

双酯基噻吩聚合物给体：实现负 HOMO 偏移的高效有机太阳能电池

窦宝林, 王馨册, 朱晓东, 张旗*, 高建宏*

(武汉工程大学材料科学与工程学院,

湖北省光电与新能源材料工程技术研究中心, 武汉 430205)

摘要: 为降低有机太阳能电池 (OSCs) 成本, 本研究设计并合成了一种基于双酯基的简单缺电子单元 (2,5-双(5-溴噻唑-2-基)噻吩-3,4-二羧酸双(2-乙基己基)酯, 2ETTz-2Br), 并将其与易于合成的(4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)双(三甲基锡烷) (BDT-2Sn) 给体单元共聚, 成功制备了一种新型的宽带隙聚合物给体材料 PBTzT2E。研究表明: 该聚合物具有优异的热稳定性、宽的光谱吸收范围和深的 HOMO 能级 (-5.72 eV)。同时, 分子骨架内 O $\cdots$ S 与 N $\cdots$ S 非共价键作用有效增强了主链平面性和聚集态有序性。因此, 基于 PBTzT2E 与 L8-BO 共混的器件实现了 0.98 V 的高开路电压 (V_{oc}), 其短路电流密度 (J_{sc}) 和填充因子 (FF) 分别为 12.95 mA/cm 2 和 40.99% , 最终获得 5.20% 的能量转换效率 (PCE)。上述结果证实, 羧酸酯与噻唑 π 桥的协同缺电子效应显著降低了 HOMO 能级, 实现了近 1 V 高的 V_{oc} , 然而, 给受体材料之间 -0.04 eV 的 HOMO 能级偏移削弱了电荷分离驱动力, 一定程度限制了电荷高效传输。因此, 通过分子工程精细调控给体-受体间的能级偏移, 实现 V_{oc} 和 J_{sc} 的最优平衡, 是提升器件光伏性能的关键。

关键词: 宽带隙聚合物; 高电压; 负能级偏移; 有机太阳能电池

中图分类号: TK513; TB34

文献标志码: A

文章编号: 2096-7705 (2026) 03-0001-09

Diester-functionalized Thiophene Polymer Donor: Achieving Negative HOMO Offset for High-efficiency Organic Solar Cells

Dou Baolin, Wang Xince, Zhu Xiaodong, Zhang Qi*, Gao Jianhong*

(Hubei Engineering Technology Research Center of Optoelectronics and New Energy,

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: To reduce the cost of organic solar cells (OSCs), a simple diester-based electron-deficient unit (2,5-bis(5-bromothiazol-2-yl)thiophene-3,4-dicarboxylic acid bis(2-ethylhexyl) ester, 2ETTz-2Br) was designed and synthesized. By copolymeri-

收稿日期: 2026-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52003209)

第一作者: 窦宝林 (1999—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为新能源材料与器件。E-mail: 1764860268@qq.com

共同第一作者: 王馨册 (2007—), 女, 本科在读, 主要研究方向为有机光伏材料制备。E-mail: 2411221985@qq.com

*通信作者: 张旗 (1981—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为功能高分子材料。E-mail: whzq_2014@163.com

高建宏 (1987—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为新能源材料与器件。E-mail: gaojianhong26@wit.edu.cn

引用格式: 窦宝林, 王馨册, 朱晓东, 等. 双酯基噻吩聚合物给体: 实现负 HOMO 偏移的高效有机太阳能电池[J]. 能源研究与管理, 2026, 18(3): 001-009.

zing it with the easily synthesized (4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trime-thylstannane) (BDT-2Sn) donor unit, a novel wide-bandgap polymer donor material, PBTzT2E, was successfully prepared. Studies have demonstrated that this polymer exhibits excellent thermal stability, a broad spectral absorption range, and a deep HOMO energy level (5.72 eV). Meanwhile, the non-covalent interactions of $O\cdots S$ and $N\cdots S$ within the molecular skeleton effectively enhance the backbone planarity and the ordering of aggregated structures. The device based on the blend of PBTzT2E and L8-BO achieved a high open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.98 V, with a short-circuit current density (J_{sc}) of 12.95 mA/cm² and a fill factor (FF) of 40.99%, ultimately yielding a power conversion efficiency (PCE) of 5.20%. The above results confirm that the synergistic electron-withdrawing effect of the carboxylate ester and the thiazole π -bridge significantly lowers the HOMO energy level, achieving a high V_{oc} of nearly 1 V. However, the HOMO energy-level offset of -0.04 eV between the donor and acceptor materials weakens the charge-separation driving force, which to some extent limits efficient charge transport. Therefore, finely regulating the energy-level offset between donor and acceptor through molecular engineering to achieve an optimal balance between V_{oc} and J_{sc} is the key to enhancing the photovoltaic performance of devices.

Keywords: wide-bandgap polymer; high voltage; negative energy level offset; organic solar cells (OSCs)

引言

作为新一代太阳能转换技术,体异质结(bulk heterojunction, BHJ)有机太阳能电池(organic solar cells, OSCs)因兼具易加工、轻质、低成本、柔性与半透明等突出优点,受到越来越多的关注和广泛的研究^[1-3]。特别是在可穿戴设备、建筑集成、农业温室等新兴领域展现出的广阔应用前景,极大地拓展了其技术竞争维度与市场适应空间^[4-5]。近年来,材料创新、器件工程和多组分策略的发展,特别是以Y系列为代表的非富勒烯受体(non-fullerene acceptors, NFAs)的出现^[6-7],使OSCs的最高能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)已提升至20%^[8-10],为其迈向商业化应用奠定了关键的效率基石。

当前,性能优异的OSCs主要采用宽带隙给体-受体(donor-acceptor, D-A)型聚合物给体与窄带隙稠环小分子受体相结合的活性层体系^[11-13]。这类材料通常具有复杂的多稠环骨架,其合成路线较长、提纯难度大,导致生产成本显著增加,制约了OSCs的商业化进程。为在保证高效率的同时降低材料成本,研究人员开始探索部分或完全非稠环的分子设计策略^[14]。该策略通过引入分子内非共价相互作用(如 $O\cdots S$ 与 $N\cdots S$)来维持共轭骨架的平面性,从而在简化合成步骤的同时,保持器件的高PCE。近年来,基于该思路设计的非稠环受体已成功实现19%以上的PCE,展现出良好的成本与性能平衡潜力^[15]。在给体材料方面,结构简单、易于合成的聚(3-己基噻吩)(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), P3HT)曾被视为实现低成本器件的理想候选,但其

