有机太阳能电池用聚合物给体材料的研究进展

叶怀英^{a,b} 李文^{*,a} 李维实^{*,b}(^a湘潭大学材料与光电物理学院 湘潭 411105)(^b中国科学院上海有机化学研究所材料科学研究所 上海 200032)

摘要 有机太阳能电池由于质轻、价廉、柔性,受到人们的广泛关注。开发性能优异的聚合物给体材料,是近期有机太阳能电池研究的主流方向之一。迄今为止,已经成功开发出各种各样具有优秀的给体性质的共轭聚合物。基于这些材料制备的有机太阳能电池器件,已经突破 9% 的光电转换效率。按照聚合物给体材料的主链结构分类,综述了近年来这方面的研究进展。对一些受到普遍关注的材料,从设计思想、性能剖析到器件制备和性能,做了详细的介绍,以期能够深层次理解材料的化学结构-凝聚态结构-性能间的基本规律,为今后的材料研发提供有价值的参考。

关键词 有机太阳能电池; 给体; 受体; 窄带隙材料; 共轭聚合物; 光电转换

Progress in Polymeric Electron-Donating Materials for Organic Solar Cells

Ye, Huaiying^{a,b} Li, Wen^{*,a} Li, Weishi^{*,b}(^a Faculty of Materials and Optoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105)(^b Laboratory of Materials Science, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Organic solar cells (OSCs) have attracted an extensive attention due to their light-weight, low cost and flexible features. Exploitation of novel polymeric donating materials is one of the mainstreams in the field. To date, a variety of conjugated polymers with excellent electron-donating properties have been developed. Based on these materials, power conversion efficiency of OSCs has reached to 9%. This review classifies these materials based on the chemical structures of the repeating units, and summarizes their progress accordingly. A number of representative materials, which have received much attention, are highlighted from the aspects of designing strategy, properties, device fabrication and performance. It is anticipated to penetrate more deeply the basic relationships among the chemical structure-packing structure-property, which could provide valuable information for the future materials exploitation.

Keywords organic solar cell; donor; acceptor; narrow bandgap material; conjugated polymer; photoelectric conversion

作为取之不尽、用之不竭、无污染的可再生与清洁能源,太阳能的充分利用是解决目前人类所面临的能源短缺和环境污染等问题的根本途径。实现廉价的太阳能发电,是人类梦寐以求的追求。在过去几十年中,以硅基为代表的无机半导体太阳能电池技术得到充分的发展,已经实现实用化。但是,由于其生产工艺复杂、成本高、不易实现大面积器件以及制造过程中带来的严重环境污染,限制了硅基太阳能电池的大规模推广应用。20

世纪 80、90 年代出现的染料敏化和有机基太阳能电池 (organic solar cells, OSCs),采用廉价的光伏活性材料,为太阳能发电开辟了新的道路。染料敏化太阳电池采用无机纳米晶半导体和有机光敏剂相结合,其能量转换效率超过 10%,但是由于其高效率的电池需要使用液态电解质和高腐蚀性氧化还原介质(I^3^-/I^-),给实用化带来不便。而有机太阳能电池的活性层基本采用固态的有机/聚合物半导体材料,具有一些独特优势: (1)有机材料质

* E-mail: liwen@xtu.edu.cn; liws@mail.sioc.ac.cn

Received April 6, 2011; revised August 18, 2011; accepted September 20, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20974119, 90922019, 21074147), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No. 09PJ1411700), the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry, and the One Hundred Person Project of the Chinese Academy of Sciences.

国家自然科学基金(Nos. 20974119, 90922019, 21074147)、上海市浦江人才计划基金(No. 09PJ1411700)、教育部留学回国人员科研启动基金和中国科学院百人计划资助项目。

量轻、柔韧性好; (2) 有机材料可以进行化学设计、裁剪和合成, 无资源存量的限制; (3) 电池器件制备工艺简单, 可采取印刷、喷墨、打印等溶液加工法, 成本低; (4) 容易制备大面积和柔性器件。因此, 有机太阳能电池自从发明^[1,2]以来, 引起了科学家的极大兴趣^[3]。

有机太阳能电池通常的器件结构见图 1 所示, 是将有机光伏活性层夹在两个功函数不同电极间, 一电极常为透明的 ITO 阳极, 另一为金属阴极, 常用 Al, Ca 等。活性层和电极之间, 可以根据需要加入其他的修饰层, 比如 PEDOT:PSS, LiF, ZnO, TiO_x 等。有机光伏活性层的结构, 目前主要有 2 种: 双层^[1]和本体异质结结构^[2]。但无论哪种结构, 其活性层的材料都包含电子给体 (Electron-donating, D) 材料和电子受体 (Electron-accepting, A) 材料。常见的电子给体材料是具有共轭结构的小分子化合物或者聚合物, 而电子受体材料则为富勒烯或酞亚胺的衍生物, 比如 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM), [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) 等。光电转换的基本原理是: 光激发活性层材料分子至激发态, 即生成所谓的激子; 而后, 激子通过传递转移至 D/A 的交界处时, 受到 D 和 A 电子亲和势不同的诱导, 产生电荷分离; 之后, 分离后的正负电荷载流子通过各自的传输通道, 达到对应的电极, 完成光电转换过程。由此可见, 高效率有机太阳能电池必须满足的条件是: (1) 活性层材料对太阳光有充分吸收能力; (2) 活性层的微结构必须有利于电荷分离和载流子传输。

图 1 有机太阳能电池结构

Figure 1 Device configuration of an organic solar cell

从有机太阳能电池的发展历史来看, 新材料的开发非常关键。每次好的材料研制成功, 都大大提高了器件性能, 特别是光电转化效率。自从 1995 年 Wudl 等^[4]发明了 PCBM 类优秀的电子受体材料之后, 新材料的开发较为活跃的是电子给体领域。相比小分子化合物, 共轭聚合物具有许多优势: 一维延伸的 π 共轭体系有利于激子和电荷载流子的传递; 容易通过聚合物的结构设计来调控其光吸收能力等物性; 具有较好的溶液成膜性。因此, 聚合物型电子给体材料引起广大科研工作者的极大兴趣, 新结构、新合成方法层出不穷, 优秀的材料不断涌现, 着实提高了光电转化效率, 目前已超 9%^[5], 推进了有机太阳能电池技术的进步。本文按照聚合物主链的

类型分类, 举例说明这方面的研究进展, 更主要是介绍材料背后设计理念, 这对进一步的材料研制有着重要的参考价值。

1 传统型共轭聚合物给体材料

1.1 聚苯乙烯撑 [Poly(*p*-phenylenevinylene), PPV]

自从 1990 年 Brroughes 等^[6]发现 PPV 的电致发光性能以来, PPV 是在有机光电领域研究的最早、也最为广泛和深入的聚合物材料。由于 PPV 主链的刚性很强, 无修饰的 PPV 具有难溶难熔的性质, 一旦形成很难加工, 从而给后处理和加工过程带来很大困难。对此, 通常通过修饰有助溶支链的办法来解决。基于此策略, 已经开发出多种可溶性 PPV 材料^[7]。这些聚合物具有优良成膜性质, 性能稳定, 且易于合成, 被认为是最有可能实现商业化的聚合物半导体材料之一。

最具代表性 PPV 聚合物之一为 MEH-PPV [MEH: 2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)]^[8], 通过侧链支化的烷氧长链提高溶解性能。MEH-PPV 通常采用 Gilch 方法合成 (Scheme 1), 这种合成方法反应条件比较温和, 得到的聚合物分子量也大, 多数聚合反应过程中会有凝胶或沉淀产生。2000 年, Ferraris 等^[9]发现加入定量的 4-甲氧基苯酚作为链转移剂, 可以有效地调控聚合物分子量, 表明 Gilch 聚合具有阴离子聚合特征。MEH-PPV 是一种发橙光的聚合物, 能带宽度大约为 2.1 eV, 具有较强的可见光吸收能力, 200 nm 厚的薄膜对可见光的吸收可达 90%, 因此较早被用于有机太阳能电池的制备。1993 年 Sariciftci 等^[10]制备的第一个共轭聚合物/C₆₀ 双层光伏器件, 1995 年 Heeger 等^[2a]首次制备的共轭聚合物/PC₆₁BM 本体异质结光伏器件、以及 1995 年 Hall 等^[2b]报道的全聚合物型本体异质结光伏器件, 都使用了 MEH-PPV 作为电子给体材料。

另一种广泛使用的 PPV 聚合物为 MDMO-PPV [MDMO: 2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)], 其特征是共轭主链苯上一取代基为甲氧基, 另一为末端支化的长链烷氧基团. MDMO-PPV 也经常作为一种电子给体材料用于有机太阳能电池的制备. 例如, Shaheen 等^[11]用 MDMO-PPV:PC₆₁BM (1:4, w/w) 的共混体系作为光伏活性层制备器件, 测得性能参数为 $J_{SC}=5.23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{OC}=0.82 \text{ V}$, $PCE=2.5\%$. Veenstra 等^[12]则利用 MDMO-PPV 作为电子给体材料和作为受体材料的聚合物共混制备全聚合物型本体异质结器件, 其性能参数为 $J_{SC}=1.80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{OC}=1.3 \text{ V}$, $FF=0.32$, $PCE=0.75\%$. 由于 MDMO-PPV 主链苯环的两个取代基各不相同, 相邻单元的连接方式决定了侧链取代基的空间取向, 因此产生了取代基的立构规整性问题. Tajima 和 Hashimoto 等^[13]利用 Wittig-Hornor 反应合成了具有完全立构规整性的 MDMO-PPV, 同时也合成了立构不规则的 MDMO-PPV, 作为性能参照物(Scheme 2). 研究表明, 相比立构不规则的聚合物, 立构规整性的 MDMO-PPV 具有较高的结晶度. 将这聚合物用于太阳能电池器件中, 也显示了明显不同的器件性能^[7d]. 由立构规整的 MDMO-PPV 和 PC₆₁BM 共混体系制备的本体异质结电池器件, 表现出性能参数为 $J_{SC}=6.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,

$V_{OC}=0.71 \text{ V}$, $FF=0.70$, $PCE=3.1\%$. 而相同条件下, 利用立构不规则的 MDMO-PPV 制备的电池器件光电转化率只有 1.7%. 这个例子生动的说明聚合物侧链取向的重要性.

