文章编号:1674-2869(2024)02-0148-07

基于三嗪缺电子单元宽带隙聚合物给体材料的合成及光伏性能

冯继宝,朱晓东,高建宏*,刘治田
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:降低有机光伏材料成本是实现有机太阳能电池工业化生产迫切需要解决的问题。本研究设计合成了一种结构简单、合成成本低的三嗪基缺电子单元(BTTz),与易于获得的3,3′-二氟联噻吩(DFT)给电子单元共聚,开发了一种新型宽带隙聚合物给体材料聚[(2,6-(3,3′-二氟)二噻吩)-alt-(2,4-双(4-(2-丁基辛基)噻吩-2-基)-6-甲氧基-1,3,5-三嗪)](PDFBTTz)。通过热重分析、紫外-可见吸收光谱法和循环伏安法对其特性进行表征,聚合物PDFBTTz展现出适当的吸收范围(350~600 nm),宽的光学带隙(2.06 eV),以及合适的最高占据分子轨道能级(-5.49 eV)。基于聚合物PDFBTTz优异的光物理性质,选取具有能级匹配和吸收光谱互补的IT-4F作为受体材料,制备的有机太阳能电池器件能量转化效率为3.49%,其开路电压为0.75 V,短路电流密度为10.89 mA·cm^{-2},填充因子为43.36%。上述结果表明BTTz是构筑宽带隙聚合物的有效缺电子单元,同时对该单元进行合理的结构裁剪有望获得更高效的聚合物给体材料。

关键词:聚合物太阳能电池;光伏性能;聚合物给体材料;三嗪缺电子单元
中图分类号:D430.50 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202301004

Synthesis and photovoltaic performance of wide-bandgap polymer donor with triazine-based electron-deficient unit

FENG Jibao, *ZHU Xiaodong*, *GAO Jianhong**, *LIU Zhitian*
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Reducing the costs of photovoltaic material of organic solar cells is an urgent problem to be solved for their industrial production. Here we synthesized a triazine-based electron-deficient building block (BTTz) with a simple structure and low synthetic costs, and then developed a novel wide-bandgap polymer donor poly 2, 6- (3, 3′-difluoro) bithiophene-alt-2, 4-bis(4- (2-butyloctyl)thiophen-2-yl) -6-methoxy-1, 3, 5-triazine (PDFBTTz) by combining with easily available 3,3'-difluoro-2,2'-bithiophene(DFT). It was characterized by thermogravimetric analysis, ultraviolet-visible absorption spectroscopy and cyclic voltammetry, etc. Results showed that the PDFBTTz exhibits an absorption range of 350−600 nm with a wide bandgap about 2.06 eV and a suitable highest occupied molecular orbit energy level(−5.49 eV), which are complementary with those of small-molecule electron acceptor IT-4F. As a result, the PDFBTTz-based polymer solar cell shows a modest power conversion efficiency of 3.49% with open-circuit voltage of 0.75 V, a short-circuit current density of 10.89 mA·cm^{-2}, and a filling factor of 43.36%. These results indicate that the BTTz is a promising building block to construct wide-bandgap polymers, and further adjustment of molecular structure is expected to generate more efficient polymer donor materials.

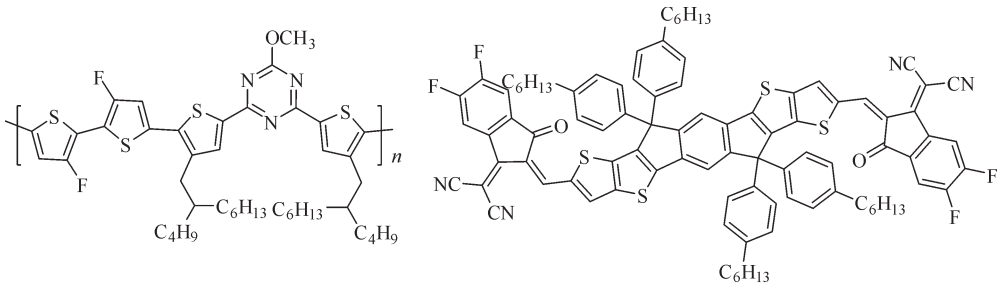
Keywords: polymer solar cell; photovoltaic performance; polymer donor material; triazine-based electron-deficient unit

收稿日期:2023-01-09
基金项目:国家自然科学基金(52003209)
作者简介:冯继宝,硕士研究生。Email:18829897055 @163.com
***通信作者**:高建宏,博士,副教授。Email:gaojianhong26 @wit.edu.cn
引文格式:冯继宝,朱晓东,高建宏,等. 基于三嗪缺电子单元宽带隙聚合物给体材料的合成及光伏性能[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(2):148-154,

