

四氟苯基宽带隙聚合物给体光伏材料的研究

邓平<sup>1\*</sup>, 梁玉明<sup>1</sup>, 陈善慈<sup>2</sup>

(1. 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108; 2. 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350001)

**摘要:** 设计并通过Stille缩合聚合方法合成了一种基于四氟苯和4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)-苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩单元的推拉电子型宽带隙聚合物(**PBDT4F**)作为聚合物太阳能电池的给体材料。用核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)、热重分析、紫外-可见吸收光谱和循环伏安法等对其进行表征。结果表明: **PBDT4F**对400~600 nm短波长光具有强的吸收能力, 并且具有低的最高占有轨道能级(HOMO)和适合的最低未占有轨道能级(LUMO)。基于**PBDT4F**为给体、O-IDTBR为受体的共混活性层的光伏器件取得了0.986 V的开路电压和2.58%的能量转化效率。

**关键词:** 宽带隙聚合物; 给体光伏材料; 共轭聚合物; 太阳能电池; 四氟苯

中图分类号: O633.5

文献标志码: A

Study of Tetrafluorobenzene Based Wide Band Gap Polymer Donor Photovoltaic Material

DENG Ping<sup>1\*</sup>, LIANG Yu-ming<sup>1</sup>, CHEN Shan-ci<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, China; <sup>2</sup>State Key

Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, China)

**Abstract:** In this study, a novel tetrafluorobenzene and 4,8-di(2-(2-ethylhexyl)thiophene-5-yl)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene based push-pull  $\pi$ -conjugated polymer, **PBDT4F**, was designed and synthesized via Stille coupling polymerization method, and applied for electron donor polymer in polymer solar cells (PSCs). It was characterized via a set of methods including <sup>1</sup>H-NMR, gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric (TG) analysis, UV-Vis absorption and cyclic voltammetry (CV), etc. Tetrafluorobenzene unit is endowed with electron-deficient properties and it possesses the important feature of intramolecular F...S conformational locks, which is favorable for polymer packing. Tetrafluorobenzene and its derivatives are also very readily available, commercial intermediates, which will facilitate reducing the

收稿日期: 2018-07-22

基金项目: 福建省中青年教育科研项目(JAT170094)

作者简介: 邓平 (1983-), 男, 福建泰宁人, 副教授, 主要研究方向: 聚合物半导体材料。E-mail: pingdeng@fzu.edu.cn.

通信联系人: 邓平, E-mail: pingdeng@fzu.edu.cn

synthetic cost of materials. The resulting polymer **PBDT4F** showed good solubility in common organic solvents, such as toluene, chloroform, chlorobenzene, which was favorable for solution processed organic photovoltaic devices. The number average molecular weight ( $M_n$ ) and polydispersity index (PDI) of **PBDT4F** were measured to be 2.36 kDa and 1.84, respectively, by gel permeation chromatography with chloroform as eluent against polystyrene standards. **PBDT4F** exhibited a strong absorption in the short wavelength of 400~600 nm, with a wide band gap of about 2.08 eV, which was complementary with that of small molecular electron acceptor O-IDTBR. **PBDT4F** also showed a typical low-lying highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level of about -5.60 eV and a lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level of about -3.06 eV. The low-lying HOMO energy level is very beneficial to obtain high open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) in PSCs. The photovoltaic devices were fabricated based on the composite films of **PBDT4F** electron donor and O-IDTBR electron acceptor, and displayed a modest power conversion efficiency (PCE) of 2.58% with a high  $V_{oc}$  of 0.986 V. The new polymer **PBDT4F** is a promising wide band gap polymer electron donor for the photovoltaic application in PSCs.