除了在主链苯环上修饰烷氧链以提高聚合物的溶解性能之外, 许多科研工作还致力于从多方面对 PPV 主链进行改性, 以求获得更优异的聚合物光电材料. 例如, 在苯环上引入可以产生空间位阻效应的双苯基, 则得到发蓝光的 PPV 聚合物(DP-PPV)^[14]. 一般 PPV 类聚合物是 p 型半导体材料, 而 Heeger 等^[15]将强吸电子能力的 CN 基团引入 PPV 主链, 得到 n 型的聚合物半导体材料 CN-PPV. 性能研究表明 CN-PPV 具有较低的 HOMO 和 LUMO 能级, 适合作为电子受体材料, 和其他聚合物电子给体材料配合使用, 制备全聚合物型太阳能电池^[16]. 最近, Tang 和 Li 等^[17]则在 PPV 主链的苯环上通过 Wittig-Hornor 反应引入两个三苯胺基团, 得到聚合物 **P2**. 相比没有三苯胺侧链的聚合物 **P1** ($E_g=2.3 \text{ eV}$), **P2** 具有较窄的带隙宽度 ($E_g=2.0 \text{ eV}$), 以 **P2**/PC₆₁BM 制备的本体异质结电池器件光电转化率为 0.45%, 高于相同条件下 **P1**/PC₆₁BM 的电池器件 ($PCE=0.09\%$), 表明三苯胺侧链的引入, 确实提高了聚合物的光伏性能.

Scheme 2

以 MEH-PPV 和 MDMO-PPV 为代表的 PPV 聚合物在早期(1995~2004年)有机太阳能电池研究中是主导性的聚合物给体材料。从上面的例子可以看出,基于此类聚合物和 PC₆₁BM 共混体系制备本体异质结电池器件,其光电转换效率达到 2%~3%。此后,随着聚噻吩材料的开发,PPV 聚合物材料由于其吸收光谱和空穴迁移率都不如具有立构规整性的聚(3-己基)噻吩 [Poly(3-hexylthiophene), P3HT], 逐步退出主导地位。

1.2 聚噻吩(Polythiophene, PT)

聚噻吩是一类重要的聚合物光电材料,具有非常强的光吸收能力,吸收范围接近红外区域,也具有较高的载流子迁移能力,广泛用于有机光电器件、金属防腐涂层、传感探测电极等。早期报道聚噻吩没有取代基,由于主链结构具有刚性,这些聚噻吩大多不溶不熔,给后期加工造成难度^[18]。为解决这一问题,1986年 Elsenbaumer 等^[19]在噻吩的 3 位引入烷基,发现当烷基链大于正丁基时,得到的聚噻吩(P3AT)可溶于四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷等有机溶剂。1984年, Glenis 等^[20]首次将电化学聚合的聚噻吩夹在 Al 和 Au 电极间,测试其光伏性能。1994年 Heeger 等^[21]发现聚噻吩和 C₆₀ 之间可以发生有效的光诱导电荷分离,并用于制备双层电池器件,而 Roman 等^[22]制备了首例聚噻吩和 C₆₀ 的本体异质结电池器件。此后,大量的研究工作蓬勃开展,器件性能超过 PPV 类材料制备的器件,光电转化效率达到约 5%^[23]以及最近的 6.5%^[24],从而使聚噻吩成为有机太阳能电池主导的电子给体材料。

在聚噻吩类材料中,噻吩环通过 2,5 位连接,形成共轭主链,因此尚余 3,4 位,可以加以修饰。但是,由于 3,4 双取代的噻吩相邻链节之间位阻较大,使得相邻噻吩环的共平面性变差,降低主链的共轭程度,从而不利于其光电性能。因此,在已报道的聚噻吩材料中,同时在 3,4 位修饰的几乎没有,而聚 3-烷基噻吩(P3AT)则占据了大半江山。在此类材料,除了聚合度和分子量分布

外,有两大结构因素影响材料的性能,一为烷基的长度。对此,2007年 Nguyen 和 Hoppe 等^[25]系统研究了侧链链长和后处理过程的影响(表 1)。他们利用立构规整的 P3AT 和 PC₆₁BM 的共混体系,在相同条件下制备本体异质结电池器件,发现未经热处理的器件,性能都很差(PCE<1%),而且随着侧链的增长短路电流及光电转换效率逐渐增大。他们对每种器件都做了热处理工艺的优化,表 1 列出对最佳的热处理过程工艺。从中可以看出,侧链的链长越长,所需要的热处理温度越低。作者认为这是由于聚合物的结晶温度随着链长的变长而降低,而且 PC₆₁BM 也越容易扩散。这些数据也表明, P3HT 具有最佳的器件性能。实际上, Heeger 等^[23a]在 2005 年时已经报道 P3HT 和 PC₆₁BM 的本体异质结器件经过 130 °C 热处理 30 min,器件的性能参数为 $V_{OC}=0.63$ V, $J_{SC}=9.5$ mA·cm⁻², FF=0.68, 光电转换效率达到 5%。同年, Carroll 研究小组^[23b]也报道了 5% 的效率,2 年之后更是提高至 6%^[24a]。

表 1 P3AT:PC₆₁BM 本体异质结电池器件热处理前后的电池性能^[25]**Table 1** Performances of P3AT:PC₆₁BM bulk heterojunction solar cells as prepared and after optimized anneal

P3AT	<i>T</i> /°C, <i>t</i> /min	<i>J</i> _{sc} / (mA•cm ⁻²)	<i>V</i> _{oc} / mV	FF	PCE/ %
P3BT	—	1.29	300	0.31	0.1
	160, 0.5	1.87	500	0.29	0.27
P3HT	—	1.8	750	0.31	0.42
	140, 5	6.6	600	0.64	2.55
P3OT	—	1.97	600	0.38	0.45
	125, 4	5.55	500	0.33	0.91
P3DT	—	2.58	550	0.36	0.54
	75, 5	4.22	550	0.45	1.05
P3DDT	—	2.9	600	0.38	0.65

影响 P3AT 性能的另一结构因素为侧链的立构规整度(Regioregularity, RR). 对此, 有两个研究小组开展了详细的研究. Kim 等^[26]比较了三种不同立构规整度(RR = 95.2%, 93%, 90.7%) P3HT 和 PC₆₁BM 配合制备的本体异质结电池器件, 发现在同等条件下刚制备的电池光电转化效率分别 2.1%, 1.3% 和 0.9%, 经过在惰性氛围下 140 °C 热处理 2 h, 三种器件的效率分别为 2.4%, 1.8% 和 0.7%. 他们由此得出结论为立构规整度高的聚合物有利于光电转化. 结合其他的结构分析研究, 他们认为立构规整度高的聚合物, 容易生成规整的凝聚态结构, 即结晶度高, 从而提高空穴载流子的传输能力. 同时, 立构规整度高的 P3HT, 由链与链间相互作用引起的吸收谱带也较强, 从而增强了材料的光吸收能力. 两者的共同作用, 使得器件的电流密度和填充因子都得到提高, 而开路电压基本和立构规整度无关, 从而提高了器件的光电转换效率. 他们对器件的制备和后处理工艺做进一步的优化, 利用 RR 为 95.2% 的 P3HT 得到 PCE 为 4.4% 的器件. 而 Fréchet 研究小组^[27]有意将 3,4 二取代的噻吩和 3-己基噻吩(物质的量比为 1:24)共聚得到聚合物 **P3**, 降低聚合物的立构规整性(RR = 91%). 他们利用 **P3** 和相同条件下制备的高立构规整度的 P3HT (RR > 96%) 和 PC₆₁BM 配合制备本体异质结器件, 发现这两个器件在 150 °C 下热处理 30 min, 器件性能差不多(PCE 分别为 4.4% 和 4.3%). 处理 300 min 后, 利用 **P3** 聚合物的器件性能比较稳定, PCE 还保持 3.5%, 但利用高立构规整度的 P3HT 器件的 PCE 跌至 2.5%, 说明低立构规整度具有更高的热稳定性. 此后, 他们^[28]对立构规整度对器件性能的影响进行系统的研究. 他们指出 Kim 等^[26]的研究不充分, 未对每种材料制备的器件分别做工艺优化. 为此, 他们重新挑选了三种具有不同立构规整度(RR =

96%, 90%, 86%)但分子量和分子量分布相似的 P3HT, 和 PC₆₁BM 配合制备本体异质结电池器件, 并对三个器件分别进行热处理工艺的优化. 他们发现器件达到效率最高时, 在 150 °C 下热处理所需的时间不同: 采用 RR 96% P3HT 的器件只需 30 min, 而采用 RR 90% 和 RR 86% P3HT 的器件各需 60 和 120 min, 但最优时三个器件都取得相同的光电转换效率(PCE = 3.8%~3.9%). 他们还发现, 采用 RR 86% P3HT 的器件, 热稳定性非常好, 在 150 °C 下热处理超过 10 h, 效率还保持在 3% 左右. 反而, 采用 RR 96% P3HT 的器件, 在 150 °C 下热处理, 随着时间的延长, 器件效率急剧下降, 5 h 后效率低于 2.5%.

除了 P3AT 之外, 还有各式各样聚噻吩材料被报道. 这里, 值得一提的是 **P4**^[29]和 **P5**^[30]两类聚合物. **P4** 的侧链采取更具有给电子能力的烷氧基, 导致其吸收谱带较 P3AT 红移, 有利于太阳光的吸收. 但是不幸的是, **P4** 的 HOMO 能级比 P3AT 高, 降低其和 PC₆₁BM 配合制备的本体异质结电池器件的开路电压. **P5** 的侧链采取共轭的手段, 延伸两个噻吩乙烯撑基团, 使得整个聚合物在 350~650 nm 之间具有非常宽广的吸收光谱, 而且整个区域的吸收系数都处于高水平. 相比之下, 典型的 P3HT 材料在 350~480 nm 之间的吸收较弱. 而且, **P5** 具有比 P3HT 较低的 HOMO 能级. 利用 **P5** 作为电子给体材料, 和 PC₆₁BM 配合制备本体异质结电池器件, 器件性能优于同等条件下利用 P3HT 的器件.