化石能源的逐渐枯竭以及使用时所带来的环境污染问题引起人类社会的共同关注，寻找洁净的替代能源变得越来越迫切。太阳能作为一种可再生能源具有洁净无污染、可持续利用等优势，有着广阔的应用前景。其中，有机太阳能电池（organic solar cells，OSCs）克服了传统太阳能电池生产成本高、不易加工等缺陷，同时具备质轻、易加工、低成本、可制备柔性器件等优点受到学术界和商业界的广泛关注[1-3]。当前，高效的OSCs器件主要基于给体材料和受体材料共混形成具有互穿网络的体异质结（bulk heterojunction，BHJ）[4-6]。近年来，随着新型非富勒烯受体小分子迅速发展，OSCs的能量转化效率（power conversion efficiency，PCE）获得极大提升并实现了19%的突破[7-9]，发展高性能的宽带隙聚合物给体材料来匹配非富勒烯受体小分子是进一步提升OSCs光伏性能的重要手段。其中，以电子给体（donor，D）单元和电子受体（acceptor，A）单元构建的D-A型共轭聚合物，由于其易于调节的能级和吸收光谱成为目前高效聚合物设计的主流结构，如PM6[10-11]和D18[12]是当前应用最为广泛的聚合物给体材料，常被用来鉴定窄带隙受体材料的高效性。该类聚合物给体材料通常选用强给电子能力、高空穴迁移率、良好平面性的苯并[1，2-b：4，5-b']二噻吩（benzo[1，2-b：4，5-b′]-dithiophene，BDT）作为给电子单元[13]，与苯并二噻吩二酮（benzo[1，2-c：4，5-c′]dithiophene-4，8-dione，BDD）[14]、喹啉（quinoxaline，Qx）[15]、苯并三唑（benzotriazole，BTA）[16-17]、苯并噻二唑（benzothiadiazole，BTH）[18]等缺电子单元共聚制备而成。与日益丰富的非富勒烯受体材料相比[19-21]，高性能的聚合给体材料的种类有限，并且上述聚合物给体材料通常合成难度大，收率低，因而普遍价格昂贵，限制了其商业化应用。因此，开发高效低成本的宽带隙给体材料显得尤为迫切。

含氮杂环在自然界广泛存在，通常N原子引入芳烃单元中，表现出一定的缺电子性质，随着N原子数目的增多，缺电子能力逐渐增强，可作为缺电子单元应用于有机半导体材料[22-24]。同时，引入含N杂原子，形成的C=N双键以及非共价键（如N…H，N…S等）[25-26]，可以有效地改善分子的平面性和堆叠能力，获得较高的消光系数和空穴迁移率，进而改善器件的光伏性能。2019年，Xu等[27]设计了基于四嗪基宽带隙聚合物给体材料聚[(2，6-(4，8-双(5-((2-丁基辛基)硫基)-4-氟噻吩-2-基)苯并[1，2-b：4，5-b′]二噻吩)-alt-(3，6-双(4-辛基噻吩-2-基)-1，2，4，5-四嗪)][poly 2，6-(4，8-bis(5-((2-butyloctyl)thio)-4-fluorothiophen-2-yl)benzo[1，2-b：4，5-b′]dithiophene-alt-3，6-bis(4-octylthiophen-2-yl)-1，2，4，5-tetrazine，PSFTZ]，鉴于其较多的N原子以及较为平整的骨架结构，聚合物表现出良好的聚集能力和光学性质，与能级和吸收互补的Y型受体材料共混制备的器件能量转化效率可达13%。同时，基于多氮杂环骨架易配位的特点，采用铂金属络合策略可有效抑制PSFTZ较强的聚集行为和结晶能力，从而优化了活性层相分离和形貌，将器件效率进一步提升至16.35%。2020年，Wu等[28]设计合成了基于酯基二嗪的聚[(2，6-(4，8-双-5-(2-乙基己基)-4-氟噻吩-2-基)苯并[1，2-b：4，5-b']二噻吩)-alt-(3，6-双(噻吩-2-基)吡嗪-2-羧酸-2-辛基十二烷基酯][poly 2，6-4，8-bis(5-(2-ethylhexyl)-4-fluorothiophen-2-yl) benzo[1，2-b：4，5-b'] bithiophene-alt-(2-octyldodecyl)-3，6-bia(thiophen-2-yl) pyrazine-2-carboxylate，PFBCPZ]，结构中酯化和C=N双键双重吸电子效应，使得分子具有较高的最高占据分子轨道（highest occupied molecular orbit，HOMO）能级（−5.60 eV）。此外，形成的N…S非共价键增加了分子的平面性，形成更强的分子间π-π相互作用、良好的结晶性以及有序的分子堆叠，与受体材料3，9-双(2-甲基-((3-(1，1-二氰基亚甲基)-6，7-二氟)-茚酮))-5，5，11，11-四(4-己基苯基)-二噻吩并[2，3-d：2'，3'-d']-s-茚并[1，2-b：5，6-b']二噻吩[3，9-bis(2-methylene-((3-(1，1-dicyanomethylene)-6，7-difluoro)-indanone))-5，5，11，11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2，3-d：2'，3'-d']-s-indaceno[1，2-b：5，6-b']dithiophen，IT-4F]共混制备的电池器件表现出较高的电荷转移和低的非辐射能量损失，进而可获得15.3%的PCE和0.92 V的开路电压（open circuit voltage，V_{oc}）。除上述讨论的二嗪和四嗪单元外，具有一定缺电子能力的三嗪单元也被广泛研究。2016年，Duan等[29]报道了以三嗪为缺电子核心的苝酰亚胺类受体小分子，即三聚体5，5'，5"-(1，3，5-三嗪-2，4，6-三基)三(2，9-双(2-丁基辛基)蒽[2，1，9-def：6，5，10-d'e'f']二异喹啉-1，3，8，10-(2H，9H)-四酮)[5，5'，5"-(1，3，5-triazine-2，4，6-triyl)tris(2，9-bis(2-butyloctyl)anthra[2，1，9-def：6，5，10-d'e'f']diisoquinoline-1，3，8，10-(2H，9H)-tetraone)，Ta-PDI]。相比于苯环核心单元，基于三嗪基的小分子展现出拓宽的吸收光谱、高的分子结晶度和电荷传输能力。因此，制备的有机光伏器件PCE高达9.15%。2020年，Koh等[30]构建了以三嗪为缺电子

