

· 专论 ·

## 含硼氮配位键的高分子电子受体材料\*

刘 俊\*\* 王利祥

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

**摘 要** 全高分子太阳能电池用高分子电子给体材料和高分子电子受体材料的共混物作为光电活性层, 是光伏技术的重要发展方向之一. 鉴于高分子受体材料的种类和数量都很少, 开发新型高分子受体材料是发展全高分子太阳能电池的关键. 有别于采用酰亚胺结构设计高分子受体材料的传统思路, 我们从硼氮配位键降低 $\pi$ -共轭体系最低未占分子轨道(LUMO)能级的基本原理出发, 在国际上率先提出了用硼氮配位键设计高分子受体材料的策略. 本文旨在总结我们在含硼氮配位键的高分子受体材料方向的研究进展. 首先阐明了硼氮配位键降低LUMO能级的原理, 揭示出硼氮配位键在重复单元和高分子中的3个作用, 然后介绍了硼氮配位键高分子受体材料的2种分子设计方法, 阐明了硼氮配位键高分子受体材料在LUMO轨道和LUMO能级调控方面的特征, 介绍了硼氮配位键高分子受体材料的吸收光谱调控、能级结构调控和电子迁移率调控, 实现了全高分子太阳能电池的器件效率从2015年的0.14%到目前的 > 6%的转变. 最后, 展望了硼氮配位键高分子受体材料在高性能全高分子太阳能电池方面的前景和重点发展方向.

**关键词** 硼氮配位键, 高分子太阳能电池, 电子受体, 能级结构, 电子迁移率

高分子太阳能电池具有可溶液加工、成本低、柔性的突出优点, 是国际科学前沿领域. 高分子太阳能电池将高分子电子给体材料和有机/高分子电子受体材料的共混物作为活性层, 夹在阴极和阳极之间, 实现从光能到电能的转化<sup>[1, 2]</sup>. 长期以来, 富勒烯衍生物都是最好的受体材料, 例如[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯(PC<sub>61</sub>BM), 茚双加成富勒烯衍生物(ICBA)等. 这是因为富勒烯衍生物具有低的最低未占分子轨道(LUMO)/最高已占分子轨道(HOMO)能级、高的电子迁移率、各向同性的电子结构、和高分子给体材料之间可以发生超快电子转移等特点, 而且富勒烯具有球形结构, 和高分子给体材料的共混相分离形貌易于调控<sup>[3]</sup>. 另一方面, 富勒烯衍生物具有以下弱点, 限制了它们未来的发展空间: (1)富勒烯的生产能耗大、成本高; (2)富勒烯衍生物在可见/近红外光区域的吸收弱, 限制了对太阳光的吸收, 不利于提高器件光电转换效率; (3)富勒烯衍生物和高分子给体材料共混的相分离形貌稳定性差. 因

此, 必须发展非富勒烯的电子受体材料<sup>[3]</sup>.

非富勒烯电子受体材料包含两类: 有机小分子和高分子. 有机小分子受体材料具有化学结构易修饰、能级结构易调节、共混形貌易调控等突出优点, 在过去几年里, 发展迅速, 其器件能量转换效率不仅超过了富勒烯受体材料, 而且已经突破了13%, 有望在近期突破15%. 中国科学家在这个领域做出了极为重要的贡献, 例如, 北京大学的占肖卫等开发了基于中间稠环单元和两端拉电子单元的A-D-A型小分子受体材料ITIC, 成为明星分子, 多个课题组利用该材料实现了器件效率超过10%<sup>[4, 5]</sup>. 中国科学院化学研究所的王朝晖等发展了系列具有三维拓扑结构的茈二酰亚胺小分子受体材料<sup>[6]</sup>, 中国科学院化学研究所的李永舫和侯剑辉等致力于高分子给体材料和有机小分子受体材料的匹配, 不仅首次实现非富勒烯受体材料器件效率超过富勒烯受体, 而且不断突破高分子太阳能电池的效率记录<sup>[7, 8]</sup>.

将高分子受体材料和高分子给体材料共混,

\* 特约专论; 2017-07-31收稿, 2017-08-30修稿; 国家重点基础研究发展计划(973计划, 项目号 2014CB643504, 2015CB655001)、国家自然科学基金(基金号 51373165, 21625403)和中国科学院先导专项(项目号 XDB12010200)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: liujun@ciac.ac.cn

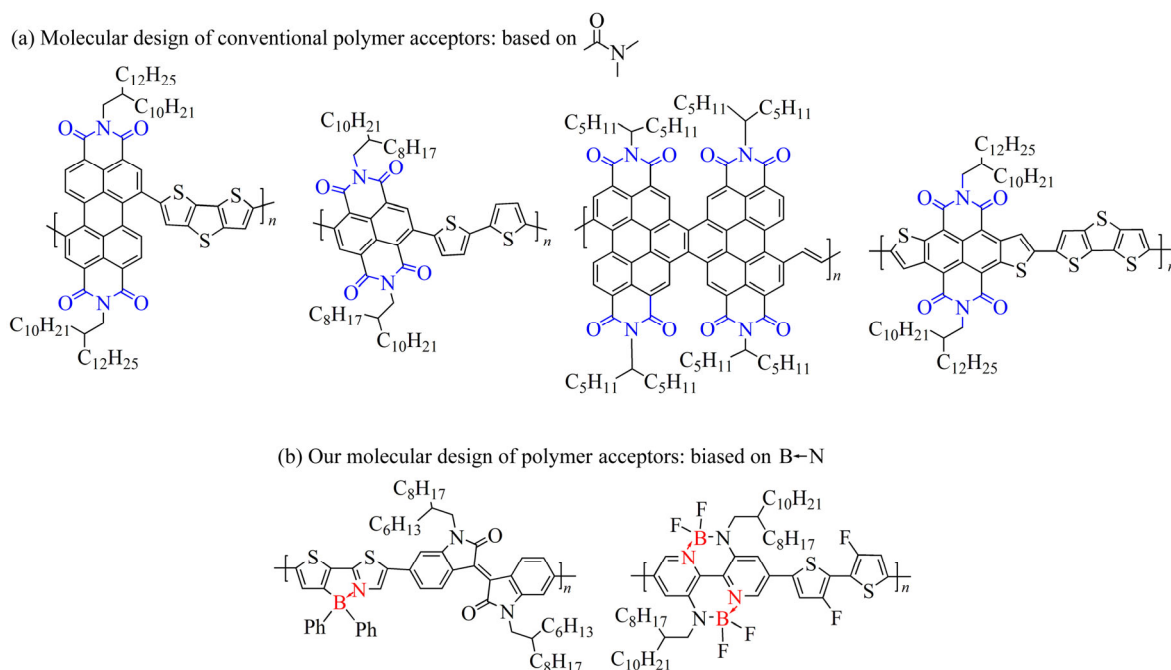
doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2017.17205

得到全高分子太阳能电池. 高分子链具有柔顺性, 而且容易缠结, 因此, 高分子的力学性质好. 全高分子太阳能电池具有共混形貌稳定性好、机械性能好的优点, 非常适合未来在柔性器件方面的应用<sup>[9-18]</sup>. 早期报道的高分子受体材料包括氰基取代的聚(对-亚苯基亚乙烯基) (CN-PPV)、茱与苯并噻二唑的交替共聚物(PF12TBT)等, 由于器件效率较低, 没有引起学术界的广泛关注. 2007年肖卫等在国际上率先报道了基于茱二酰亚胺单元的高分子受体材料<sup>[9]</sup>, 经过多年的优化和改进, 酰亚胺类高分子成为高分子受体材料领域的主流, 其全高分子太阳能电池器件效率不断提高, 目前已经达到8%~9%, 展现出高分子受体材料和全高分子太阳能电池的光明前景. 图1给出了一些代表性的高分子受体材料<sup>[9-13]</sup>. 中国科学家引领了该领域的发展, 除了肖卫等的开创性工作外, 李永舫等也将基于茱二酰亚胺单元的窄带隙高分子电子受体与中等带隙的高分子给体材料共混制备全高分子太阳能电池, 通过吸收光谱的匹配, 实现了器件效率超过8%<sup>[10]</sup>; 华南理工大学的黄飞等基于茱二酰亚胺单元的高分子受体材料, 采用环境友好溶剂制备器件, 实现了能量转换效率9.16%, 是目前全高分子太

阳能电池器件的国际最高值<sup>[11]</sup>. 北京大学的赵达慧等<sup>[12]</sup>和国家纳米科学中心的周二军等<sup>[13]</sup>, 基于新型的酰亚胺类缺电子单元, 分别开发出了高性能的高分子受体材料.

