

## 卤原子取代苯并噻二唑聚合物给体材料的合成及其光伏性能研究\*

胡志明<sup>1,2</sup> 陈 晖<sup>1</sup> 钟筱蔚<sup>1</sup> 曲建飞<sup>1</sup> 陈 伟<sup>3,4\*\*</sup> 刘安华<sup>2\*\*</sup> 何 凤<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>南方科技大学化学系 深圳 518055)

(<sup>2</sup>厦门大学材料学院 厦门 361005)

(<sup>3</sup>Institute for Molecular Engineering and Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Lemont 60439, USA)

(<sup>4</sup>Institute for Molecular Engineering, The University of Chicago, Chicago 60637, USA)

**摘 要** 通过对苯并噻二唑单元进行氟、氯等卤原子取代,并同时调节烷基侧链的长度,设计合成了一系列基于苯并噻二唑四噻吩类的聚合物太阳电池材料.不同卤原子取代以及烷基侧链的长度都会影响聚合物的结晶性和薄膜聚集形貌从而改变其带隙和电荷传输性质.氟、氯原子的引入可调节聚合物的能级结构,而且相对于氟原子而言,具有更大原子半径的氯原子的引入可在更大尺度下调节能级结构,从而大幅提高相应太阳电池的开路电压,同时通过侧链的优化可进一步调节聚合物的微观聚集结构,改善器件能量转换效率.结果表明,在氯原子和氟原子共同作用的情况下,引入较长的侧链有利于提升聚合物的开路电压和短路电流,从而获得较好的器件性能.其中,以氯、氟共同取代的聚合物PCFBT4T-2OD与PC<sub>71</sub>BM为活性层的器件性能最佳,能量转换效率可达8.84%.

**关键词** 聚合物太阳电池,给体材料,卤原子取代,开路电压

现如今,传统的能源材料,如煤、石油等消耗殆尽,同时其燃烧造成的环境污染日益严重.因此,迫切需要寻求新的清洁能源来替代<sup>[1-4]</sup>.而太阳能作为一种清洁可再生能源,目前成为世界关注的焦点.对太阳能的利用则需通过一定的手段来将光能转化为我们可利用的能源,这又包含了无机太阳电池和有机太阳电池(OSCs)<sup>[5-8]</sup>.目前无机太阳电池已经实现了较高的光电转换性能,但其在生产过程中会对环境造成较大的污染,而有机太阳电池由于其低成本、薄厚度、轻质量、简单的制造工艺以及可制备大面积柔性器件等优点成为学术界和工业界关注的焦点<sup>[9-13]</sup>.

近年来,聚合物太阳电池(PSCs)发展迅速,其能量转化效率(PCE)由最初的不到1%<sup>[14]</sup>,提升至目前的13%以上<sup>[15]</sup>.高效的PSCs主要是由给体材料和受体材料共混组成的本体异质结(BHJ)器件结构<sup>[16,17]</sup>.为了提高PSCs的性能,通常通过调节聚合物给体材料的分子结构,从而调节其吸收

光谱和能级,进而使其能与常用的电子受体材料(如最常见的[6,6]-苯基-C71-丁酸甲酯(PC<sub>71</sub>BM))形成良好的双连续微相分离形貌<sup>[18,19]</sup>.

苯并噻二唑具有较好的刚性平面结构以及良好的载流子传输特性,并且可以与给电子基团形成给体-受体(D-A)共轭结构,以获得较低的能带隙,拓宽并增强材料的吸收光谱,因此被广泛应用于构建高效率的有机太阳电池给体材料<sup>[20-22]</sup>.聚合物骨架上的烷基链<sup>[23,24]</sup>的大小和位置都会很大程度上影响聚合物的光伏性能,同时功能基团(如氟(F)、氰基(CN))<sup>[25,26]</sup>直接取代在聚合物骨架上或者是骨架上的杂原子(如Si、Se等等)<sup>[27,28]</sup>可以强烈地影响聚合物的物理性能,尤其是聚合物的电学性能.最近,我们报道了不同氯原子取代对聚合物光伏器件性能的影响,单氯取代聚合物PCBT4T-2OD(图1)能够在一定程度上提升聚合物太阳电池的开路电压和转换效率,而双氯原子取代之后,虽然器件的开路电压

