基于苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二呋喃共轭单元有机光伏材料的研究进展

潘雪雪 霍利军*

(北京航空航天大学化学与环境学院 北航 Heeger 研究院 北京 100191)

摘要 近几年, 苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二呋喃(benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran, BDF)由于其平面性好、电荷迁移率高、溶解性好、生产来源丰富、可生物降解等优点, 得到了越来越多的关注, 并被广泛应用于有机光伏分子的设计中. 目前所报道的基于该共轭单元的有机光伏器件(OPV)的光电转化效率(PCE)最高已达到了 9.43%, 展示了巨大的应用前景. 系统地介绍了 BDF 共轭单元的制备路线及基于 BDF 单元的光伏材料的最新研究进展, 重点讨论了基于 BDF 单元给体材料结构的变化对光伏性能的影响.

关键词 苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二呋喃; 研究进展; 共轭聚合物; 聚合物太阳能电池

Research Progress of Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran Organic Photovoltaic Materials

Pan, Xuexue Huo, Lijun*

(School of Chemistry and Environment, Heeger Beijing Research and Development Center, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract In recent years, benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran (BDF) building block has got increasing attention due to its planar molecular structure, high mobilities, good solubility, rich sources, and no harm to the environment after degradation. Based on these advantages, benzodifuran unit has been widely used in organic photovoltaic materials. A highest power conversion efficiency (PCE) of 9.43% has already been achieved based on BDF unit, revealing its great potentials in organic photovoltaic materials (OPVs). In this paper, the preparation routes of BDF and the latest research progress of photovoltaic materials based on BDF unit are reviewed, and the relationships between based BDF molecular structure and its photovoltaic performances will be mainly addressed.

Keywords benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran; research progress; conjugated polymer; polymer solar cell

随着全球经济的快速发展, 能源危机与环境污染这两大突出问题已经严重困扰社会的可持续发展. 有机太阳能电池作为第三代新能源中的一类重要代表, 因重量轻、制造成本低以及可制成柔性、大面积器件等突出优点而受到广泛关注. 尽管目前有机光伏器件单电池的效率已经突破了 10%^[1], 但相比成熟的无机硅电池光电转化效率还较低. 光伏材料是影响光伏性能的本质因素, 故制备光吸收范围宽、光学带隙窄的有机光伏材料是提高转换效率的有效手段. 在有机光伏材料中, 苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩(benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene, BDT)结构单元因其共轭面积大、载电荷迁移率高、结构单元易修饰等优点, 近几年被普遍应用于有机光伏给体材料的

设计中并取得了较好的器件结果.

最近 Heeger 课题组^[2]基于 BDT 单元设计的串联电池达到了 11.3%的效率, 是目前所报道的基于 BDT 类材料的最高效率. 在 BDT 单元中用氧原子代替硫原子形成的新的单元苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二呋喃(BDF)与 BDT 单元结构相似, 拥有良好的共轭平面结构和较高的迁移率. 但相比较 BDT 较长的研究历史, BDF 的研究近几年才开始^[3-8]. 2015 年底, 基于 BDF 单元设计的有机光伏材料, 电池效率最高已达 9.43%, 比相同条件下的 BDT 单元材料的效率更高, 表现出优异的性能^[9]. 这初步说明, BDF 在有机光伏材料的设计中具有更大的潜力. 同时, BDF 比 BDT 还表现出一些优势^[5, 9-14]: (1)因 O 原子

* E-mail: huolijun@buaa.edu.cn

Received December 21, 2015; revised January 23, 2016; published online February 1, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51273203, 51261160496).

国家自然科学基金(Nos. 51273203, 51261160496)资助项目.

半径较 S 原子半径小, 分子间 π - π 作用更强, 载电荷迁移率更高; (2) O 原子有更大的电负性, 使 BDF 单体有较低的最高占有轨道(HOMO)能级, 有利于提高开路电压; (3) BDF 的溶解性更好; (4) 在制备方面, BDF 来源更丰富, 可从蔬菜和食品经过催化而取得其制备的原料, 且其降解后对环境没有危害. 基于 BDF 上述优点, 本文总结了其制备方法, 并介绍了基于 BDF 单元的有机光伏材料新进展, 同时, 本文讨论了 BDF 单元上引入不同官能团对其光电特性的调控以及 BDF 连接不同的受体单元对整个给体材料光伏性能的影响.

1 BDF 的制备路线

文章主要总结了制备 BDF 单元四种不同的路线, 如 Scheme 1 所示. 其中路线 1^[4,15]和路线 2^[7]可直接得到 BDF 单元, 两条路线制备步骤都比较简单, 分步合成产率都较高, 且功能修饰方便; 路线 3^[16]和路线 4^[17]得到的是连接某官能团的 BDF 单元, 且制备条件都较苛刻, 转化产率一般.