效率上限较低,难以满足商业化对性能的要求^[16]。目前高效率OSCs仍广泛依赖于D-A型共轭聚合物给体,这主要得益于其D单元与A单元之间强烈的分子内电荷转移效应,该效应不仅可精细调节材料的能级结构,还能增强分子间 π - π 堆积,促进电荷传输^[17-20]。基于此,一些结构简单的D-A型聚合物材料也持续被开发,如,聚6,7-二氟-2-((2-己基癸基)氧基)-5-(噻吩-2-基)喹喔啉(Poly(6,7-difluoro-2-((2-hexyldecyl)oxy)-5-(thiophen-2-yl)quinoxaline), PTQ-10)^[21]、聚5-(5-(4,8-双(4-氯-5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)-6-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-4-辛基噻吩-2-基)-4-氯-2-(4-辛基噻吩-2-基)噻唑(Poly-5-(5-(4,8-bis(4-chloro-5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-6-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl)-4-octylthiophen-2-yl)-4-chloro-2-(4-octylthiophen-2-yl)thiazole, PBTTz3Cl)^[22]等。这类聚合物在与特定窄带隙受体匹配时,也能实现较高的器件效率。尽管如此,与近年来飞速发展的非富勒烯受体材料体系相比,可与之高效匹配、且合成简便的高性能聚合物给体仍然十分有限。因此,如何通过合理的分子设计,在简化合成路径、降低成本的同时,保持乃至提升器件性能,已成当前研究的关键方向之一。

OSCs较高的电压损失(voltage loss, V_{loss})导致开路电压(open-circuit voltage, V_{oc})显著低于高效的硅、钙钛矿太阳能电池^[23],成为制约PCE提升的关键参数。 V_{oc} 主要取决于给体的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和受体的最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)。通过降低给体HOMO或者提升受体LUMO,从而减小D-A间的能级偏移

(尤其是 HOMO 能级差), 可有效抑制非辐射复合, 提高 V_{oc} 。然而, 过小的能级偏移可能削弱电荷分离的驱动力, 导致短路电流密度 (short-circuit current density, J_{sc}) 下降。因此, 精确调控能级偏移, 以实现 V_{oc} 与 J_{sc} 的最佳平衡, 是优化器件性能的核心挑战^[24-26]。当前, 高效 NFAs 为实现 V_{oc} 与 J_{sc} 的最优平衡提供了可能。该体系受体材料带隙较窄、光吸收贡献显著, 导致光生激子主要分布于受体相, 使电荷生成过程以受体到给体的空穴转移为主导^[27]。此时, HOMO 偏移被视为是平衡 OSCs 中 V_{oc} 和电荷分离效率的核心参数^[28]。近期研究表明, 即使 HOMO 偏移接近甚至为 0 eV, 在高效抑制 V_{loss} 的同时, 仍可实现有效的电荷分离和传输^[29-31]。尽管这些突破性进展证实了在极小或负 HOMO 偏移下获得高性能的可能, 但对于 HOMO 偏移如何协同调控电荷分离和抑制 V_{loss} , 进而获得高性能器件的内在物理机制, 仍不明确。丰富材料体系, 阐明该机制, 对进一步降低能量损失, 指导下一代高效 OSCs 材料设计具有重要意义。

本研究选取廉价的噻吩作为构筑单元, 在其 3、4 位引入酯基, 旨在通过吸电子效应调控来降低聚合物的 HOMO 能级, 同时分子内 $O \cdots S$ 非共价相互作用有利于维持平面构型。此外, 选用具有适中吸电子能力与多重非共价作用位点的噻唑作为 π 桥^[32]。基于此, 本研究以双酯基噻吩与噻唑共同构筑了 A 单元 2ETTz-2Br, 并选用平面性好、富电子且位阻较小的 4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩 (4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, BDT) 作为 D 单元^[33], 合成了一种新型低成本 D-A 聚合物给体 PBTzT2E。本研究进一步对聚合物 PBTzT2E 的热稳

定性、光学性质、电化学性能、分子构型及活性层形貌进行了系统表征, 并选用窄带隙受体 2,2'-[(2Z,2'Z)-[[12,13-双(2-乙基己基)-3,9-二(十一烷基)-12,13-二氢-[1,2,5]噻二唑并[3,4-e]噻吩并[2'',3'':4',5']噻吩并[2',3':4,5]吡咯并[3,2-g]噻吩并[2',3':4,5]噻吩并[3,2-b]吡咯-2,10-二基]双(亚甲基)]双(3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-2,1-亚基)]双(二氰基亚甲基)双(3-氧代-1H-茚-2,1-亚基)]二丙二腈 (2,2'-[(2Z,2'Z)-[[12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl]bis(methanylylidene)]bis(3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene)]dimalononitrile, L8-BO) 制备了正向结构器件。在热稳定性方面, 刚性稠环骨架和芳香性噻唑赋予了 PBTzT2E 较高的稳定性, 可满足器件制备的需求。光吸收与电化学方面, BDT 与噻唑间的推拉效应可促进分子内电荷转移, 拓展吸收光谱; 同时噻唑与酯基的协同缺电子效应可有效降低 HOMO 能级, 利于实现高 V_{oc} 。分子构型方面, $S \cdots O$ 、 $N \cdots S$ 等非共价键相互作用有助于锁定主链构象, 赋予了其良好的共平面性。受体匹配方面, 深 HOMO 能级有利于其与受体 L8-BO 形成较大的 $D_{HOMO}-A_{LUMO}$ 能级差, 以提升 V_{oc} 。然而, 减小的 HOMO 能级偏移可能会削弱电荷分离的驱动力, 不利于激子解离。综上, 该体系有望实现较高的 V_{oc} , 但受限于弱的驱动力, 可能不利于激子的解离和电荷收集, 进而影响器件的 J_{sc} 和填充因子 (fill factor, FF)。

