功能基团

表 2 PBDTTT 衍生物的空穴迁移率以及基于 PBDTTT 衍生物/PC₇₀BM 太阳能电池的光伏性质Table 2 Hole mobilities of PBDTTT derivatives and the photovoltaic performances of the PSCs based on PBDTTT/PC₇₀BM

聚合物	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	μ_{hole}^a (cm ² /Vs)	μ_{hole}^b (cm ² /Vs)
PBDTTT-E	0.66	11.53	54.7	4.16	1.50E-3	8.2E-4
PBDTTT-E-T	0.68	14.59	62.6	6.21	6.74E-3	1.2E-3
PBDTTT-C	0.70	15.51	59.2	6.43	5.53E-4	8.6E-4
PBDTTT-C-T	0.74	17.48	58.7	7.59	0.27	1.1E-2

a) 使用 SCLC 方法测量的结果; b) 使用 OFET 方法测量的结果。

(给电子基团或受电子基团等)支链来调节其电子能级和吸收光谱等。Bredas 等^[40]曾通过理论计算研究过功能取代基对 PPV (聚对苯乙炔撑) 电子能级的影响, 发现给电子基团(如烷氧基)和受电子基团(如氰基)取代都可以使 PPV 的禁带宽度(E_g)降低, 给电子基团取代会使聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级同时升高, 但 HOMO 能级升高更明显; 受电子基团取代会使聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级同时降低, 但 LUMO 能级的降低更显著。利用这一性质, 我们对聚合物太阳能电池中的给体和受体光伏材料的电子能级进行了调节。

2.1 酯基取代聚噻吩和聚噻吩乙烯

烷基取代聚噻吩乙烯 P3HTV (见图 10) 具有简单的主链结构、窄的 E_g 和宽的可见区吸收以及较高的空穴迁移率, 这使它对于共轭聚合物光伏材料研究工作者具有吸引力。但是该聚合物没有荧光, 其光伏性能也很差, 能量转换效率只有 0.2% 左右^[27]。为了探讨其在光伏材料中的应用可能性, 我们研究了功能取代基对聚噻吩乙烯电子能级和光伏性能的影响。我们分别合成了烷氧基、烷硫基和酯基取代的聚噻吩乙烯 P3OTV、P3STV 和 P3CTV (见图 10), 与 P3HTV 进行了对比研究^[41]。如预期的那样, 强给电子基团烷氧基取代使其吸收光谱发生显著红移(E_g 减小)和 HOMO 能级上移, 受电子的酯基取代使 HOMO 能级明显下移并使吸收光谱稍有红移(见图 10)。更为有趣的是, 酯基取代的聚合物 P3CTV 观察到了弱的荧光, 而其它聚噻吩乙烯衍生物都没有荧光。基于 P3CTV/PCBM 的聚合物太阳能电池 V_{oc} 达到 0.86V, J_{sc} 为 5.47mA/cm², 能量转换效率 PCE 达到 2.01%, 其高的开路电压得益于 P3CTV 较低

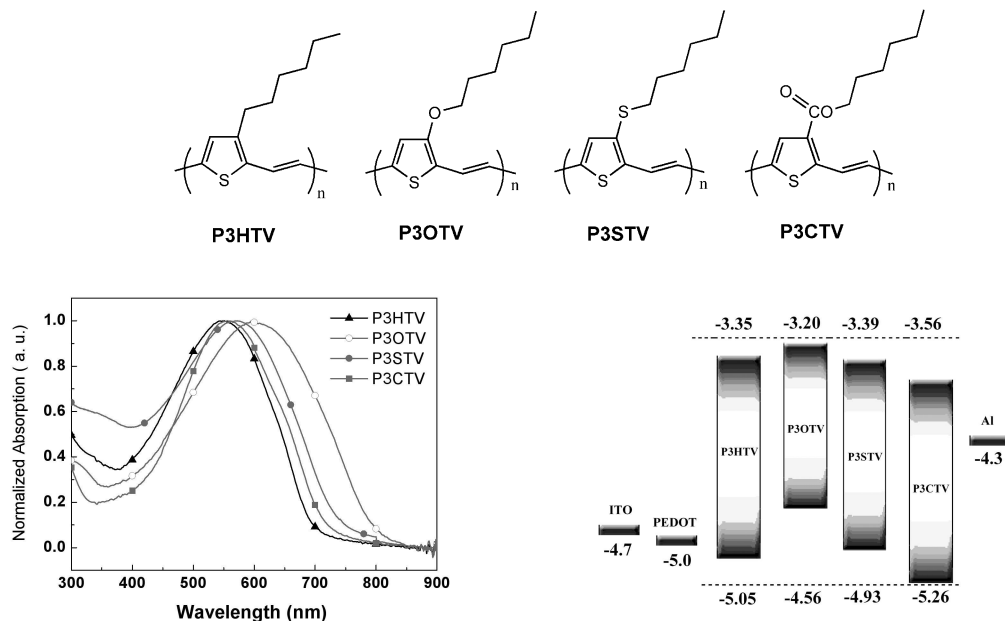
图 10 聚噻吩乙烯衍生物的分子结构、吸收光谱和电子能级^[41]

Figure 10 Molecular structures, film absorption spectra and electronic energy levels of poly (thienylene vinylene) derivatives

的 HOMO 能级(−5.26 eV)。而同样条件下基于 P3HTV/PCBM 器件的开路电压只有 0.54 V, PCE 只有 0.2%^[41]。2.01% 是聚噻吩乙烯衍生物给体光伏材料文献报道的最高效率。这一结果表明,如果能找到更合适的受电子功能基团取代基,聚噻吩乙烯也有可能成为高效的聚合物光伏给体材料。

2.2 苯并二噻吩与受电子基团取代并噻吩的共聚物

侯剑辉等在美国 Solarmer 公司工作期间通过改变并噻吩(TT)单元上的取代基调节苯并二噻吩(BDT)和 TT 共聚物 PBDTTT 的电子能级和光伏性能,是通过受电子取代基调节共轭聚合物光伏性能的一个典型和成功的范例。他们通过把 PBDTTT-E 上的酯基换成受电子型更强的羰基(PBDTTT-C),使其 HOMO 能级从−5.01 eV 下移至−5.12 eV,再通过氟原子取代(PBDTTT-CF)使 HOMO 能级进一步下移至−5.22 eV(见图 11)^[11]。他们光伏器件的测量结果充分证明这种下调给体 HOMO 能级的策略对提高聚合物太阳能电池开路电压的有效性(见表 3)。开路电压从 PBDTTT-E 的 0.67 V 提高到 PBDTTT-CF 的 0.76 V,能量转换效率从 PBDTTT-E 的 5.15% 提高到 PBDTTT-CF 的 7.73%^[11]。