**Key words:** wide band gap polymer; donor photovoltaic material; conjugated polymer; polymer solar cells; tetrafluorobenzene

聚合物太阳能电池通常是由共轭聚合物给体材料和富勒烯类受体材料或非富勒烯有机半导体受体材料的共混活性层夹在金属电极和透明导电电极之间所组成<sup>[1-3]</sup>,其具有质量轻、材料设计和性质调控灵活、可制备成柔性且大面积器件等突出优点,是目前国内外在能源领域研究的热点之一<sup>[4-8]</sup>。

基于窄带隙共轭聚合物给体材料<sup>[9]</sup>的活性层体系因能量损失<sup>[10]</sup>,其器件难以获得高的开路电压。近年来,基于窄带隙有机半导体受体材料和宽带隙聚合物给体材料的共混活性层的电池器件,较容易获得高的开路电压。因此,目前宽带隙聚合物给体材料已迎来了新的开发热潮<sup>[11-19]</sup>。其优点在于:(1)、可有效弥补窄带隙非富勒烯受体材料对短波长光吸收的不足;(2)、其通常具有低的最高已占有轨道(HOMO)能级,有利于器件获得高的开路电压<sup>[11]</sup>;(3)、窄带隙聚合物通常需要引入拉电子能力很强的构筑单元来实现,这类构筑单元的设计合成多数需要通过比较复杂和步骤繁多的合成路线来实现,增大了材料的生产成本<sup>[20]</sup>。相比而言,宽带隙聚合物通常只需要引入拉电子能力较弱的构筑单元实现,这类构筑单元比较常见,相对较容易获得,而且较廉价。

1,2,4,5-四氟苯即是一种结构非常简单、容易获得、并且拉电子能力较弱的构筑单元。以1,2,4,5-四氟苯或对二溴四氟苯为合成原料通过偶联反应能用于合成小分子或聚合物,并可应用于研究材料的新合成方法或是材料的光电性能<sup>[21-26]</sup>。当四氟苯两端键连噻吩单元时,分子内存在的F...S和F...H构象锁作用有利于提高共轭分子的平面性和刚性<sup>[21-26]</sup>。Chen等<sup>[24]</sup>通过将这种单元无规共聚方式引入至聚合物给体材料,进而得到可在室温条件下溶液旋涂的高性能聚合物太阳能电池,其光电转化效率达到9.4%。另外,二维共轭的苯并二噻吩类的推电子单元是有机光伏领域的明星分子结构,是高性能聚合物太阳能电池给体材料最常见

的推电子单元<sup>[27]</sup>。因此, 本文设计合成了一种基于四氟苯和 4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)-苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩单元的宽带隙聚合物给体材料 **PBDT4F**, 并表征分析了该聚合物的物理、电化学性质, 并以其为给体材料, 新型有机小分子 O-IDTBR<sup>[28]</sup>为受体材料, 茈酰亚胺衍生物 PDIN<sup>[29]</sup>为电子传输层材料, 考察了该活性层的光伏器件性能。研究表明, 基于该活性层的电池器件的光电转化效率为 2.58%, 其中, 开路电压可达到 0.986 V。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

二氯甲烷、正己烷、氯仿和甲醇: 分析纯, 福州闽兴化玻仪器有限公司; 四氢呋喃: 分析纯, 1,4-二溴四氟苯: 化学纯, 甲苯: 分析纯, 使用前用钠丝回流干燥除水, *N*-溴代丁二酰亚胺: 化学纯, *N,N*-二甲基甲酰胺: 化学纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 3-己基噻吩: 化学纯, 韶远科技(上海)有限公司; 正丁基锂、三丁基氯化锡、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ )和三(邻甲基苯基)磷( $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ ): 化学纯, 百灵威科技有限公司; (4-己基噻吩基)三丁基锡和 2,6-双(三甲基锡)-4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)-苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩(**M2**)分别按照文献<sup>[30]</sup>和文献<sup>[31]</sup>的方法合成。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 单体 **M1** 的合成