有别于采用酰亚胺结构设计高分子受体材料的传统思路, 2015年, 我们从硼氮配位键降低 $\pi$ -共轭体系LUMO能级的基本原理出发, 在国际上率先提出了用硼氮配位键设计高分子受体材料的策略<sup>[19]</sup>. 图1给出了2个代表性的硼氮配位键高分子受体材料的化学结构. 我们发展出2类含硼氮配位键的高分子受体材料<sup>[19, 20]</sup>, 其全高分子太阳能电池的能量转换效率都超过了5%<sup>[21, 22]</sup>. 通过分子设计, 调控高分子的吸收光谱、能级结构和电子迁移率, 成功地将硼氮配位键高分子受体材料的器件能量转换效率从2015年的0.14%提高到目前的超过6%. 这些工作为高分子受体材料领域提供了新设计思路和新材料体系, 也为揭示高分子受体材料的“化学结构-光电性质-器件性能”之间的关联提供了新认识.

本专论旨在总结我们课题组在硼氮配位键高分子受体材料方向的研究进展. 首先阐明了硼氮配位键降低LUMO能级的原理, 并设计有机小分子和高分子中证明了该原理. 揭示出硼氮配位



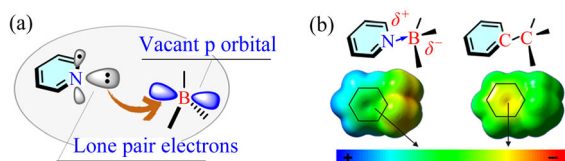
**Fig. 1** (a) Examples of traditional polymer electron acceptors based on imide structure; (b) Examples of our polymer electron acceptors containing B←N unit

键在重复单元和聚合物中的三方面作用(降低LUMO/HOMO能级、红移吸收光谱、固定平面化构型),然后介绍了硼氮配位键高分子受体材料的2种分子设计方法(A-A型高分子、D-A型高分子),阐明了硼氮配位键高分子受体材料在电子结构方面的特征(LUMO轨道离域、LUMO能级可调),介绍了硼氮配位键高分子受体材料的吸收光谱调控、能级结构调控和电子迁移率调控.最后,我们展望了硼氮配位键高分子受体材料在高性能全聚合物太阳能电池方面的前景和重点发展方向.

## 1 硼氮配位键降低LUMO能级的原理

### 1.1 基本原理

如图2所示,硼原子具有一个空的2p轨道,氮原子具有一对孤对电子,硼原子和氮原子之间能够形成硼氮配位键.硼氮配位键中氮原子带有部分正电荷,硼原子带有部分负电荷.当把硼氮配位键中的氮原子嵌入到 $\pi$ -共轭体系后,氮原子上的正电荷使整个 $\pi$ -共轭体系的静电势增加,缺电子性质增强,导致 $\pi$ -共轭体系的LUMO能级大幅度降低.高分子受体材料最核心的要求是低的LUMO/HOMO能级,因此,基于硼氮配位键降低 $\pi$ -共轭体系LUMO能级的原理,可以用硼氮配位键设计共轭高分子,作为高分子受体材料<sup>[23]</sup>.

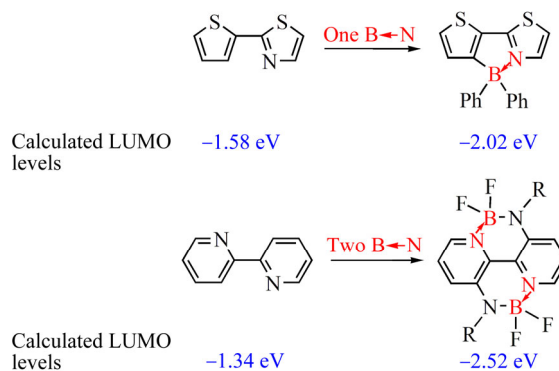


**Fig. 2** (a) Schematic illustration of boron-nitrogen coordination bond; (b) Schematic illustration of increased static potential of  $\pi$ -conjugated system with B $\leftarrow$ N unit (Reprinted with permission from Ref.[23]; Copyright (2017) Science China Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg)

### 1.2 有机小分子中的证实

在早期文献报道的含硼有机小分子中,可以发现硼氮配位键降低共轭小分子LUMO能级的现象<sup>[24-26]</sup>.我们采用密度泛函理论(DFT)计算,用2个分子设计验证了硼氮配位键的原理.如图3所示,在噻吩基噻唑的基础上引入1个硼氮配位

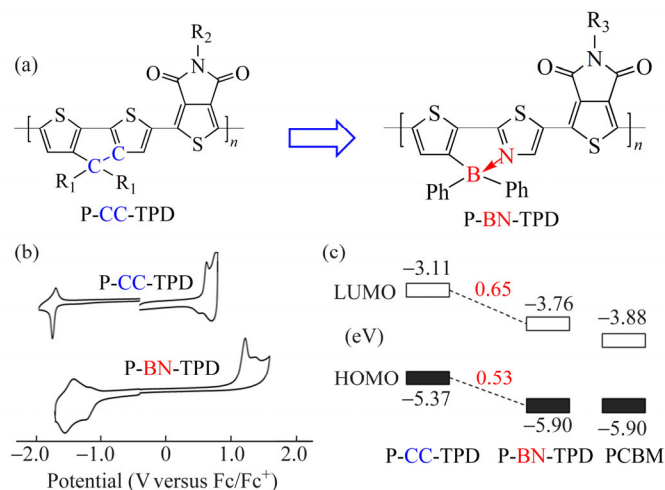
键,得到硼氮配位键桥联的噻吩基噻唑(BNTT),其理论计算得到的LUMO能级从 $-1.58$  eV降低到 $-2.02$  eV,降低了 $0.44$  eV.后文中可以看到,BNTT是一个缺电子单元,与其他缺电子单元共聚,就能够得到A-A(acceptor-acceptor)型高分子受体材料.在联吡啶的基础上引入2个硼氮配位键,得到双硼氮配位键桥联的联吡啶(BNBP),其理论计算得到的LUMO能级从 $-1.34$  eV大幅度降低到 $-2.52$  eV,降低了 $1.18$  eV.后文中可以看到,BNBP单元也是一个很强的缺电子单元,与其他推电子单元共聚,就能够得到D-A(donor-acceptor)型高分子受体材料.