1 实验部分

1.1 化学试剂与材料

2-溴噻唑、2-乙基-1-己醇、三丁基氯化锡、

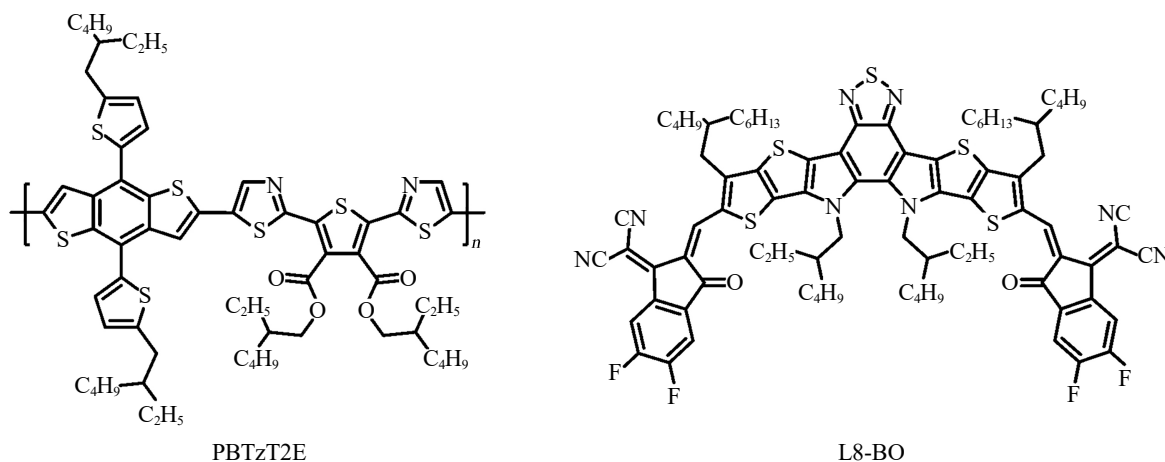


图1 PBTzT2E 和 L8-BO 的结构式

Fig. 1 Chemical structures of PBTzT2E and L8-BO

乙醚 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)、乙酸 (CH_3COOH)、硫酸 (H_2SO_4)、液溴 (Br_2)、对甲苯磺酸 (P-toluenesulfonic acid, PTSA)、N,N-二甲基甲酰胺 (N,N-dimethylformamide, DMF)、四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、N-溴代丁二酰亚胺 (N-bromosuccinimide, NBS) 和正丁基锂 (n-butyllithium, n-BuLi) 购置于安耐吉。氯仿 (chloroform, CF)、甲苯 (toluene, TOL)、正己烷 (n-hexane, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$)、二氯甲烷 (dichloromethane, DCM)、乙酸乙酯 (ethyl acetate, EA)、石油醚 (petroleum ether, PE)、甲醇 (methyl alcohol, MA)、乙醇 (ethyl alcohol, EA)、无水硫酸钠、四氢呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 购置于国药集团。

1.2 仪器与表征

核磁共振氢谱图 (^1H nuclear magnetic resonance, ^1H NMR) 是在室温下, 使用氘代氯仿 (CDCl_3) 作为溶剂, 在 Bruker AVANCEIII 400 MHz 核磁共振波谱仪上测试; 热重分析 (thermogravimetry, TG) 是在 N_2 气氛下, 使用 NETZSCH (449F3/F5) 仪器进行, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 获得 5% 质量损失时的温度作为热分解温度; 分子的紫外-可见吸收光谱 (ultraviolet-visible spectrum, UV-vis) 使用 Perkin-Elmer Lambda 35 分光光度计在 $400\sim 1\,000\text{ nm}$ 范围内测定; 分子能级在 CHI 600 电化学工作站上, 进行循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 测试, 扫描速率为 100 mV/s ; 采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 对 PBTzT2E 的几何结构进行了计算; 电流密度-电压 (J - V) 测量采用 NREL 认证的标准硅电池校准的 450 W 太阳能模拟器提供 $\text{AM } 1.5\text{ G}$ 辐照 ($100\text{ mW}/\text{cm}^2$) 下进行测试; 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 图像通过 Multimode 8 SPM 的轻敲模式在常温常压条件下获得。成像过程中使用了 RTESPA 探针 [$0.010\sim 0.025\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 铈 (n 型) 掺杂硅], 其弹簧常数为 $20\sim 80\text{ N/m}$, 频率为 $305\sim 356\text{ kHz}$ 。

1.3 PBTzT2E 的合成步骤

PBTzT2E 的合成路线如图 2 所示。

1) 化合物 S1 的合成。在无水无氧条件下, 将 2-溴噻唑 (8.20 g , 50.00 mmol) 放置于双颈反应瓶内, 并溶于干燥 THF (150 mL) 中。随后, 将反应瓶放于 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 反应器中, 正丁基锂溶液 (24 mL , 60.00 mmol) 缓慢滴加至上述溶液中并继续搅拌 2 h 后, 再加入三丁基氯化锡 (21.15 g , 65.00 mmol), 反应 1 h , 撤除低温装置, 使反应混合物自然升温至

室温并搅拌过夜。反应结束后, 将混合体系用去离子水淬灭, 以二氯甲烷萃取, 合并有机相, 用无水硫酸钠干燥, 过滤。滤液经旋转蒸发浓缩, 除去二氯甲烷, 最终获得无色液体状产物 S1 (6.45 g , 产率 40%)。 ^1H NMR (400 MHz , CDCl_3) δ : $8.15\text{ (d, } J=3.0\text{ Hz, } 1\text{H)}$, $7.53\text{ (d, } J=3.0\text{ Hz, } 1\text{H)}$, $1.58\text{ (d, } J=7.5\text{ Hz, } 6\text{H)}$, $1.33\text{ (d, } J=7.3\text{ Hz, } 6\text{H)}$, $1.22\text{ (d, } J=8.3\text{ Hz, } 6\text{H)}$, $0.88\text{ (s, } 9\text{H)}$ 。