核心的星状分子2,2',2"-((2Z,2'Z,2"Z)((1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三(4,4-双(2-丁基)-4H-环戊烷[2,1-b:3,4-b']二噻吩-6,2-二基))三(甲酰亚基))-三(3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-2,1-二亚基)(2,2',2"-((2Z,2'Z,2"Z)-(((1.3, 5-triazine-2, 4, 6-triyl)tris- (4, 4-bis(2-butyloctyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-6, 2-diyl))tris(meth-anylylidene))tris(3-oxo-2, 3-dihydro-1H-indene-2, 1-diylidene))trimalononitrile, TzCDT-INCN),以聚[(2,6-(4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-alt-(5,5-(1',3'-二-2-噻吩-5',7'-双(2-乙基己基)苯并[1',2'-c:4',5'-c']二噻吩-4,8-二酮](poly 2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo [1, 2-b: 4, 5-b'] dithiophene)) -alt-5, 5- (1', 3'-di-thienyl-5', 7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1', 2'-c: 4', 5'-c'] dithiophene-4, 8-dione,PBDB-T)作为给体材料制备的光伏器件,电流密度可达到12.42 mA·cm^{-2},这与其增加的光捕获能力和增强的分子间π-π相互作用密切相关,最终可获得7.18%的PCE。综上结果表明,含氮杂环是构筑给受体材料的有效缺电子单元,其中以三嗪为缺电子核心制备的基于苝酰亚胺类受体小分子展现出优异的光伏性能,结合其在构建聚合物给体材料方面的缺失,吸引了研究者广泛关注。为此,本文以价格低廉的三聚氯嗪为原料,仅仅通过3步设计合成了基于三嗪的缺电子单元2,4-二(5-溴-4-(2-丁基辛基)噻吩-2-基)-6-甲氧基-1,3,5-三嗪(2,4-bis(5-bromo-4-(2-butyloctyl)thiophen -2-yl)-6-methoxy-1,3,5-triazine,BTTz),并与化学结构简单且易于合成的给电子单元3,3′-二氟联噻吩(3,3'-difluoro-2,2'-bithiophene,DFT)共聚,制备了新型低成本宽带隙聚合物给体材料聚[(2,6-(3,3′-二氟)二噻吩)-alt-(2,4-双(4-(2-丁基辛基)噻吩-2-基)-6-甲氧基-1,3,5-三嗪)](poly 2,6-(3,3′-difluoro)bithiophene-alt- 2,4-bis(4-(2-butyloctyl)thiophen-2-yl)-6-methoxy-1,3,5-triazine,PDFBTTz)(图1),并对材料的热性能、光性能以及电化学性能进行系统研究。进一步选择吸收和能级均匹配的高效非富勒烯受体材料IT-4F共混制备了正向有机太阳能电池器件,实现了3.49%的PCE,其中V_{oc}为0.74 V,短路电流密度(short-circuit current density,J_{sc})为10.89 mA·cm^{-2},填充因子(fill factor, FF)为43.36%。研究结果显示,三嗪是构建宽带隙聚合物材料的有效缺电子单元,对其结构进行合理优化有望制备出更为高效的聚合物给体材料。