**Fig. 3** Calculated LUMO energy levels of the four molecules with and without B $\leftarrow$ N unit

### 1.3 高分子中的证实

用2个高分子的对比,进一步证实了硼氮配位键的原理.如图4所示,P-CC-TPD是一种常见的高分子电子给体材料,其循环伏安测试得到的LUMO/HOMO能级分别为 $-3.11$  eV/ $-5.37$  eV.将P-CC-TPD重复结构单元中的一个碳碳共价键(C-C)用硼氮配位键(B $\leftarrow$ N)取代(C-C和B $\leftarrow$ N是等电子体),得到的高分子P-BN-TPD,其LUMO/HOMO能级分别为 $-3.76$  eV/ $-5.90$  eV.相比于P-CC-TPD,P-BN-TPD的LUMO能级降低了 $0.65$  eV,HOMO能级降低了 $0.53$  eV.而且,P-BN-TPD的LUMO/HOMO能级与常用的富勒烯受体材料PC<sub>61</sub>BM的能级( $-3.88$  eV/ $-6.11$  eV)相当,表明P-BN-TPD是高分子电子受体材料.以上结果说明,在重复单元中用1个硼氮配位键取代碳碳共价键,可以将共轭高分子的LUMO/HOMO能级降低 $0.5 \sim 0.6$  eV,将常见的高分子电子给体材料转变为高分子电子受体材料<sup>[19]</sup>.



**Fig. 4** (a) Chemical structures, (b) cyclic voltammograms and (c) LUMO/HOMO energy levels of the two polymers with C—C unit or with B←N unit (Reprinted with permission from Ref.[19]; Copyright (2015) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

#### 1.4 硼氮配位键和硼氮共价键的区别

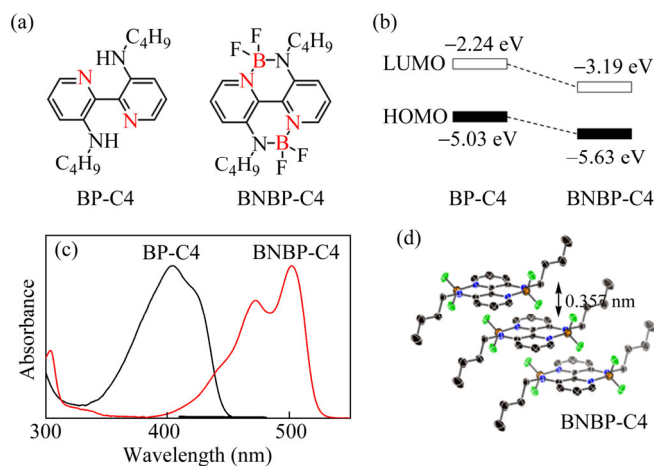
需要特别介绍的是, 含有硼氮共价键(B—N)的有机硼分子最近在有机光电材料中得到了应用, 展现出优异的器件性能. 例如, 北京大学裴坚和王婕好等开发了含硼氮共价键的四噻吩并萘单元和纳米石墨烯分子, 并将其首次用于有机场效应晶体管器件中, 空穴迁移率达到 $0.23 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [27, 28]. 硼氮配位键和硼氮共价键的电子结构和性质明显不同:

硼氮共价键中, 硼原子采取 $\text{sp}^2$ 轨道杂化; 而硼氮配位键中, 硼原子采取 $\text{sp}^3$ 轨道杂化.

硼氮共价键与碳碳双键( $\text{C}=\text{C}$ )是等电子体, 它具有一定的 $\pi$ 共轭性质; 而硼氮配位键与碳碳单键( $\text{C}-\text{C}$ )是等电子体, 它没有 $\pi$ 共轭性质.

硼氮共价键的偶极矩较小, 例如胺基硼烷中B—N键的偶极矩为1.844 Debye; 而硼氮配位键的偶极矩很大, 例如氨硼烷中B←N键的偶极矩为5.216 Debye.

硼氮共价键可被用于构建具有空穴传输特性的 $p$ -型有机半导体材料; 而如本文所述, 硼氮配位键可被用于构建具有电子传输特性的 $n$ -型有机/高分子半导体材料.



**Fig. 5** (a) Chemical structures of the model compound of BNBP and the corresponding compound without B←N unit; (b) LUMO/HOMO energy levels and (c) UV-Vis absorption spectra of the two compounds; (d) Single-crystal structure of BNBP-C4 (Reprinted with permission from Ref.[20]; Copyright (2016) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

## 2 硼氮配位键的三方面作用

我们设计合成了BNBP单元,并将其成功用于构建高分子受体材料.如图5所示,通过对比BNBP的模型化合物BNBP-C4和其前体BP-C4的性质,发现硼氮配位键在BNBP重复单元和高分子中具有三方面作用<sup>[20]</sup>.

降低LUMO/HOMO能级.循环伏安测试表明,BNBP-C4的LUMO/HOMO能级为 $-3.19\text{ eV}/-5.63\text{ eV}$ ,较其前体BP-C4的LUMO/HOMO能级( $-2.24\text{ eV}/-5.03\text{ eV}$ )大幅度降低,原因如前所述.BNBP的低LUMO/HOMO能级满足了高分子受体材料在能级结构方面的要求.

红移吸收光谱.紫外可见吸收光谱测试表明,BNBP-C4的吸收峰比BP-C4的红移了约80 nm.硼氮配位键的引入使2个吡啶单元之间的C—C键键长,由BP-C4中的0.1490 nm减小到BNBP-C4中的0.1437 nm,使这个C—C键有更多双键的性质,导致2个吡啶单元之间的有效共轭程度增加,带隙减小,吸收光谱红移.这种吸收光谱的红移,有利于增强高分子受体材料的太阳光吸收能力.

固定平面化构型.单晶结构表明,BNBP-C4分子呈现近平面构型,分子形成紧密的柱状堆积结构, $\pi$ - $\pi$ 堆积距离为0.357 nm,并且分子柱间形成F...H弱相互作用.BNBP单元的紧密 $\pi$ 堆积和分子间F...H作用有利于提高高分子受体材料的载流子迁移率.

综上所述,硼氮配位键的三方面作用,都使BNBP单元适合用于设计高分子受体材料.

## 3 硼氮配位键高分子受体材料的2种分子设计方法

基于硼氮配位键降低 $\pi$ -共轭体系LUMO能级的原理,我们提出硼氮配位键高分子受体材料的

2种分子设计方法.一种是基于含有1个硼氮配位键的缺电子单元,与其他缺电子单元交替共聚,构建A-A型高分子受体材料,该方法得到的高分子受体材料的器件能量转换效率超过5%<sup>[19, 21]</sup>.第2种是基于含有2个硼氮配位键的缺电子单元,与其他富电子单元交替共聚,构建D-A型高分子受体材料,该方法得到的高分子受体材料的器件能量转换效率超过6%<sup>[20, 22]</sup>.这两种方法得到的材料与经典的基于酰亚胺结构的高分子受体材料在器件性能上都具有可比性.

### 3.1 含1个硼氮配位键的A-A型高分子受体材料

硼氮配位键桥联的噻吩基噻唑(BNTT)单元中含有1个硼氮配位键,是一个缺电子单元.由于BNTT单元的缺电子能力不够强,BNTT单元与常见的富电子单元交替共聚得到的D-A型高分子,LUMO/HOMO能级不够低,可以用作高分子给体材料<sup>[29]</sup>,无法用作高分子受体材料.但是,将BNTT单元与常见的缺电子单元共聚得到的A-A型高分子,具有低的LUMO/HOMO能级,可以用作高分子受体材料,实现优异的全高分子太阳能电池器件性能.因此,我们开发出一类A-A型硼氮配位键高分子受体材料.

图6给出了3个已报道的A-A型硼氮配位键高分子受体材料.P-BN-TPD是BNTT单元与TPD单元的共聚物,其LUMO/HOMO能级为 $-3.76\text{ eV}/-5.90\text{ eV}$ ,空间电荷限制电流(SCLC)方法测得的电子迁移率为 $3.4 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ,将其与经典的高分子给体材料P3HT(化学结构见图7)共混制备的全高分子太阳能电池,器件的能量转换效率为0.14%,器件较低的原因在于高分子受体材料的电子迁移率低<sup>[19]</sup>.