2) 化合物 1 的合成。在氮气氛围下, 将原料 3,4-噻吩二羧酸 (1.60 g , 9.31 mmol) 溶于甲醇 (90 mL) 中, 置于装有磁子的双颈圆底烧瓶。缓慢滴加浓硫酸 (2 mL) 后, 将反应体系加热至回流, 并于该温度下搅拌反应 5 h 。反应结束后, 将混合物冷却至室温, 用饱和碳酸氢钠水溶液小心淬灭至无气泡产生。随后, 用乙酸乙酯进行萃取, 合并有机相经无水硫酸钠干燥、过滤后, 旋转蒸发浓缩, 得到粗产物。进一步通过硅胶柱层析纯化, 以石油醚和二氯甲烷 (体积比 $1:6$) 的混合溶剂作为洗脱剂, 最终获得白色固体状化合物 1 (1.62 g , 产率 87%)。 ^1H NMR (400 MHz , CDCl_3) δ : $7.86\text{ (s, } 2\text{H)}$, $3.88\text{ (s, } 6\text{H)}$ 。

3) 化合物 2 的合成。将化合物 1 (1.55 g , 7.76 mmol) 溶于三氯甲烷中 (20 mL), 并将反应瓶放置于冰浴中, 向反应液中缓慢滴加液溴 (8.68 g , 54.32 mmol)。滴加完毕后, 撤去冰浴, 升温加热至回流并搅拌过夜。待反应结束后, 将混合物冷却至室温, 用饱和碳酸氢钠溶液淬灭反应。随后用二氯甲烷萃取, 有机相依次用饱和 NaOH 溶液和水洗涤, 无水硫酸钠干燥。过滤后, 滤液经旋转蒸发浓缩, 所得粗产物通过硅胶柱层析进行纯化, 以石油醚和二氯甲烷 (体积比 $1:3$) 为洗脱剂, 最终获得黄色固体化合物 2 (2.39 g , 产率 86%)。 ^1H NMR (400 MHz , CDCl_3) δ : $3.89\text{ (s, } 6\text{H)}$ 。

4) 化合物 3 的合成。将化合物 2 (2.13 g , 5.95 mmol)、2-乙基-1-己醇 (3.10 g , 23.80 mmol) 与对甲苯磺酸 (4.10 g , 23.80 mmol) 依次加入到含有 30 mL 甲苯的双颈烧瓶中。将反应混合物加热至回流, 过夜。反应结束后, 待体系冷却至室温, 加入适量去离子水淬灭反应。随后用二氯甲烷进行萃取, 合并有机相用无水硫酸钠干燥, 浓缩, 除去溶剂, 得到粗产物。随后, 以石油醚和二氯甲烷 (体积比 $2:1$) 为洗脱剂, 进行柱层析纯化, 获得无色油状化合物 3 (2.64 g , 产率 43%)。 ^1H NMR (400 MHz , CDCl_3) δ : $4.25\sim 4.14\text{ (m, } 4\text{H)}$, $1.66\text{ (d, } J=12.3, 6.1\text{ Hz, } 2\text{H)}$, $1.48\sim 1.24\text{ (m, } 16\text{H)}$, $0.97\sim 0.81\text{ (m, } 12\text{H)}$ 。

5) 化合物 4 的合成。在无水无氧条件下, 将化合物 S1 (5.85 g, 15.64 mmol) 与四(三苯基膦)钯 (0.41 g, 0.36 mmol) 置于干燥的双颈烧瓶中, 再加入化合物 3 (2.48 g, 4.46 mmol) 与无水甲苯 (40 mL)。将反应混合物加热至回流, 搅拌过夜。反应结束后, 将体系冷却至室温, 加入去离子水淬灭反应。用二氯甲烷进行萃取, 合并有机相经无水硫酸钠干燥, 过滤后旋蒸浓缩, 得到粗产物, 以石油醚和乙酸乙酯 (体积比 7:1) 为洗脱剂, 进行柱层析纯化, 得到黄色固体状化合物 4 (1.18 g, 产率 47%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 4.24 (t, $J=5.9$ Hz, 4H), 1.67 (d, $J=6.2$ Hz, 2H), 1.28 (s, 16H), 0.88~0.84 (m, 12H)。

6) 化合物 5 (2ETTz-2Br) 的合成。将化合物 4 (1.04 g, 1.86 mmol) 溶于三氯甲烷中 (10 mL)。随后, 将反应瓶置于冰浴中, 搅拌下缓慢分批加入 NBS (0.99 g, 5.57 mmol)。加料完毕后, 撤去冰浴, 反应升温至回流并搅拌过夜。反应结束后, 将

体系冷却至室温, 加入饱和碳酸氢钠水溶液至无气泡产生。反应液用二氯甲烷和饱和 NaOH 溶液萃取, 合并有机相经无水硫酸钠干燥、过滤, 浓缩, 得到粗产物, 进一步以石油醚和乙酸乙酯 (体积比 50:1) 为洗脱剂, 进行柱层析纯化, 得到黄色固体化合物 5 (0.87 g, 产率 65%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (s, 2H), 4.25 (d, $J=5.9, 3.8$ Hz, 4H), 1.67 (d, $J=12.1, 6.0$ Hz, 2H), 1.33 (d, $J=22.9$ Hz, 16H), 0.92~0.86 (m, 12H)。

7) 聚合物 PBTzT2E 的合成。将化合物 5 (3.70 mg, 0.05 mmol) 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-2,6-二基)双(三甲基锡烷) (46.47 mg, 0.05 mmol) 加入到 10 mL Schlenk 管中。随后将反应瓶转移至手套箱, 注入无水甲苯 (0.91 mL) 和 DMF (0.11 mL) 以溶解混合物。接着加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.96 mg, 2.56 μmol) 作为催化剂, 反应瓶在氮气氛围下于 120 $^\circ\text{C}$ 加热 21 h。冷却后, 将混合物倒入甲醇 (50 mL) 中, 收集沉淀, 再经索氏提取法, 依次用丙酮、己烷、二氯甲