PDFBTTz IT-4F

图1 聚合物PDFBTTz和小分子受体IT-4F的结构式

Fig. 1 Structures of polymer PDFBTTz and non-fullerene acceptor IT-4F

1 实验部分

1.1 材料与试剂

三聚氯嗪、*N*-溴代琥珀酰亚胺(*N*-bromosuccinimide,NBS)、*N*,*N*-二异丙基乙胺(*N*,*N*-diisopropylethylamine,DIPEA)和四(三苯基膦)钯[Pd(PPh$_3$)$_4$]购于安耐吉;乙酸、甲醇、三氯甲烷、正己烷、二氯甲烷、丙酮、无水硫酸钠、四氢呋喃(tetrahydrofuran,THF)购于国药集团化学试剂有限公司;受体材料IT-4F购于睿迅光电材料科技有限公司。

1.2 仪器与表征

用Bruker AVANCE III 400 MHz核磁共振仪于室温下测定核磁共振氢谱;在TA Instruments 449F3/F5型热重分析仪上于氮气环境下进行热重(thermogravimetry,TG)分析,以5%质量损失时的温度作为热分解温度,测试升温速率为10 ℃·min^{-1};采用岛津LC20型凝胶渗透色谱仪对聚合物分子量进行测量,以四氢呋喃为流动相,聚苯乙烯作标准进行分子量校正;在PerkinElmer Lambda 35分光光度计上测试300~900 nm处的紫外-可见吸收光谱(ultraviolet-visible absorption spectrum,UV-vis);配制0.1 mol·L^{-1}的六氟磷酸四丁基铵的乙腈溶液为电解质,选取玻碳电极为工作电极、铂电极为对电极、Ag/Ag$^+$为参比电极组成三电极体系,以二茂铁为内参比,进行循环伏安(cyclic

voltammetry，CV）测试；在手套箱中用 Keithley 2400测试系统，采用AM 1.5G（100 mW·cm^{-2}）太阳光模拟电源（XES-40S2）测试器件的电流密度-电压（current density-voltage，*J*-*V*）曲线。

1.3　单体及聚合物的合成

单体和聚合物的合成路线见图2，其中4-(2-丁基辛基)噻吩-2-溴化镁（**S1**）、(3，3′-二氟-[2，2′-联噻吩]-5，5′-二基)双三甲基锡（**M1**）分别参考文献[31-32]制备。

化合物**1**的合成。氮气氛围下，将三聚氯嗪（2.21 g，12 mmol）溶解在四氢呋喃（50 mL）溶液中，在冰浴条件下，将**S1**（7.86 g，26 mmol）缓慢滴加至混合溶液中，回流12 h后冷却至室温，用去离子水猝灭反应，二氯甲烷萃取，无水$NaSO_4$干燥，旋蒸除去有机溶剂。随后，用硅胶层析柱，以石油醚/二氯甲烷（体积比3∶1）为洗脱剂，提纯得到油状化合物**1**（2.56 g，产率35%）。^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$，δ）：8.07（s，2H），7.28（s，2H），2.60（d，*J*=6.8 Hz，4H），1.61（m，2H），1.28（m，32H），0.89（m，12H）。

化合物**2**的合成。将化合物**1**（1.23 g，2 mmol）溶于二氯甲烷（10 mL）中，依次加入甲醇（0.10 g，4 mmol）和DIEPA（0.52 g，4 mmol），回流搅拌过夜，冷却后用去离子水猝灭反应，二氯甲烷萃取，无水$NaSO_4$干燥，旋蒸除去溶剂，以洗脱剂为石油醚/二氯甲烷（体积比为2∶1）进行硅胶层析柱，提纯得到黄色油状液体**2**（1.04 g，产率85%）。^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$，δ）：8.04（s，2H），7.20（s，2H），4.12（s，3H），2.64（d，*J*=6.8 Hz，4H），1.66（m，4H），1.28（m，32H），0.88（m，12H）。

化合物**3**（BTTz）的合成。室温下，将化合物**2**（0.61 g，1 mmol）溶于15 mL三氯甲烷/乙酸（体积比1∶1）的混合溶剂中，分批加入NBS（0.36 g，2 mmol），反应过夜后，加入饱和碳酸氢钠溶液除去乙酸，再用二氯甲烷萃取，依次用蒸馏水和饱和氯化钠溶液洗涤，无水$NaSO_4$干燥。旋蒸除去溶剂，以石油醚/二氯甲烷（体积比为4∶1）为洗脱剂进行柱层析，提纯得到黄色油状液体**3**（0.61 g，产率85%）。^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$，δ）：7.83（s，2H），4.12（s，3H），2.54（d，*J*=6.8 Hz，4H），1.72（m，2H），1.28（m，32H），0.90（m，12H）。