图式 1 BDF 的制备路线

Scheme 1 The synthetic routes of BDF

2 基于 BDF 的聚合物光伏材料

2.1 在 BDF 的 4, 8 位修饰烷基、烷氧基、烷硫基等取代基, 增加聚合物的溶解性、扩展吸收范围及调节聚合物的聚集结构等

2.1.1 BDF-DTBT 类聚合物

2012 年, Huo 等^[4]首次用烷氧基修饰 BDF 单元的 4, 8 位作为给体单元, 4, 7-二噻吩-2, 1, 3-苯并噻唑(DTBT)作为受体单元设计了一种新的窄带隙聚合物 **P1**(图 1), 结果发现, **P1** 拥有较低的带隙及适中的 HOMO、最低未占有轨道(LUMO)能级, 分别为 -1.6 、 -5.10 和 -3.24 eV, 在可见区 300~700 nm 范围内聚合物溶液和薄膜都有较强吸收, 经过退火处理后, 电池效率最高可达 5.01% (**P1**: PC₇₁BM=1:1.5). 随后, Liu 等^[18]基于 BDF 单元设计了三种含不同受体单元的聚合物 **P2**、**P3** 和 **P4**(图 1), 研究发现三者的 HOMO、LUMO 能级相差不大, 但 **P3** 的薄膜吸收与其他两者相比蓝移了 60 nm, 这是因为

其吸电子能力较弱的缘故,此外,三者的空穴迁移率相差较大,最大差两个数量级,其数值依次为 6.72×10^{-2} 、 3.69×10^{-3} 、 $2.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, **P2** 的空穴迁移率高与其结构平面性大和 π - π 键堆积紧密有关,其电池效率达到了 4.45% (**P2**: PC₇₁BM=1:2)。

2.1.2 BDF-NTDO 类聚合物

2013 年,Chen 等^[19]基于 BDF 单元,与吸电子性强、结构简单的平面性单元萘并[2,3-*c*]噻吩-4,9-酮(NTDO)合成了一种新的聚合物 **P5** (图 1),测得聚合物的 HOMO 能级为 -5.33 eV ,电池最高效率达到了 4.71% (**P5**: PC₇₁BM=1:1.5),其开路电压(V_{OC})、短路电流密度(J_{SC})分别为 0.87 V 和 $9.14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,其中高的开路电压与聚合物较低的 HOMO 能级密切相关,实验中作者还与基于 BDT 单元的聚合物 **P6** 作对比(图 1),相同条件下,**P6** 的效率为 2.27%,其 V_{OC} 和 J_{SC} 分别为 0.84 V 和 $5.34 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,电池效率仅是 **P5** 的一半,表明 BDF 是很好的电子给体单元。

2.1.3 BDF-TPD 类聚合物

Warnan 等^[20]首次采用烷氧基修饰的 BDF 作为给体单元、噻吩[3,4-*c*]并吡咯-4,6-酮(TPD)作为受体单元,并

用不同长度的烷基链修饰 TPD 单元,设计合成共聚物 **P7**~**P10** (图 2),研究聚合物的溶解性、自组装性能和电池性能,研究发现,当 TPD 上用 C8 取代时,聚合物有良好的溶解性,用 C7、C9、C10 取代时,聚合物的溶解性都较差,使得 J_{SC} 较低,最终电池的效率较小;研究还发现,在 BHJ 电池中,聚合物 **P8** 的分子间没有明显的 π - π 堆积,即在 **P8** 中没有明显的自组装,但其电池效率已达到了 7.4%(无任何添加剂),但使用添加剂 1-氯萘(CN) 5%后,**P7**、**P8**、**P9** 的电池效率都有所降低,这是由于加入添加剂后,聚合物与 PC₇₁BM 共混膜的形貌发生了变化,膜的分散性有所减弱,而不是聚合物的自组装及 π - π 堆积的影响。为了作对比,作者还合成了 **P11**,比较基于 BDF 单元和 BDT 单元聚合物的性能,**P11** 在相同条件下无任何添加剂时电池效率为 7.0%,当添加 CN (5%)后,效率增加到 7.1%,比 **P8** 的电池效率低,也说明 BDF 是一种很有前景的给体单元。此外, Mateker 等^[21]还研究了 **P8**/**P11** 的光伏稳定性,结果发现后者的 BDT 单元与 TPD 单元在同一平面上,而前者的 BDF 与 TPD 单元不在同一平面上,且 **P8** 随时间的延长对光的吸收减小得比 **P11** 快,稳定性不好,使得 **P8** 的寿命较短。

图 1 **P1**~**P6** 的分子结构
Figure 1 The structures of **P1**~**P6**

图2 P7~P11 的分子结构
Figure 2 The structures of P7~P11

2.1.4 BDF-TT 类聚合物

噻吩并[3,4-*b*]噻吩(TT)是一种简单的稠环单元, 连接到 BDT 单元上后所得的聚合物带隙小、光吸收范围宽, 同时在 TT 单元上引入缺电子基团后, 整个 TT 单元有很强的吸电子能力, 可降低聚合物的 HOMO 能级, 提高光伏性能^[22,23]. 基于 TT 单元上述优点, Zou 等^[24]设计并合成了 TT 单元与 BDF 单元的共聚物 **P12**(图 3), 研究发现 **P12** 在三氯甲烷、氯苯等有机溶剂中都有很好的溶解性, 并且 **P12** 在 300~840 nm 范围内都有较强吸收, 相应的电化学带隙为 1.48 eV, HOMO 能级为 -5.27 eV, LUMO 能级为 -3.69 eV, 但由于器件 **P12**/PC₇₁BM 的空穴迁移率较低, 仅为 $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 导致器件的 J_{SC} 和填充因子(FF)都较低, 最佳的器件效率(**P12**: PC₇₁BM = 1 : 1.5, 质量比)仅为 2.35%, 当添加 3% 的