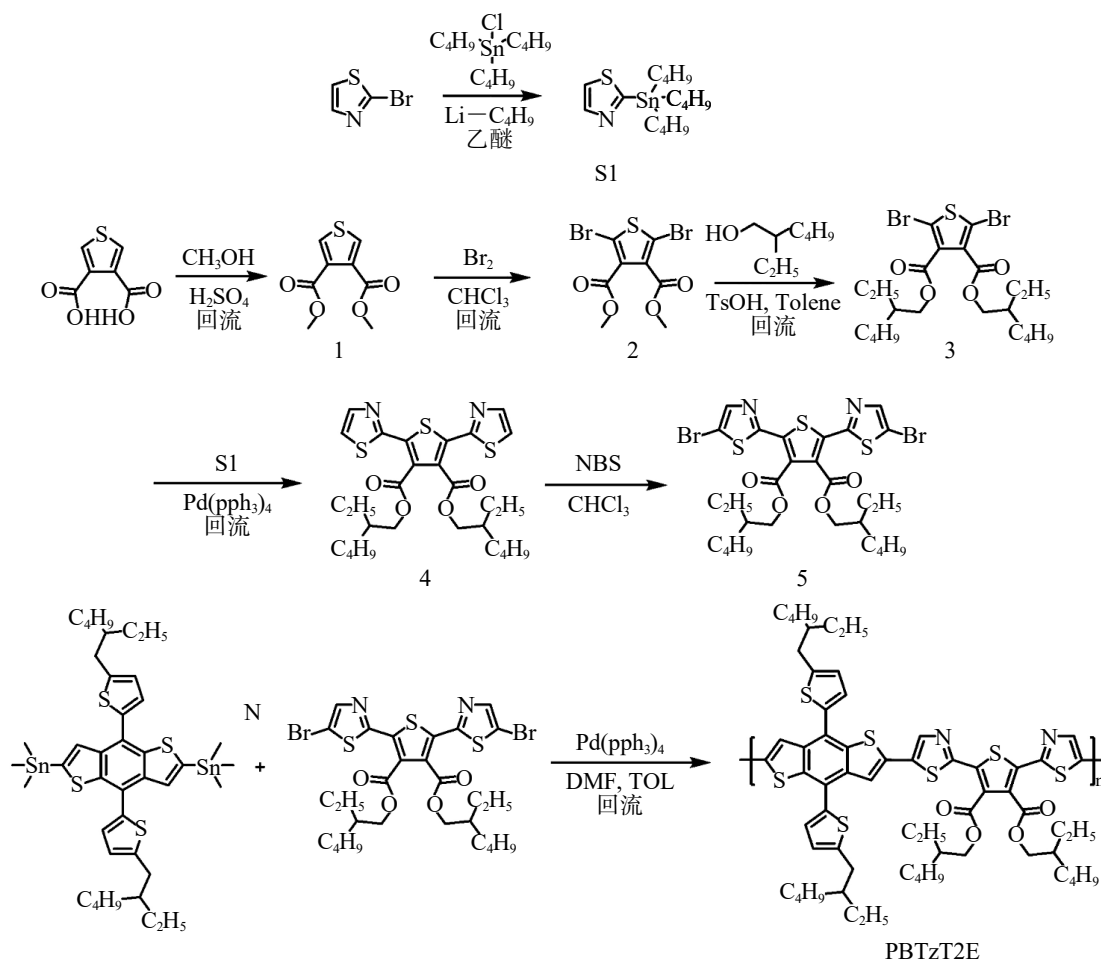


图 2 PBTzT2E 的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of PBTzT2E

烷和氯仿进行纯化。收集氯仿馏分,再用甲醇沉淀。所得固体经过滤并在真空下干燥,得到最终产物(45 mg, 产率 77%)。

2 结果与讨论

2.1 PBTzT2E 的热稳定性

聚合物 PBTzT2E 在氯仿、氯苯、甲苯等常用有机溶剂中均表现出良好的溶解性,有利于获得均匀薄膜,为后续器件优化和性能提升提供了有利条件。通过 TG 对 PBTzT2E 的热稳定性进行表征,结果如图 3 所示。由图可知,该聚合物在 5% 质量损失时的分解温度超过 350 °C,表明其具备优异的热稳定性,能够满足 OSCs 制备工艺对材料热稳定性的要求。

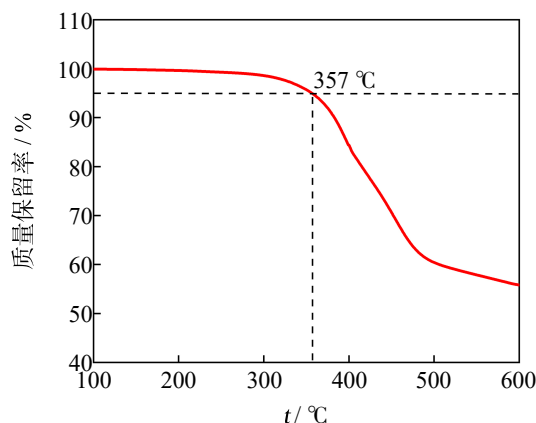


图 3 PBTzT2E 的 TG 曲线

Fig. 3 TG curve of PBTzT2E

2.2 PBTzT2E 的光学和电化学性能

图 4 所示为 PBTzT2E 在溶液和薄膜状态下以及 L8-BO 在薄膜下的紫外-可见吸收光谱。由图可知,在溶液和薄膜状态下, PBTzT2E 在 400~600 nm 波长范围内显示出 2 个明显的特征吸收峰。其中,位于长波方向的吸收峰为聚集肩峰,表明分子间存在较强的相互作用和有序的分子堆积。从溶液到薄膜,可观察到吸收峰红移了约 10 nm,且吸收范围明显拓宽,这主要归因于固态下分子间相互作用增强。此外,较小的红移,进一步证实了 PBTzT2E 在溶液中已具有较强的分子间聚集倾向,说明其分子骨架具有良好的平面性,这有助于在固态薄膜中形成有序的堆积结构,从而促进电荷的传输。此外, PBTzT2E 的薄膜吸收边带 (λ_{onset}) 位于 626 nm,利用公式计算得到其光学带隙 (E_g) 为 1.98 eV,表明该聚合物是一种宽带隙给体材料(通常 >1.80 eV) [24]。同时, PBTzT2E 与受体 L8-BO 在薄膜中的吸收谱呈现出良好的互补性,有助于拓宽器件的光捕获范围,从而促进电荷生成,为获得较高的 J_{sc} 提供可能。