聚合物PDFBTTz的合成。在手套箱中，分别将单体BTTz（0.035 6 g，0.05 mmol）、单体**M1**（0.026 5 g，0.05 mmol）、催化剂$Pd(PPh_3)_4$（0.002 9 g，0.002 5 mmol）和1 mL甲苯/DMF（体积比为8∶1）的混合溶剂加入Schlenk反应管并封闭，于110 ℃反应48 h。反应结束后，冷却至室温，将混合液缓慢滴加至甲醇中沉降，搅拌0.5 h后，收集固体。随后，依次通过甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷分别对所收集的固体进行抽提，收集二氯甲烷抽提液，并旋蒸至剩余5 mL，再使用甲醇进一步沉降，抽滤得沉淀，真空干燥后得到暗红色固体PDFBTTz（0.03 g，产率80%）。

1.4　OSCs器件的制备

光伏器件采用如图3所示的正向结构，制备过程如下：①依次用去离子水、丙酮、异丙醇超声清洗已刻蚀好的氧化铟锡（indium tin oxide，ITO），烘干后，将其放置在紫外-臭氧机清洗15 min，作为器件的阳极；②在ITO基板上，以4 000 r/min旋涂聚(3,4-亚乙二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)，PEDOT:PSS]溶液，然后放置到150 ℃加热板上退

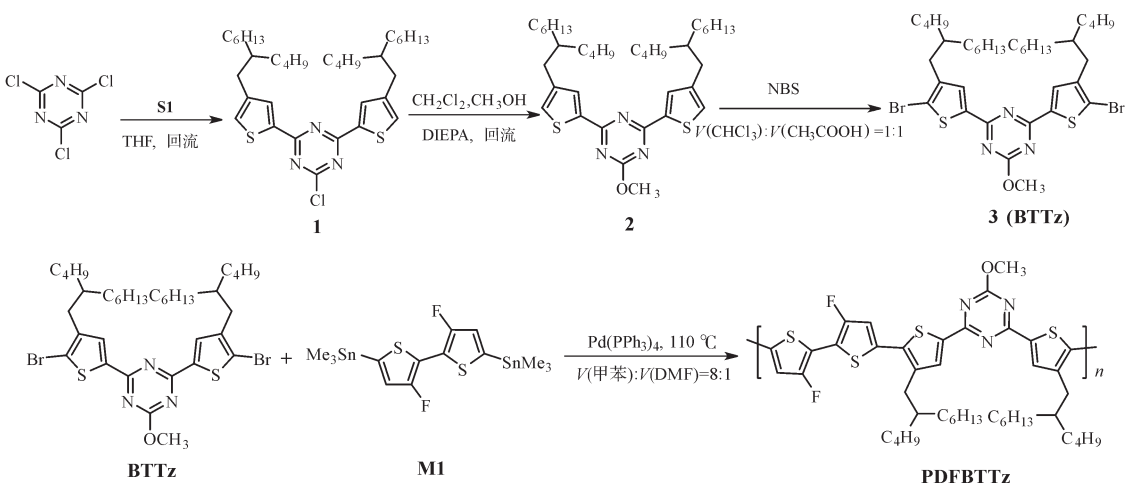


图2　单体BTTz和聚合物PDFBTTz的合成路线

Fig. 2　Synthesis routes of BTTz and polymer PDFBTTz

火15 min，作为空穴传输层，其厚度约为30 nm；③将上述涂有空穴传输层的ITO玻璃转移到手套箱中，把已配制好的活性层溶液（PDFBTTz与IT-4F质量浓度比为1∶1的氯苯溶液，总质量浓度为20 mg·mL^{-1}）以1 500 r/min旋涂在对应的PEDOT:PSS膜上，100 ℃下退火10 min；④以3 000 r/min旋涂*N*, *N*'-双[3-(二甲氨基)丙基]苝-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺[*N*, *N*'-bis[3-(dimethylamino)propyl]perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylicdiimide, PDINN]的甲醇溶液于活性层上作为电子传输层；⑤移入蒸镀箱中真空蒸镀厚度为100 nm的Ag作为光伏器件的阴极，器件的有效面积为4 mm^2。基于上述制备过程，本文采用ITO/PEDOT:PSS/PDFBTTz:IT-4F/PDINN/Ag的正向器件结构进行光伏性能测试。

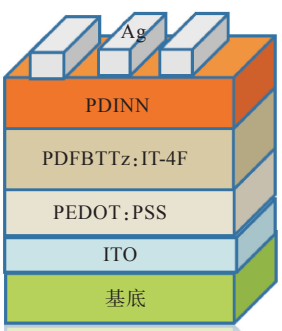


图3 器件结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of device structure

2 结果与讨论

2.1 聚合物给体材料PDFBTTz的物理性质

溶解性测试结果显示，室温下，聚合物PDFBTTz易溶于氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常用的有机溶剂，利于器件加工及性能优化。通过凝胶渗透色谱分析测得PDFBTTz的数均分子量和多分散系数分别为20.8×10^3 g·mol^{-1}和1.78。通过热重分析对该聚合物进行热力学性质测定，结果如图4所示，聚合物PDFBTTz质量损失为5%时的热分解温度超过400 ℃，表明其具有良好的热稳定性能。