1,8-二碘辛烷(DIO)后, 效率提高到了 4.4%, 这是由于加入 DIO 后 **P12** 与 PC₇₁BM 共混膜的给/受体相分离尺寸减小, 膜表面更为光滑均匀, 有利于电荷的分离和传输, 从而提高 FF 和 J_{SC} , 最终 PCE 有所提高. 之后 Huo 等^[25]又深入研究了用不同缺电性的官能团修饰 TT 单元后对光伏性能的影响, 如磺酰基、酯基、羰基、氟和氰基(这些缺电子性官能团的吸电子能力可按下面顺序排列: 羰基 < 氟 + 酯基 < 氟 + 羰基 < 磺酰基 < 氰基 + 酯基), 设计了 5 种聚合物 **P13**~**P17**(图 3), 结果表明五者中 **P14** 的器件性能最好, 电池效率为 5.23%, V_{OC} 为 0.63 V, 相同条件下, **P16** 的 V_{OC} 最大, 为 0.87 V, 但由于氰基吸电子性太强, 电子离域性小, 导致 **P16** 的 LUMO 能级太低, 与 PC₇₁BM 的 LUMO 能级相差仅有 0.2 eV, 以致电荷不能有效分离, 外量子效率低, 最终的电池效率不高.

图3 P12~P17 的分子结构
Figure 3 The structures of P12~P17

2.2 在 BDF 单元上修饰噻吩、呋喃、苯等取代基, 与 BDF 形成二维共轭平面结构, 改善其性能

带隙、分子能级和电荷的流动性是影响聚合物太阳能效率的三个关键因素, 有很多研究已经表明, 在基于 BDT 单元的骨架上引入二维共轭结构, 在不影响带隙的条件下可以得到更低的 HOMO 能级和更高的电荷迁移率, 故可得到更好的电池性能^[26~31]. 与 BDT 类材料一样, 为了拓宽 BDF 类材料的吸收范围并增加其共轭性, 也可在 BDF 上修饰噻吩、并噻吩、苯等芳香基团, 构筑性能更优良的二维共轭材料.

2.2.1 BDF 的 4,8 位修饰噻吩或呋喃

2012 年, Huo 等^[5]在 BDF 单元 4,8 位引入烷基侧链和烷基噻吩侧链, 设计了两种聚合物, **P18** 和 **P19**(图 4), 由于后者分子间的平面性及共轭性更强, 表现出更低的 HOMO 能级和更高的空穴迁移率, **P19** 的 V_{OC} 比 **P18** 的高 0.15 eV, 但两者器件的 J_{SC} 和 FF 相差不大, 最终的器件效率分别为 5.22%、6.26%, 表明烷基噻吩侧链的弱给电子性可以作为提高聚合物光伏性能的一种有效措施. Li 等^[32]分别在 BDF 和 BDT 单元上引入噻吩和呋喃侧链为给体单元, BT 为受体单元, 噻吩为键桥, 设计了四种聚合物 **P20**~**P23**(图 4), 研究二维共轭 D-A 共聚物的光伏性能及其对电池性能的影响, 结果发现, 基于 BDF 的两种共聚物 **P22** 和 **P23** 的 HOMO 能级比其他两者高约 0.1 eV, 而呋喃侧链使其聚合物的 LUMO 能级降低, 故四者中 **P22** 的 HOMO 能级最高、 V_{OC} 最小, 但其 PCE 却最大, 为 4.00%, 这主要是由于 **P22** 的空穴迁移率高且光吸收范围宽, 其 J_{SC} 和 FF 均为四者中的最大值, 故器件效率最大, 而 **P20** 的 V_{OC} 虽为四者中最大值, 但因其空穴迁移率小, J_{SC} 和 FF 均为四者中的最小值, 故 PCE 最小, 仅为 1.85%, 这些数据表明 BDFT 是具有高效能的给体单元材料.

2014 年 Liu 等^[33]用给体单元 BDFT 和受体单元 DTBT 合成了一种新的窄带隙聚合物 **P24** (图 5), 其在可

见区 300~700 nm 表现出了很宽的吸收, 与 PC₇₁BM (1 : 1.5, 质量比) 共混膜的空穴迁移率达到了 $0.36 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 良好的空穴迁移率是 J_{SC} 和 FF 都较高的主要原因, 在没有任何修饰和处理的条件下, 器件效率为 6.0%, 表明 **P24** 是良好的光伏材料. 之后, Tang 等^[7]在 BDF 单元的 4,8 位上引入不同的官能团, 比较它们对 BDF 的影响, 并基于 BDF 给体单元, 与三种受体单元共聚, 设计了 9 种聚合物 **P25**、**P26**、**P27**(图 5), 研究发现这九种聚合物在有机溶剂中都有良好的溶解性, 热稳定性也较好, 聚合物 **P25** 在 550~850 nm 有较宽的吸收带, **P27** 吸收带为 400~650 nm, 而 **P26** 有两个吸收带, 一个在 300~600 nm, 另一个从 600 nm 扩展到 1100 nm, 说明受体单元不同的性质可以影响聚合物的分子能级和带隙. 2015 年, Huang 等^[34]分别用呋喃和噻吩取代 BDF/BDT 单元, 合成了四种聚合物 **P28**~**P31**(图 5), 研究发现与基于 BDT 单元的聚合物相比, 基于 BDF 单元的聚合物分子量大、溶解性好、HOMO 能级低, 这些优点使 **P30** 和 **P31** 拥有较小的带隙, 虽然 **P31** 的 V_{OC} 最小, 但 J_{SC} 和载电荷迁移率均在四者中为最高值, 分别为 $12.38 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $4.99 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 最终 **P31** 的器件效率最大.