P-BN-IID是BNTT单元与异靛蓝(IID)单元的交替共聚物,其LUMO/HOMO能级为 $-3.80\text{ eV}/-5.84\text{ eV}$ ,SCLC方法测得的电子迁移率为 $2.8 \times$

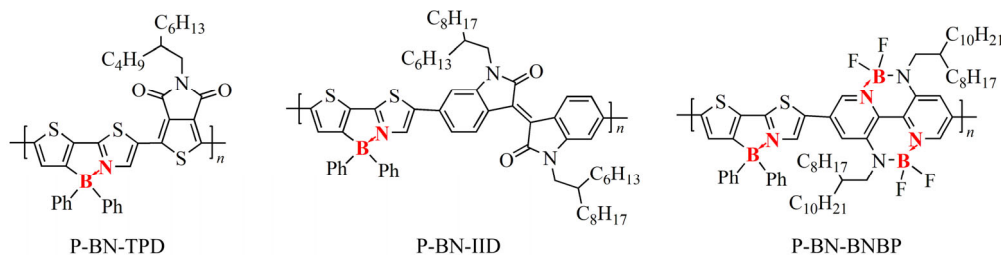


Fig. 6 Chemical structures of the three A-A type polymer electron acceptors containing B←N unit

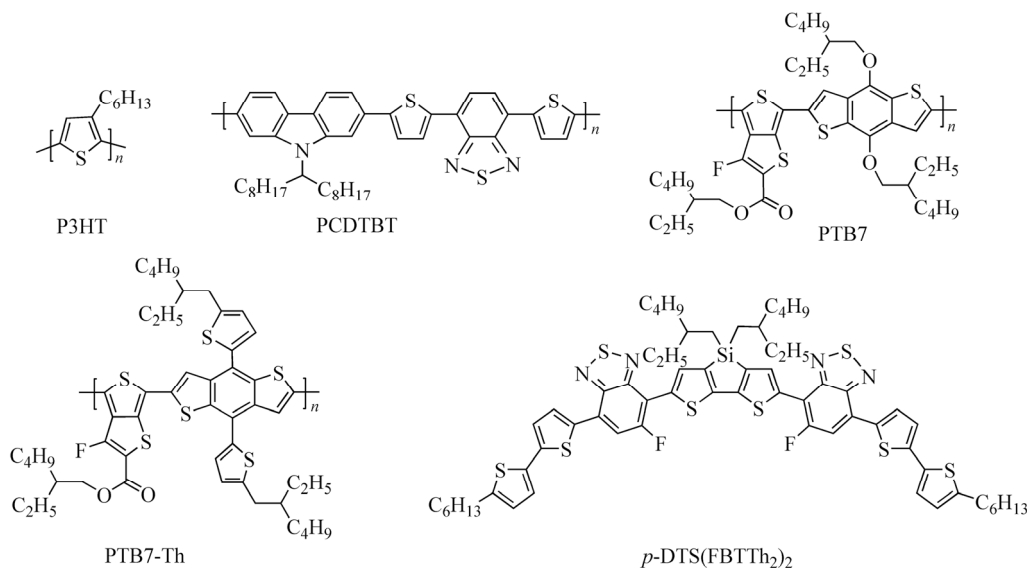


Fig. 7 Chemical structures of the polymer/molecular electron donors used in the all-PSCs

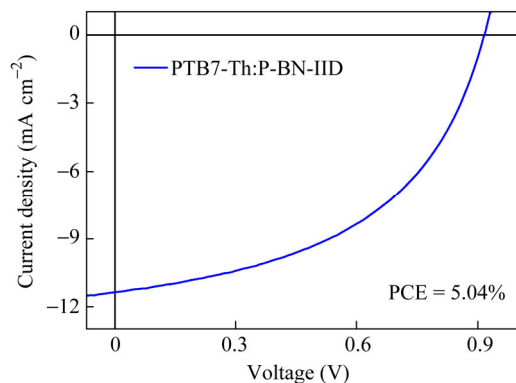


Fig. 8 Current density-voltage curve of the all-PSCs with the blend of PTB7-Th and P-BN-IBD as the active layer

$10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 将其与高分子给体材料PTB7-Th (化学结构见图7)共混制备的全高分子太阳能电池, 器件的开路电压为0.92 V, 短路电流为  $11.37 \text{ mA cm}^{-2}$ , 填充因子为0.48, 能量转换效率为5.04%。图8给出了该器件在AM1.5G模拟太阳光下的电压-电流密度曲线。该结果充分证实了采用含有1个硼氮配位键的缺电子单元, 构建A-A型高分子受体材料的设计思路的可行性<sup>[21]</sup>。

我们还制备了BNTT单元与BNBP单元的交替共聚物P-BN-BNBP, 其LUMO/HOMO能级为  $-3.63 \text{ eV}/-5.82 \text{ eV}$ , 电子迁移率为  $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 将其与高分子给体材料PTB7-Th共混制备的全高分子太阳能电池, 器件的能量转换效率为2.47%<sup>[30]</sup>。

### 3.2 含2个硼氮配位键的D-A型高分子受体材料

我们设计并合成了含有2个硼氮配位键的BNBP单元, 这2个硼氮配位键使BNBP成为一个非常强的缺电子单元。BNBP单元与常见的推电子单元交替共聚得到的D-A型高分子, 具有低的LUMO/HOMO能级, 即可用作高分子给体材料<sup>[19]</sup>。我们已经开发了一系列基于BNBP单元的高分子受体材料, 并对其吸收光谱、能级结构和电子迁移率进行了优化和改进, 实现了优异的全高分子太阳能电池器件性能。图9给出了这些高分子的化学结构。下面选3个例子予以介绍。

首先制备了P-BNBP-T, 即BNBP单元和噻吩单元的交替共聚物。P-BNBP-T薄膜的紫外可见吸收光谱的吸收峰位在622 nm, 光学带隙为1.92 eV, 其LUMO/HOMO能级为  $-3.50 \text{ eV}/-5.77 \text{ eV}$ , 电子迁移率为  $6.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。其LUMO/HOMO能级与经典高分子给体材料PTB7匹配, 将P-BNBP-T与PTB7共混制备的全高分子太阳能电池器件, 开路电压为1.09 V, 短路电流为  $7.09 \text{ mA cm}^{-2}$ , 填充因子为0.44, 能量转换效率为3.38%<sup>[20]</sup>。该结果证明了用含有2个硼氮配位键的BNBP单元设计D-A型高分子受体材料的可行性。

P-BNBP-fBT是BNBP单元与3,3'-二氟代联噻吩单元的交替共聚物。其LUMO/HOMO能级为  $-3.62 \text{ eV}/-5.87 \text{ eV}$ , 可以和大多数高分子给体材料匹配。P-BNBP-fBT的电子迁移率达到  $2.4 \times$