将 1,4-二溴四氟苯 (1.20 g, 3.9 mmol)、(4-己基噻吩基)三丁基锡 (4.46 g, 9.75 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (71.4 mg, 0.078 mmol)、 $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$  (95.0 mg, 0.312 mmol)、无水甲苯 (20 mL)加入 Schlenk 反应管。体系在液氮冷冻下, 抽真空后通氮气, 循环 3 次, 然后恢复至室温。将 Schlenk 反应管密封, 于 110 °C 反应 20 h 后冷却至室温, 减压旋蒸除去溶剂, 用硅胶层析柱, 以正己烷为淋洗液分离得到的粗产物在甲醇中进行重结晶, 提纯得到淡黄色固体 **1** (1.63 g, 产率:87%)。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.49 (s, 2H), 7.14 (d,  $J = 1.1$  Hz, 2H), 2.66 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.40~1.28 (m, 12H), 0.90 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H)。 HRMS(MALDI-TOF) ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{F}_4\text{S}_2$  483.1798; found 483.1779。

在氮气保护下, 于室温将 *N*-溴代丁二酰亚胺 (446 mg, 2.5 mmol)加入到化合物 **1** (483 mg, 1 mmol) 的 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液 (20 mL)中, 80 °C 下反应 12 h 后冷却至室温, 减压旋蒸除去溶剂后, 用三氯甲烷萃取, 依次用水与氯化钠饱和溶液洗涤, 无水硫酸镁干燥。旋蒸除去溶剂后, 用硅胶层析柱, 以正己烷为淋洗液, 分离得到的粗产物在甲醇 / 氯仿混合溶剂中进行重结晶, 提纯得到黄色固体提纯得到橙色固体 **M1** (576 mg, 产率:90%)。  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.36 (s, 2H), 2.63 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.41~1.28 (m, 12H), 0.90 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H)。  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -140.72。 HRMS(MALDI-TOF) ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{F}_4\text{S}_2$  561.0727; found 560.9632。

#### 1.2.2 聚合物 **PBDT4F** 的合成

将单体 **M2** (180.9 mg, 0.2 mmol)、单体 **M1** (128.1 mg, 0.2 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (3.66 mg, 0.004 mmol)、 $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$  (4.87 mg, 0.016 mmol)、无水甲苯 (7 mL) 加入 Schlenk 反应管。体系在液氮冷冻下, 抽真空后通氮气, 循环 3 次, 然后恢复至室温。将 Schlenk 反应管密封, 于  $110^\circ\text{C}$  反应 60 h 后冷却至室温。将反应液滴加入甲醇 (100 mL) 中, 搅拌 0.5 h, 抽滤收集固体。在氮气保护下, 将所得固体先依次用甲醇与正己烷索氏提取 24 h 后, 再用三氯甲烷索氏提取, 所得三氯甲烷溶液旋蒸至剩余约 8 mL, 滴加至甲醇 (150 mL) 中, 抽滤收集所得沉淀后进行真空干燥得暗红色固体 **PBDT4F** (0.179 g, 产率: 85%)。其合成路线如图 1 所示。( $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.95~7.20 (m, 6H), 7.10~6.90 (br, 2H), 2.88 (br, 4H), 2.56 (br, 4H), 1.80~0.75 (m, 52H)。