2.2.2 BDF 的 4,8 位修饰苯环

2015 年, Huo 等^[9]设计合成了一种新的聚合物 **P32**, 其中用 2-乙基己基苯修饰 BDF 可诱导二维电荷传输, 受体的选用也可使聚合物有更好的平面结构, 有利于电荷的传输, 为了作对比, 作者还合成了 **P33** (图 6). 在实验中, 当不添加 DIO 时, **P32** 和 **P33** 的器件效率都较低, 分别为 2.64% 和 3.75%, 随着 DIO 的添加两种聚合物的效率都急剧增加, 当 DIO 的添加量为 1% 时, **P32** : PC₇₁BM 的器件最高效率为 9.4% (其中 $J_{SC} = 13.28 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0.92 \text{ V}$, FF = 77.4%), **P33** : PC₇₁BM 的最高效率为 8.12%, **P32** 比 **P33** 电池效率高的原因主要是前者的载电荷流动性更好.

图 4 **P18**~**P23** 的分子结构
Figure 4 The structures of **P18**~**P23**

图 5 P24~P31 的分子结构
 Figure 5 The structures of P24~P31

图 6 P32~P33 的分子结构
 Figure 6 The structures of P32~P33

2.2.3 BDF 的 4,8 位修饰炔基

苯乙炔基侧链可在垂直方向上拓展聚合物骨架的共轭结构. 2012 年, Sista 等^[8]用苯乙炔癸基修饰 BDF 设计了一种新的聚合物 **P34**, 并与之前所报道的基于 BDT

单元含相同取代基的聚合物 **P36**^[35]作对比. 此外, 还设计了交替的 BDF/BDT 单元的聚合物 **P35** (图 7), 研究发现 **P34** 和 **P35** 的 HOMO 能级比 **P36** 的 HOMO 能级低, 这是因为 O 原子电负性较强, C—O 较弱的共价键使呋

喃单元有较弱的给电子性, 故 BDF 单元的 HOMO 能级低, 测得的 **P34** 和 **P35** 的电池效率分别为 1.19% 和 0.64% (polymer : PC₇₁BM = 1 : 1), 后者比前者效率低的主要原因是后者的骨架上采用不同的氧原子和硫原子, 从而降低了聚合物的共轭性. 此外, 在 BDF 上引入 sp 杂化的吸电子性强的腈基碳, 在侧链上用二烷基氨基修饰, 可提高载电荷的流动性^[36~38], Decurtins 课题组设计合成了均聚物 **P37** 和交替共聚物 **P38**(图 7), 聚合物在 250~700 nm 表现出宽的吸收, 并且带隙较小, 最高效率可达 0.59%^[39~41].

2.2.4 BDF 的 2,6 位用噻吩修饰

Kobilka 等^[42]用噻吩修饰 BDF 的 2,6 位, 得到一种

富电子单元 TBDF, 并用烷基链取代噻吩的不同位置, 研究光伏性能的变化, 文章中设计了两种聚合物 **P39** 和 **P40**(图 8), 研究发现在溶液和薄膜状态下, **P40** 的最大吸收峰较 **P39** 蓝移, 表明异腈官能团与其所对的侧链间的空间位阻对其平面结构有所抑制, 导致其带隙较大, 电池性能 **P39** 比 **P40** 较好, 但两者的电池效率都不高, 还需进一步研究. 之后, 其课题组又用咪喃代替噻吩设计了不同的给体单元, 并用两种烷基链修饰噻吩, 设计了四种聚合物 **P41**~**P44**^[43](图 8), 研究中发现四种聚合物的电化学性质差别不大, 但由于受体单元不同, 聚合物的分子量有所差异, 基于咪喃单元聚合物的分子量比基于噻吩单元聚合物的分子量大, 且前者比后者的溶解

图 7 **P34**~**P38** 的分子结构
Figure 7 The structures of **P34**~**P38**

图 8 **P39**~**P44** 的分子结构
Figure 8 The structures of **P39**~**P44**

性好。

2.3 扩大 BDF 共轭平面的聚合物

苯的衍生物萘和蒽，它们的平面性比苯的平面性更好，且分子结构中其共轭体系更多，均可促进 π - π 键堆积和电子的离域，极大地提高电荷的流动性，故最近也逐渐被应用于光伏材料中^[44~47]。2013 年，Liu 等^[48]设计合成了一种以 BDF 单元的衍生物萘并[1,2-*b*:5,6-*b'*]二呋喃(NDF)为给体单元的聚合物 **P45**(图 9)，研究中发现 **P45** 溶液的最大吸收峰在 559 nm，吸收边为 711 nm，HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.27 和 -3.50 eV，空穴迁移率为 $7.46 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，比相同的条件下的 **P2** 的空穴迁移率高，说明 NDF 也是一种有效的给体单元材料。之后，Zhang 等^[49,50]基于 NDF 的分子结构设计了两种聚合物 **P46** 和 **P47**(图 9)，结果发现两者的 HOMO 能级相同，但 **P46** 的吸收光谱较 **P47** 明显红移，最后得到的器件效率前者是后者的两倍，这与 **P47** 的二面角较大，其 J_{SC} 较小有关。