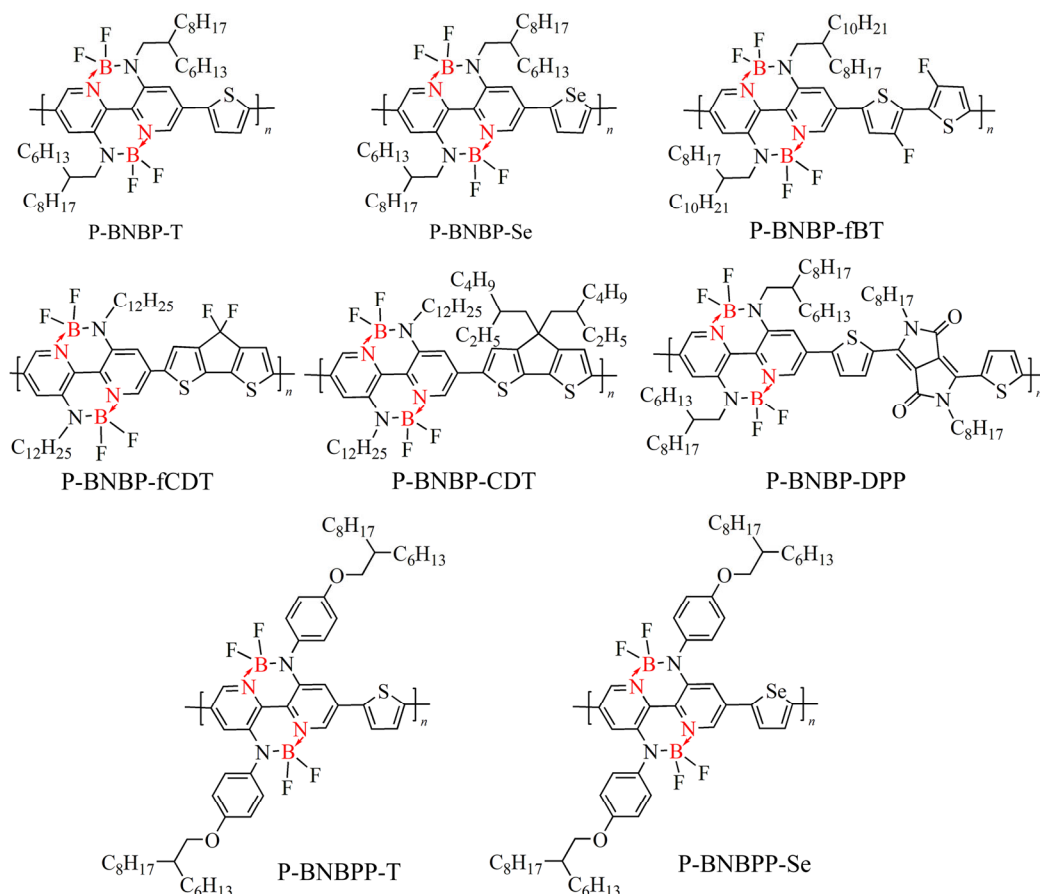


Fig. 9 Chemical structures of the D-A type polymer electron acceptors containing B←N unit

$10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 与经典高分子受体材料的电子迁移率相当, 也与常用的高分子给体材料的空穴迁移率相当. 将 P-BNBP-fBT 与高分子给体材料 PTB7-Th 共混制备的全高分子太阳能电池, 能量转换效率达到 6.26%<sup>[22]</sup>. 图 10 给出了该器件在 AM1.5G 模拟阳光下的电压-电流密度曲线.

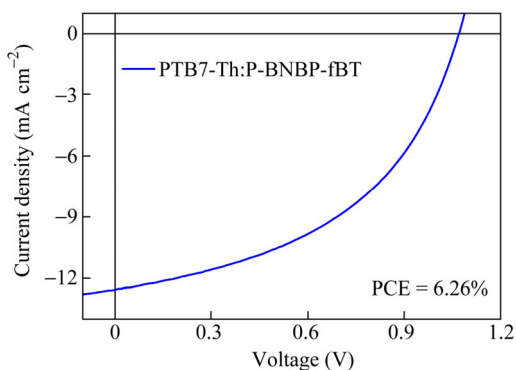


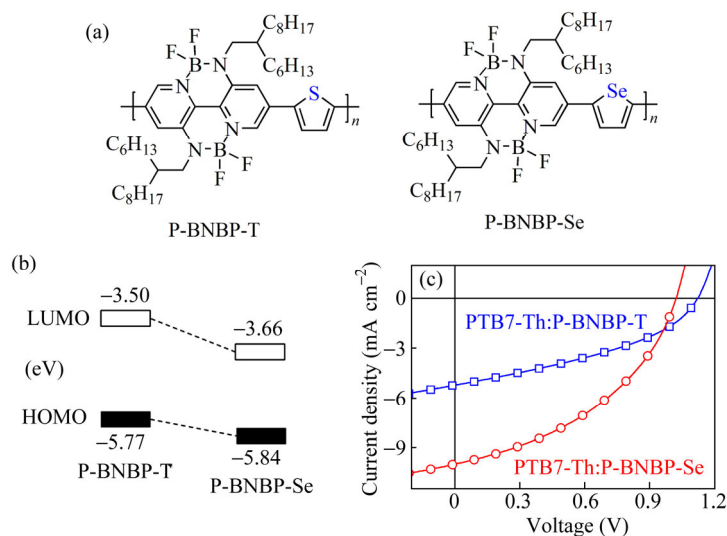
Fig. 10 Current density-voltage curve of the all-PSCs with the blend of PTB7-Th and P-BNBP-fBT as the active layer

共轭高分子的侧链对于其光电器件性能十分重要, 李永舫和侯剑辉等提出了采用共轭侧链设计高分子给体材料的策略, 提高了器件性能, 共轭侧链的策略已经被广泛用于高性能高分子给体材料的设计<sup>[31]</sup>. 我们借鉴该学术思想, 在 P-BNBP-T 的基础上, 用共轭的烷氧基苯基侧链取代常用的烷基侧链, 发展了带有共轭侧链的高分子受体材料 P-BNBPP-T. 其 LUMO/HOMO 能级为  $-3.72 \text{ eV}/-5.74 \text{ eV}$ , 电子迁移率  $3.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . P-BNBPP-Se 与高分子给体材料 PTB7-Th 共混, 器件的能量转换效率 4.66%<sup>[32]</sup>.

#### 4 硼氮配位键高分子受体材料的特征

经典的高分子受体材料是萘二酰亚胺单元与联噻吩单元的交替共聚物(N2200), 硼氮配位键高分子受体材料在电子结构上与该材料不同, 特征表现在 LUMO 轨道离域, LUMO 能级可调控.





**Fig. 12** (a) Chemical structures and (b) LUMO/HOMO energy levels of P-BNBP-T and P-BNBP-Se; (c) Current density-voltage curves of the all-PSCs based on PTB7-Th:P-BNBP-T blend or PTB7-Th:P-BNBP-Se blend (Reproduced from Ref.[33]; Copyright (2016) with permission from The Royal Society of Chemistry)

量转换效率从2.24%提高到4.26%<sup>[33]</sup>.

硼氮配位键高分子受体材料LUMO能级可调的特点,为发展高开路电压的高分子太阳能电池器件提供了材料基础.例如,选择具有高LUMO能级的P-BNBP-T作为受体材料,具有低HOMO能级的PCDTBT(化学结构见图7)作为给体材料,共混制备的全高分子太阳能电池的开路电压达到1.30 V,比基于PCDTBT给体和传统的PC<sub>61</sub>BM受体或N2200受体的器件开路电压高0.3 ~ 0.4 V,这也是目前报道的高分子太阳能电池开路电压的最高值之一<sup>[34]</sup>.我们也将P-BNBP-T高分子受体与*p*-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>小分子给

体(化学结构见图7)共混制备了器件,器件的开路电压为1.08 V,能量转换效率为3.50%<sup>[35]</sup>.