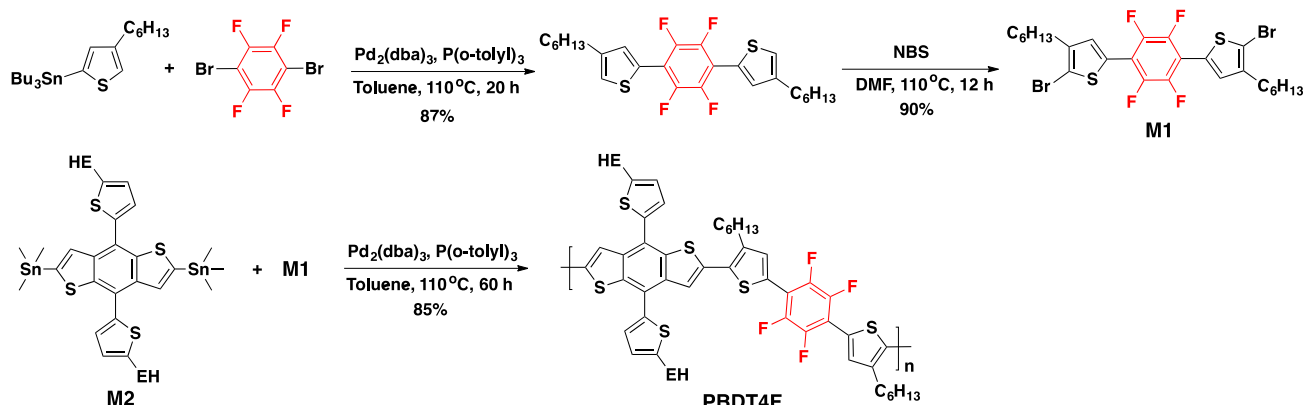


图1 **PBDT4F**的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of **PBDT4F**

### 1.3 测试与表征

核磁共振: 用 Mercury Plus-400MHz 型核磁谱仪于室温下测定; 热重分析(TGA): 在 TA Instruments QSO00IR 型仪器上于氮气氛下进行, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 以 5% 质量损失时的温度作为热分解温度; 高分辨质谱(HRMS)分析: 在 BrukerAutoflex MALDI-TOF 型质谱仪上进行; 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis): 用 Perkin Elmer Lambda 20 型紫外可见分光光度计于室温下测定; 循环伏安(CV): 在 CHI 600 型电化学工作站上进行, 以铂盘电极为工作电极, 铂丝为辅助电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极为参比电极, 在四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液中进行, 采用二茂铁进行标定; 聚合物分子量由 Waters 1515 型凝胶色谱仪测量, 流动相为氯仿, 用聚苯乙烯标样作为标准进行分子量校正。

光伏性能研究中器件采用的结构为: 氧化铟锡 / 聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸) / **PBDT4F**: O-IDTBR/PDIN/铝, 简称为 ITO/PEDOT:PSS/**PBDT4F**: O-IDTBR/PDIN/Al。其中, O-IDTBR 与 PDIN 的分子结构如图 2 所示。共混活性层中, 聚合物给体材料与受体材料 O-IDTBR 的质量比为 1: 1。ITO 玻璃分别采用蒸馏水、丙酮和异丙醇超声波清洗并过夜干燥后, 涂上 PEDOT:PSS, 于  $140^\circ\text{C}$  干燥 10 分钟。活性层由聚合物和受体材料的质量比为 1:1 的氯苯溶液 (20mg/mL) 旋涂在 PEDOT:PSS 膜上(旋涂参数: 1500 r/min, 60 s)。随后在活性层上旋涂 PDIN 的甲醇溶液 (1.5 mg/mL, 含 0.25%(体积分数)醋酸; 旋涂参数: 3000 r/min, 30 s) 作为阴极界面层。最后真空蒸镀 100 nm Al 作为阴极, 器件的有效面积为  $4\text{ mm}^2$ 。在空气中采用 AM1.5G

100 mW cm<sup>-2</sup> 的太阳光模拟器下测得。其光强通过标准硅太阳电池标定。器件的电流密度—电压曲线通过 Keithley 2440 Source Measurement Unit 记录测得。