2.4 其他

2.4.1 噻吩苯并呋喃

BDF 和 BDT 单元都有可促进电子离域和分子间相互作用的对称的 π - π 共轭平面结构，电荷流动性高，是高效的 π - π 共轭给体单元，在体异质结(BHJ)电池中有良好的性能。而噻吩[2,3-*f*]苯并呋喃(TBF)是 BDF 和 BDT 结构的综合体，由于制备困难，研究较少。2013 年，Liu 等^[51]设计了 TBF 单元的制备路线，并在此单元上引入不同的富电子基团设计合成新的给体单元，并与基于 BDF、BDT 的给体单元作对比，研究表明，在同时引入乙炔基时，三种单体的 HOMO 能级的高低为 BDF < TBF < BDT，这种变化是由于氧族元素原子越重，离子化越弱。文章中作者还基于 TBF 单元，与三种受体单元共聚合成了三种聚合物 **P48**(图 10)，三者在 250~750

nm 范围内都表现出很强的吸收，由于三者受体单元的不同表现出不同的带隙和分子能级，虽然最终的电池效率不高，但也为以后设计多样性结构的聚合物提供合成的方法。之后，Zou 等^[52]基于 TBF 单元设计合成了一种新的聚合物 **P49**，并与基于 BDT 单元的 **P50** 对比(图 10)，由于 **P49** 有更大的分子量，薄膜状态下，**P49** 比 **P50** 表现出更强的吸收并且吸收有所红移，使其外量子效率更高，在没有任何修饰的条件下，器件装置 **P49**:PC₇₁BM (1:2, 质量比)的效率为 6.4%，而相同条件下 **P50**:PC₇₁BM 的效率为 4.9%^[53]，说明 TBF 是一种较前景的给体单元材料。最近 Zou 等^[54]用烷氧基修饰的 TBF 单元与不同的受体单元聚合，设计了两种低带隙聚合物 **P51** 和 **P52**(图 10)，两者在常见的有机溶剂中都有很好的溶解性，并且在 300~700 nm 都表现出很好的吸收，带隙差别也不大，但两者与 PC₇₁BM 共混后的薄膜性能不同，后者的共混膜聚集度太强，相分离尺寸较大，以致载电荷迁移率较小，故后者比前者表现出更小的 FF 和 J_{SC} ，分别为 0.69 和 12.57 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，说明活性层共混膜的形貌对电池效率也有影响，也表明二维共轭的 TBF 单元是一种有效的给体单元材料。

2.4.2 顺式和反式结构

近年来，BDF 单元虽然在光伏材料方面有所应用，但大都研究的是其反式结构，顺式结构因制备困难故很少有人研究。2012 年，Zhang 等^[55]设计了基于 BDF 单元的反式和顺式聚合物 **P53** 和 **P54**(图 10)，结果表明，**P53** 相对于 **P54** 的吸收光谱有所红移，表明反式结构有更好的共轭结构，其带隙较小，但由于在 BDF 单元上没有修饰任何富电子官能团，**P53** 却表现出较高的 HOMO 能级，此外，在研究聚合物/PC₇₁BM 活性层形貌时发现，由于 **P53** 与 PC₇₁BM 混合后溶解性小，导致涂膜不均匀，使得其共混膜表面更粗糙，相分离尺寸更大，最终 **P53** 的电池效率较低。

图 9 **P45~P47** 的分子结构
Figure 9 The structures of **P45~P47**

图 10 P48~P54 的分子结构
Figure 10 The structures of P48~P54

3 小分子光伏材料

与聚合物材料相比,小分子光伏材料有确定的分子结构,易于合成,且电荷迁移率高、分散性好、层堆积优良,这些优点都使有机小分子光伏材料迅速发展.小分子材料于 2003 年最早被应用于光伏材料,经过十几年的研究,现在的 PCE 已达到了 10% 以上^[56],基于 BDT 单元的小分子材料的效率也已达到了 9.9%^[57].由于 BDF 与 BDT 结构相似,发展以 BDF 单元为中心的小分

子材料日益得到关注.

2011 年, Santos-Perez 等^[58]设计了四苯基苯并二呋喃的顺式和反式结构,并用不同的缺电子基团 CF_3 、 CN 、 NO_2 取代,三者的吸电子性大小为 $\text{CF}_3 > \text{CN} > \text{NO}_2$,研究表明,分子的光学和电化学性质与 BDF 的结构有关,且易受缺电子取代基的影响,单体的电化学带隙随着吸电子能力的增强而减小,其中,顺式结构的电化学带隙比反式结构的大,此外, **S1** 和 **S2** 都表现出良好的电荷传输性能. Watanabe 等^[59]基于蒽并二呋喃设计了两个小

表 1 基于 BDF 单元的聚合物的光伏性能
Table 1 The photovoltaic performance of polymers based on BDF unit