2 窄带隙聚合物给体材料

从上述的综述可以看出, 采用聚噻吩, 特别是 P3HT 作为电子给体材料之后, 有机太阳能电池的光电转换效率达到 5%~6%, 但依然不能满足实用化的要求. 其中, 聚噻吩光吸收能力的局限也是导致低效率的原因之一. 一般聚噻吩的能隙是 1.9~2.0 eV, 只能吸收 650 nm 以下的太阳光. 而在太阳辐射能中, 有相当部分的能量(约 44%)位于近红外区, 不能被聚噻吩吸收利用. 因此, 最近十年来, 材料开发的重点方向之一是发展窄带隙的聚合物给体材料, 以期能更好地利用近红外区域的太阳光能. 所谓窄带隙, 通常指小于聚噻吩的带隙. 此类聚合物最早的合成报道见于 1992 年 Havinga 等^[31]的工作, 而将此用作太阳能电池给体材料则始于 2001 年 Brabec 和 Janssen 研究小组^[32]的工作. 实现窄带隙的策略, 主要有: (1)提高主链的醌式结构, (2)提高主链的共平面性, 即刚性, (3)采取富电子基团 D 和缺电子基团 A 的交替共聚. 鉴于目前在有机太阳能电池用的窄带隙聚合物主要是基于 D-A 交替共聚物, 本章节以受体基团为分类标准, 总结这方面的研究进展.

2.1 基于芳环并噻二唑基团

芳环并噻二唑, 比如苯并噻二唑和噻吩并噻二唑, 是常用的缺电子基团, 用于构筑各类窄带隙的聚合物. 2001 年, Janssen 等^[32b]合成 **P6**, 并首次将窄带隙聚合物用作太阳能电池的给体材料. **P6** 主链含苯并噻二唑、噻吩和吡咯基团, 其薄膜光谱吸收峰位于 608 nm, 能隙为 1.6 eV. Winder 和 Sariciftci 等^[33]应用此聚合物和 PC₆₁BM 配合制备本体异质结器件, 得到性能为: $V_{OC}=0.72$ V, $J_{SC}=3.1$ mA·cm⁻², FF=0.37, PCE=1%. 2003 年, Anderson 等^[34]开发了引人注目的主链含茱、噻吩和苯并噻二唑基团的窄带隙共聚物 **P7** ($R^1=2$ -ethylhexyl, $R^2=$ hexyl), 并初步和 PC₆₁BM 配合制备电池器件, 获得光电转换效率为 2.2%. Cao 等^[35]在 2004 年也报道了类似的共聚物 ($R^1=R^2=$ octyl), 测试所得的光电性能也差不多. 之后, 他们^[36]将茱基团两个苯环间的桥连 C 换成 Si, 得到共聚物 **P8** ($R^1=R^2=$ octyl, $M_n=79000$, PDI=4.2), 并和 PC₆₁BM 配合制备太阳能电池, 光电转换效率为 5.4% ($V_{OC}=0.90$ V, $J_{SC}=9.5$ mA·cm⁻², FF=0.507). **P8** 之所以比 **P7** 优秀, 得益于: (1) 其吸收谱带更处在近红外区, 吸收峰(564 nm)相比 **P7** (545 nm) 红移 20 nm; (2) 具有较高的空穴载流子迁移能力. FET 测试所得 **P8** 薄膜的空穴载流子迁移率为 1×10^{-3} cm²·V⁻¹·s⁻¹, 将近 **P7** (3×10^{-4} cm²·V⁻¹·s⁻¹) 的十倍. 与 Cao 等的工作同时, Leclerc 等^[37]也报道了同样的共聚物 **P8** ($R^1=R^2=$ octyl), 但具有较低分子量($M_n=15000$, $M_w=20000$), 和 PC₆₁BM 配合制备的器件效率仅为 1.6%. 最近, Leclerc 等^[38]又将茱基团桥连 C 换成 Ge, 得到共聚物 **P9** ($R^1=R^2=$ octyl, $M_n=10000$, PDI=2.4). **P9** 带隙为 1.79 eV, 略小于 **P7** 和 **P8**, 但和 PC₆₁BM 配合制备的器件性能一般(PCE=2.8%). 除了用 C 同族元素替代茱的桥连 C 之外, 还可用 N 代替 C, 即用呋唑取代茱基团. 为此, 2007 年 Leclerc 研究小组^[39]报道了共聚物 **P10** ($R=9$ -heptadecanyl, $M_n=37000$, $M_w=73000$). **P10** 薄膜表现出两个吸收谱带, 吸收峰分别位于 398 和 576 nm, 带隙为 1.88 eV, 并具有较为理想的 HOMO 和 LUMO 能级(分别为 -5.5 和 -3.6 eV). **P10** 和 PC₆₁BM 混合制备的太阳能电池器件光电转换效率为 3.6% ($V_{OC}=0.89$ V, $J_{SC}=6.92$ mA·cm⁻², FF=0.63), 和 PC₇₁BM 配合制备的电池器件效率达到 6.1% ($V_{OC}=0.88$ V, $J_{SC}=10.6$ mA·cm⁻², FF=0.66)^[40].

Zhu 等^[41]利用桥连的二噻吩和苯并噻二唑共聚, 得到共聚物 **P11** ($M_n=28000$, PDI=1.5). 聚合物在氯仿溶液中吸收谱带位于 721 nm, 膜状态时红移至 760 nm, 带隙为 1.4 eV, 并具有较为理想的 HOMO 和 LUMO 能级(分别为 -5.3 和 -3.55 eV), FET 测试表明 **P11** 还具有较高的载流子迁移率(2×10^{-2} cm²·V⁻¹·s⁻¹). 利用 **P11** 作

为电子给体和 PC₆₁BM 配合制备电池器件, 得到的器件效率为 2.67%, 而和 PC₇₁BM 配合, 效率提高至 3.16%^[42]. 活性层通过添加硫醇处理, 器件效率进一步提高至 5.5%^[43]. 受 **P8** 比 **P7** 性能优越的启发, Yang 等^[44]用 Si 来桥连两噻吩, 之后和苯并噻二唑共聚得到聚合物 **P12** ($R=2$ -ethylhexyl, $M_n=18000$, PDI=1.2). **P12** 具有和 **P11** 相似的能隙($E_g=1.45$ eV), 但具有较高的 HOMO 和 LUMO 能级(分别为 -5.05 和 -3.27 eV), 因此和 PC₇₀BM 配合制备的器件性能稍逊于 **P11**, 效率最好为 5.1%. Bazan 等^[45]利用微波反应, 得到不同分子量的 **P12** ($R=$ dodecanyl), 发现随着分子量从 7000 提高至 34000, 和 PC₇₁BM 制备的电池器件 V_{OC} 从 0.64 降至 0.57 V, 但 J_{SC} 从 4.2 增至 17.3 mA·cm⁻², 而且 FF 也从 0.35 增至 0.61, 结果导致器件的效率从 1.2% 提高到 5.9%, 可见分子量大小影响之大. Geng 和 Xie 等^[46]利用二噻吩并吡咯基团和苯并噻二唑形成共聚物 **P13**, 合成了三种不同烷基取代基(9-十七烷基、7-十三烷基和 6-十一烷基)的版本, 最好的结果是 6-十一烷基, 器件效率为 2.8%. 在聚合物 **P10** 和 **P11** 主链的单元结构中引入二噻吩基团, 则形成了聚合物 **P14**^[47]和 **P15**^[48], 但是性能反而有所下降. 同样, **P16**^[49]和 **P13** 相比, 链节单元多两个噻吩基团, 但性能类似.

一般, 共轭主链上各相邻芳环之间, 由于位阻效应, 存在一定的二面角, 而梯形结构则可强制将它们保持在相同平面内, 从而提高它们之间的共轭程度. 为此, Katz 等^[50]设计并合成了共聚物 **P17** 和 **P18**. 相比 **P7**, **P17** 和 **P18** 单元链节有多个侧链, 由此带来较好的溶解性能. 并且, **P17** 和 **P18** 吸收谱带比 **P7** 红移 16~19 nm, 但 **P18** 相对 **P17** 吸收光谱长波领域变化不大, 但 400 nm 左右的谱峰则有红移. 器件测试发现 **P17** 具有较高的载流

子迁移率($0.011 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 而 **P18** 则具有较高的光伏性能. **P18** 与 PC_{61}BM 以 1 : 4 比例混合制备的器件, 其光电转化率为 3.67%, 而改用 PC_{71}BM , 器件效率提高至 4.5%. 类似的, Lu, Ding, Tao 等^[51]则利用吡啶并呋喃(indolocarbazole)和噻吩、苯并噻二唑构筑共聚物 **P19** ($\text{R}^1=2\text{-hexyldecyl}$, $\text{R}^2=\text{octyl}$, $M_n=19500$, $\text{PDI}=2.08$). 聚合物 **P19** 在 CHCl_3 溶液中光谱吸收峰位于 538 nm, 而膜状态的吸收光谱则比此红移 100 nm, 表明聚合物链与链间有较强的相互作用. 而且, 在 DSC 中观察到熔融峰和结晶峰, 表明 **P19** 具有较高的结晶度. 虽然其带隙 (1.89~2.02 eV) 并不理想, **P19** 和 PC_{61}BM 配合制备的器件效率为 3.6% ($V_{\text{OC}}=0.69 \text{ V}$, $J_{\text{SC}}=9.17 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{FF}=$

0.57). 接着, Hashimoto 研究小组^[52]同样合成了 **P19** ($\text{R}^1=1\text{-decylundecyl}$, $\text{R}^2=\text{H}$)和 **P20** ($\text{R}=1\text{-decylundecyl}$), 但效果不如前面的好. 较为引人注目的工作是 2010 年 Ting, Chen 等^[53]的工作. 他们合成了 **P21** ($M_w=60900$, $\text{PDI}=2.51$), 该聚合物光吸收谱峰位于 570 nm, 具有 1.75 eV 的带隙和较为理想的 HOMO 和 LUMO 能级(分别为 -5.36 和 -3.52 eV), 与 PC_{71}BM 共混制备本体异质结电池器件, 光电转换效率为 5.56%, 器件活性层经溶剂蒸汽退火处理, 效率提高至 6.41%.