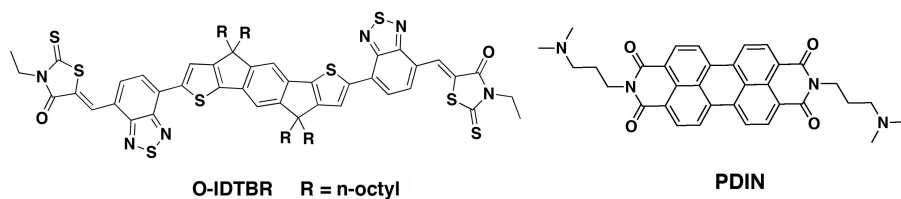


图 2 O-IDTBR 和 PDIN 的分子结构

Fig. 2 Molecular structures of O-IDTBR and PDIN

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物给体材料 PBDT4F 的表征

实验中观测到聚合物 **PBDT4F** 具有良好的溶解性, 能溶于常用的氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等溶剂, 通过凝胶渗透色谱分析测得 **PBDT4F** 的数均分子量和多分散系数分别为 2.36 kDa 和 1.84。通过热重分析法测得该聚合物的热分解温度超过 330 °C, 表明其具有很好的热稳定性能。

### 2.2 PBDT4F 的光学性质

聚合物 **PBDT4F** 在氯仿溶液和薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱如图 3(a)所示。在氯仿溶液中, **PBDT4F** 的最大吸收峰和起始吸收波长( $\lambda_{\text{onset}}$ )分别位于 475 nm 和 582 nm; 在薄膜状态时, 其最大吸收峰和起始吸收波长( $\lambda_{\text{onset}}$ )分别位于 500 nm 和 595 nm。从溶液态到固体薄膜态, **PBDT4F** 吸收光谱的红移表明, 其分子之间相互作用增强, 分子堆积变得更加有序。依据公式:

$$E_{\text{g,opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset,film}} \quad (1)$$

计算得到其光学能带隙为 2.08 eV。图 3(a)也给出两种已知的有机小分子受体 O-IDTBR 的吸收光谱。从图可知, **PBDT4F** 和 O-IDTBR 受体在光谱吸收上具有较好的互补性。这有利于增大器件活性层对光谱吸收能力, 提高器件的短路电流密度。

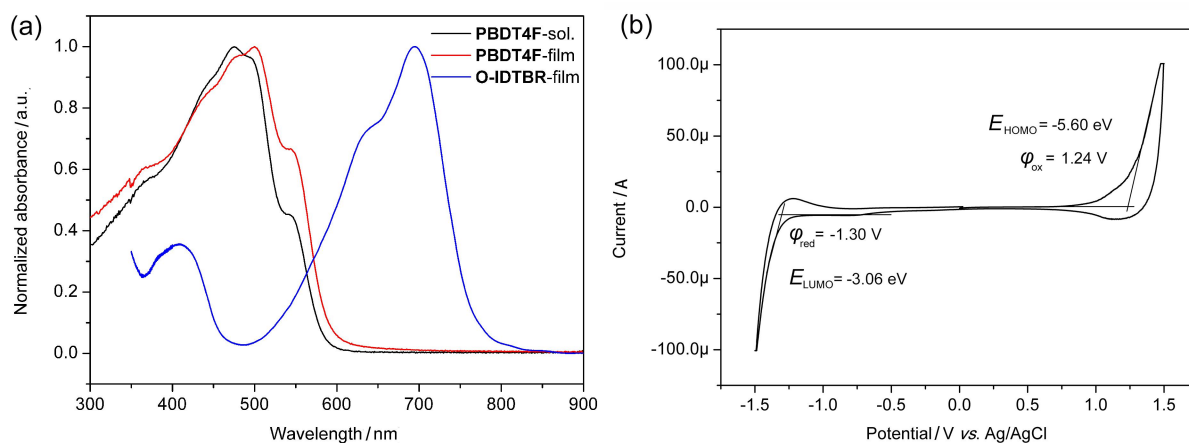


图 3 PBDT4F 的紫外-可见吸收光谱(a)和循环伏安曲线(b)

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra (a) and cyclic voltammetry curves (b) of PBDT4F