Polymer	HOMO/eV	LUMO/eV	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$	V_{OC}/V	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	Ref.
P1	-5.10	-3.24	1.60	0.78	11.77	54.6	5.01	[7]
P2	-5.11	-3.88	1.73	0.69	9.87	65.3	4.45	[17]
P3	-4.99	-3.06	1.93	0.44	4.92	57.5	1.24	[17]
P4	-5.19	-3.49	1.70	0.82	5.04	70.0	2.88	[17]
P5	-5.33	-3.40	1.65	0.87	9.14	59.2	4.71	[18]
P7	—	—	—	0.94	10.8	65	6.6	[19]
P8	-5.41	-3.44	1.97	0.97	11.2	68	7.4	[19]
P9	—	—	—	0.93	11.3	69	7.3	[19]
P10	—	—	—	0.94	9.1	67	5.8	[19]
P12	-5.27	-3.69	1.48	0.66	10.45	63.8	4.4	[23]
P13	-5.03	-3.63	1.53	0.54	13.13	60.03	4.26	[24]
P14	-5.11	-3.60	1.52	0.63	13.88	59.81	5.23	[24]
P15	-5.07	-3.61	1.53	0.61	15.75	53.82	5.17	[24]
P16	-5.44	-3.70	1.60	0.82	4.78	47.26	1.85	[24]
P17	-5.25	-3.61	1.61	0.59	14.21	60.70	5.08	[24]
P18	-4.98	-3.18	1.51	0.63	13.87	59.70	5.22	[30]
P19	-5.21	-3.20	1.49	0.78	13.04	61.55	6.26	[30]
P22	-5.08	-3.39	1.68	0.79	8.82	57.4	4.00	[31]
P23	-5.11	-3.60	1.61	0.80	5.84	55.6	2.60	[31]
P24	-5.21	-3.11	1.70	0.76	12.04	65.0	6.0	[32]
P25a	-5.11	-3.84	1.27	—	—	—	—	[5]
P25b	-5.09	-3.87	1.22	—	—	—	—	[5]
P25c	-5.18	-3.86	1.32	—	—	—	—	[5]
P25d	-5.15	-3.87	1.28	—	—	—	—	[5]
P26a	-4.87	—	—	—	—	—	—	[5]
P26b	-5.00	—	—	—	—	—	—	[5]
P26c	-5.16	—	—	—	—	—	—	[5]
P26d	-5.02	—	—	—	—	—	—	[5]
P27	-5.31	-3.61	1.70	0.80	9.81	58.7	4.61	[5]
P30	-5.18	-3.53	1.51	0.69	7.13	54	3.34	[33]
P31	-5.12	-3.56	1.50	0.66	11.11	60	5.23	[33]
P32	-5.43	-3.54	1.83	0.92	13.28	77.4	9.43	[6]
P34	-5.39	-3.32	2.07	0.83	3.71	39	1.19	[11]
P35	-5.30	-3.26	2.04	0.81	2.13	37	0.64	[11]
P37	-5.38	-3.21	1.91	0.50	3.45	33	0.57	[38]
P38a	-5.06	-3.20	1.98	0.53	3.10	35	0.59	[40]
P38b	-5.25	-3.61	1.64	0.45	3.74	31	0.53	[40]
P38c	-5.18	-3.36	1.82	0.29	2.19	27	0.17	[40]
P39	-5.7	-3.8	1.6	0.74	1.66	48.6	0.59	[41]
P40	-5.7	-3.8	1.7	0.641	1.306	36	0.301	[41]
P41	-5.5	-3.7	1.4	0.7	5.1	63	2.28	[42]
P42	-5.5	-3.8	1.4	0.66	7.0	60	2.77	[42]
P43	-5.6	-3.8	1.3	0.67	6.7	47	2.10	[42]
P44	-5.6	-3.7	1.4	0.59	4.2	39	0.97	[42]
P45	-5.27	-3.50	1.74	0.73	9.96	62	4.5	[47]
P46	-5.40	-3.56	1.66	0.83	4.82	45.7	1.83	[48]
P47	-5.40	-3.63	1.72	0.78	2.50	42.8	0.83	[48]
P48	—	—	—	—	—	—	—	[53]
P49	-5.20	-3.57	1.63	0.78	13.51	61.0	6.42	[54]
P51	-5.47	-3.55	1.65	0.69	12.63	69	6.02	[56]
P52	-5.61	-3.65	1.68	0.84	8.29	63	4.35	[56]
P53	-5.63	-3.90	1.73	0.85	2.89	59	1.44	[57]
P54	-5.49	-3.85	1.64	0.75	1.74	48	0.65	[57]

分子给体材料 **S3** 和 **S4** (图 11), 装置 **S3**:PC₇₁BM 的性能参数为 $V_{OC}=0.97$ V, $J_{SC}=0.99$ mA·cm⁻², FF=0.25, PCE=0.25%, **S4**:PC₇₁BM 的 PCE=0.13%, 其中 $V_{OC}=0.71$ V, $J_{SC}=0.68$ mA·cm⁻², FF=0.27, 可看出两种材料的电池效率都不高, 主要原因是涂膜时共混膜有很大的电荷漏洞, 以致电荷传输到电极时有很大的阻力, 电荷不能有效分离和传输, 严重影响其 J_{SC} 和 FF. Moussallem 等^[60]从可再生能源中得到呋喃, 并用其直接合成得到苯并二呋喃的衍生物苯并二呋喃-呋喃, 反应中的副产物只有水, 设计了一条清洁无污染的合成路线, 之后, 其课题组基于这种路线合成了小分子给体材料 **S5**, 在 CH₂Cl₂ 溶液中的最大吸收边为 572 nm, 其 HOMO 和 LUMO 能级为 -5.87 和 -3.79 eV, 器件的 V_{OC} 为 0.6 eV, J_{SC} 和 FF 与膜厚密切相关, 在膜厚为 20~25 nm 时, 电池的效率高, 为 1.18%^[61].

4 总结和展望

综上所述, 基于 BDF 单元的光伏材料普遍具有较低的 HOMO 能级、较高的空穴迁移率和较宽的光学吸收, 其中许多材料表现出高的光伏效率, 在相同条件下有些材料甚至比基于 BDT 单元的光伏材料性能更好, 表现出良好的前景. 基于 BDF 单元的光伏材料的效率已达到 9% 以上, 显示出极大的希望. 虽然与现有最好的光伏材料相比, 其效率仍有差距, 但考虑到基于 BDF 单元的有机光伏材料从最近三年才开始起步研究, 相比已经有近十年研究历史且更为成熟的 BDT 单元体系, 基于 BDF 单元的光伏材料的光电转化效率已经接近了目前有机光伏材料的最高值, 同时考虑到制备 BDF 单元的原料来源丰富、降解后无污染, 基于这个新共轭体系的研究仍将是以后研究的重点. 就目前的研究来看, 基于 BDF 单元的光伏材料的研究主要有以下几个方