Geng 等^[54]利用简单的寡聚噻吩和苯并噻二唑构筑窄带隙聚合物, 设计合成了 **P22** 至 **P26** 共聚物, 其结构

特征是单元链节分别含有 2~6 个噻吩基团. 他们研究发现, 材料的光谱、电化学、能级结构不但与单元链节噻吩的个数有关, 还与噻吩上取代基的位置有关(表 2)^[54]. 总体趋势, 光吸收谱带随着单元链节噻吩个数的增加而红移, 带隙也随之降低. 但是, 当相邻噻吩上取代基有位阻效应时, 吸收谱带会蓝移, 比如 **P24** 相比 **P23**, 表明其主链的相邻噻吩环的共平面性变差. 而且, 聚合物 **P25** 和 **P26** 的薄膜具有尖锐的 XRD 衍射峰, FET 测试表明热处理后的薄膜具有较强的载流子迁移率 (**P25**: $2.46 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, **P26**: $1.40 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). 这些聚合物和 PC₆₁BM 配合制备本体异质结电池器件, 最好的结果为单元链节含六个噻吩的 **P26**, 光电转换效率为 2.23%(表 2). Lu 和 Ding 等^[55]也合成了类似的寡聚噻吩和苯并噻二唑的共聚物, 其中 **P27** 含有更多的噻吩环, 但光伏性能一般. 最近, 此类聚合物引人瞩目的工作是 Chen 等^[56]报道的 **P28**. 他们利用四聚噻吩和苯并噻二唑构筑共聚物得到 **P28**, 重要的结构特征为中间两个噻吩环上各有一互相背向的庞大的支化烷基长链, 这样既解决了溶解度的问题, 又避免侧链引起的位阻效应. 聚合物 **P28** 具有数均分子量 35000, 带隙为 1.59 eV, HOMO 为 -5.18 eV. 更重要的是, **P28** 薄膜经过 200 °C 处理 30 min 后, FET 测试所得载流子迁移率高达 $0.13 \sim 0.20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 开关比为 $10^6 \sim 10^7$. 此聚合物和 PC₇₁BM 1:1 混合, 制备本体异质结电池器件, 获得

6.26% 的光电转换效率 ($V_{\text{OC}} = 0.722 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 12.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.705).

从上述例子可以看出, 含苯并噻二唑的窄带隙聚合物, 普遍的做法是在电子给体基团上引入侧链, 提高聚合物的溶解度. 2009 年, Bo, Liu 和 Zhang 等^[57]改变这种做法, 在苯并噻二唑 5,6 位引入烷氧基团, 设计并合成了共聚物 **P29**. **P29** ($M_n = 166000$, PDI=3.1) 具有光吸收谱峰在 579 nm, 而带隙为 1.95 eV, HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.21 和 -3.35 eV, 其和 PC₇₁BM 配合制备的电池光电转换效率为 5.4% ($V_{\text{OC}} = 0.81 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 9.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.69). 作者认为这么好的器件效率, 得益于 **P29** 具有比较均衡的载流子迁移能力 ($\mu_e \approx 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\mu_h = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). 几乎同时, Helgesen 等^[58]报道了共聚物 **P30**~**P32**, 也是基于 5,6 双取代的苯并噻二唑, 但是性能一般. 表现最好的是 **P30**, 它和 PC₆₁BM 配合, 获得较高的开路电压 ($V_{\text{OC}} = 0.93 \text{ V}$), 但闭路电流密度和填充因子一般 ($J_{\text{SC}} = 5.18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.46), 最终效率为 2.22%.

2.2 基于芳基酰胺、酰亚胺基团

芳酰亚胺衍生物, 比如茱萸酰亚胺(Perylene diimide, PDI)、萘酰亚胺(Naphthalene diimide, NDI)具有非常强的接受电子能力, 常用作电子受体, 因此将这些基团引入至共轭聚合物的主链, 和电子富有基团交替共聚, 有可能得到性能优良的窄带隙聚合物. 为此, Zhan, Li, Zhu,

表 2 **P22**~**P26** 聚合物性质及其和 PC₆₁BM 配合制备电池器件的性质
Table 2 Properties of **P22**~**P26** and performance of organic solar cells fabricated together with PC₆₁BM

Polymer	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		HOMO/eV	LUMO/eV	E_g/eV		V_{OC}/V	$J_{\text{SC}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	PCE/%
	Solution	Film			CV	Opt.				
P22	520	543	-5.59	-3.23	2.36	1.97	1.18	3.53	0.30	1.23
P23	535	632	-5.03	-3.17	1.86	1.59	0.68	3.11	0.44	0.93
P24	536	577	-5.20	-3.18	2.02	1.72	1.22	3.75	0.36	1.62
P25	551	662	-4.88	-3.10	1.78	1.56	0.66	5.09	0.57	1.91
P26	536	657	-4.94	-3.18	1.76	1.52	0.85	5.62	0.47	2.23

Kippelen, Marder 等^[59]将 PDI 和二噻吩并噻吩(Dithienothiophene, DTT)共聚得到聚合物 **P33** ($M_w = 15000$, PDI=1.5). 此聚合物吸收谱带延伸至 850 nm, 而电子亲和势(LUMO 能级)为 -3.9 eV, 可和 PC₆₁BM 相比拟. 更重要是, FET 测试表明其聚合物是典型的 n 型材料, 具有较高的电子迁移能力($\mu_e = 1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). **P33** 与前述的聚合物 **P5** 共混制备全聚合物型本体异质结太阳能电池, 效率为 1% ($V_{OC} = 0.63$ V, $J_{SC} = 4.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.39), 是全聚合物型太阳电池中效率最好的. 随后, 他们^[60]又继续深化这方面的研究, 设计合成了聚合物 **P34** ($M_w = 43000$, PDI=2.2)和 **P35** ($M_w = 27000$, PDI=1.8), 目的是通过改变单元链节中 DTT 的个数, 调控聚合物的性能. 随着 DTT 基团数目的增加, 聚合物的光吸收谱带逐渐红移, 带隙逐步变小, **P35** 的吸收延伸至 900 nm, 带隙降至 1.4 eV. 同时, 随着 DTT 基团数目的增加, HOMO 能级逐渐提高, 但 LUMO 能级保持和 PCBM 差不多, 几乎不变. 应用 **P33**~**P35** 和 **P5** 的类似物(侧链多一噻吩乙烯撑单元)共混, 制备电池器件, 其开路电压基本保持在 0.67~0.69 V, FF 也没有很大区别(0.40~0.43), 但 **P34** 给出最大的 J_{SC} ($3.71 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 因此效率最高(PCE=1.08%). 同时, 他们还报道了 **P36**, 用二噻吩并吡咯(Dithienopyrrole, DTP)替代 DTT. 相比 **P34** 至 **P35**, **P36** 在 600~900 nm 间具有更强的吸收, 但和上述同样的聚合物给体材料配合, 得到的电池器件性能一般. 2008 年, Hou, Yang 等^[61]将环戊并二噻吩(cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene, CPDT)和 PDI 配合构筑交替共聚物 **P37**. 聚合物 **P37** 具有较低的 LUMO 能级(-4.02 eV), 也是典型的 n 型半导体材料. 比较有意思的是, **P37** 可以多次重复进行 p 和 n 掺杂, 整个过程是可逆的. 但是, **P37** 和 **P12** 配合制备的全聚合物型本体异质结电池性能不佳. 去年, Shi, Chen 等^[62]报道了聚

合物 **P38**, 是 PDI 和二噻吩并苯(dithienobenzene, DTB)的交替共聚物. 同时, 他们还报道了基于萘酰亚胺的共聚物 **P40** 和苯酰亚胺的类似聚合物. 电化学测试表明 **P38** 的 LUMO 能级为 -4.18 eV, 而 **P40** 的 LUMO 为 -3.99 eV, 是典型的 n 型材料, 而基于苯酰亚胺的聚合物则是 p 型材料. 最近, Xiao 等^[63]通过光环化反应(Photocyclization), 以 PDI 与噻吩并噻吩的交替共聚物为前体, 制备得到聚合物 **P39**. **P39** 是一种平面结构的聚合物, 共轭特性强, 接受电子的能力强, 具有和 PCBM 差不多的 LUMO 能级(-3.98 eV), 是一种潜在的优秀受体材料. 类似于萘酰亚胺, 萘酰亚胺也具有非常强的电子接受能力. 除了 **P40** 之外, **P41**~**P44**^[64]是基于 NDI 分别和噻吩、二噻吩、茱的 D-A 交替共聚物, 都是 n 型半导体材料. 其中, 比较有意思的是 **P44**, NDI 上修饰基团为全氟碳链. 相比 **P43**, **P44** 拥有更长的吸收光谱和更小的带隙. 作者认为全氟碳链的取代, 有利于主链的共平面性.