2.2 聚合物PDFBTTz的光学和电化学性能

利用UV-vis光谱研究聚合物PDFBTTz分别在氯仿溶液和薄膜状态下的光学性质，如图5所示。在溶液状态下，聚合物的最大的吸收峰位于462 nm处；在薄膜状态下，其最大吸收峰较溶液状态红移约24 nm，表明分子间的相互作用增强，有利于形成更加有序的分子堆积。同时，在529 nm处新增的吸收峰为肩峰，表明薄膜状态下，分子的π-π堆叠增强，主链堆叠更加紧密。此外，聚合物PDFBTTz在350~600 nm处具有宽的吸收，与受体IT-4F可形成良好的互补吸收（如图5所示），有利于增加器件活性层对光谱的吸收能力，可提高器件的J_{sc}。进一步，该聚合物薄膜边缘吸收为600 nm，根据公式E_g=1 240/λ_{onset}计算可得，带隙E_g为2.06 eV（高于1.8 eV），为宽带隙聚合物。

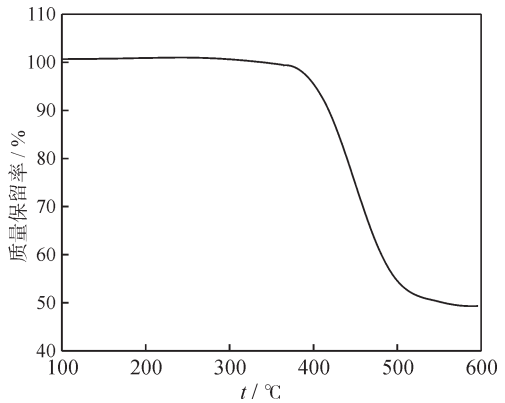


图4 聚合物PDFBTTz的TG曲线

Fig. 4 TG curve of PDFBTTz

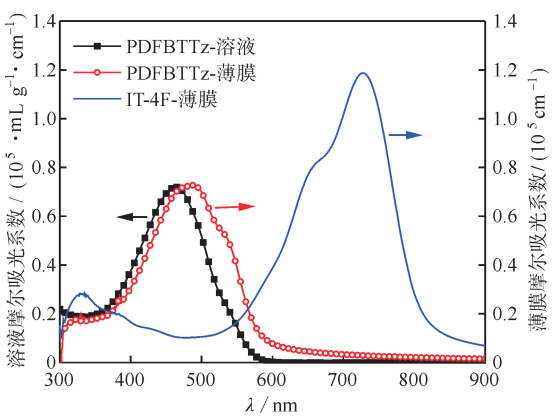


图5 PDFBTTz在溶液和薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱，以及受体IT-4F在薄膜状态下的吸收光谱

Fig. 5 UV-vis absorption spectra of PDFBTTz in solution and film states, and absorption spectrum of IT-4F in film state

利用电化学循环伏安法测试聚合物PDFBTTz的氧化还原过程，其循环伏安曲线见图6(a)。以二茂铁为内参比（真空能级为−4.8 eV），聚合物材料的HOMO能级和最低未占据分子轨道（lowest unoccupied molecular orbit, LUMO）能级可根据公式E_{HOMO} = −（E_{ox}^{onset} − E_{Fc/Fc^+} + 4.8）eV和E_{LUMO} = −（E_{red}^{onset}−E_{Fc/Fc^+}+4.8）eV计算，其中E_{ox}^{onset}和E_{red}^{onset}是参照二茂铁的起始氧化电位和起始还原电位。如图6(a)所示，聚合物PDFBTTz的起始氧化电位为0.75 V，二茂铁的标准电极电势为0.06 V，根据

公式可得聚合物的HOMO能级为−5.49 eV。由于图6(a)中未观察到聚合物的起始还原电位，LUMO能级通过HOMO能级和对应的光学带隙(E_g)之间差值获得，为−3.43 eV。如图6(b)所示，聚合物的LUMO能级与受体IT-4F的LUMO能级差为0.71 eV，同时给体与受体材料的HOMO能级差为0.19 eV，因此，制备的器件有足够的驱动力进行激子解离[30]。