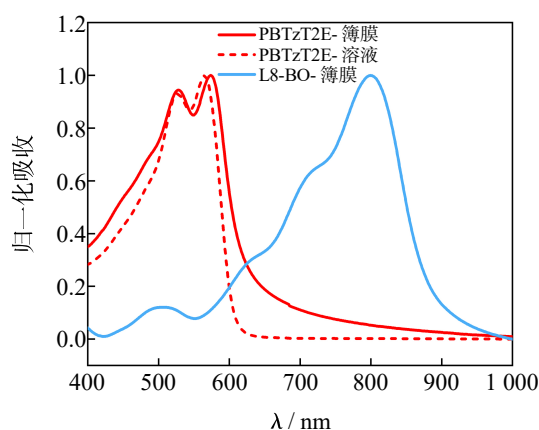


图 4 PBTzT2E 的溶液和薄膜紫外-可见吸收光谱以及 L8-BO 薄膜的吸收光谱

Fig. 4 UV-vis absorption spectra of PBTzT2E in solution and in film, along with the absorption spectrum of the L8-BO film

采用循环伏安法对聚合物给体材料 PBTzT2E 的电化学性能进行表征。以二茂铁 (Fc/Fc^+ , 其真空能级设定为 -4.8 eV) 为内参,测得二茂铁的标准氧化还原电势 ($E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}$) 为 0.06 V,在该体系下 PBTzT2E 的起始氧化还原电位 ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) 为 0.98 V (图 5)。根据公式 $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} + 4.8 \text{ eV})$ 计算,得到其 HOMO 能级 E_{HOMO} 为 -5.72 eV。由于未观察到明显的起始还原过程,因此 PBTzT2E 的 LUMO 能级根据 HOMO 能级和光学带隙 (1.98 eV) 的差值进一步计算为 -3.74 eV。OSCs 器件的能级分布图如图 6 所示。由图可知,聚合物给体 PBTzT2E 与受体 L8-BO 之间呈现约 -0.04 eV 的负 HOMO 偏移,该能级分布有助于提升器件的 V_{oc} 。

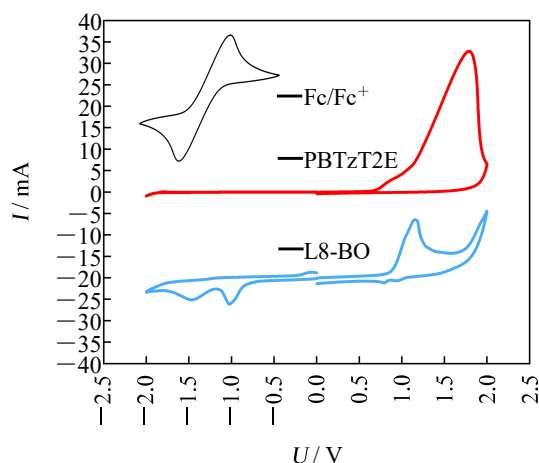


图 5 PBTzT2E 和 L8-BO 的电化学循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of PBTzT2E and L8-BO

2.3 DFT 计算

为深入解析 PBTzT2E 的分子几何构型,本文通过 DFT 在 B3LYP/6-31G(d) 基组水平上对其进行了结构优化计算。DFT 计算 PBTzT2E 的几何构型如

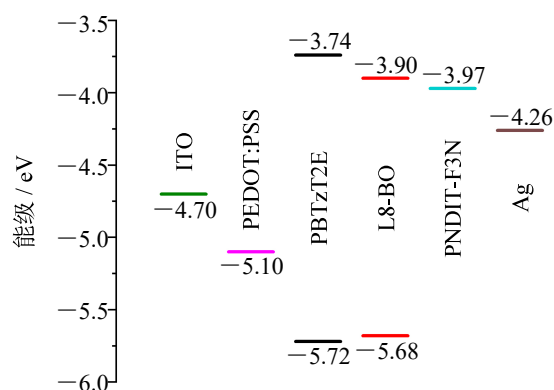


图6 OSCs 器件的能级分布图

Fig. 6 Energy level diagram of the OSCs device

图7所示, D单元BDT与噻唑 π 桥之间的二面角为 2.78° , 呈现接近共平面构型, 这主要归因于二者间形成的 $S\cdots N$ 非共价键相互作用, 有效增加了分子骨架的共轭性。同时, 双酯基噻吩与噻唑环之间的二面角为 10.74° , 同样因分子内 $S\cdots O$ 与 $S\cdots N$ 非共价作用而保持较小的扭转, 进一步维持了主链结构的平面性。然而, 分子侧链与主链之间存在一定的空间排斥: 酯基侧链与主链的二面角为 68.25° , D单元中烷基噻吩侧链与主链的二面角则为 55.10° 。尽管侧链与主链具有一定的扭转角, 但非共价键的构建使得分子依然具有较好的平面性, 有利于分子有序堆积, 促进电荷传输, 这与紫外可见吸收光谱测定的具有较高的聚集能力相一致^[35]。

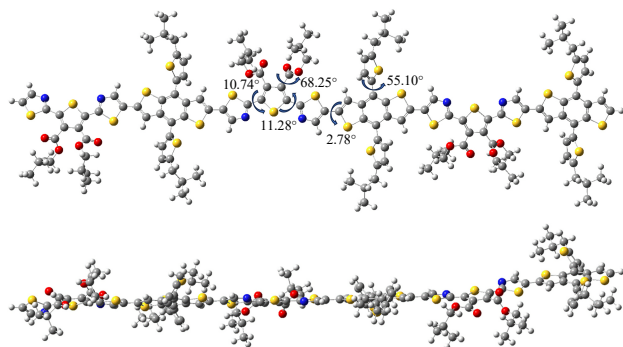


图7 DFT 计算 PBTzT2E 的几何构型

Fig. 7 DFT calculated geometric configuration of PBTzT2E

2.4 OSCs 器件性能

基于PBTzT2E的器件采用ITO/PEDOT:PSS/活性层/PDINN/Ag的正向结构(图8)进行光伏性能测试。

最优器件性能的 $J-V$ 特性曲线如图9所示, 相应的器件参数如表1所示。结果显示, 基于PBTzT2E和L8-BO共混制备的电池器件获得了0.979 V的较高 V_{oc} , 这归功于两者之间负的HOMO能级偏移有效抑制了非辐射复合。然而, 这一负的能级偏移同