### 2.3 PBDT4F 的电化学性质

PBDT4F 的循环伏安曲线如图 3(b)所示。体系中测得聚合物的起始氧化电位( $\phi_{\text{ox}}$ )和起始还原电位( $\phi_{\text{red}}$ )分别为 1.24 eV 和 -1.30 eV。已知二茂铁相对真空能级为 -4.8 eV, 在体系中测得的半波电位( $\phi_{\text{Fc/Fc}^+}$ )为 0.44 eV。因此, 根据计算公式:

$$E_{\text{HOMO}} = -(\phi_{\text{ox}} + 4.80 - \phi_{\text{Fc/Fc}^+}) \text{ eV} = -(\phi_{\text{ox}} + 4.36) \text{ eV} \quad (2)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(\phi_{\text{red}} + 4.80 - \phi_{\text{Fc/Fc}^+}) \text{ eV} = -(\phi_{\text{red}} + 4.36) \text{ eV} \quad (3)$$

计算得到其 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.60 eV 和 -3.06 eV。已知小分子受体 O-IDTBR 的 LUMO 能级为 -3.88 eV。聚合物的 LUMO 能级和 O-IDTBR 的 LUMO 能级差大于 0.8 eV, 同时聚合物的 HOMO 能级与小分子受体的 LUMO 能级差大于 1.7 eV。因此, 若以聚合物为给体、O-IDTBR 为受体组成器件活性层, 一方面有足够的驱动力进行激子分离, 另一方面有利于器件获得高的开路电压。

### 2.4 聚合物的光伏器件性能

以聚合物 PBDT4F 为给体材料、O-IDTBR 为受体材料所制成器件的电流密度-电压曲线如图 4 所示。器件的开路电压为 0.986 V, 短路电流密度为 7.53 mA/cm<sup>2</sup>, 填充因子为 34.75%, 能量转化效率为 2.58% (测试样品数为 8 个, 平均值为 2.37%)。器件效率不高, 可能由于给受体材料之间的相容性差, 造成其短路电流密度和填充因子均偏低。不过, 以聚合物 PBDT4F 为给体材料, O-IDTBR 为受体材料时, 相应器件获得了高的开路电压。这与 PBDT4F 具有低的 HOMO 能级相关联。

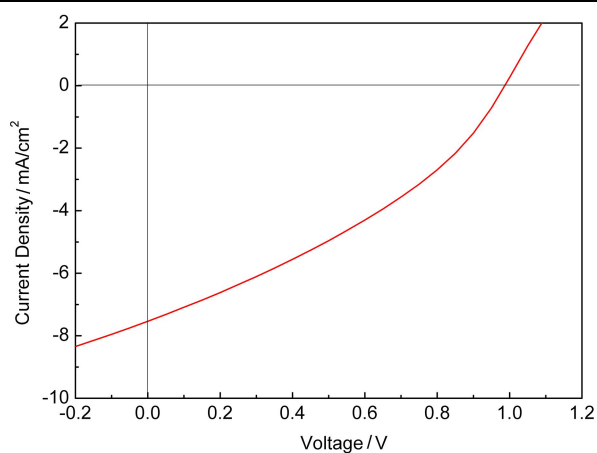


图 4 **PBDT4F**: **O-IDTBR** 为活性层的电池器件的电流密度-电压曲线

Fig. 4  $J$ - $V$  curve of solar cell with an active layer of **PBDT4F**: **O-IDTBR**

### 3 结 论

(1) 合成了一种新型的四氟苯基宽带隙聚合物给体材料**PBDT4F**, 其光学能带隙为2.08 eV, HOMO能级与LUMO能级分别为-5.60 eV和-3.06 eV, 与已知的受体材料**O-IDTBR**在光谱吸收和电化学能级上具有很好的匹配性。