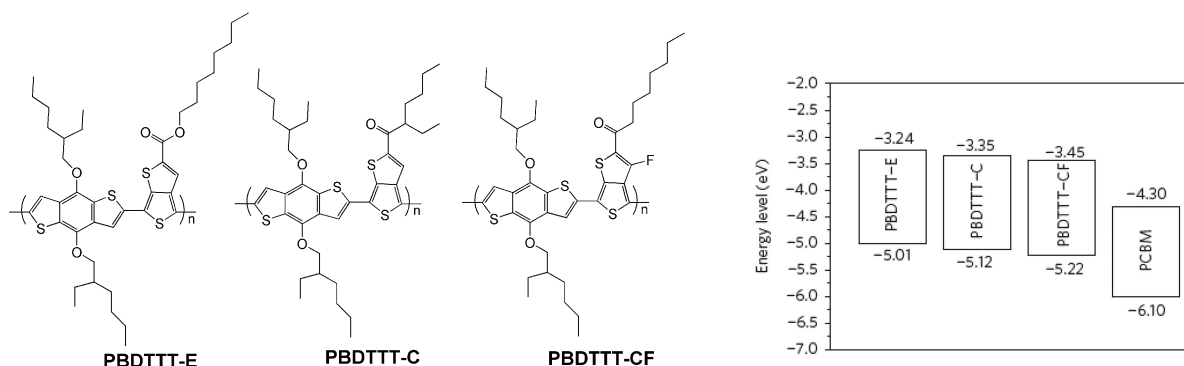


图 11 受电子取代基对 PBDTTT 衍生物电子能级的影响

Figure 11 Effect of electron-withdrawing substituents on the electronic energy levels of PBDTTT derivatives

表 3 PBDTTT 衍生物的电子能级以及基于 PBDTTT 衍生物/PC₇₀BM 太阳能电池的光伏性质

Table 3 Electronic energy levels of PBDTTT derivatives and the photovoltaic performances of the PSCs based on PBDTTT derivatives/PC₇₀BM

聚合物	V_{oc} / V	J_{sc} (m A/cm ²)	FF / %	PCE / %	LUMO / eV	HOMO / eV
PBDTTT-E	0.67	13.2	63	5.15	−3.24	−5.01
PBDTTT-C	0.70	14.7	64.1	6.58	−3.35	−5.12
PBDTTT-CF	0.76	15.2	66.9	7.73	−3.45	−5.22

侯剑辉回化学所工作之后继续进行了 TT 上受电子基团对 PBDTTT 衍生物电子能级和光伏性能影响的研究。他的研究组使用一种新的受电子基团磺酰基取代基合成了 PBDTTT-S(见图 12),我们合作研究了 PBDTTT-S 的电子能级和光伏性质。PBDTTT-S 的 HOMO 能级下移至−5.12 eV,基于 PBDTTT-S/PC₇₀BM 的光伏器件 V_{oc} 也达到了 0.76 V, PCE 达到 6.22%^[42]。显然, PBDTTT 是一类高效共轭聚合物给体光伏材料,通过适当的功能基团修饰有可能进一步提高其光伏性能。

最近,霍利军和侯剑辉又合成了一种基于另一种构型的苯并二噻吩和羰基取代并噻吩单元的共聚物 PBDPTT-C(见图 12),该聚合物具有更低的 HOMO 能级(−5.35 eV)。基于 PBDPTT-C/PC₇₀BM 的光伏器件 V_{oc} 达到 0.82 V, PCE 达到 5.21%^[43]。

3 D-A 共聚物

给体-受体(D-A)功能单元共聚是另一种调节共轭聚合物吸收和能级的有效手段。瑞典 Andersson 和

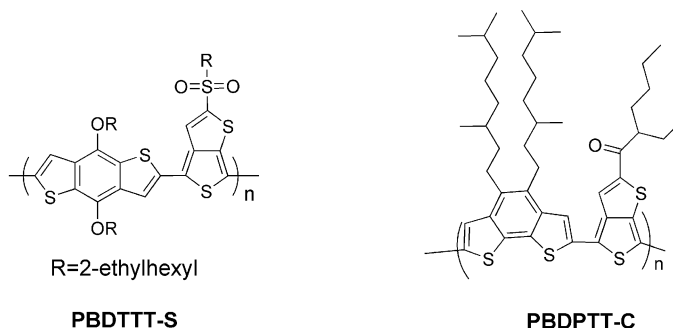


图 12 新型苯并二噻吩和并噻吩的共聚物给体光伏材料的分子结构式

Figure 12 New type copolymers of benzodithiophene and thienothiophene

Inganas 等最早把 D-A 共聚物引入共轭聚合物光伏材料的研究中^[44], 他们合成了给体单元茱和受体单元二噻吩苯并噻二唑(DTBT)的 D-A 共聚物 PFDTBT(见图 13), 把它用作给体光伏材料与 PCBM 共混制备的光伏器件, 在 AM1.5, 100mW/cm² 光照条件下, 器件的开路电压高达 1.04V, 面积为 1cm² 的器件的能量转换效率达到 2.2%^[44]。其后相继报道了多种高效的 D-A 共聚物给体光伏材料, 有代表性的有加拿大 Leclerc 研究组给体单元呋唑与 DTBT 的共聚物 PCDTBT(图 13, $V_{oc}=0.89V$, $PCE=3.6\%$)^[45]、美国 UCSB 的 Heeger 和 Barzan 等的 PCPDTBT(图 13, $V_{oc}=0.62V$, $PCE=5.5\%$, 使用添加剂)^[46]、我国华南理工大学曹镛研究组的 PSiF-DBT(图 13, $V_{oc}=0.90V$, $PCE=5.4\%$)^[47]、侯剑辉在 UCLA 杨阳组研究期间合成的二噻吩噻咯与苯并噻二唑的共聚物 PSBTBT(图 13, $V_{oc}=0.68V$, $PCE=5.1\%$)^[48] 和含苯并二噻吩(BDT)给体结构单元的共聚物^[49]、邹应萍在加拿大 Leclerc 研究组研究期间合成的 BDT 与受体单元噻吩并吡咯二酮(TPD)的共聚物 PBDTTPD(图 13, $V_{oc}=0.85V$, $PCE=5.5\%$, 面积 1cm²)^[50] 等。