最近, 一些新的电子受体基团倍受关注. Diketopyrrolopyrrole (DPP)是其中之一, 它具有内酰胺的结构, 使得芳环更加容易接受电子, 并在可见区具有较强的吸收谱带. 2008 年, Winnewisser 等^[65]报道基于 DPP 基团的窄带隙聚合物 **P45** ($R^1 = 2\text{-hexyldecyl}$, $R^2 = \text{dodecyl}$), 并发现其具有优秀且均衡的双极性载流子迁移能力. 几乎同时, Janssen 等^[66]报道了相同的聚合物 **P45** ($M_n = 20000$, PDI=3.35), 但 R^1 为 2-ethylhexyl. **P45** 具有较低的带隙, 为 1.4 eV, 膜状态的光吸收拓展至 860 nm, 和 PC₆₁BM 配合制备的电池器件效率为 3.2%, 改用 PC₇₁BM 时效率提升至 4%. 之后, Janssen 等减少主链单元含噻吩的数目, 重新合成得到聚合物 **P46**^[67]和 **P47**^[68]. 其中, 性能较好的为 **P47** ($R = 2\text{-hexyldecyl}$, $M_n = 54000$, PDI=3.15), 其光吸收范围拓展至 900 nm, 并拥有较窄

的带隙(1.30 eV), 更重要的是, FET 测试表明 **P47** 具有均衡的双极性载流子迁移能力($\mu_h = 0.04 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\mu_e = 0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). 利用 **P47** 和 PC₆₁BM 共混体系制备电池器件, 光电转换效率为 3.8% ($V_{OC} = 0.68 \text{ V}$, $J_{SC} = 8.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $FF = 0.67$), 改用 PC₇₁BM 作为受体材料时, 器件效率提高至 4.7% ($V_{OC} = 0.65 \text{ V}$, $J_{SC} = 11.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $FF = 0.6$). 与 **P46** 同时, Janssen 研究小组^[67]还报道了 **P48** 和 **P49**, 是 DPP、噻吩分别同茱和 CPDT 交替共聚物. 相比 **P48** ($R^1 = 2\text{-ethylhexy}$, $R^2 = \text{octyl}$, $M_w = 17000$, $PDI = 2.2$), **P49** ($R^1 = 2\text{-ethylhexy}$, $R^2 = \text{octyl}$, $M_w = 12000$, $PDI = 1.8$) 具有更窄的带隙(**P49**: $E_g = 1.39 \text{ eV}$; **P48**: $E_g =$

1.77 eV), 吸收拓展至 950 nm. 更重要的是, **P49** 具有更高的空穴载流子迁移率(**P49**: $\mu_h = 2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; **P48**: $\mu_h = 4.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 因此导致 **P49** 和 PC₆₁BM 配合制备的电池器件性能优于 **P48** (**P49**: $PCE = 1.7\%$; **P48**: $PCE = 0.9\%$). 几乎同时, Wei 等^[69]也报道了聚合物 **P49** ($R^1 = 2\text{-ethylhexy}$, $R^2 = \text{octyl}$), 但分子量更高($M_w = 38160$, $PDI = 2.12$). **P49** 与 PC₇₁BM 以 1 : 3 的比例混合得到的本体异质结电池, 开路电压 $V_{OC} = 0.47 \text{ V}$, 填充因子 $FF = 0.45$, 短路电流 $J_{SC} = 10.87 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光电转换效率 $PCE = 2.27\%$. 将 **P48** 和 **P49** 的桥连 C 换成 N, 则成为聚合物 **P50** 和 **P51**. Leclerc

等^[70]报道了 **P50** ($R^1 = \text{octyl}$, $R^2 = 9\text{-heptadecyl}$, $M_n = 30000$, $\text{PDI} = 2.1$), 其吸收峰位于 680 nm, 带隙为 1.57 eV, HOMO 和 LUMO 分别为 -5.44 , -3.92 eV, 并具有较高的空穴载流子迁移率($\mu_h = 0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). **P50** 和 PC_{61}BM 以 1 : 2 混合制备电池器件, 测得效率为 1.6% ($V_{\text{OC}} = 0.85 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 5.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{FF} = 0.37$). Hashimoto 等^[71]则报道了 **P51** ($R^1 = \text{octyl}$, $R^2 = 9\text{-heptadecyl}$, $M_n = 18900$, $\text{PDI} = 2.04$). **P51** 具有从 500 至 1100 nm 非常宽广的吸收光谱, 半峰宽高达 324 nm, 电化学测得其 HOMO 和 LUMO 能级位于 -4.90 和 -3.63 eV, 给出带隙为 1.27 eV. 而且, **P51** 薄膜有较强的 XRD 衍射峰, 表明具有一定的晶态结构, FET 测试得到其空穴载流子迁移率为 $0.05 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 利用 **P51** 和 PC_{61}BM 配合制备本体异质结太阳能电池, 具有较高的电流密度($11.31 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 但开路电压较低($V_{\text{OC}} = 0.40 \text{ V}$), FF 值中等 (0.52), 最终给出能量转换效率为 2.34%. 利用 PC_{71}BM 作为电子给体材料, 效率略有提升, 为 2.71%. 而 Sharma 和 Patil 等^[72]则利用 DPP 和二噻吩并苯 (benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophene, BDT) 构筑了聚合物 **P52** ($R^1 = R^2 = 2\text{-hexyldecyl}$, $M_n = 11560$, $\text{PDI} = 1.64$). **P52** 膜具有从紫外至 866 nm 比较宽广的吸收谱带, 峰值位于 656 nm, 而带隙宽度为 1.43 eV, HOMO 和 LUMO 能级分别位于 -5.15 , -3.69 eV. 利用 **P52** 和 PC_{61}BM 的共混体系, 制备电池器件, 效率为 2.78% ($V_{\text{OC}} = 0.74 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 6.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{FF} = 0.56$).

从上面例子可以看出, 大多数窄带隙共轭聚合物主链是基于噻吩及其衍生物的. 但是, Fréchet 等^[73]则尝试利用噻吩的类似物呋喃结合进共轭主链, 合成了聚合物 **P53** ($R = 2\text{-ethylhexyl}$, $M_n = 66000$) 和 **P54** ($R = 2\text{-ethylhexyl}$, $M_n = 29000$). 他们发现, 当侧链同为 2-乙基己基时, 同时含呋喃、噻吩和 DPP 基团的聚合物 **P53** 具有较好的溶解性能, 只含呋喃和 DPP 的 **P54** 次之, 而只含噻吩和 DPP 的聚合物 **P47** 最差. **P53** 和 **P54** 都具有较为宽广的吸收谱带, 从 500 nm 延伸至约 900 nm, 从起始吸收波长得到 **P53** 带隙为 1.41 eV, 而 **P54** 带隙为 1.35 eV. 电化学研究发现这两种聚合物都具有较低的 HOMO 能级, **P53** 的为 -5.4 eV, 而 **P54** 的为 -5.5 eV, 这非常有利于和 PCBM 配合时得到高的 V_{OC} . 利用 **P53** 和 **P54** 与

PC_{61}BM 配合制备本体异质结电池器件, 得到能量转换效率分别为 3.4% 和 3%, 差别不大. 当活性层旋涂时, 在旋涂溶液(氯苯)中加入体积分数为 1% 的 1-氯萘, 器件效率稍微有所提升. 比较有意思的是, 当用 PC_{71}BM 作为电子受体时, 旋涂时 1-氯萘的添加非常关键. 比如, **P53** 与 PC_{71}BM 以 1 : 3 共混时, 旋涂溶液未加 1-氯萘制的器件效率只有 0.86%, 加入 9% 的 1-氯萘器件效率提高到 5% ($V_{\text{OC}} = 0.74 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 11.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{FF} = 0.6$). 同样的, **P54** 和 PC_{71}BM 配合时, 旋涂溶液添加 1-氯萘, 可以使器件效率从不到 1% 提高到平均 3.8%.

除了 DPP, thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD) 也是最近令人瞩目的电子受体基团. 2010 年, 几乎同时有 4 篇论文报道了 TPD 和二噻吩并苯 BDT 的交替共聚物 **P55**. 最早投稿的是 Leclerc 等^[74], 他们采用 R^1 为直链的 octyl, R^2 为支链的 2-ethylhexyl, 得到 **P55** ($M_n = 13000$, $M_w = 34000$). 性能研究表明 **P55** 带隙较宽, 为 1.8 eV, 但具有非常低的 HOMO 能级, 为 -5.56 eV, LUMO 位于 -3.75 eV. 应用 **P55** 和 PC_{71}BM 制备电池器件, 能量转换效率为 5.5% ($V_{\text{OC}} = 0.85 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 9.81 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{FF} = 0.66$). Jen 等^[75]报道了完全一样但分子量更高的聚合物 **P55** ($M_n = 33000$, $\text{PDI} = 2.3$), 和 PC_{71}BM 制备的电池器件能量转换效率为 3.2%~4.2%. 而 Zhang 和 Xie 等^[76]报道的 **P55**, R^1 采用长支链烷烃(2-辛基十二烷基), R^2 则有两个版本, 一为十二烷基, 另一为 2-乙基己基, 得到的两种 **P55** 的分子量都比较高, M_n 分别为 43500 和 91100. 他们发现所得到的 **P55** 和 PC_{71}BM 配合制备电池时, 需要添加 1,8-二碘辛烷, 电池效率才能提高至 4.79%. Fréchet 研究小组^[77]则详细研究了 TPD 侧链的影响. 他们固定 R^2 为 2-乙基己基, R^1 则选择 2-乙基己基、3,7-二甲基辛基和正辛基, 得到的聚合物分子量相当, 分别为 42000, 39000 和 35000. 性能研究表明选择较长的烷基链时, 吸收光谱有所红移, 表明共轭主链更加平面化. 除此之外, 其他性质大致一样. 但引人瞩目的是, 这些具有不同侧链的 **P55** 和 PC_{61}BM 配合制备本体异质结电池器件, 所得的器件性能相差很大. 当 R^1 为 2-乙基己基时, 优化后的器件效率为 3.9%, R^1 改用 3,7-二甲基辛基时, 器件效率提高至 5.4%, 而 R^1 为辛基时, 效率最高, 达到 6.6%. 进一步研究表明, 当侧链从 2-乙基己基