(2) 基于**PBDT4F**与**O-IDTBR**共混活性层的光伏器件可获得接近1 V的开路电压, 器件的能量转化效率为2.58%。

### 参考文献:

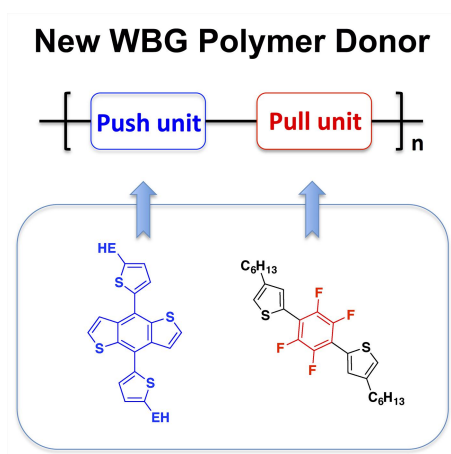
- [1] LI, Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(5) : 723-733.
- [2] ZHANG K, HU Z, SUN C, *et al.* Toward solution-processed high-performance polymer solar cells: from material design to device engineering[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(1): 141-148.
- [3] LI Z, ZHAO X, LU X, *et al.* Organic thin-film solar cells: devices and materials[J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(4): 553-578.
- [4] LI G, ZHU R, YANG Y, Polymer solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6: 153-161.
- [5] YAN C, BARLOW S, WANG Z, *et al.* Non-fullerene acceptors for organic solar cells[J]. *Nature Reviews Materials*, 2018, 3: 18003.
- [6] XIAO Z, JIA X, DING L, Ternary organic solar cells offer 14% power conversion efficiency[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(23): 1562-1564..
- [7] CUI Y, YAO H, YANG C, *et al.* Organic solar cells with an efficiency approaching 15%[J]. *Acta*

- Polymerica Sinica, 2018, (2): 1-8.
- [8] CHE X, LI Y, OU Y, *et al.* High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum- and solution-processed subcells with 15% efficiency[J]. Nature Energy, 2018, 3: 422-427.
- [9] DOU L, LIU Y, HONG Z, *et al.* Low-bandgap near-IR conjugated polymers/molecules for organic electronics[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(23): 12633-12665.
- [10] LIU Y, LI G, ZHANG Z, *et al.* An effective way to reduce energy loss and enhance open-circuit voltage in polymer solar cells based on a diketopyrrolopyrrole polymer containing three regular alternating units[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(34): 13265-13270.
- [11] MA Y, KANG Z, ZHENG Q, Recent advances in wide bandgap semiconducting polymers for polymer solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(5): 1860-1872.
- [12] HUO L, LIU T, SUN X, *et al.* Single-junction organic solar cells based on a novel wide-bandgap polymer with efficiency of 9.7%[J]. Advanced Materials, 2015, 27(18): 2938-2944.
- [13] LAN L, CHEN Z, HU Q, *et al.* High-performance polymer solar cells based on a wide-bandgap polymer containing pyrrolo[3,4-*f*]benzotriazole-5,7-dione with a power conversion efficiency of 8.63%[J]. Advanced Science, 2016, 3(9): 1600032.
- [14] GUO B, LI W, GUO X, *et al.* A novel wide bandgap conjugated polymer (2.0 eV) based on bithiazole for high efficiency polymer solar cells[J]. Nano Energy, 2017, 34: 556-561.
- [15] CHEN S, LIU Y, ZHANG L, *et al.* A wide-bandgap donor polymer for highly efficient non-fullerene organic solar cells with a small voltage loss[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(18): 6298-6301.
- [16] XU X, LI Z, BI Z, *et al.* Highly efficient nonfullerene polymer solar cells enabled by a copper(I) coordination strategy employing an 1,3,4-oxadiazole-containing wide-bandgap copolymer donor[J]. Advanced Materials, 2018, 30(28): e1800737
- [17] BIN H, ZHANG Z-G, GAO L, *et al.* Non-fullerene polymer solar cells based on alkylthio and fluorine substituted 2D-conjugated polymers reach 9.5% efficiency[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(13): 4657-4664.
- [18] XUE L, YANG Y, XU J, *et al.* Side chain engineering on medium bandgap copolymers to suppress triplet formation for high-efficiency polymer solar cells[J]. Advanced Materials, 29(40): 1703344.
- [19] OSEDA T, ANDREW T, BULOVIC, Effect of synthetic accessibility on the commercial viability of organic photovoltaics[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(3): 711-718.
- [20] 王芳, 张晓芳, 梁泽洲, 等. 氟对含噻并 [3, 2-*b*]噻吩pai桥的苯并三氮唑基共聚物的光伏性能影响