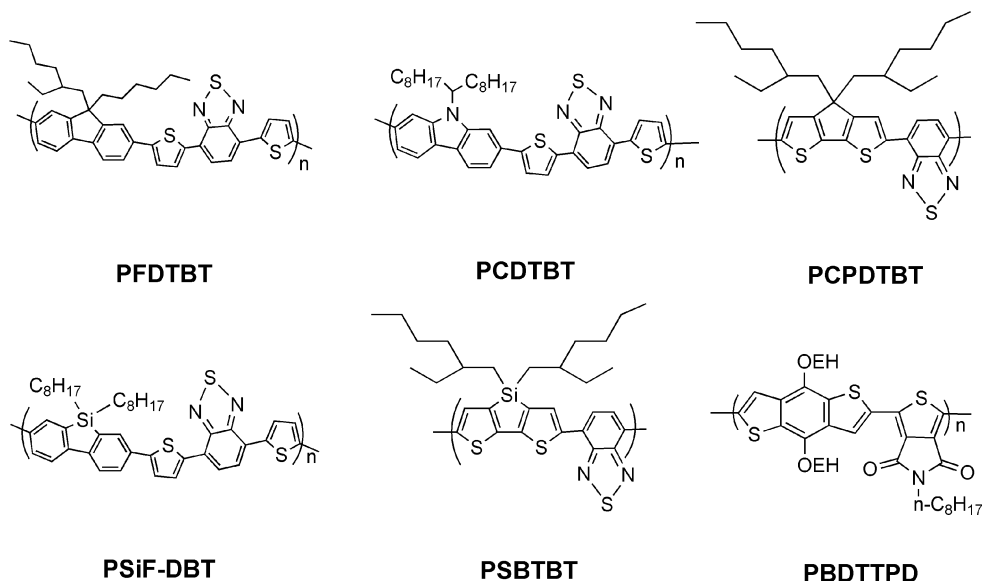


图 13 一些有代表性的 D-A 共聚物给体光伏材料的分子结构

Figure 13 Molecular structures of representative D-A copolymer photovoltaic donor materials

化学所在 D-A 共聚物给体光伏材料方面有影响的工作由薄志山在化学所工作期间最先报道^[51]。我组前些年 D-A 共聚物给体光伏材料的研究一直进展缓慢, 这与我本人对 D-A 共聚物能否成为高效给体光伏材料持半信半疑态度有关。我总觉得, D-A 共聚物主链上的受体单元会限制聚合物的空穴迁移率、影响空穴的传输。但最近几年高空穴迁移率和高效 D-A 共聚物给体光伏材料的快速发展打消了我的疑虑, 我组近两年在 D-A 共聚物光伏材料方面也取得了一些进展。下面将介绍化学所近两年在 D-A 共聚物给体光伏材料方面的研究进展。

3.1 基于苯并噻二唑的 D-A 共聚物

从图 13 的分子结构式可以看出, 苯并噻二唑(BT)和二噻吩苯并噻二唑(DTBT)是高效 D-A 共聚物给体光伏材料中最重要的受体结构单元。很自然地, 基于 BT 和 DTBT 的 D-A 共聚物受到研究工作者的重视。薄志山在化学所工作期间通过在 BT 受体单元上连结两个烷氧基合成了呋唑和 DTBT 单元的平面型 D-A 共聚物 HXS-1 (见图 14), 基于 HXS-1/PC₇₀BM 的光伏器件 PCE 达到 5.4% ($V_{oc} = 0.81V$)^[51]。我组合成了具有简单主链结构的噻吩与 BT 单元的共聚物 PTBT^[52] (见图 14), 该聚合物具有覆盖 300~700nm 的宽吸收和较低的 HOMO 能级, 基于 PTBT/PC₇₀BM 的光伏器件, V_{oc} 为 0.72V, PCE 为 1.98%^[53]。

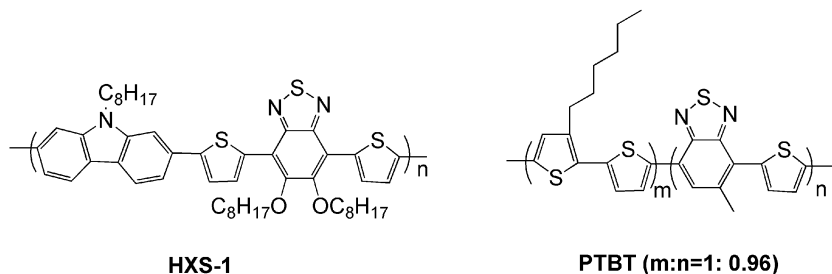


图 14 含苯并噻二唑受体结构单元的 D-A 共聚物

Figure 14 Molecular structures of the D-A copolymers based on benzothiadiazole acceptor unit

3.2 基于联二噻唑的 D-A 共聚物

噻唑具有与噻吩类似的五元环结构, 所不同的是噻吩环 β -位上 C 原子被 N 原子所取代, 这使噻唑具有弱的受电子性质。出于对简单主链结构的追求, 我们合成了一系列基于连二噻唑(BT₂)受体单元的 D-A 共聚物^[54~56] (见图 15)。这些共聚物薄膜除 PCBT₂ 外都具有与 P3HT 类似的吸收光谱, 除 PDTPBT₂ 外都具有比 P3HT 降低的 HOMO 能级, 这有利于光伏器件开路电压的提高。表 4 比较了这些共聚物的 HOMO 能级和光伏性能, 可以看出, 除 PDTPBT₂ 外, 他们的开路电压都高于基于 P3HT 器件的开路电压。其中二噻吩噻唑(DTS)以及 BDT 与 BT₂ 的共聚物 PDTSBT₂ 和 PBDTTT₂ 表现出较好的光伏性能, 当使用 PC₇₀BM 为受体时, 它们的光伏能量转换效率分别达到了 2.86%^[54] 和 3.82%^[55]。连二噻吩与二噻吩连二噻唑的共聚物 PBTBT₂ 的主链结构与聚噻吩非常类似, 但由于噻唑单元的存在使其 HOMO 能级显著下移。基于这种聚合物的光伏器件开路电压达到 0.7~0.8V, 最高 PCE 达到 2.58%^[56]。