变为 3,7-二甲基辛基再到正辛基时, 聚合物链间距离变小, 有利于 π - π 相互作用。同年, Wei 等^[78]报道了聚合物 **P56** ($R^1=2$ -hexyldecyl, $R^2=dodecyl$, $M_n=9700$, PDI=1.4)。聚合物 **P56** 具有能隙为 1.82 eV, HOMO 和 LUMO 能级位于 -5.56 和 -3.10 eV。 **P56** 在薄膜状态具有强的链间相互作用, 表现在其吸收谱带(572 nm)比溶液状态红移 104 nm, 并具有多级较强的 XRD 衍射峰, 应用 SCLC 法(Space-charge-limited current method)测试所得其空穴迁移率为 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 和 PC₆₁BM 共混后膜的空穴迁移率为 $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。基于 **P56** 和 PC₆₁BM 混合体系的电池器件, 优化后的器件效率为 4.7% ($V_{OC}=0.95 \text{ V}$, $J_{SC}=8.02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.62)。2011 年, Jenekhe 和 Watson 等^[79]则合成了聚合物 **P57** ($R^1=dodecyl$, $R^2=octyl$, $M_n=64000$, PDI=4.7)。 **P57** 膜的吸收谱峰位于 688 nm, 带隙为 1.67 eV, 测得 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.26 和 -3.59 eV。 FET 测试表明 **P57** 膜具有一定的空穴载流子迁移能力 [$\mu_h=7.8 \times 10^{-3} \sim 8.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]。应用 **P57** 和 PC₇₁BM 配合制备的最优器件, 能量转换效率为 3.06% ($V_{OC}=0.76 \text{ V}$, $J_{SC}=8.12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.50)。之后, Lu, Leclerc 和 Tao 等^[80]报道 **P58** ($R^1=octyl$, $R^2=2$ -ethylhexyl, $M_n=28000$, PDI=1.6), 是一种很好的材料。聚合物 **P58** 膜具有从紫外至 717 nm 的宽广吸收谱带, 对应能隙为 1.73 eV。电化学测试得到其 HOMO 和 LUMO 能级分别位于 -5.57 和 -3.88 eV。基于 **P58** 与 PC₇₁BM 共混的电池, 优化后器件效率高达 7.3% ($V_{OC}=0.88 \text{ V}$, $J_{SC}=12.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.68)。这是目前报道的有机太阳能电池效率最高的器件之一。而且, 他们还发现, 在活性层旋涂过程中, 旋涂液添加 1,8-二碘辛烷非常关键。若不加, 器件效率不到 1%。

最近 Xie 和 Zhang 等^[81]报道了聚合物 **P59**, 是基于一种新的内酰胺受体基团 Isoindigo (ID) 的窄带隙聚合

物。 **P59** ($R^1=R^2=2$ -ethylhexyl, $M_n=219000$, PDI=1.5) 在膜状态的吸收谱带位于 688 nm, 并具有起始点为 803 nm, 相对应于 1.54 eV 带隙, 电化学测试得到其 HOMO 和 LUMO 能级分别位于 -5.20 和 -3.66 eV。利用 **P59** 和 PC₇₁BM 制备太阳电池, 优化后器件性能为 PCE=1.91%, $V_{OC}=0.71 \text{ V}$, $J_{SC}=7.93 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.34。器件效率一般, 主要原因是其活性层空穴迁移率不高, 只有 $1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.3 氮杂芳环基团

氮杂芳环, 比如喹啉(Quinoxaline, QO), 是一类常见的缺电子基团, 常被当作电子受体基团用于构筑各种窄带隙聚合物。比如, 2009 年 Chen 等^[82]合成了聚合物 **P60** ($M_w=10680$, PDI=1.74), 是吡咯并吡咯(indolocarbazole)和 QO 的交替共聚物, 但其带隙并不窄, 为 2.31 eV。而且, **P60** 的 HOMO 能级为 -5.12 eV, 略高些。当 **P60** 和 PC₆₁BM 配合制备本体异质结电池时, 优化后最好效率只有 0.87% ($V_{OC}=0.66 \text{ V}$, $J_{SC}=3.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.42), 而和 PC₇₁BM 配合时, 效率提高至 1.4% ($V_{OC}=0.65 \text{ V}$, $J_{SC}=4.46 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.48)。2010 年 Hashimoto 等^[83]报道了一系列基于 QO 的窄带隙聚合物, 其中 **P61** 的性能最好。 **P61** 膜状态在 528 nm 处有最大吸收, 起始吸收点为 625 nm, 对应光学能隙为 1.98 eV, 电化学测得其 HOMO 和 LUMO 能级分别位于 -5.49 和 -3.43 eV。 **P61** 和 PC₆₁BM 优化条件下配合制备的电池, 效率为 2.78% ($V_{OC}=0.86 \text{ V}$, $J_{SC}=5.75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.56)。而用 PC₇₁BM 代替 PC₆₁BM 时, 效率提高至 3.23% ($V_{OC}=0.86 \text{ V}$, $J_{SC}=6.75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.55)。2010 年 Katz 等^[50]设计了几种有梯形结构的聚合物, 而其中聚合物 **P62** 是利用 QO 作为电子受体基团和梯形寡聚苯撑的交替聚合物。 **P62** ($M_n=7800$, PDI=2.65) 膜的吸收谱峰位于 530 nm, 带隙为 2.00 eV, 其 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.45 和 -3.36 eV。利用 **P62** 与 PC₆₁BM 配合制备的本体异质结器件, 效率为 2.32% ($V_{OC}=1.01 \text{ V}$, $J_{SC}=5.53 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.42), 与 PC₇₁BM 配合得到的器件效率为 3.04% ($V_{OC}=1.00 \text{ V}$, $J_{SC}=7.57 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.40)。

另一常见的氮杂芳环为 thienopyrazine (TP)。早在 2006 年, Janssen 等^[84]报道了聚合物 **P63** 和 **P64**, 发现侧

链所处的位置不同对聚合物的光伏性影响很大。P63 和 P64 都是 TP 和二噻吩的交替共聚物, P63 的溶解侧链位于噻吩环上, 而 P64 的则位于 TP 外围的苯环取代基上。所得 P63 的分子量为: $M_n=23650$, PDI=4.1, 而 P64 的分子量为: $M_n=52000$, PDI=3.1, 可见 P64 比 P63 的分子量几乎大了一倍。但即使如此, P64 和 P63 一样, 在常用的溶剂中具有很好的溶解度。P63 和 P64 的膜形态吸收谱带起始点分别为 965 与 1034 nm, 相应的能隙分别为 1.28 和 1.20 eV, 表明两者的能隙都很窄, 而 P64 的比 P63 稍微小一些。作者认为这是 P64 的分子结构更趋于平面性所致。电化学研究发现 P63 的氧化电位比 P64 的低 0.18 eV, 这是由于其噻吩环侧链为给电子的烷氧基的原因。利用两者作为电子给体材料, 和 1:4 (w/w) 的 PC₆₁BM 共混, 制备电池器件, P63 的器件效率为 0.29% ($V_{oc}=0.39$ V, $J_{sc}=3.5$ mA·cm⁻², FF=0.57), 而 P64 制备的器件效率为 1.1% ($V_{oc}=0.56$ V, $J_{sc}=3.1$ mA·cm⁻², FF=0.58)。值得注意的是, P64 和 P3HT 带隙相差有 0.7 V 之大 (P3HT: $E_g=1.9$ eV, P64: $E_g=1.20$ eV), 但和 PC₆₁BM 配合制备的电池器件都表现出差不多的开路电压 (P64/PC₆₁BM: $V_{oc}=0.56$ V; P3HT/PC₆₁BM: $V_{oc}=0.61\sim 0.63$ V)。2008 年 Hou, Yang 等^[85]报道了聚合物 P65 ($M_n=34600$, PDI=2.2)。这一聚合物的亮点是能隙较低, 只有 1.05 eV, 吸收光谱覆盖到 1000 nm 以上。但是, 由于其 HOMO 能级太高, 为 -4.65 eV, 导致与 PC₆₁BM 共混后制备的器件开路电压只有 0.21 V, 能量转换效率只有 0.11% ($J_{sc}=1.41$ mA·cm⁻², FF=0.35)。

噻唑基团含有强吸电子的亚胺键, 是典型的缺电子基团, 具有强的电子接受能力, 而二噻唑则进一步增强了这种接受电子的能力。因此近年来, 陆续有工作利用

二噻唑作为电子受体基团和各类电子给体基团配合制备窄带隙聚合物^[86~89]。例如, 2010 年 Li 等^[89]报道的聚合物 P66, 其主链单元就是含有二噻唑、二噻吩并苯和噻吩的交替共聚物。性能研究表明聚合物 P66 ($M_w=6400$, PDI=1.95)膜在 530 nm 处有最大吸收, 能隙为 1.97 eV, HOMO 和 LUMO 能级分别位于 -5.15 和 -2.95 eV。而且, 进一步 XRD 表征发现聚合物 P66 链与链间有较强的相互作用, 测得其 $\pi\text{-}\pi$ 堆积间距为 3.6 Å。利用 P66 和 PC₇₁BM 配合制备电池器件, 优化后能量转化率为 3.82% ($V_{oc}=0.86$ V, $J_{sc}=7.84$ mA·cm⁻², FF=0.57)。

2.4 含并二噻吩基团

最近, 并二噻吩(thieno[3,4-*b*]thiophene, TT)引起研究者的特别关注. 由于并二噻吩非常容易形成醌式结构, 聚并二噻吩均聚物本身也是一种带隙极窄的聚合物^[90]. 2007年, Lu, Yang等^[91]首次将TT和噻吩配合制备窄带隙聚合物 **P67**, 得到的聚合物带隙为 1.3 eV, 但 HOMO 能级较高, 为-4.76 eV, 最终和 PC₆₁BM 配合制得的电池, 效率为 1%. 2009年 Chen, Yu等^[92]则将具有立构规整性的寡聚噻吩和 TT 结合得到聚合物 **P68**. 性能研究表明, **P68** 的能隙为 1.62 eV, 具有较 P3HT 红移的吸收谱带, 但 HOMO 能级(-4.92 eV)和 P3HT 相似(-4.90 eV). SCLC 方法测试得到 **P68** 膜的空穴迁移率为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 略低于 P3HT 膜($\mu_{\text{h}} = 3.30 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 但比不采用立构规整但含同样噻吩数目的寡聚噻吩的聚合物高($\mu_{\text{h}} = 4.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 说明立构规整的侧链有利于形成有益电荷传输的膜结构. 利用 **P68** 和 PC₆₁BM 制备电池器件, 能量转换效率为 2.38% ($V_{\text{OC}} = 0.59 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 10.22 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.40). 几乎同时, Yu 研究小组^[93]报道了极具影响力的聚合物 **P69** ($R^1 = \text{octyl}$, $R^2 = \text{dodecyl}$, $M_n = 18300$, PDI=1.25). **P69** 膜的吸收谱峰位于 682 nm, 起始位置为 774 nm, 相应带隙为 1.62 eV, HOMO 和 LUMO 能级分别位于-4.90 和-3.20 eV. 利用 **P69** 和 PC₆₁BM 制备电池器件, 优化后的器件效率为 4.76% ($V_{\text{OC}} = 0.58 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 12.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.65), 改用和 PC₇₁BM 配合, 制得的器件效率提高至 5.30% ($V_{\text{OC}} = 0.56 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 15.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.63). 鉴于 **P69** 的 HOMO 能级较高, 他们^[94]在 TT 环上引入吸电子 F 取代基, 得到聚合物 **P70**, 有效降低了聚合物的 HOMO 能级至-5.12 eV, 从而使和 PC₆₁BM 配合制得的电池器件开路电压提高至 0.74 V, 带来较好的器件性能 (PCE=6.1%, $J_{\text{SC}} = 13.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.614). 之后, Hou, Li 等^[95]进一步对此聚合物进行结构改造, 把 TT 环上的酯基取代基换成具有更强吸电子能力的酰基取代基, 得到聚合物 **P71**. 性能测试表明, **P71** 具有和 **P68** 相类似的光谱性能, 但具有较低的 HOMO 能级, 为-5.12 eV, 和 **P70** 相当. 利用 **P71** 和 PC₇₁BM 配合制备的电池, 优化后器件效率为 6.58%