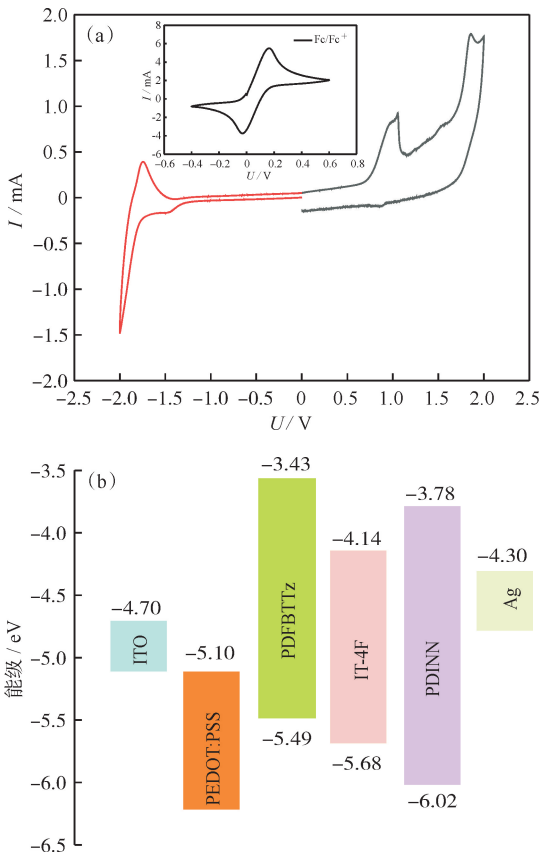


图6　(a)聚合物PDFBTTz的电化学循环伏安曲线；(b)器件的能级分布

Fig. 6　(a)Electrochemical CV curves of PDFBTTz; (b)Energy level distribution of device

2.3　聚合物的光伏性能

为了研究聚合物PDFBTTz的光伏性能，本文以IT-4F为受体材料，通过正向器件结构ITO/PEDOT:PSS/PDFBTTz:IT-4F/PDINN/Ag制备有机太阳能电池。溶剂选择氯苯来加工，配制聚合物质量浓度为10 mg·mL^{-1}的活性层溶液，对器件进行优化，结果表明：给体与受体材料质量比为1∶1，共混薄膜厚度为105 nm时，器件的PCE达到最佳。图7为聚合物的最优器件*J-V*曲线，相应的器件参数V_{oc}、J_{sc}、FF以及PCE见表1。由表1数据可得，以聚合物PDFBTTz为给体材料制备的器件的最佳PCE为3.49%，其中器件的V_{oc}为0.75 V，J_{sc}为10.89 mA·cm^{-2}，FF为43.36%。器件表现出不佳的PCE，可能与其较低的分子量密切相关，这是由于通常高性能的聚合物给体材料在氯仿甚至氯苯中抽提获得，可保证其足够的聚合单元，而该聚合物是在二氯甲烷中抽提所得，且分子量仅有20.8×10^3 g·mol^{-1}，因此针对该聚合物进行分子量优化是进一步提升器件性能的关键。

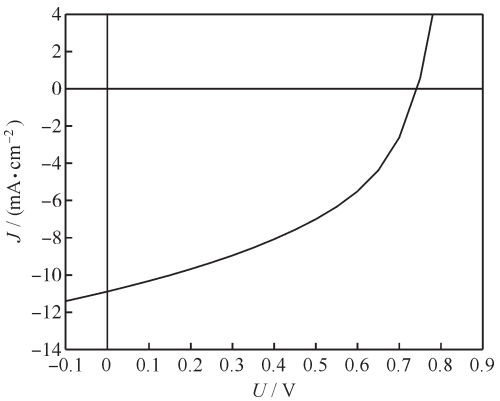


图7　基于PDFBTTz:IT-4F最优OSCs的*J-V*曲线

Fig. 7　*J-V* curve of optimized OSCs based on PDFBTTz:IT-4F

表1　基于PDFBTTz:IT-4F最优OSCs器件参数

Tab. 1　Device parameters of optimized OSCs with PDFBTTz:IT-4F blend film

V_{oc} / V	J_{sc} / (mA·cm^{-2})	FF / %	PCE / %
0.75	10.89	43.36	3.49

3　结　论

本文成功合成了一种具有较宽光学带隙(>2.0 eV)的新型聚合物给体材料PDFBTTz，对应的吸收光谱范围为350~600 nm，HOMO能级为−5.49 eV。展现出良好的光谱和能级特性，进一步选取具有良好匹配性的IT-4F作为受体材料共混，制备的非富勒烯聚合物太阳能电池器件的PCE为3.49%。然而，较低的PCE，包括J_{sc}和FF可能与其较低的分子量有关，因此进一步优化分子量是提升该聚合物器件效率的关键。此外，该研究结果证实了三嗪是构建低成本宽带隙聚合物给体材料的有效缺电子单元，后续通过结构裁剪有望获得更加高效的聚合物给体材料。

参考文献

[1]　FUKUDA K, YU K, SOMEYA T, et al. The future of flexible organic solar cells [J]. Advanced Energy