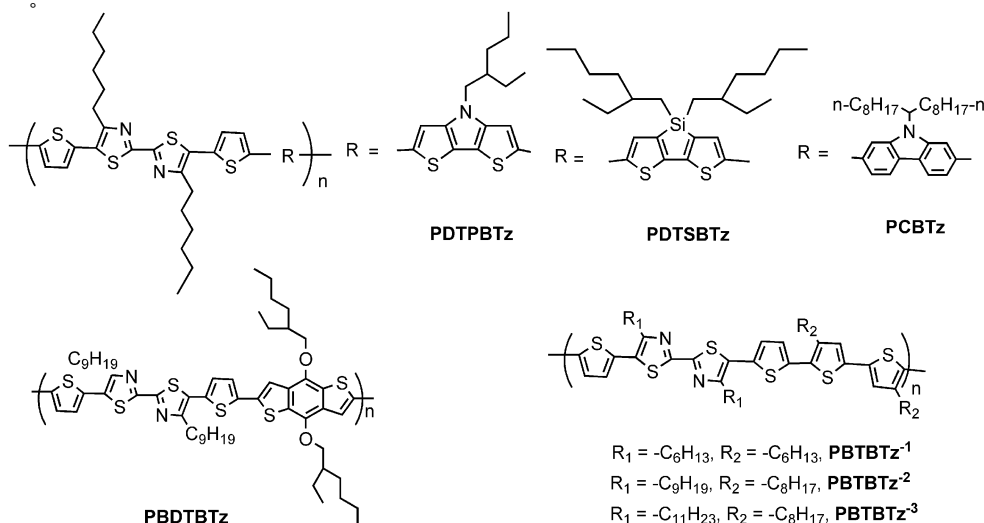


图 15 基于连二噻唑受体单元 D-A 共聚物分子结构

Figure 15 Molecular structures of the D-A copolymers based on bithiazole acceptor unit

表 4 含连二噻唑 D-A 共聚物的 HOMO 能级和光伏性能(光照条件: AM1.5 100 mW/cm²)
 Table 4 HOMO energy levels and photovoltaic properties of the D-A copolymers based on bithiazole
 under the illumination of AM1.5, 100 mW/cm²

聚合物	HOMO/eV	V_{oc}/V	$I_{sc}/(mA/cm^2)$	FF	PCE/%
PCBTz/PC ₆₀ BM	-5.44	0.82	1.24	0.296	0.30
PDTPBTz/PC ₆₀ BM	-4.76	0.28	0.51	0.337	0.06
PDTSTBTz/PC ₆₀ BM	-5.18	0.70	5.14	0.451	1.63
PDTSTBTz/PC ₇₀ BM	-5.18	0.68	7.85	0.535	2.86
PBDTBTz/PC ₇₀ BM	-5.15	0.86	7.84	0.57	3.82
PBTBTz-1/PC ₇₀ BM	-5.18	0.66	5.67	0.312	1.17
PBTBTz-2/PC ₇₀ BM	-5.20	0.77	8.70	0.385	2.58
PBTBTz-3/PC ₇₀ BM	-5.23	0.81	5.91	0.449	2.15

3.3 基于二噻吩噻咯与并噻唑的 D-A 共聚物

并噻唑是另一个具有简单结构的受体单元。占肖卫等合成了二噻吩-并噻唑受体单元与 BDT 给体单元的 D-A 共聚物 PBDTTTz^[57] (见图 16), 该聚合物具有较高的空穴迁移率($2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)和较低的 HOMO 能级(-5.3 eV)。我们合作对该材料的光伏性能进行了表征。以该聚合物为给体、PC₆₀BM 为受体的光伏器件 V_{oc} 达到 0.76 V, PCE 为 2.72%^[57]。前面在介绍二维共轭 BDT 单元的共聚物时曾提到过霍利军和侯剑辉合成的二维共轭 BDT 与并噻唑的共聚物 PBDTTTz^[37] (见图 8), 基于 PBDTTTz/PC₇₀BM 的光伏器件 PCE 达到 5.22%^[37]。两者对比表明, 该体系二维共轭也具有更好的光伏性能, 这是表明二维共轭聚合物光伏给体材料优越性的又一个例子。

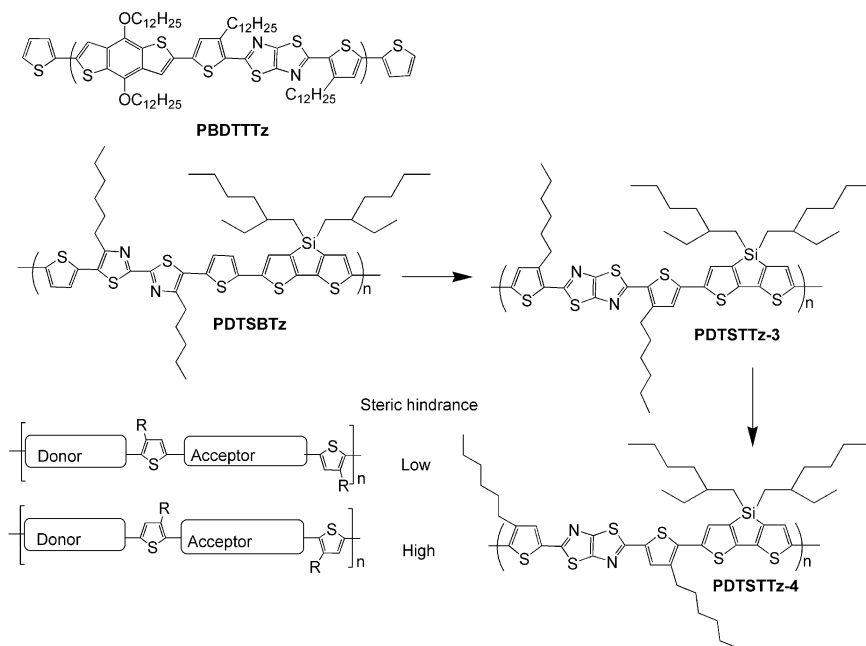


图 16 含并噻唑受体单元的 D-A 共聚物给体光伏材料的分子结构

Figure 16 Molecular structures of the D-A copolymers containing thiazolothiazole acceptor unit

我们最近合成了二噻吩噻咯(DTS)与并噻唑的共聚物 PDTSTTz-3^[58] 和 PDTSTTz-4^[59] (分子结构见图 16)。PDTSTTz-3(噻吩上己基 3 位取代)空穴迁移率达到 $3.56 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, PDTSTTz-4(噻吩上己基 4 位取代)空穴迁移率又提高到 $7.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。与对应的连二噻唑共聚物 PDTSTBTz 相比, PDTSTTz-3 的吸收光谱发生了明显红移, 而 PDTSTTz-4 薄膜的吸收光谱比 PDTSTTz-3 又有所红移(见图 17)。基于 PDTSTTz-3 的光伏器件 V_{oc} 为 0.77 V, J_{sc} 为 11.9 mA/cm², 填充因子(FF)为 61%, 能量

转换效率达到 5.59%^[58]。与前面提到的 PDTSTTz 光伏性质 (PCE=2.86%) 相比, 基于并噻唑的共聚物比基于二连噻唑的共聚物光伏性质有显著提高。基于 PDTSTTz-4 的光伏器件 FF 提高到 71.6%, PCE 也进一步提高到 5.88%^[59]。这些结果表明, 二噻吩并噻咯与并噻唑的共聚物是一类有前景的高效聚合物给体光伏材料, 并且噻吩环上 4 位取代可降低空间位阻和提高空穴迁移率, 这有利于光伏性能的进一步提高。