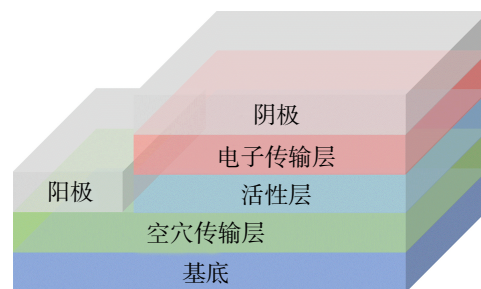


图8 OSCs 器件结构示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the OSC device structure

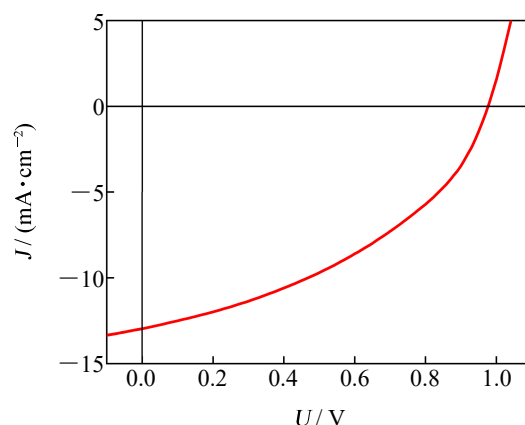
图9 基于PBTzT2E:L8-BO最优 OSCs 的 $J-V$ 曲线Fig. 9 $J-V$ curve of the optimal OSCs based on PBTzT2E:L8-BO

表1 基于PBTzT2E:L8-BO最优器件参数

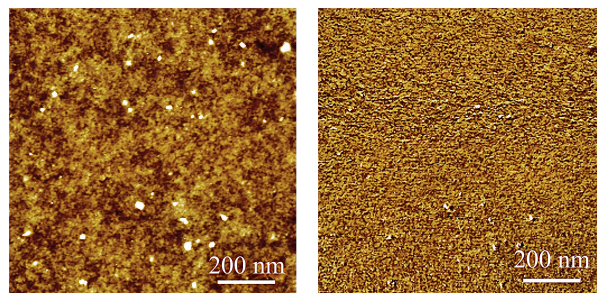
Table 1 Photovoltaic parameters of the optimal PBTzT2E:L8-BO based device

V_{oc} / V	$J_{sc} / (mA \cdot cm^{-2})$	FF / %	PCE / %
0.979	12.95	40.99	5.20

时也削弱了激子解离所需的驱动力, 导致电荷生成不足, 使得器件的 J_{sc} (12.95 mA/cm^2) 和FF (40.99%) 偏低, 最终器件PCE限制到了5.20%。

2.5 形貌特征

活性层的形貌是决定OSC器件性能的关键因素之一。如图10所示, 基于聚合物PBTzT2E和L8-BO共混制备的薄膜表面较光滑, 均方根粗糙度



(a) AFM 高度图

(b) AFM 相图

图10 基于PBTzT2E:L8-BO薄膜的AFM高度图和AFM相图

Fig. 10 AFM height image and AFM phase image of the PBTzT2E:L8-BO blend film

(root mean square, RMS) 仅为 0.864 nm。较小的 RMS 值表明薄膜内相分离较弱, 未形成具有足够尺度的、有利于电荷传输的纯相区域。对应相图显示, 薄膜中存在纳米尺度的小尺寸、颗粒状微区, 且这些微区之间的连接性较差, 导致传输效率较低, 复合显著增加, 这进一步解释器件具有较低的 J_{sc} 和 FF 值的原因。

3 结论

本研究成功开发了一种以双酯基噻吩与噻唑为缺电子单元、BDT 为给电子单元的新型低成本 D-A 型聚合物给体 PBTzT2E。1) 该聚合物具有优异的热稳定性 (热分解温度 $>350^{\circ}\text{C}$)、宽的光谱吸收范围及深的 HOMO 能级 (-5.72 eV)；2) 分子骨架内 $\text{O}\cdots\text{S}$ 与 $\text{N}\cdots\text{S}$ 非共价键的协同作用有效增强了主链平面性 (BDT/噻唑二面角仅 2.78°)，促进了分子有序堆积；3) 基于 PBTzT2E:L8-BO 的器件获得了 0.979 V 的高 V_{oc} ，证实通过强吸电子单元构建深 HOMO 能级以抑制非辐射复合、提升 V_{oc} 策略的有效性；同时，在负 HOMO 偏移下器件仍可实现一定程度的电荷分离；4) 器件效率最终受限于较低的 J_{sc} 与 FF，这源于 2 方面因素：①过小的能级偏移削弱了电荷分离的驱动力；②共混薄膜形成的微小纳米尺度，限制了电荷的高效传输。

综上所述，本工作不仅为构筑深 HOMO 能级聚合物给体提供了一种简便、低成本的分子设计策略，同时清晰地揭示了在减小非辐射能量损失提升 V_{oc} 的同时，必须协同优化电荷分离驱动力与活性层形貌，以期最终突破效率瓶颈。后续研究将从以下方向深入：1) 适度提升给体 HOMO 能级（如引入弱给电子侧链甲氧基），优化能级偏移，以增强电荷分离驱动力；2) 引入固体添加剂，如 1,8-二碘辛烷 (DIO)、1-氯萘 (CN) 和二碘苯 (DIB)，或采用溶剂退火策略，精细调控活性层形貌，促进双连续互穿网络结构的形成；3) 匹配其他 HOMO 能级适宜的受体材料，如非富勒烯小分子受体材料 BTP-cC9 和 N3，拓宽器件优化空间。