- [J]. 功能高分子学报, 2018, 31(2): 128-139.
- [21] CROUCH D, SKABARA P, HEENEY M, *et al.* Hexyl-substituted oligothiophenes with a central tetrafluorophenylene unit: crystal engineering of planar structures for p-type organic semiconductors[J]. Chemical Communications, 2005, 36(32): 1465-1467.
- [22] WANG Y, TAN A T-R, MORI T, *et al.* Inversion of the charge carrier polarity and boosting the mobility of organic semiconducting polymers based on benzobisthiadiazole derivatives by fluorination[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 6(14): 6718-6728.
- [23] LU W, KUWABARA J, IIJIMA T, *et al.* Synthesis of  $\pi$ -conjugated polymers containing fluorinated arylene units via direct arylation: efficient synthetic method of materials for OLEDs[J]. Macromolecules 2012, 45(10): 4128-4133.
- [24] LIU G, WENG C, YIN P, *et al.* Impact of the number of fluorine atoms on crystalline, physicochemical and photovoltaic properties of low bandgap copolymers based on 1,4-dithienylphenylene and diketopyrrolopyrrole[J]. Polymer, 2017, 125: 217-226.
- [25] LIAO X, ZHANG L, CHEN L, *et al.* Room temperature processed polymers for high-efficient polymer solar cells with power conversion efficiency over 9%[J]. Nano Energy, 2017, 37: 32-39.
- [26] HUANG H, YANG L, FACCHETTI A, *et al.* Organic and polymeric semiconductors enhanced by noncovalent conformational locks[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(15): 10291-10318.
- [27] YANG J, UDDIN M, TANG Y, *et al.* Quinoxaline-based wide band gap polymers for efficient nonfullerene organic solar cells with large open-circuit voltages[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(27): 23235-23246.
- [27] YE L, ZHANG S, HUO L, *et al.* Molecular design toward highly efficient photovoltaic polymers based on two-dimensional conjugated benzodithiophene[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(5): 1595- 1603.
- [28] Holliday S, Ashraf R S, Wadsworth A, *et al.* High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor[J], Nature Communications, 2016, 7:11585.
- [29] ZHANG Z-G, QI B, JIN Z, *et al.* Perylene diimides: a thickness-insensitive cathode interlayer for high performance polymer solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(6): 1966-1973.
- [30] KOCH F, SMITH P, HEENEY M, "Fibonacci's route" to regioregular oligo(3-hexylthiophene)s[J]. Journal of the American Chemical Society. 2013, 135(37): 13695-13698.
- [31] HUO L, ZHANG S, GUO X, *et al.* Replacing alkoxy groups with alkylthienyl groups: a feasible approach to improve the properties of photovoltaic polymers[J]. Angewandte Chemie International

## 图文摘要



A novel tetrafluorobenzene based push-pull wide band gap (WBG) conjugated polymer, **PBDT4F**, was designed and synthesized. The photovoltaic devices were fabricated based on the composite films of **PBDT4F** electron donor and O-IDTBR electron acceptor, and displayed a modest power conversion efficiency (PCE) of 2.58% with a high  $V_{oc}$  of 0.986 V. The new polymer **PBDT4F** is a promising wide band gap polymer electron donor for the photovoltaic application in PSCs.