Materials,2020,10(25):2000765.
[2] COLSMANN A, RÖHM H, SPRAU C. Shining light on organic solar cells [J]. Solar RRL, 2020, 4(6): 2000015.
[3] DUAN L P, UDDIN A. Progress in stability of organic solar cells [J]. Advance Science, 2020, 7(11): 1903259.
[4] YAO H F, HOU J H. Recent advances in single-junction organic solar cells [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2022, 61(37): e202209021.
[5] KARKI A, VOLLBRECHT J, DIXON A L, et al. Understanding the high performance of over 15% efficiency in single-junction bulk heterojunction organic solarcells [J]. Advanced Materials, 2019, 31(48): 1903868.
[6] CUI Y, XU Y, YAO H F, et al. Single-junction organic photovoltaic cell with 19% efficiency [J]. Advanced Materials, 2021, 33(41): 2102420.
[7] CHONG K N, XU X P, MENG H F, et al. Realizing 19.05% efficiency polymer solar cells by progressively improving charge extraction and suppressing charge recombination [J]. Advanced Materials, 2022, 34(13): 2109516.
[8] ZHU L, ZHANG M, XU J Q, et al. Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology [J]. Nature Materials, 2022, 21(6): 656-663.
[9] SUN R, WU Y, YANG X R, et al. Single-junction organic solar cells with 19.17% efficiency enabled by introducing one asymmetric guest acceptor [J]. Advanced Materials, 2022, 34(26): 2110147.
[10] ZHANG S Q, QIN Y P, ZHU J, et al. Over 14% efficiency in polymer solar cells enabled by a chlorinated polymer donor [J]. Advanced Materials, 2018, 30(20): 1800868.
[11] ZHANG M J, GUO X, MA W, et al. A large-bandgap conjugated polymer for versatile photovoltaic applications with high performance [J]. Advanced Materials, 2015, 27(31): 4655-4660.
[12] WANG Z, PENG Z X, XIAO Z, et al. Thermodynamic properties and molecular packing explain performance and processing procedures of three D18:NFA organic solar cells [J]. Advanced Materials, 2020, 32(49): 2005386.
[13] BIN H J, ZHONG L, YANG Y K, et al. Medium bandgap polymer donor based on bi(trialkylsilylthienyl-benzo[1,2-b:4,5-b′]-difuran) for high performance nonfullerene polymer solar cells [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(20): 1700746.
[14] QIAN D P, YE L, ZHANG M J, et al. Design, application, and morphology study of a new photovoltaic polymer with strong aggregation in solution state [J]. Macromolecules, 2012, 45(24): 9611-9617.
[15] LIANG R Z, WANG K, WOLF J, et al. Benzo[1,2-*b*:4,5-*b*′] dithiophene-6,7-difluoroquinoxaline small molecule donors with >8% BHJ solar cell efficiency [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(20): 1602804.
[16] WANG H, CHAO P J, CHEN H, et al. Enhancement of all-polymer solar cells by addition of a chlorinated polymer and formation of an energy cascade in a nonhalogenated solvent [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(49): 58754-58762.
[17] BIN H J, GAO L, ZHANG Z G, et al. 11.4% efficiency non-fullerene polymer solar cells with trialkylsilyl substituted 2D-conjugated polymer as donor [J]. Nature Communications, 2016, 7: 13651.
[18] SUN J X, FENG J, ZHAO H B, et al. Enhanced charge transfer, transport and photovoltaic efficiency in all-polymer organic solar cells by polymer backbone fluorination [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2018, 36(4): 280-286.
[19] 刘紫凤,李俊闹,孙逢博,等. 基于非稠环核心的小分子受体材料的合成与光伏应用[J]. 武汉工程大学学报,2022,44(5):516-521.
[20] SHANG A, LUO S W, ZHANG J H, et al. Over 18% binary organic solar cells enabled by isomerization of non-fullerene acceptors with alkylthiophene side chains [J]. Science China Chemistry, 2022, 65(9): 1758-1766.
[21] ZHANG X, QING L Q, YU J W, et al. High-performance noncovalently fused-ring electron acceptors for organic solar cells enabled by noncovalent intramolecular interactions and end-group engineering [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2021, 60(22): 12475-12481.
[22] ZHANG G B, YU H, SUN M X, et al. Diaza-substituted conjugated polymers based on naphthalene diimide for n-type field-effect transistors [J]. Dyes and Pigments, 2021, 194: 109660.
[23] ZHANG G B, YU H, SUN Y, et al. Aza-substitution on naphthalene diimide-based conjugated polymers for n-type bottom gate/top contact polymer transistors under ambient conditions [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(2): 633-639.
[24] PENG L N, YU Y F, LU J, et al. Development of *s*-tetrazine-based polymers for efficient polymer solar cells by controlling appropriate molecular aggregation

(下转第236页)