图 11 S1~S5 的分子结构
Figure 11 The structures of S1~S5

表 2 基于 BDF 单元的小分子的光伏性能

Table 2 The photovoltaic performance of small molecules based on BDF unit

Small molecular	HOMO/eV	LUMO/eV	E_g^{opt}/eV	V_{OC}/V	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	Ref.
S1a	-6.63	-3.35	3.28	—	—	—	—	[61]
S1b	-6.03	-2.89	3.14	—	—	—	—	[61]
S1c	-6.23	-3.50	2.73	—	—	—	—	[61]
S2a	-6.18	-3.05	3.13	—	—	—	—	[61]
S2b	-5.52	-2.55	2.97	—	—	—	—	[61]
S2c	-6.05	-3.52	2.53	—	—	—	—	[61]
S3	—	—	1.87	0.97	0.99	25	0.25	[62]
S4	—	—	1.86	0.71	0.68	27	0.13	[62]
S5	-5.87	-3.79	2.10	0.66	4.01	40	1.18	[64]

向: (1)采用二维的 BDF 结构单元拓展其共轭结构, 提高载电荷的流动性, 以突破更高的光电转化效率; (2)基于 BDF 单元有很好的溶解性, 制备时可以使用非卤素溶剂来做溶剂, 减小污染; (3)进一步利用其来源丰富的特性优化合成路线, 降低生产成本; (4)基于 BDF 单元, 设计只含有氧原子和碳原子的绿色高效光伏材料, 不仅满足光电转化要求, 且降解后对环境无任何危害。