4 茚加成富勒烯衍生物

在引言部分已经提到, 基于 P3HT/PCBM 的聚合物太阳能电池 (PSC) 存在开路电压较低 (V_{oc} 在 0.6V 左右) 的问题, 这主要是由于 P3HT 的 HOMO 能级过高所致。同时, PCBM 的 LUMO 能级与 P3HT 匹配性不好也是造成开路电压低的主要原因之一。如能适当提高受体的 LUMO 能级将可以提高器件的开路电压, 从而有可能提高器件的效率。其实, 正如引言部分所讨论的, P3HT 和 PCBM 的 LUMO 能级之差超过 1eV, 这在不影响界面激子电荷分离的前提下受体的 LUMO 能级还有很大的上移空间。考虑到 P3HT 作为 PSC 中聚合物给体光伏材料的突出优点, 包括分子结构简单、合成成本低、高空穴迁移率、能与 PCBM 形成理想的纳米尺度网络结构、器件的最佳活性层厚度较厚 (200nm 左右, 这有利于大面积溶液制备)、器件光伏性能可重复性好等, 这使 P3HT 成为制备大面积聚合物太阳能电池给体光伏材料的首选。因此, 制备新型受体光伏材料, 进一步提高基于 P3HT 的 PSC 的光伏性能, 具有非常重要的意义。

前面在介绍共轭聚合物给体光伏材料的分子设计和合成中, 强调了使用受电子基团取代来降低其 HOMO 能级。这里, 我们的目标是上移富勒烯衍生物的 LUMO 能级, 很自然地会想到使用给电子基团修饰。我们选取富电子的茚作为富勒烯的修饰功能基团, 是因为茚能够加成到 C_{60} 上^[60]。我们合成和分离了茚单加成 C_{60} (IC₆₀MA) 和茚双加成 C_{60} (IC₆₀BA)^[61], 合成路线见图 18。发现 IC₆₀MA 和 IC₆₀BA 的 LUMO 能级分别较 PCBM 的 LUMO 能级上移了 0.06eV 和 0.17eV。将这两种受体分别用于以 P3HT 为给体的光伏器件, 开路电压分别达到了 0.63V 和 0.84V, 比对照的以 PCBM 为受体的器件的开路电压 0.58V 明显提高, 这主要得益于新型受体材料 LUMO 能级的上移。尤其是 IC₆₀BA 的光伏性能提高非常显著, 基于 P3HT/IC₆₀BA 的光伏器件能量转换效率达到 5.44%^[61], 而对照的基于 P3HT/PCBM 器件的效率只有 3.88%。通过对器件制备条件的进一步优化, 在 P3HT/IC₆₀BA 重量比 1:1, 溶剂退火^[62]、150℃热处理 10min 优化条件下, 器件的效率进一步提高到 6.48% ($V_{oc}=0.84V$, $J_{sc}=10.61mA/cm^2$, FF=72.7%)^[63]。值得指出的是, P3HT/IC₆₀BA 体系在其它器件结构中也表现出突出的光伏性能。台湾交通大学许千树研究组使用我们的 IC₆₀BA 制备的基于 P3HT/IC₆₀BA 的反向结构器件的效率达到 6.22%^[64], 最近它们通过使用一种可交联的 C_{60} 纳米棒阵列结构用作界面修饰层, 又将这一光伏体系的效率提高到 7.3%^[65], 创造了反向结构以及基于 P3HT 的太阳能电池能量转换效率的新纪录。美国 UCLA 杨阳研究组使用我们的 IC₆₀BA 制备的叠层结构光伏器件效率达到 7%^[66], 为叠层光伏器件文献报道的最高效率。

在 IC₆₀BA 取得成功的基础上, 我们又合成了茚双加成 C_{70} 衍生物 IC₇₀BA^[67]、茚加成 PCBM (IPC₆₀BM)^[68]、联茚单加成和双加成 C_{60} 衍生物 (BC₆₀MA 和 BC₆₀BA)^[69] 和联茚单加成 C_{70} 衍生物 BC₇₀MA^[70] (分子结构见图 19)。与 PCBM 相比, 这些富勒烯衍生物的 LUMO 能级都或多或少地有所升高, 其中 IC₇₀BA 的 LUMO 能级比 PCBM 上移 0.19eV, IPC₆₀BM 上移 0.12eV, BC₆₀MA、BC₆₀BA 和 BC₆₀MA 则分别上移 0.06、0.17 和 0.04eV。以 P3HT 为给体研究了这些富勒烯衍生物为受体的光伏性能, 其中与 IC₆₀BA 对应的 C_{70} 衍生物 IC₇₀BA 光伏性能最为突出。IPC₆₀BM 也表现出优于 PC₆₀BM 的光伏性能, 基

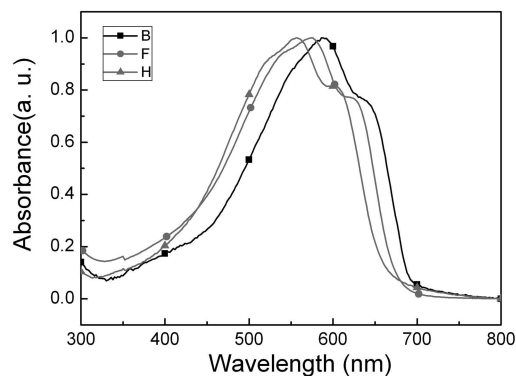
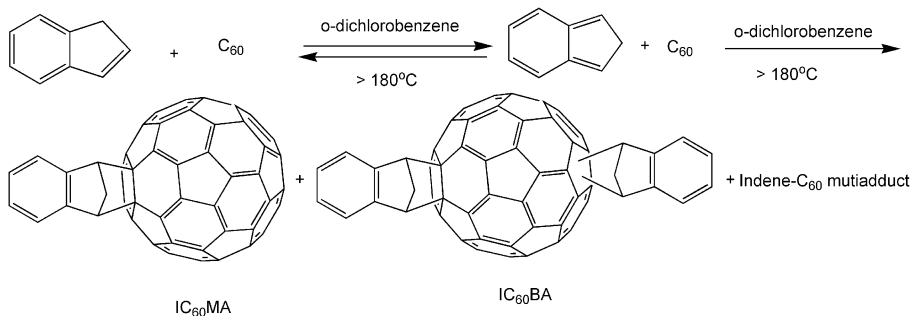


图 17 PDTSTTz 和 PDTSTBz 吸收光谱的比较
Figure 17 Comparison of the absorption spectra of PDTSTTz and PDTSTBz