($V_{\text{OC}} = 0.70 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 14.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.64). 接着, 他们^[96]进一步在并二噻吩上引入吸电子的 F 基团, 得到聚合物 **P72**, 进一步降低了聚合物的能级至-5.22 eV, 从而提高和 PC₇₁BM 配合制备电池器件的开路电压至 0.76, 效率提高至 7.73% ($V_{\text{OC}} = 0.76 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 15.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.669). 这是目前文献报道的最佳值. 最近, 他们^[97]又对这类聚合物侧链取代基的影响做了详细的研究, 但效率并没有进一步提升.

2.5 侧链为受体基团

从上面的例子可以看出, 目前大多数聚合物给体材料采用是 D-A 交替共聚的策略, D 和 A 基团都处于共轭主链上. 2009年 Jen 等^[98]提出 D- π 桥-A 侧链(D- π -bridge-A side chains)的新策略, 采用 D 基团为主链, 而把 A 基团置放在共轭主链侧链, 并通过 π 桥连接. 依照此策略, 他们合成了聚合物 **P73** ($M_w = 17700$, PDI=1.7)和 **P74** ($M_w = 16300$, PDI=1.6), 主链皆为富电子的芴和三芳胺的交替共聚物, 而侧链分别含有强吸电子的双腈基亚甲基和硫代巴比妥酸根基团. **P73** 和 **P74** 的紫外可见吸收光谱都有两个明显的吸收峰, 在 385 nm 处的吸收峰是共轭主链的 π - π^* 造成的, 而另一个位于可见光区域的吸收峰是主链和侧链间分子内电荷转移形成的. 根据吸收谱带的起始点, 测得 **P73** 的带隙为 1.87 eV, 而 **P74** 的为 1.76 eV. 而且由于主链结构一致, **P73** 和 **P74** 具有非常相似的氧化电位, 导致它们的 HOMO 能级相近, 分别为-5.30 和-5.26 eV. 更重要的是, 这两个聚合物都具有较强的空穴传输能力, 其空穴迁移率分别为 5.27×10^{-4} 和 $1.16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于 P3HT. 利用 **P73** 和 **P74** 分别跟 PC₇₁BM 配合制备电池, 得到的器件具有较高的开路电压(0.99 V), 效率都比较高, 分别为 4.37% ($V_{\text{OC}} = 0.99 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 9.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.50)和 4.19% ($V_{\text{OC}} = 0.99 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 9.61 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF=0.46). 作者认为这种设计策略, 所得的材料具有二维共轭体系, 由此可带来各向均衡的电荷传输能力. 而且, 此类聚合物的吸收谱带容易通过延长侧链或采用更有效的 π 桥来调节, 而基本保持主链的结构不变. 另外, 主链的结构单元皆为富电子基团, 有利于空穴的传输.

2.6 主链中含有金属的聚合物

在有机光电基团的激发态中,单线态寿命很短,而三线态则有较长的寿命.基于重金属元素具有较高的单线态和三线态之间的系间转化效率,将重金属元素引入至共轭主链,有望提高共轭主链激发态的寿命,从而有利于光电转化. Wong 和 Djurišić 等^[99]报道了聚合物 **P75** (聚合度 ≈ 22),主链单元除了含噻吩和苯并噻二唑基团外,还含有 Pt. 聚合物 **P75** 的二氯甲烷溶液呈紫色,吸收峰位于 554 nm,带隙为 1.85 eV. 但是 **P75** 的荧光寿命很短(ns 量级),不像其它的 Pt 炔烃衍生物. 而且, **P75** 在低温下没有电子振动结构. 这些现象说明在 **P75** 的激发态主要是单线态,而非三线态. 电化学测得 **P75** 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.37 和 -3.14 eV. 利用 **P75** 作为电子给体,和 PC₆₁BM 配合制备本体异质结电池,优化后的光电转换效率为 4.93% ($V_{OC}=0.82$ V, $J_{SC}=15.43$ mA $\cdot$ cm $^{-2}$, FF=0.39),而同等条件下制备的 P3HT/PC₆₁BM 的器件效率只有 1.6%,表明 **P75** 是一类很有潜力的聚合物给体材料. 同年,他们^[86]还报道了聚合物 **P76**~**P79**. 这里,他们采用二噻唑为电子受体基团,而寡聚噻吩和炔基 Pt 为给体基团. 性能研究表明,这些聚合物的能隙都在 2 eV 以上,但随着噻吩数目的增加而降低. 电化学测试这些聚合物具有较低的 HOMO 能级(**P76**: -5.91 eV; **P77**: -5.82 eV; **P78**: -5.79 eV; **P79**: -5.71 eV). 利用这些聚合物和 PC₆₁BM 配合制备电池器件,性能较好的是含 2 个以上噻吩基团的聚合物 **P78** 和 **P79**,能量转换效率分别为 2.14% ($V_{OC}=0.83$ V, $J_{SC}=6.93$ mA $\cdot$ cm $^{-2}$, FF=0.38)和 2.50% ($V_{OC}=0.88$ V, $J_{SC}=6.50$ mA $\cdot$ cm $^{-2}$, FF=0.44),但 **P77** 和 **P78** 的效率低于 1%. 2008 年, Jen 等^[100]报道了含炔基 Pt 的聚合物 **P80**. 他们考察了三个不同侧链的 **P80**,发现当 R¹ 为正辛基,而 R₂ 为 P(Et)₃,性能最佳. 此聚合物的能隙为 1.81 eV,而 HOMO 能级为 -5.14 eV. 虽然, **P80** 膜是无定形态,但 FET 测试表明其具有较高的载流

子迁移率,为 0.89×10^{-2} cm 2 ·V $^{-1}$ ·s $^{-1}$. 利用此聚合物和 PC₆₁BM 配合制得的电池器件,能量转换效率为 2.22% ($V_{OC}=0.793$ V, $J_{SC}=6.57$ mA $\cdot$ cm $^{-2}$, FF=0.494),和 PC₇₁BM 配合,则提高至 3.73% ($V_{OC}=0.787$ V, $J_{SC}=9.61$ mA $\cdot$ cm $^{-2}$, FF=0.493).

3 结论与展望

基于有机太阳能电池光电转换的基本原理,理想的聚合物给体材料应该具备: (1)覆盖从紫外至近红外区域宽广的吸收谱带; (2)具备理想的 HOMO 和 LUMO 能级. 假如使用 PCBM 作为电子受体材料,聚合物的 HOMO 能级低于 -5.20 eV; (3)聚合物膜的微结构具备强的载流子传输能力,即具备高的载流子迁移率; (4)和 PCBM 共混后容易形成有利于光电转化的微结构,比如宽广的异质结界面,双连续的 D 和 A 微相. 近年来聚合物给体材料的研制,主要关注材料的光谱吸收能力,开发了绚丽多彩的各种窄带隙材料,较好的解决了充分利用太阳光能的问题. 基于这些材料制备的电池器件,光电转换

效率已取得较大的进步,从几年前徘徊在 5%^[23]到现在突破 9%^[5]。但是,这个效率仍然不能满足实用化的要求。今后的材料设计,除了继续关注材料的光吸收能力外,应该同时考虑材料凝聚态结构和载流子迁移能力。从文中所枚举的例子可以看出,影响这方面的因素很多,除了制备和后处理过程工艺的影响外,材料自身的化学结构十分重要。在这方面,特别要关注侧链基团的影响。文中多个例子表明侧链基团的种类、长短、支化度、位置和朝向等对材料最终的性能影响很大。当然,整体材料的化学结构-凝聚态结构-性质间的基本规律,尚未明朗,需要进一步深入研究。