太阳能电池的光子能量损失( $E_{\text{loss}}$ ),也就是材料光学带隙( $E_g$ )与器件开路电压( $V_{\text{OC}}$ )的差值( $E_{\text{loss}} = E_g - eV_{\text{OC}}$ ),是能量转换效率的关键限制因素之一<sup>[36]</sup>.无机太阳能电池的光子能量损失一般在0.35 ~ 0.5 eV范围,能量转换效率高,而有机太阳能电池的光子能量损失一般在0.7 ~ 1.0 eV的范围,很少低于0.6 eV<sup>[37]</sup>.基于硼氮配位键高分子受体材料的全高分子太阳能电池器件,能够实现很高的开路电压,如表2所示,其光子能量损失可以降低到0.5 eV左右.例如,将P-BNBP-fBT

**Table 2** All-PSCs device performance of the polymer electron acceptors containing B←N unit

Polymer donor	Polymer acceptor	$V_{\text{OC}}$ (V)	$J_{\text{SC}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	PCE (%)	$E_{\text{loss}}$ (eV)
PTB7-Th	P-BN-TPD	1.08	0.51	22	0.15	0.50
PTB7-Th	P-BN-IID	0.92	11.37	48	5.04	0.66
PTB7	P-BNBP-BN	1.04	6.21	38	2.47	0.63
PTB7-Th	P-BNBP-T	1.12	5.24	39	2.27	0.46
PTB7	P-BNBP-T	1.09	7.09	44	3.38	0.58
PCDTBT	P-BNBP-T	1.30	5.41	45	3.20	0.60
<i>p</i> -DTS(FBTTh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	P-BNBP-T	1.08	7.21	45	3.50	0.64
PTB7-Th	P-BNBPP-T	1.11	7.58	45	3.77	0.47
PTB7-Th	P-BNBP-Se	1.03	10.02	42	4.26	0.55
PTB7-Th	P-BNBPP-Se	1.07	9.21	45	4.46	0.51
PTB7-Th	P-BNBP-fBT	1.07	12.69	47	6.26	0.51
P3HT	P-BNBP-CDT	1.01	4.98	35	1.76	0.84
PTB7-Th	P-BNBP-fCDT	0.99	8.78	44	3.83	0.59
PTB7	P-BNBP-DPP	0.88	7.54	41	2.69	0.68

受体与PTB7-Th给体共混的器件, 光子能量损失为0.51 eV, 能量转换效率6.26%<sup>[22]</sup>; 将P-BNBP-T受体与PTB7-Th给体共混的器件, 光子能量损失为0.47 eV, 能量转换效率3.77%<sup>[32]</sup>. 这些小的光子能量损失说明, 硼氮配位键高分子受体材料的器件性能尚有巨大的提升空间. 另一方面, 硼氮配位键高分子受体材料光子能量损失小的原因尚不明确, 有待从光物理角度进行研究.

## 5 硼氮配位键高分子受体材料的性质调控

电子受体材料的设计需要满足4个基本要求: (1)宽吸收光谱, 使活性层更好地吸收太阳光; (2)低LUMO/HOMO能级, 保证电荷分离; (3)高电子迁移率, 改善活性层中电子传输; (4)合适的给受体共混形貌, 同时保证激子解离和电荷传输. 我们通过分子设计, 调控了硼氮配位键高分子受体材料的关键光电性质.

### 5.1 吸收光谱调控

基于BNBP单元的高分子受体材料一般吸收光谱较窄、光学带隙较大, 不利于太阳光吸收. 例如, P-BNBP-T的最大吸收波长在622 nm, 光学带隙为1.92 eV. 可以通过与窄带隙单元共聚的方法, 减小BNBP高分子受体材料的光学带隙, 拓宽吸收光谱. 吡咯并吡咯二酮(DPP)单元是一种常用的窄带隙单元, 如图13所示, 将BNBP单元与DPP单元交替共聚得到的高分子P-BNBP-DPP, 其最大吸收波长红移到762 nm, 光学带隙降低到1.56 eV. 将P-BNBP-DPP与PTB7给体共混制备的全高分子太阳能电池, 在300 ~ 800 nm宽光谱范围内具有光响应, 器件的能量转换效率为2.69%<sup>[38]</sup>.

### 5.2 能级结构调控

如前所述, 硼氮配位键高分子受体材料的LUMO轨道是离域在整个高分子主链上的, 可以通过共聚单元对高分子的LUMO能级进行有效调控, 提高器件的开路电压, 减小光子能量损失. 表2列出了我们已报道的系列硼氮配位键高分子受体材料的LUMO能级, 可以看出, 这些高分子的LUMO能级在-3.5 eV到-3.8 eV的范围<sup>[38, 39]</sup>. 一方面, 高分子的LUMO能级受到共聚单元的影响, 例如, P-BNBP-fBT与P-BNBP-BT相比, 共

聚单元中拉电子的氟取代基使高分子的LUMO能级降低<sup>[22]</sup>. 另一方面, 高分子的LUMO能级也受到BNBP单元上取代基的影响, 例如, P-BNBP-T与P-BNBP-T相比, N原子上的烷基取代基替换为烷氧基苯基, 使高分子的LUMO能级下降<sup>[27]</sup>.

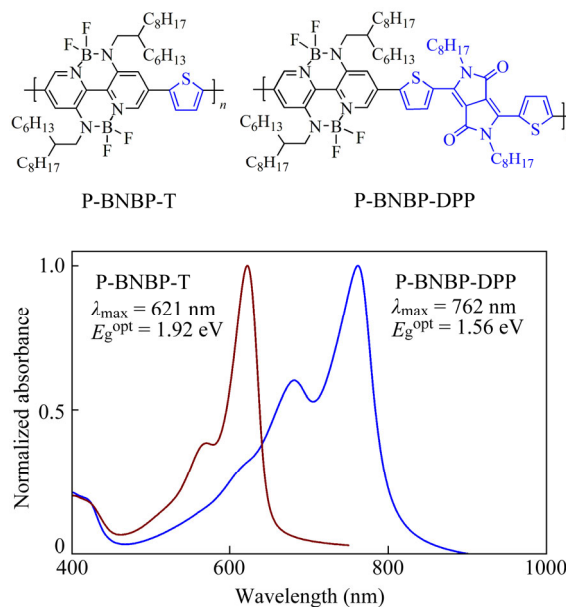
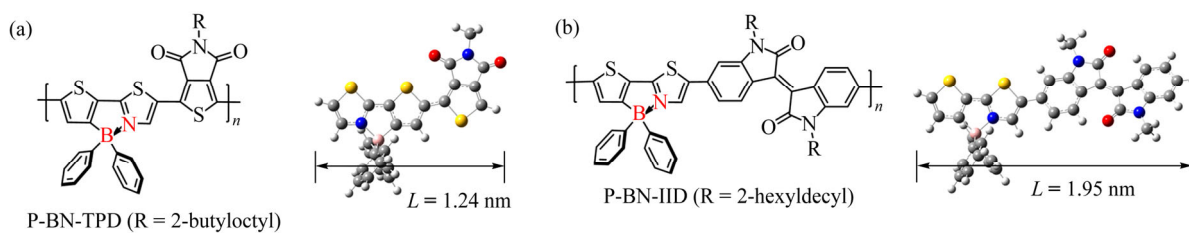


Fig. 13 Chemical structures and UV-Vis absorption spectra in thin film of P-BNBP-T and P-BNBP-DPP

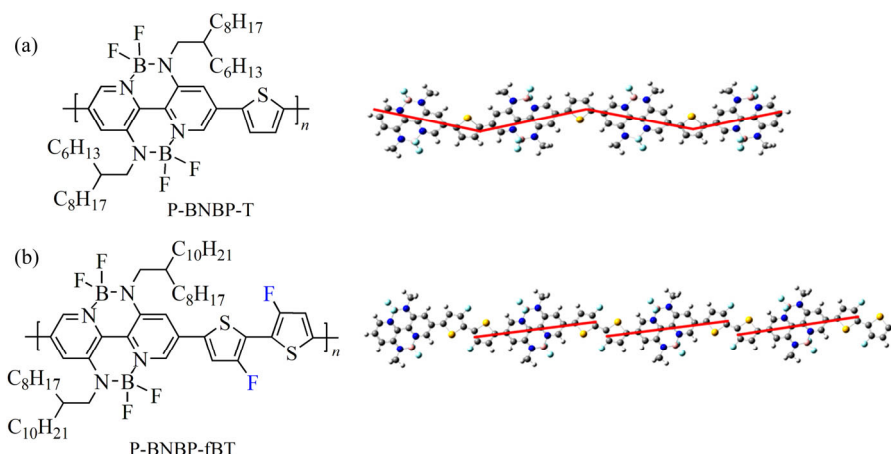
### 5.3 电子迁移率调控

我们通过多种分子设计, 调控了硼氮配位键高分子受体材料的电子迁移率.