图 18 茚加成 C_{60} 衍生物的合成路线Figure 18 Synthetic route of indene- C_{60} adducts

于 P3HT/IPC₆₀BM 的光伏器件 PCE 达到 4.39% ($V_{oc} = 0.72V$, $J_{sc} = 9.49mA/cm^2$, $FF = 64\%$)^[68]。然而, 联茚加成富勒烯受体的光伏性能不够理想, 虽开路电压有所提高, 但短路电流有较大下降, 导致效率没有改进甚至有所下降^[69, 70]。

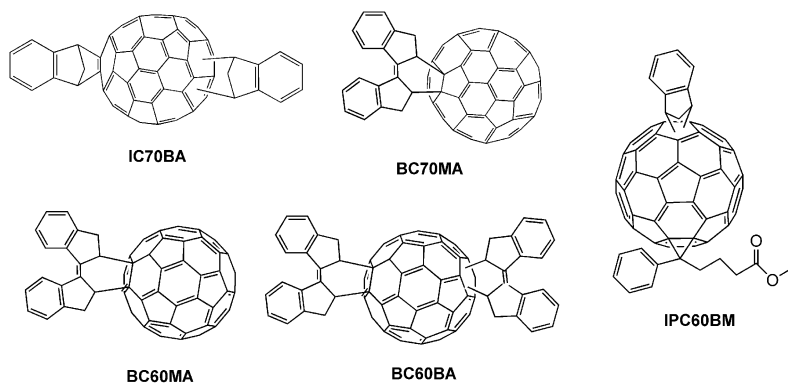


图 19 茚和联茚加成富勒烯衍生物分子结构

Figure 19 Molecular structures of indene or biindene adducts of fullerenes

IC₇₀BA 具有 C_{70} 衍生物所特有的较强的可见区吸收, 这作为光伏材料会比 C_{60} 衍生物具有吸光方面的优势, 与 PC₇₀BM 一样, 预期会比其对应的 C_{60} 衍生物具有更好的光伏性能。我们在报道 IC₇₀BA 时初步测量的 P3HT/IC₇₀BA 器件的效率达到 5.64% ($V_{oc} = 0.84V$, $J_{sc} = 9.73mA/cm^2$, $FF = 69\%$)^[67]。最近我们对 P3HT/IC₇₀BA 器件的制备条件进行了优化, 在制备活性层的溶液中使用甲基噻吩添加剂, 使器件的效率提高到 6.69% ($V_{oc} = 0.86V$, $J_{sc} = 10.79mA/cm^2$, $FF = 72\%$, 见图 20 的 $I-V$ 曲线)^[71]。

5 结论和展望

中科院化学所自 2000 年进入聚合物太阳能电池这一研究领域, 凭借我们在导电聚合物和共轭聚合物电致发光材料方面的研究基础、加之置身化学所这片研究沃土, 经过 10 年的努力, 在聚合物太阳能电池光伏材料方面取得了一些国际上有重要影响的研究成果。本文上面提到是我们在共轭聚合物给体和新型富勒烯衍生物受体光伏材料方面的研究进展, 其实我们在可溶液加工有机分子光伏材料^[73-84]、共轭聚合物受体光伏材料^[21, 22, 25, 85]、共轭聚合物/无机半导体纳米晶杂化太阳能电池^[86, 87]、聚合物太阳能电池界面修饰层^[88]等方面也都取得了有影响的成果, 由于篇幅所限文中没有细述。应该说, 我们在聚合物太阳能电池领域已在国际上占有一席之地。

溶液加工的本体异质结聚合物太阳能电池自俞钢等 1995 年首次报道^[1]迄今仅 16 年时间, 已发展成为一个颇具规模的研究领域, 相关光伏材料和器件都取得了重要进展, 最近几年更呈加速发展之势, 光电能量转换效率已从最初报道的不到 1% 提高到现在的 7%~8% (文献报道的最高效率 7.7%, 公司宣传的

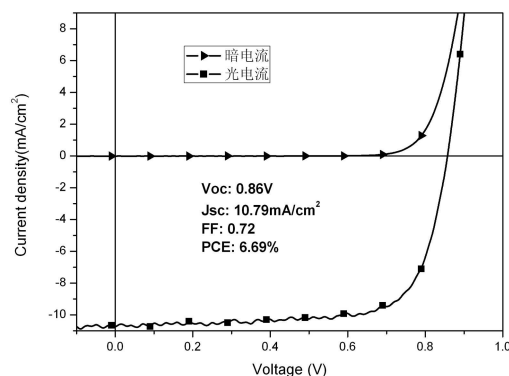


图 20 基于 P3HT/IC₇₀BA (使用甲基噻吩添加剂) 太阳能电池的电流-电压曲线

(光照条件: AM1.5G, 100mW/cm²)

Figure 20 J-V curves of the PSC based on P3HT/IC₇₀BA with methylthiophene additive at dark and under the illumination of AM1.5G, 100mW/cm²

最高效率 8.3%)。除了本文重点介绍的新型光伏材料方面的研究进展之外, 近期国际上在反向结构器件^[16, 64, 65] 和新型器件界面修饰层^[10] 方面的进展也值得关注。可以预期, 在光伏材料和器件研究工作者的共同努力下, 未来 5 年实验室小面积器件的效率将有望突破 10%, 大面积实验产品的效率有可能超过 6%, 这使聚合物太阳能电池的商品化应用呈现出光明的前景。

参考文献:

- [1] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. *Science*, 1995, 270: 1789 ~ 1791
- [2] Chen J W, Cao Y. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1709 ~ 1718
- [3] Dennler G, Scharber M C, Brabec C J. *Adv Mater*, 2009, 21: 1323 ~ 1338
- [4] Chen Y-J, Yang S-H, Hsu C-S. *Chem Rev*, 2009, 109: 5868 ~ 5923
- [5] Li Y F, Zou Y P. *Adv Mater*, 2008, 20: 2952 ~ 2958
- [6] He Y J, Li Y F. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 1970 ~ 1983
- [7] Thompson B C, Fréchet J M J. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 58 ~ 77
- [8] Kim J Y, Lee K, Coates N F, Moses D, Nguyen T-Q, Dante M, Heeger A J. *Science*, 2007, 317: 222 ~ 225
- [9] 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: 297 ~ 303.
- [10] He Z C, Zhang C, Xu X F, Zhang L J, Huang L, Chen J W, Wu H B, Cao Y. *Adv Mater*, 2011, 23: 3086 ~ 3089
- [11] Chen H-Y, Hou J H, Zhang S Q, Liang Y Y, Yang G W, Yang Y, Yu L P, Wu Y, Li G. *Nature Photonics*, 2009, 3: 649 ~ 653
- [12] Liang Y Y, Xu Z, Xia J, Tsai S T, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L P. *Adv Mater*, 2010, 22: E135 ~ E138
- [13] Chu T, Lu J, Beaupré S, Zhang Y, Pouliot J, Wakim S, Zhou J, Leclerc M, Li Z, Ding J, Tao Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4250 ~ 4253
- [14] Price S, Stuart A, Yang L, Zhou H, You W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4625 ~ 4631
- [15] Zhou H, Yang L, Stuart A C, Price S C, Liu S B, You W. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2995 ~ 2998
- [16] Amb C M, Chen S, Graham K R, Subbiah J, Small C E, So F, Reynolds J R. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 10062 ~ 10065
- [17] Su M-S, Kuo C-Y, Yuan M-C, Jeng U-S, Su C-J, Wei K-H. *Adv Mater*, 2011, 23: 3315 ~ 3319
- [18] Hou J H, Huo L J, He C, Yang C H, Li Y F. *Macromolecules*, 2006, 39: 594 ~ 603.
- [19] Hou J H, Yang C H, He C, Li Y F. *Chem Commun*, 2006, 871 ~ 873
- [20] Hou J H, Tan Z A, Yan Y, He Y J, Yang C H, Li Y F. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4911 ~ 4916
- [21] Zhan X W, Tan Z A, Domercq B, An Z, Zhang X, Barlow S, Li Y F, Zhu D B, Kippelen B, Marder S R. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7246 ~ 7247
- [22] Tan Z A, Zhou E J, Zhan X W, Wang X, Li Y F, Barlow S, Marder S R. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 073309
- [23] Zhou E J, Cong J Z, Wei Q S, Tajima K, Yang C H, Hashimoto K. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2799 ~ 2803
- [24] Zou Y P, Wu G L, Sang G Y, Yang Y, Liu Y Q, Li Y F. *Macromolecules*, 2007, 40: 7231 ~ 7237
- [25] Zou Y P, Hou J H, Yang C H, Li Y F. *Macromolecules*, 2006, 39: 8889 ~ 8891

- [26] Sang G Y, Zou Y P, Huang Y, Zhao G J, Yang Y, Li Y F. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 193302
- [27] Hou J H, Tan Z A, He Y J, Yang C H, Li Y F. *Macromolecules*, 2006, 39: 4657 ~ 4662
- [28] Zhou E J, Tan Z A, Yang C H, Li Y F. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 793 ~ 798
- [29] Zhou E J, Tan Z A, Yang Y, Huo L J, Zou Y P, Yang C H, Li Y F. *Macromolecules*, 2007, 40: 1831 ~ 1837
- [30] Wang Y, Zhou E J, Liu Y Q, Xi H X, Ye S H, Wu W P, Guo Y L, Di C A, Sun Y M, Yu G, Li Y F. *Chem Mater*, 2007, 19: 3361 ~ 3363
- [31] Huang F, Chen K-S, Yip H-L, Hau S K, Acton O, Zhang Y, Luo J D, Jen A K-Y. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 13886 ~ 13887.
- [32] Zhang Z-G, Zhang K-L, Liu G, Zhu C-X, Neoh K. -G, Kang E-T. *Macromolecules*, 2009, 42: 3104 ~ 3111
- [33] Zhang Z-G, Liu Y-L, Yang Y, Peng B, Zhao G J, Zhang M J, Guo X, Kang E-T, Li Y F. *Macromolecules*, 2010, 43: 9376 ~ 9383
- [34] Fan H J, Zhang Z-G, Li Y F, Zhan X W. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2011, 49: 1462 ~ 1470
- [35] Zhang Z-G, Fan H J, Min J, Zhang J, Zhang M J, Guo X, Zhan X W, Li Y F. *Polym Chem*, 2011, 2: 1678 ~ 1687
- [36] Huo L J, Hou J H, Zhang S Q, Chen H-Y, Yang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1500 ~ 1503
- [37] Huo L J, Guo X, Zhang S Q, Li Y F, Hou J H. *Macromolecules*, 2011, 44: 4035 ~ 4037
- [38] Huo L J, Zhang S Q, Guo X, Xu F, Li Y F, Hou J H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, DOI: 10. 1002/anie. 201103313.
- [39] Wang M, Hu X, Liu P, Li W, Gong X, Huang F, Cao Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 9638 ~ 9641
- [40] Cornil J, dos Santos D A, Beljonne D, Bredas J L. *J Phys Chem*, 1995, 99: 5604
- [41] Huo L J, Chen T L, Zhou Y, Hou J H, Yang Y, Li Y F. *Macromolecules*, 2009, 42: 4377 ~ 4380
- [42] Huang Y, Huo L J, Zhang S Q, Guo X, Han C C, Li Y F, Hou J H. *Chem Commun*, 2011, 47: 8904 ~ 8906
- [43] Huo L J, Guo X, Li Y F, Hou J H. *Chem Commun*, 2011, 47: 8850 ~ 8852
- [44] Svensson M, Zhang F L, Veenstra S C, Verhees W J H, Hummelen J C, Kroon J M, Inganas O, Andersson M R. *Adv Mater*, 2003, 15: 988 ~ 991.
- [45] Blouin N, Michaud A, Leclerc M. *Adv Mater*, 2007, 19: 2295 ~ 2300
- [46] Peet J, Kim J Y, Coates N E, Ma W L, Moses D, Heeger A J, Bazan G C. *Nat Mater*, 2007, 6: 497 ~ 500
- [47] Wang E G, Wang L, Lan L F, Luo C, Zhuang W L, Peng J B, Cao Y. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 033307
- [48] Hou J H, Chen H-Y, Zhang S Q, Li G, Yang Y. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16144 ~ 16145
- [49] Hou J H, Park M H, Zhang S Q, Yao Y, Chen L M, Li J H, Yang Y. *Macromolecules*, 2008, 41: 6012 ~ 6018
- [50] Zou Y P, Najari A, Berrouard P, Beaupre S, Alch B R, Tao Y, Leclerc M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5330 ~ 5331
- [51] Qin R P, Li W W, Li C H, Du C, Veit C, Schleiermacher H-F, Andersson M, Bo Z S, Liu Z P, Olle Inganas O, Wuerfel U, Zhang F L. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14612 ~ 14613.
- [52] He Y J, Wang X, Zhang J, Li Y F. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 45 ~ 51
- [53] Zhao G J, He Y J, He C, Fan H J, Zhao Y, Li Y F. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 704 ~ 711.
- [54] Zhang M J, Fan H J, Guo X, He Y J, Zhang Z G, Min J, Zhang J, Zhan X W, Li Y F. *Macromolecules*, 2010, 43: 5706 ~ 5712
- [55] Zhang M J, Fan H J, Guo X, He Y J, Zhang Z G, Min J, Zhang J, Zhan X W, Li Y F. *Macromolecules*, 2010, 43: 8714 ~ 8717
- [56] Zhang M J, Fan H J, Guo X, Yang Y, Wang S S, Zhang Z G, Zhang J, Zhan X W, Li Y F. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2011, 49: 2746 ~ 2754
- [57] Shi Q Q, Fan H J, Liu Y, Hu W P, Li Y F, Zhan X W. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 16843 ~ 16848
- [58] Zhang M J, Guo X, Li Y F. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 557 ~ 560
- [59] Zhang Z G, Min J, Zhang S Y, Zhang J, Li Y F. *Chem Commun*, 2011, 47: 9474 ~ 9476.
- [60] Puplovskis A, Kacens J, Neilands O. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38: 285 ~ 288
- [61] He Y J, Chen H-Y, Hou J H, Li Y F. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1377 ~ 1382
- [62] Li G, Shrotriva V, Huang J S, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y. *Nat Mater*, 2005, 4: 864 ~ 868
- [63] Zhao G J, He Y J, Li Y F. *Adv Mater*, 2010, 22: 4355 ~ 4358
- [64] Cheng Y-J, Hsieh C-H, He Y J, Hsu C-S, Li Y F. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17381 ~ 17383.
- [65] Chang C-Y, Wu C-E, Cui C H, Chen S-Y, Cheng Y-J, Hsu C-S, Wang Y-L, Li Y F. *Angew Chem Int Ed*, 2011, DOI: 10. 1002/anie. 201103782.
- [66] Yang J, Zhu R, Hong Z R, He Y J, Kumar A, Li Y F, Yang Y. *Adv Mater*, 2011, 23: 3465 ~ 3470
- [67] He Y J, Zhao G J, Peng B, Li Y F. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3383 ~ 3389
- [68] He Y J, Peng B, Zhao G J, Zou Y P, Li Y F. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 4340 ~ 4344
- [69] He Y J, Chen H-Y, Zhao G J, Hou J H, Li Y F. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 899 ~ 903
- [70] He Y J, Chen H-Y, Zhao G J, Hou J H, Li Y F. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95: 1762 ~ 1766
- [71] Sun Y P, Cui C H, Wang H Q, Li Y F. *Adv Energy Mater*, 2011, DOI: 10. 1002/aenm. 201100378.
- [72] Zhao G J, He Y J, Xu Z, Hou J H, Zhang M J, Min J, Chen H Y, Ye M F, Hong Z R, Yang Y, Li Y F. *Adv Funct Mater*, 2010, 20:

1480~1487

- [73] He C, He Q G, Yang X D, Wu G L, Yang C H, Bai F L, Shuai Z G, Wang L X, Li Y F. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 8661~8666
- [74] He C, He Q G, Yi Y P, Wu G L, Bai F L, Shuai Z G, Li Y F. *J Mater Chem*, 2008, 18: 4085~4090
- [75] Zhang J, Yang Y, He C, He Y J, Zhao G J, Li Y F. *Macromolecules*, 2009, 42: 7619~7622
- [76] Zhao G J, Wu G L, He C, Bai F-Q, Xi H X, Zhang H-X, Li Y F. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 2636~2642
- [77] Zhan X W, Tan Z A, Zhou E J, Li Y F, Misra R, Grant A, Domercq B, Zhang X-H, An Z S, Zhang X, Barlow S, Kippelen B, Marder S M. *J Mater Chem*, 2009, 19: 5794~5803
- [78] Yang Y, Zhang J, Zhou Y, Zhao G J, He C, Li Y F, Inganäs O, Zhang F L. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 3701~3706
- [79] Fan H J, Shang H X, Li Y F, Zhan X W. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 133302
- [80] Zhang J, Deng D, He C, He Y J, Zhang M J, Zhang Z-G, Zhang Z J, Li Y F. *Chem Mater*, 2011, 23(3): 817~822
- [81] Shang H X, Fan H J, Liu Y, Hu W P, Li Y F, Zhan X W. *Adv Mater*, 2011, 23: 1554~1557
- [82] Zhang J, Wu G L, He C, Deng D, Li Y F. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3768~3774
- [83] Shang H X, Fan H J, Liu Y, Hu W P, Li Y F, Zhan X W. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9667~9673
- [84] Deng D, Yang Y, Zhang J, He C, Zhang M J, Zhang Z-G, Zhang Z J, Li Y F. *Org Electron*, 2011, 12: 614~622
- [85] Huo L J, Zhou Y, Li Y F. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 1444~1448
- [86] Li Y C, Zhong H Z, Li R, Zhou Y, Yang C H, Li Y F. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16: 1705~1716
- [87] Zhou Y, Li Y C, Zhong H Z, Hou J H, Ding Y Q, Yang C H, Li Y F. *Nanotechnology*, 2006, 17: 4041~4047
- [88] Tan Z A, Yang C H, Zhou E J, Wang X, Li Y F. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 023509

High Efficiency Conjugated Polymer Donor and Fullerene Derivative Acceptor Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells

LI Yong-fang

(CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Polymer solar cells (PSCs) are composed of a blend film (active layer) of a conjugated polymer donor and a fullerene derivative acceptor sandwiched between a transparent ITO positive electrode and a low workfunction metal negative electrode. PSCs have become the hot research field in recent years, due to their unique advantages of simple fabrication, low cost, light weight and capability to be fabricated into flexible devices. The present research focus is to improve their photovoltaic power conversion efficiency (PCE), and the key aspects for improving PCE are high efficiency photovoltaic materials. In this paper, I will mainly introduce the recent research progress of Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (ICCAS) on the new conjugated polymer donor and fullerene derivative photovoltaic materials, including the donor materials of two-dimensional conjugated polymers with conjugated side chains, conjugated polymers with electron-withdrawing substituents for lower HOMO energy levels, D-A copolymer with broad absorption and lower HOMO energy levels, and the acceptor materials of indene-C₆₀ bisadduct (ICBA) and indene-C₇₀ bisadduct. The highest PCE of the PSCs based on the conjugated polymer donor materials reached 7.59%, which is one of the highest efficiencies reported in literatures so far. The PSCs based on P3HT as donor and our ICBA as acceptor showed PCE higher than 7%, which is the highest efficiency for the PSCs based on P3HT.

Key words: Polymer solar cells; Conjugated polymer photovoltaic materials; Fullerene derivatives; Two-dimensional conjugated polymers; D-A copolymers