References

- [1] Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [2] (a) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789.
(b) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376*, 498.
- [3] (a) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 58.
(b) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
(c) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839.
- [4] Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeg, F.; Wudl, F. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532.
- [5] Service, R. F. *Science* **2011**, *332*, 293.
- [6] Brroughes, J. H.; Bradley, D. D. C. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [7] (a) Becker, H.; Spreitzer, H.; Ibrom, K.; Kreuder, W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4925.
(b) Chen, Z. K.; Lee, N. H. S.; Huang, W.; Xu, Y. S.; Cao, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1009.
(c) Bao, Z.; Chen, Y.; Cai, R.; Yu, L. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5281.
(d) Tajima, K.; Suzuki, Y.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8507.
(e) Tan, Z.; Tang, R.; Zhou, E.; He, Y.; Yang, C.; Xi, F.; Li, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 514.
(f) Wen, S.; Pei, J.; Zhou, Y.; Xue, L.; Xu, B.; Li, Y.; Tian, W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1003.
- [8] Grobert, N.; Hsu, W. K.; Zhu, Y. Q. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3363.
- [9] Neef, C. J.; Ferraris, J. P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2311.
- [10] Sariciftci, N. S.; Zhang, C.; Srdanov, V. I. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585.
- [11] Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841.
- [12] Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Koetse, M. M.; Sweelssen, J.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Schoo, H. F. M.; Yang, X.; Alexeev, A.; Loos, J.; Schubert, U. S.; Wienk, M. M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2503.
- [13] Suzuki, Y.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6521.
- [14] Wan, W. C.; Antoniadis, H.; Choong, V. E.; Razafitrimo, H.; Gao, Y.; Feld, W. A.; Heieh, B. R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6567.
- [15] Yu, G.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510.
- [16] Thompson, B. C.; Kim, Y.-G.; Mccarley, T. D.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12714.
- [17] Shen, P.; Sang, G.; Lu, J.; Zhao, B.; Wan, M.; Zou, Y.; Li, Y.; Tan, S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5716.
- [18] (a) Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, *18*, 9.
(b) Kaneto, K.; Kohno, Y.; Yoshino, K.; Inuishi, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 382.
(c) Waltman, R. J.; Bargon, J.; Diaz, A. F. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1459.
- [19] Jen, K. Y.; Miller, G. G.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1346.
- [20] Glenisa, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G.; Garniera, F. *Thin Solid Films* **1984**, *111*, 93.
- [21] Sariciftci, N. S.; Hebger, A. J. *Int. J. Mod. Phys. B* **1994**, *8*, 237.
- [22] Roman, L. S.; Andersson, M. R.; Yohannes, T.; Inganäs, O. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1164.
- [23] (a) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617.
(b) Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 083506.
- [24] (a) Kim, K.; Liu, J.; Namboothiry, M. A. G.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163511.
(b) Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4355.
- [25] Nguyen, L. H.; Hoppe, H.; Erb, T.; Günes, S.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1071.
- [26] Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C.-S.; Ree, M. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 197.
- [27] Sivula, K.; Luscombe, C. K.; Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13988.
- [28] Woo, C. H.; Thompson, B. C.; Kim, B. J.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16324.
- [29] Shi, C.; Yao, Y.; Yang, Y.; Pei, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8980.
- [30] Hou, J.; Tan, Z.; Yan, Y.; He, Y.; Yang, C.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4911.
- [31] Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 119.
- [32] (a) Shaheen, S. E.; Vangeneugden, D.; Kiebooms, R.; Vanderzande, D.; Fromherz, T.; Padinger, F.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1583.
(b) van Duren, J. K. J.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1587.
- [33] Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. I. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709.
- [34] Svensson, M.; Zhang, F.; Inaganäs, O.; Andersson, M. R. *Synth. Met.* **2003**, *135~136*, 137.
(b) Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inaganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 988.
- [35] Zhou, Q.; Hou, Q.; Zheng, L.; Deng, X.; Yu, G.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1653.
- [36] Wang, E.; Wang, L.; Lan, L.; Luo, C.; Zhuang, W.; Peng, J.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 033307.
- [37] Boudreault, P.-L. T.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2176.
- [38] Allard, N.; Ach, R. B.; Gendron, D.; Boudreault, P.-L. T.; Tessier, C.; Alem, S.; Tse, S.-C.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2328.
- [39] Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295.

- [40] Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat. Photon* **2009**, *3*, 297.
- [41] Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Morana, M.; Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Brabec, C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981.
- [42] Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884.
- [43] Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497.
- [44] Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144.
- [45] Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 657.
- [46] Yue, W.; Zhao, Y.; Shao, S.; Tian, H.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F. *J. Mat. Chem.* **2009**, *19*, 2199.
- [47] Moulé, 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*, 4045.
- [48] Liao, L.; Dai, L.; Smith, A.; Durstock, M.; Lu, J.; Ding, J.; Tao, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9406.
- [49] Zhou, E.; Nakamura, M.; Nishizawa, T.; Zhang, Y.; Wei, Q.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8302.
- [50] Zheng, Q.; Jung, B. J.; Sun, J.; Katz, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5394.
- [51] Lu, J.; Liang, F.; Drolet, N.; Ding, J.; Tao, Y.; Movileanu, R. *Chem. Commun.* **2008**, 5315.
- [52] Zhou, E.; Yamakawa, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7730.
- [53] Chen, Y.-C.; Yu, C.-Y.; Fan, Y.-L.; Hung, L.-I.; Chen, C.-P.; Ting, C. *Chem. Commun.* **2010**, 6503.
- [54] Yue, W.; Zhao, Y.; Tian, H.; Song, D.; Xie, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6510.
- [55] Liang, F.; Lu, J.; Ding, J.; Movileanu, R.; Tao, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6107.
- [56] Ong, K.-H.; Lim, S.-L.; Tan, H.-S.; Wong, H.-K.; Li, J.; Ma, Z.; Moh, L. C. H.; Lim, S.-H.; de Mello, J. C.; Chen, Z.-K. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1409.
- [57] Qin, R.; Li, W.; Li, C.; Du, C.; Veit, C.; Schleiermacher, H.-F.; Andersson, M.; Bo, Z.; Liu, Z.; Inganäs, O.; Wuerfel, U.; Zhang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14612.
- [58] Helgesen, M.; Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C.; Janssen, R. A. J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4669.
- [59] Zhan, X.; Tan, Z. A.; Domercq, B.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7246.
- [60] Zhan, X.; Tan, Z. A.; Zhou, E.; Li, Y.; Misra, R.; Grant, A.; Domercq, B.; Zhang, X.-H.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 5794.
- [61] Hou, J.; Zhang, S.; Chen, T. L.; Yang, Y. *Chem. Commun.* **2008**, 6034.
- [62] Chen, J.; Shi, M. M.; Hu, X.-L.; Wang, M.; Chen, H.-Z. *Polymer* **2010**, *51*, 2897.
- [63] Yuan, Z.; Xiao, Y.; Yang, Y.; Xiong, T. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1788.
- [64] Piyakulawat, P.; Keawprajak, A.; Chindaduang, A.; Helfer, A.; Asawapirom, U. *e-Polymers* **2010**, 071.
- [65] Bürgi, L.; Turbiez, M.; Pfeiffer, R.; Bienewald, F.; Kirner, H.-J.; Winnewisser, C. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2217.
- [66] Wienk, M. M.; Turbiez, M.; Gilot, J.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2556.
- [67] Zoombelt, A. P.; Mathijssen, S. G. J.; Turbiez, M. G. R.; Wienka, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2240.
- [68] Bijleveld, J. C.; Zoombelt, A. P.; Mathijssen, S. G. J.; Wienk, M. M.; Turbiez, M.; Leeuw, D. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16616.
- [69] Chen, G.-Y.; Chiang, C.-M.; Kekuda, D.; Lan, S.-C.; Chu, C.-W.; Wei, K.-H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1669.
- [70] Zou, Y.; Gendron, D.; Badrou-Aïch, R.; Najari, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2891.
- [71] Zhou, E.; Wei, Q.; Yamakawa, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 821.
- [72] Kanimozhi, C.; Balraju, P.; Sharma, G. D.; Patil, S. J. *Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3095.
- [73] Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Holcombe, T. W.; Lee, O. P.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15547.
- [74] Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupré, S.; Aïch, B. R.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330.
- [75] Zhang, Y.; Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Sun, Y.; Acton, O.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2696.
- [76] Zhang, G.; Fu, Y.; Zhang, Q.; Xie, Z. *Chem. Commun.* **2010**, 4997.
- [77] Piliago, C.; Holcombe, T. W.; Douglas, J. D.; Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7595.
- [78] Yuan, M.-C.; Chiu, M.-Y.; Liu, S.-P.; Chen, C.-M.; Wei, K.-H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6936.
- [79] Guo, X.; Xin, H.; Kim, F. S.; Liyanage, A. D. T.; Jenekhe, S. A.; Watson, M. D. *Macromolecules* **2011**, *44*, 269.
- [80] Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupre, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R.; Wakim, P.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250.
- [81] Zhang, G.; Fu, Y.; Xie, Z.; Zhang, Q. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1414.
- [82] Tsai, J. H.; Chueh, C. C.; Lai, M. H.; Wang, C. F.; Chen, W. C.; Ko, B. T.; Ting, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1897.
- [83] Zhou, E.; Cong, J.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4890.
- [84] Wienk, M. M.; Turbiez, M. G. R.; Struijk, M. P.; Fonrodona, M.; Janssen, R. J. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 153511.
- [85] Hou, J.; Park, M.-H.; Zhang, S.; Yao, Y.; Chen, L.-M.; Li, J.-H.; Yang, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012.
- [86] Wong, W.-Y.; Wang, X.-Z.; He, Z.; Chan, K.-K.; Djurišić, A. B.; Cheung, K.-Y.; Yip, C.-T.; Ng, A. M.-C.; Xi, Y. Y.; Mak, C. S. K.; Chan, W.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14372.
- [87] Li, K.-C.; Huang, J.-H.; Hsu, Y.-C.; Huang, P.-J.; Chu, C.-W.; Lin, J.-T.; Ho, K.-C.; Wei, K.-H.; Lin, H.-C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3681.
- [88] Zhang, M.; Fan, H.; Guo, X.; He, Y.; Zhang, Z.; Min, J.; Zhang, J.; Zhao, G.; Zhan, X.; Li, Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5706.
- [89] Zhang, M.; Fan, H.; Guo, X.; He, Y.; Zhang, Z.-G.; Min, J.; Zhang, J.; Zhao, G.; Zhan, X.; Li, Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8714.
- [90] (a) Lee, K. H.; Sotzing, G. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5746.
(b) Sotzing, G. A.; Lee, K. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7281.
- [91] Yao, Y.; Liang, Y.; Shrotriya, V.; Xiao, S.; Yu, L.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3979.
- [92] Liang, Y.; Feng, D.; Guo, J.; Szarko, J. M.; Ray, C.; Chen, L. X.; Yu, L. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1091.
- [93] Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56.
- [94] Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792.
- [95] Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Chen, R. I.; Yang, Y.; Wu, Y.; Li, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15586.
- [96] Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Li, G. *Nat. Photon* **2009**, *3*, 649.

- [97] Liang, B. Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135.
- [98] Huang, F.; Chen, K.-S.; Yip, H.-L.; Hau, S. K.; Acton, O.; Zhang, Y.; Luo, J.; Jen, A. K.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13886.
- [99] Wong, W.-Y.; Wang, X.-Z.; He, Z.; Djurišić, A. B.; Yip, C.-T.; Cheung, K.-Y.; Wang, H.; Mak, C. S. K.; Chan, A. W.-K. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 521.
- [100] Baek, N. S.; Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Acton, O.; Chen, K.-S.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5734.

(Zhao, X.)