P-BN-TPD的电子迁移率仅为 $3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 导致其器件效率低, 这是因为硼原子上苯基具有大空间位阻效应, 不利于高分子主链进行紧密的 $\pi$ 堆积, 妨碍了载流子在高分子链间的传输. 我们通过采用大的平面型共聚单元, 抑制侧链苯基的位阻作用, 减小 $\pi$ - $\pi$ 堆积距离, 提高了高分子的电子迁移率. 如图14所示, 用长的平面型共聚单元IID取代TPD共聚单元, 得到高分子P-BN-IID. DFT计算优化的分子结构表明, P-BN-TPD的重复单元长度为1.24 nm, 而P-BN-IID的重复单元长度增加到1.95 nm. 高分子的 $\pi$ - $\pi$ 堆积距离从P-BN-TPD的0.46 nm减小到P-BN-IID的0.38 nm. 因此, 高分子的电子迁移率提高了近2个数量级, P-BN-IID的电子迁移率达到 $2.80 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . 与PTB7-Th共混制备的全高分子太阳能电池, P-BN-TPD的器件效率为0.12%, 而P-BN-IID的器件效率提高到5.04%<sup>[21]</sup>.



**Fig. 14** Chemical structures and optimized molecular configurations of the repeating units of (a) P-BN-TPD and (b) P-BN-IID (Reproduced from Ref.[21]; Copyright (2016) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)



**Fig. 15** Chemical structures and optimized molecular configurations of the model compounds of (a) P-BNBP-T and (b) P-BNBP-fBT (Reproduced from Ref.[22]; Copyright (2016) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

通过改进高分子主链的构型,也可以提高电子迁移率.例如,如图15所示,DFT计算优化的分子结构表明,共聚单元为噻吩的P-BNBP-T,高分子主链是波浪构型,不利于固态的紧密堆积,电子迁移率 $6.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,而共聚单元为3,3'-二氟代联噻吩的P-BNBP-fBT,高分子主链是准直线构型,利于固态的紧密堆积,而且氟原子的弱相互作用增强了分子间相互作用,P-BNBP-fBT的电子迁移率达到 $2.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [22].将P-BNBP-fBT用作有机场效应晶体管的活性层,测试得到其电子迁移率为 $0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [40].

通过采用刚性的共聚单元,实现了高分子受体材料电子迁移率的提高.例如P-BNBP-fBT的共聚单元为3,3'-二氟代联噻吩,为了固定2个噻吩之间的平面化构型,我们开发出了新型共聚单元:4,4-二氟-4H-环戊联噻吩(fCDT)单元,用二氟亚甲基固定了共聚单元的平面化构型.相应的高分子受体材料P-BNBP-fCDT的电子迁移率提高到 $3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [41].

“共轭侧链”也是提高高分子受体材料电子

迁移率的有效方法.P-BNBP-T和P-BNBP-T具有相同的高分子主链,P-BNBP-T采用烷基侧链,电子迁移率为 $6.90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,而P-BNBP-T采用烷氧基苯基共轭侧链,电子迁移率提高到 $3.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,提高了近5倍[32].

#### 5.4 共混形貌调控

为了保证活性层中激子的扩散/解离,同时提供电子/空穴传输的通道,器件活性层中高分子给体和受体共混物要形成双连续相互穿网络结构.高分子的成膜行为不同于有机小分子:高分子链较大,且容易缠结,导致高分子链的扩散速度慢,而且链段运动受到相邻链段的影响,高分子链段运动受限.这导致高分子给体/受体共混相分离形貌存在相区不纯、多级相分离的问题.我们开发硼氮配位键高分子受体材料的时间较短,尚未对高分子给体/受体共混相分离形貌调控进行系统研究.面向全高分子太阳能电池的器件性能提升,硼氮配位键高分子受体材料的下一步重点发展方向是共混相分离形貌调控.拟通过分子设计,调控硼氮配位

键高分子受体材料的溶液聚集能力和结晶性, 研究高分子给体/高分子受体的共混相分离行为。

## 6 结论与展望

综上所述, 有别于采用酰亚胺结构设计高分子受体材料的传统思路, 我们从硼氮配位键降低 $\pi$ -共轭体系LUMO能级的基本原理出发, 提出了用硼氮配位键设计高分子受体材料的策略。阐明了硼氮配位键降低LUMO能级的基本原理, 并用有机小分子和高分子证实了该原理。揭示出硼氮配位键对于重复单元和高分子的三方面作用: 降低LUMO/HOMO能级、红移吸收光谱、固定平面化构型。提出了用硼氮配位键设计高分子受体材料的2种分子设计方法, 阐明了硼氮配位键高分子受体材料LUMO能级可调控、器件开路电压高的特征。我们通过分子设计, 调控了硼氮配位键高分子受体材料的吸收光谱、能级结构和电子迁移率。

2015年我们初次报道硼氮配位键高分子受体材料, 其全高分子太阳能电池器件效率0.14%, 经过分子设计的改进, 目前其器件效率已经超过6%。

太阳能电池能量转换效率极限的限制因素是光子能量损失, 高分子太阳能电池的光子能量损失较大, 一般都在0.6 eV以上。实现高分子太阳能电池效率的突破, 必须减小光子能量损失。

基于硼氮配位键高分子受体材料的全高分子太阳能电池器件, 其光子能量损失只有0.5 eV左右, 说明硼氮配位键高分子受体材料的能量转换效率在理论上有很大的提升空间。

面向高性能全高分子太阳能电池, 高分子受体材料需要满足4个要求: 低LUMO/HOMO能级、高电子迁移率、宽吸收光谱、合适的给体/受体共混相分离形貌。已有结果表明, 硼氮配位键高分子受体材料在吸收光谱、能级结构和电子迁移率方面, 均可满足受体材料的要求。因此, 需要在现有工作基础上, 针对共混相分离形貌调控, 对硼氮配位键高分子受体材料进行分子设计和器件优化。鉴于高分子链扩散速度慢、链段运动受限的特点, 高分子的溶液成膜相分离行为不同于有机小分子。因此, 需要基于高分子的特点, 通过分子设计, 调控硼氮配位键高分子受体材料的溶液聚集行为和结晶性, 调控高分子给体/高分子受体共混相分离形貌。

鉴于硼氮配位键为调控 $\pi$ -共轭体系的电子结构提供了新原理和新方法, 我们认为, 硼氮配位键也可以用于小分子受体材料的设计, 这不仅会为小分子受体材料拓展出新的材料体系, 而且有望为小分子受体材料带来前所未有的新颖光电性质。目前国际学术界在硼氮配位键小分子受体材料方向的研究是空白, 该方向有取得原创性成果的机遇。



**作者简介:** 刘俊, 男, 1980年11月生, 中国科学院长春应用化学研究所研究员。2001年本科毕业于武汉大学化学基地班, 2007年在长春应用化学研究所获得博士学位, 2007 ~ 2012年在德国维尔茨堡大学、美国加州大学洛杉矶分校、美国凯斯西储大学做博士后研究。2013年加入中国科学院长春应用化学研究所工作。获得的荣誉包括全国优秀博士学位论文(2009年)、中共中央组织部青年千人计划(2012年)、国家杰出青年科学基金(2016年)。现在研究方向为全高分子太阳能电池与共轭高分子化学。在单一高分子白光材料、溶液加工型石墨烯电极界面材料、含硼氮配位键高分子电子受体材料3个方向, 做出了具有创新性和系统性的研究工作。