References

- [1] Liu, C.; Yi, C.; Wang, K.; Yang, Y.; Bhatta, R. S.; Tsige, M.; Xiao, S. Y.; Gong, X. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, 7, 4928.
- [2] Zhou, H.; Zhang, Y.; Mai, C.-K.; Collins, S. D.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1767.
- [3] Li, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 1 (in Chinese). (李保林, 有机化学, **2015**, 35, 1.)
- [4] Huo, L.; Huang, Y.; Fan, B.; Guo, X.; Jing, Y.; Zhang, M.; Li, Y.; Hou, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3318.
- [5] Huo, L.; Ye, L.; Wu, Y.; Li, Z.; Guo, X.; Zhang, M.; Zhang, S.; Hou, J. *Macromolecules* **2012**, 45, 6923.
- [6] Huang, P.; Du, J.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 6244.
- [7] Bian, L.; Hai, J.; Zhu, E.; Yu, J.; Liu, Y.; Zhou, J.; Ge, G.; Tang, W. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 1920.
- [8] Sista, P.; Huang, P.; Gunathilake, S. S.; Bhatt, M. P.; Kularatne, R. S.; Stefan, M. C.; Biewer, M. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 4316.
- [9] Huo, L.; Liu, T.; Fan, B.; Zhao, Z.; Sun, X.; Wei, D.; Yu, M.; Liu, Y.; Sun, Y. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 6969.
- [10] Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Holcombe, T. W.; Lee, O. P.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15547.
- [11] Bunz, U. H. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 5037.
- [12] Gidron, O.; Diskin-Posner, Y.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2148.
- [13] Gidron, O.; Dadvand, A.; Sheynin, Y.; Bendikov, M.; Perepichka, D. F. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1976.
- [14] Gandini, A. *Green Chem.*, **2011**, 13, 1061.
- [15] Takahashi, K.; Kobayashi, K. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2577.
- [16] Chambers, J. J.; Kurrasch-Orbaugh, D. M.; Parker, M. A.; Nichols, D. E. *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 1003.
- [17] Monte, A. P.; Marona-Lewicka, D.; Parker, M. A.; Wainwright, D. B.; Nelson, D. L.; Nichols, D. E. *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 2953.
- [18] Liu, B.; Chen, X.; Zou, Y.; Xiao, L.; Xu, X.; He, Y.; Li, L.; Li, Y. *Macromolecules* **2012**, 45, 6898.
- [19] Chen, X.; Liu, B.; Zou, Y.; Xiao, L.; Guo, X.; He, Y.; Li, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 17724.
- [20] Warnan, J.; Cabanetos, C.; Labban, A. E.; Hansen, M. R.; Tassone, C.; Toney, M. F.; Beaujuge, P. M. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 4357.
- [21] Mateker, W. R.; Heumueller, T.; Checharoen, R.; Sachs-Quintana, I. T.; McGehee, M. D.; Warnan, J.; Beaujuge, P. M.; Liu, X.; Bazan, G. C. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 6345.
- [22] Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7792.
- [23] Wu, Y.; Li, Z.; Ma, W.; Huang, Y.; Huo, L.; Guo, X.; Zhang, M.; Ade, H.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3449.
- [24] Liu, B.; Chen, X.; Zou, Y.; He, Y.; Xiao, L.; Xu, X.; Li, L.; Li, Y. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 470.
- [25] Huo, L.; Li, Z.; Guo, X.; Wu, Y.; Zhang, M.; Ye, L.; Zhang, S.; Hou, J. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 3047.
- [26] Huo, L.; Hou, J. *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2453.
- [27] Huo, L.; Guo, X.; Zhang, S.; Li, Y.; Huo, J. *Macromolecules* **2011**, 44, 4035.
- [28] Huo, L.; Liu, T.; Sun, X.; Cai, Y.; Heeger, A.; Sun, Y. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2938.
- [29] Guo, X.; Zhang, M. J.; Huo, L. J.; Hou, J. H. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 21024.
- [30] Huo, L.; Hou, J.; Zhang, S.; Chen, H. Y.; Yang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 1500.
- [31] Wu, Y.; Li, Z.; Guo, X.; Fan, H.; Huo, L.; Huo, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 21362.
- [32] Zhang, Y.; Gao, L.; He, C.; Sun, Q.; Li, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, 4, 1474.
- [33] Liu, B.; Qiu, B.; Chen, X.; Xiao, L.; Li, Y.; He, Y.; Jiang, L.; Zou, Y. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 5002.
- [34] Huang, P.; Du, J.; Gunathilake, S. S.; Rainbolt, E. A.; Murphy, J. W.; Black, K. T.; Barrera, D.; Hsu, J. W. P.; Gnade, B. E.; Stefan, M. C.; Biewer, M. C. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 6980.
- [35] Sista, P.; Nguyen, H.; Murphy, J. W.; Hao, J.; Dei, D. K.; Palaniappan, K.; Servello, J.; Kularatne, R. S.; Gnade, B. E.; Xue, B.; Dastoor, P. C.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *Macromolecules* **2010**, 43, 8063.
- [36] Keller, S.; Yi, C.; Li, C.; Liu, S.-X.; Blum, C.; Frei, G.; Sereda, O.; Neels, A.; Wandlowski, T.; Decurtins, S. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 6410.
- [37] Xiang, A.; Li, H.; Chen, S.; Liu, S.-X.; Decurtins, S.; Bai, M.; Hou, S.; Liao, J. *Nanoscale* **2015**, 7, 7665.
- [38] Li, Z.; Li, H.; Chen, S.; Froehlich, T.; Yi, C.; Schonenberger, C.; Calame, M.; Decurtins, S.; Liu, S. X.; Borguet, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8867.
- [39] Li, H.; Tang, P.; Zhao, Y.; Liu, S.-X.; Aeschi, Y.; Deng, L.; Braun, J.; Zhao, B.; Liu, Y.; Tan, S.; Meier, W.; Decurtins, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 2935.
- [40] Yi, C.; Blum, C.; Lehmann, M.; Keller, S.; Liu, S. X.; Frei, G.; Neels, A.; Hauser, J.; Schurch, S.; Decurtins, S. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3350.
- [41] Li, H.; Jiang, P.; Yi, C.; Li, C.; Liu, S.-X.; Tan, S.; Zhao, B.; Braun, J. R.; Meier, W.; Wandlowski, T.; Decurtins, S. *Macromolecules* **2010**, 43, 8058.
- [42] Kobilka, B. M.; Dubrovskiy, A. V.; Ewan, M. D.; Tomlinson, A. L.; Larock, R. C.; Chaudhary, S.; Jeffries, E. M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8919.
- [43] Kobilka, B. M.; Hale, B. J.; Ewan, M. D.; Dubrovskiy, A. V.; Nelson, T. L.; Duzhko, V.; Jeffries-El, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, 4, 5329.
- [44] Mitsui, C.; Soeda, J.; Miwa, K.; Tsuji, H.; Takeya, J.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5448.
- [45] Nakano, M.; Shinamura, S.; Houchin, Y.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5671.
- [46] Nakano, M.; Mori, H.; Shinamura, S.; Takimiya, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 190.
- [47] Nakano, M.; Niimi, K.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Takimiya, K. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 8099.
- [48] Liu, B.; Chen, X.; He, Y.; Xiao, L.; Li, Y.; Zhou, K.; Fan, L.; Zou, Y. *RSC Adv.* **2013**, 3, 5366.
- [49] Li, S.; Yuan, J.; Deng, P.; Ma, W.; Zhang, Q. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, 118, 22.
- [50] Li, S.; Yuan, Z.; Deng, P.; Sun, B.; Zhang, Q. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 2561.
- [51] Aeschi, Y.; Li, H.; Cao, Z.; Chen, S.; Amacher, A.; Bieri, N.; Ozen, B.; Hauser, J.; Decurtins, S.; Tan, S.; Liu, S.-X. *Org. Lett.* **2013**, 15, 5586.
- [52] Fan, L.; Cui, R.; Guo, X.; Qian, D.; Qiu, B.; Yuan, J.; Li, Y.;

- Huang, W.; Yang, J.; Liu, W.; Xu, X.; Li, L.; Zou, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5651.
- [53] Liu, B.; Chen, X.; He, Y.; Li, Y.; Xu, X.; Xiao, L.; Li, L.; Zou, Y. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 570.
- [54] Qiu, B.; Cui, R.; Yuan, J.; Peng, H.; Zhang, Z.; Li, Y.; Zou, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17592.
- [55] Hu, C.; Fu, Y.; Li, S.; Xie, Z.; Zhang, Q. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2949.
- [56] Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Huang, F.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3886.
- [57] Kan, B.; Zhang, Q.; Li, M.; Wan, X.; Ni, W.; Long, G.; Wang, Y.; Yang, X.; Feng, H.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15529.
- [58] Santos-Perez, J.; Crespo-Hernandez, C. E.; Reichardt, C.; Cabrera, C. R.; Feliciano-Ramos, I.; Arroyo-Ramirez, L.; Meador, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4157.
- [59] Watanabe, M.; Su, W. T.; Chang, Y. J.; Chao, T. H.; Wen, Y. S.; Chow, T. J. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 60.
- [60] Moussallem, C.; Gohier, F.; Mallet, C.; Allain, M.; Frère, P. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8617.
- [61] Moussaleem, C.; Segut, O.; Gohier, F.; Allain, M.; Frère, P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1043.

(Cheng, F.)