参考文献

- [1] Li Zhiya, Wang Xunchang, Zheng Nan, et al. Over 17% efficiency all-small-molecule organic solar cells based on an organic molecular donor employing a 2D side chain symmetry breaking strategy[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(10):4338–4348.
- [2] Lin Yuze, Li Yongfang, Zhan Xiaowei. Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(11): 4245–4272.
- [3] Tang Haoran, Liang Yuanying, Liu Chunchen, et al. A solution-processed n-type conducting polymer with ultrahigh conductivity[J]. *Nature*, 2022, 611(7935):271–277.
- [4] Ghezzi D, Antognazza M R, Maccarone R, et al. A polymer optoelectronic interface restores light sensitivity in blind rat retinas[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(5):400–406.
- [5] Hu Zhenghao, Wang Jian, Ma Xiaoling, et al. A critical review on semitransparent organic solar cells[J]. *Nano Energy*, 2020, 78:105376.
- [6] Lin Yuze, Wang Jiayu, Zhang Zhiguo, et al. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(7):1170–1174.
- [7] Yuan Jun, Zhang Yunqiang, Zhou Liuyang, et al. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core[J]. *Joule*, 2019, 3(4):1140–1151.
- [8] Pang Bo, Liao Chentong, Xu Xiaopeng, et al. Benzo [d]thiazole based wide bandgap donor polymers enable 19.54% efficiency organic solar cells along with desirable batch-to-batch reproducibility and general applicability[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(21):2300631.
- [9] Sun Fengbo, Zheng Xufan, Hu Tianyu, et al. 1,5-diiodocycloctane: A cyclane solvent additive that can extend the exciton diffusion length in thick film organic solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(5):1916–1930.
- [10] Zhu Xiaodong, Lei Yuchen, Yu Jie, et al. Achieving 20.11% efficiency ternary organic solar cells based on a novel low-crystallinity non-fused ring electron acceptor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(51):e76155.
- [11] Cao Jiamin, Yi Lifei, Zhang Lixiu, et al. Wide-bandgap polymer donors for non-fullerene organic solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(1):17–30.
- [12] Cui Yong, Yao Huifeng, Zhang Jianqi, et al. Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(19):1908205.
- [13] Li Chao, Zhou Jiadong, Song Jiali, et al. Non-fullerene acceptors with branched side chains and improved molecular packing to exceed 18% efficiency in organic solar cells [J]. *Nature Energy*, 2021, 6(6):605–613.
- [14] Luo Dou, Jiang Zhengyan, Tan Wen Liang, et al. Non-fused ring acceptors achieving over 15.6% efficiency organic solar cell by long exciton diffusion length of alloy-like phase and vertical phase separation induced by hole transport layer[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 13(6):2203402.
- [15] Li Dawei, Zhang Huarui, Cui Xinyue, et al. Halogenated non-

- fused ring electron acceptor for organic solar cells with a record efficiency of over 17% [J]. *Advanced Materials*, 2023, 36(4):2310362.
- [16] Guo Xia, Cui Chaohua, Zhang Maojie, et al. High efficiency polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/indene-C70 bisadduct with solvent additive [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7):7943–7949.
- [17] Liu Chunchen, Shao Lin, Chen Shihao, et al. Recent progress in π -conjugated polymers for organic photovoltaics: Solar cells and photodetectors [J]. *Progress in Polymer Science*, 2023, 143: 101711.
- [18] Bin Haijun, Zhang Zhiguo, Gao Liang, 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.
- [19] Liu Qishi, Jiang Yufan, Jin Ke, et al. 18% efficiency organic solar cells [J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(4):272–275.
- [20] Zhu Xiaodong, Lei Yuchen, Gao Jianhong, et al. A low-cost wide bandgap polymer based on carboxylate substituted thiazole enables efficient organic solar cells with remarkable batch-to-batch reproducibility [J]. *Science China Chemistry*, 2024, 68(2):733–744.
- [21] Shao Yiming, Gao Yuan, Sun Rui, et al. A versatile and low-cost polymer donor based on 4-chlorothiazole for highly efficient polymer solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2022, 35(7):2208750.
- [22] Sun Chenkai, Pan Fei, Bin Haijun, et al. A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1):743.
- [23] Li Jing, Jin Chengkai, Jiang Ruixuan, et al. Homogeneous coverage of the low-dimensional perovskite passivation layer for formamidinium-caesium perovskite solar modules [J]. *Nature Energy*, 2024, 9(12):1540–1550.
- [24] Bertrandie J, Han Jianhua, De Castro C S P, et al. The energy level conundrum of organic semiconductors in solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(35):e2202575.
- [25] Dimitrov S D, Azzouzi M, Wu Jian, et al. Spectroscopic investigation of the effect of microstructure and energetic offset on the nature of interfacial charge transfer states in polymer: Fullerene blends [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(11):4634–4643.
- [26] Liu Jing, Chen Shangshang, Qian Deping, et al. Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(7):16089.
- [27] Li Shuixing, Zhan Lingling, Sun Chenkai, et al. Highly efficient fullerene-free organic solar cells operate at near zero highest occupied molecular orbital offsets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(7):3073–3082.
- [28] Zhong Yufei, Causa' M, Moore G J, et al. Sub-picosecond charge-transfer at near-zero driving force in polymer: Non-fullerene acceptor blends and bilayers [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1):833.
- [29] Bin Haijun, Yang Yankang, Peng Zhengxing, et al. Effect of alkylsilyl side-chain structure on photovoltaic properties of conjugated polymer donors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 8(8):1702324.
- [30] Wang Jianqiao, Han Liang, He Feng, et al. Origin of photovoltaics in organic solar cells at negligible energy level offsets: An insight of the charge accumulation effect [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(44):10404–10408.
- [31] Guo Qian, Zeng Cheng, Lei Yuchen, et al. Developing low-cost wide bandgap polymer donors based on 2-cyanopyrazine for efficient organic solar cells with negative homo offsets [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(12):7923–7931.
- [32] Xue Changguo, Tang Yu, Liu Shihui, et al. Achieving efficient polymer solar cells based on benzodithiophene-thiazole-containing wide band gap polymer donors by changing the linkage patterns of two thiazoles [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(30):13100–13107.
- [33] An Cunbin, Hou Jianhui. Benzo [1,2-b:4,5-b']dithiophene-based conjugated polymers for highly efficient organic photovoltaics [J]. *Accounts of Materials Research*, 2022, 3(5):540–551.
- [34] Ye Pan, Chen Yusheng, Wu Jianfei, et al. Wide bandgap small molecular acceptors for low energy loss organic solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(47):12591–12596.
- [35] Zheng Rui, Guo Qingxin, Hao Dan, et al. Naphthalene core-based noncovalently fused-ring electron acceptors: Effects of linkage positions on photovoltaic performances [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(48):15141–15147.