## REFERENCES

- 1 Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. *Science*, 1995, 270: 1789 – 1791
- 2 Zhang S, Ye L, Zhao W, Yang B, Wang Q, Hou J H. *Sci China Chem*, 2015, 58: 248 – 256
- 3 He Y J, Li Y F. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 1970 – 1983
- 4 Lin Y Z, Wang J Y, Zhang Z G, Bai H T, Li Y F, Zhu D B, Zhan X W. *Adv Mater*, 2015, 27: 1170 – 1174
- 5 Li Z, Jiang K, Yang G, Lai J Y L, Ma T, Zhao J, Ma W, Yan H. *Nat Commun*, 2016, 7: 13094
  
- 6 Sun D, Meng D, Cai Y H, Fan B B, Li Y, Jiang W, Huo L J, Sun Y M, Wang Z H. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11156 – 11162
- 7 Zhao W, Qian D, Zhang S, Li S, Inganäs O, Gao F, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28: 4734 – 4739
- 8 Zhao W, Li S, Yao H, Zhang S, Zhang Y, Yang B, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7148 – 7151
- 9 Zhan X W, Tan Z A, Domercq B, An Z S, Zhang X, Barlow S, Li Y F, Zhu D B, Kippelen B, Marder S R. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7246 – 7247
- 10 Gao L, Zhang Z G, Xue L W, Min J, Zhang J Q, Wei Z X, Li Y F. *Adv Mater*, 2016, 28: 1884 – 1890
- 11 Fan B, Ying L, Wang Z, He B, Jiang X F, Huang F, Cao Y. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1243 – 1251
- 12 Zhou Y, Kurosawa T, Ma W, Guo Y, Fang L, Vandewal K, Diao Y, Wang C, Yan Q, Reinspach J, Mei J, Appleton A L, Koleilat G I, Gao Y, Mannsfeld S C B, Salleo A, Ade H, Zhao D, Bao Z. *Adv Mater*, 2014, 26: 3767 – 3772
- 13 Yang J, Xiao B, Tajima K, Nakano M, Takimiya K, Tang A, Zhou E. *Macromolecules*, 2017, 50: 3179 – 3185
- 14 Li W, Roelofs W S C, Turbiez M, Wienk M M, Janssen R A J. *Adv Mater*, 2014, 26: 3304 – 3309
- 15 Huang H, Zhou N, Ortiz R P, Chen Z, Loser S, Zhang S, Guo X, Casado J, Navarrete J T L, Yu X, Facchetti A, Marks T J. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 2782 – 2793
- 16 Guo Y, Li Y, Awartani O, Zhao J, Han H, Ade H, Zhao D, Yan H. *Adv Mater*, 2016, 28: 8483 – 8489
- 17 Guo Y, Li Y, Awartani O, Han H, Zhao J, Ade H, Yan H, Zhao D. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700309
- 18 Li S, Zhang H, Zhao W, Ye L, Yao H, Yang B, Zhang S, Hou J. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501991
- 19 Dou C, Ding Z, Zhang Z, Xie Z, Liu J, Wang L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3648 – 3652
- 20 Dou C, Long X, Ding Z, Xie Z, Liu J, Wang L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1436 – 1440
- 21 Zhao R, Dou C, Xie Z, Liu J, Wang L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5313 – 5317
- 22 Long X, Ding Z, Dou C, Zhang J, Liu J, Wang L. *Adv Mater*, 2016, 28: 6504 – 6508
- 23 Dou C, Liu J, Wang L. *Sci China Chem*, 2017, 60: 450 – 459
- 24 Wakamiya A, Taniguchi T, Yamaguchi S. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3170 – 3173
- 25 Li D, Wang K, Huang S, Qu S, Liu X, Zhu Q, Zhang H, Wang Y. *J Mater Chem*, 2011, 21: 15298 – 15304
- 26 Campbell P G, Marwitz A J V, Liu S Y. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6074 – 6092
- 27 Wang X Y, Lin H R, Lei T, Yang D C, Zhuang F D, Wang J Y, Yuan S C, Pei J. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3117 – 3120
- 28 Wang X Y, Zhuang F D, Wang R B, Wang X C, Cao X Y, Wang J Y, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3764 – 3767
- 29 Zhang Z, Ding Z, Dou C, Liu J, Wang L. *Polym Chem*, 2015, 6: 8029 – 8035
- 30 Zhao R, Dou C, Liu J, Wang L. *Chinese J Polym Sci*, 2017, 35: 198 – 206
- 31 Ye L, Zhang S, Huo L, Zhang M, Hou J. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1595 – 1603
- 32 Zhao R, Bi Z, Dou C, Ma W, Han Y, Liu J, Wang L. *Macromolecules*, 2017, 50: 3171 – 3178
- 33 Ding Z, Long X, Dou C, Liu J, Wang L. *Chem Sci*, 2016, 7: 6197 – 6202
- 34 Ding Z, Long X, Meng B, Bai K, Dou C, Liu J, Wang L. *Nano Energy*, 2017, 32: 216 – 224
- 35 Zhang Z, Ding Z, Long X, Dou C, Liu J, Wang L. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 6812 – 6819
- 36 Polman A, Knight M, Garnett E C, Ehrler B, Sinke W C. *Science*, 2016, 352: 307 – 317
- 37 Li W, Hendriks K H, Furlan A, Wienk M M, Janssen R A J. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2231 – 2234
- 38 Long X, Wang N, Ding Z, Dou C, Liu J, Wang L. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 9961 – 9967
- 39 Long X, Ding Z, Dou C, Liu J, Wang L. *Mater Chem Front*, 2016, 1: 852 – 858
- 40 Long X, Gao Y, Tian H, Dou C, Yan D, Geng Y, Liu J, Wang L. *Chem Commun*, 2017, 53: 1649 – 1652
- 41 Zhao R, Min Y, Dou C, Liu J, Wang L. *Chem Eur J*, 2017, 23: 9486 – 9490

## Polymer Electron Acceptors Containing Boron-Nitrogen Coordination Bond (B←N) for All-Polymer Solar Cells

Jun Liu\*, Li-xiang Wang

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** All-polymer solar cells (all-PSCs) use blend of polymer electron donor and polymer electron acceptor as active layer. There are much less polymer electron acceptors than polymer electron donors. In contrast to the molecular design of typical polymer acceptors using imide structure, we proposed in 2015 to design polymer acceptors using boron-nitrogen coordination bond (B←N). This paper summarizes our recent progress on polymer acceptors containing B←N unit. At first, we elucidate the principle of B←N unit to downshift LUMO/HOMO energy levels of conjugated polymers. Then we disclose the three effects of B←N unit on the opto-electronic properties of the repeating units of conjugated polymers, *i.e.* downshifting the LUMO/HOMO energy levels, redshifting the absorption spectra and fixing the planar configuration. We discuss the two molecular design approaches to develop polymer electron acceptors containing B←N unit. One is to copolymerize a building block containing one B←N unit with another electron-deficient building block to develop A-A type conjugated polymers. The other is to copolymerize a building block containing two B←N units with another electron-rich building block to develop D-A type conjugated polymers. The feature of the polymer acceptors containing B←N unit is their delocalized LUMO and tunable LUMO energy levels, which lead to all-PSC devices with high open-circuit voltage. We also show how to use molecular design to tune the key opto-electronic properties of the polymer acceptors containing B←N unit. The UV-Vis absorption spectra can be tuned by copolymerizing with some narrow bandgap units. The LUMO/HOMO energy levels can be tuned by changing the electron-donating/withdrawing substitutes on the copolymerization unit. The electron mobilities can be enhanced by decreasing the  $\pi$ - $\pi$  stacking distance or using pseudo-straight configuration of the polymer backbone. These molecular designs lead to an improvement of all-PSC power conversion efficiency from 0.15% in 2015 to > 6% in 2017. Finally, we outlook the future of high efficiency all-PSC devices based on polymer acceptors containing B←N unit.

**Keywords** All-polymer solar cells, Electron acceptor, Boron-nitrogen coordination bond, Energy levels, Electron mobility

---

\* Corresponding author: Jun Liu, E-mail: liujun@ciac.ac.cn