\* 光电高分子专辑;2017-08-28收稿,2017-09-25修稿;国家自然科学基金(基金号 51773087,21733005)、广东省自然科学基金(基金号 2016A030313637)和深圳市孔雀团队(项目号 KQTD20140630110339343)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: wchen@anl.gov; ahliu@xmu.edu.cn; hef@sustc.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.17243

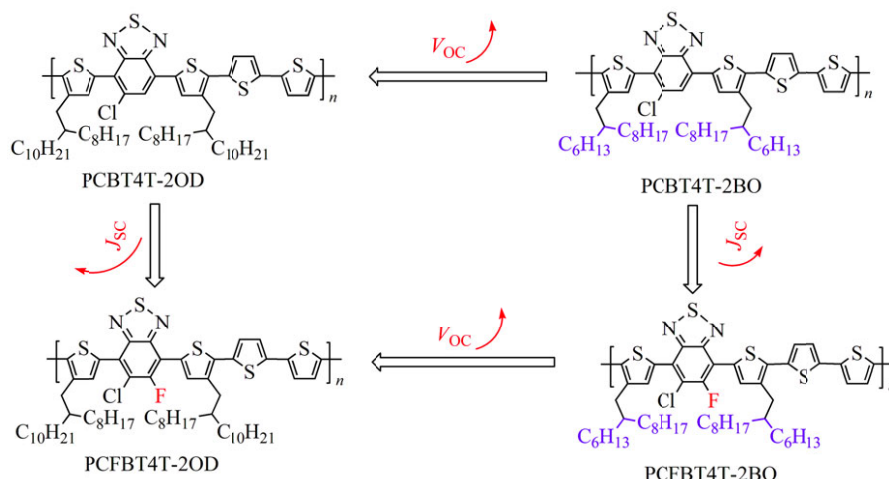


Fig. 1 Structures of benzothiadiazole-based polymers and their design

得到大幅提升,但器件性能提升则不明显<sup>[29]</sup>。由此可见,氯原子取代在聚合物太阳能电池研究中是一条有效的设计合成策略,在实验中进一步探索不同卤素原子取代的位置及数目对聚合物太阳能电池性能的影响也具有重要的科学意义。

本文通过进一步的分子设计,以图1中的PCBT4T-2OD为基础,通过改变卤原子取代以及侧链结构,微调分子结构,优化器件的光电转换性能。最终我们发现在氯原子和氟原子共存的情况下,通过选择较长侧链的苯并噻二唑四噻吩聚合物主链设计,可同时提高光伏器件的开路电压和短路电流,进而提升聚合物太阳电池的能量转换效率。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

本文所使用试剂三苯基膦、*N*-溴代丁酰亚胺、镁条、碘、1,3-双(二苯基膦)丙烷氯化镍、正丁基锂、三丁基氯化锡、四三苯基膦钯、三(二亚苄基丙酮)二钯、三(邻甲基苯基)膦、吡啶、溴水和氢溴酸等均为商业可用试剂,未经进一步纯化。本实验中用到的溶剂除甲苯(Tol)和四氢呋喃(THF)经过钠/二苯甲酮蒸馏除水后使用,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),氯苯(CB)为百灵威购买后直接使用,其余溶剂均购买后直接使用。

### 1.2 仪器和测试

核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)和核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C-NMR)通过Bruker Avance 400 M和500 M核磁共振仪测得。聚合物的分子量通过高温凝胶渗

透色谱仪(Agilent Technologies PL-GPC 220)测得;聚合物的热稳定性通过TGA (TA Discovery series)测得;紫外可见光谱通过岛津UV-3600型光谱仪测得;循环伏安曲线通过上海晨华CHI620D型电化学工作站测得,即把聚合物溶液滴加到玻碳电极晾干成膜后作为工作电极,铂丝作为对电极,Ag/Ag<sup>+</sup> (0.01 mol L<sup>-1</sup>)电极作为参比电极,四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液(0.1 mol L<sup>-1</sup>)作为电解质溶液。

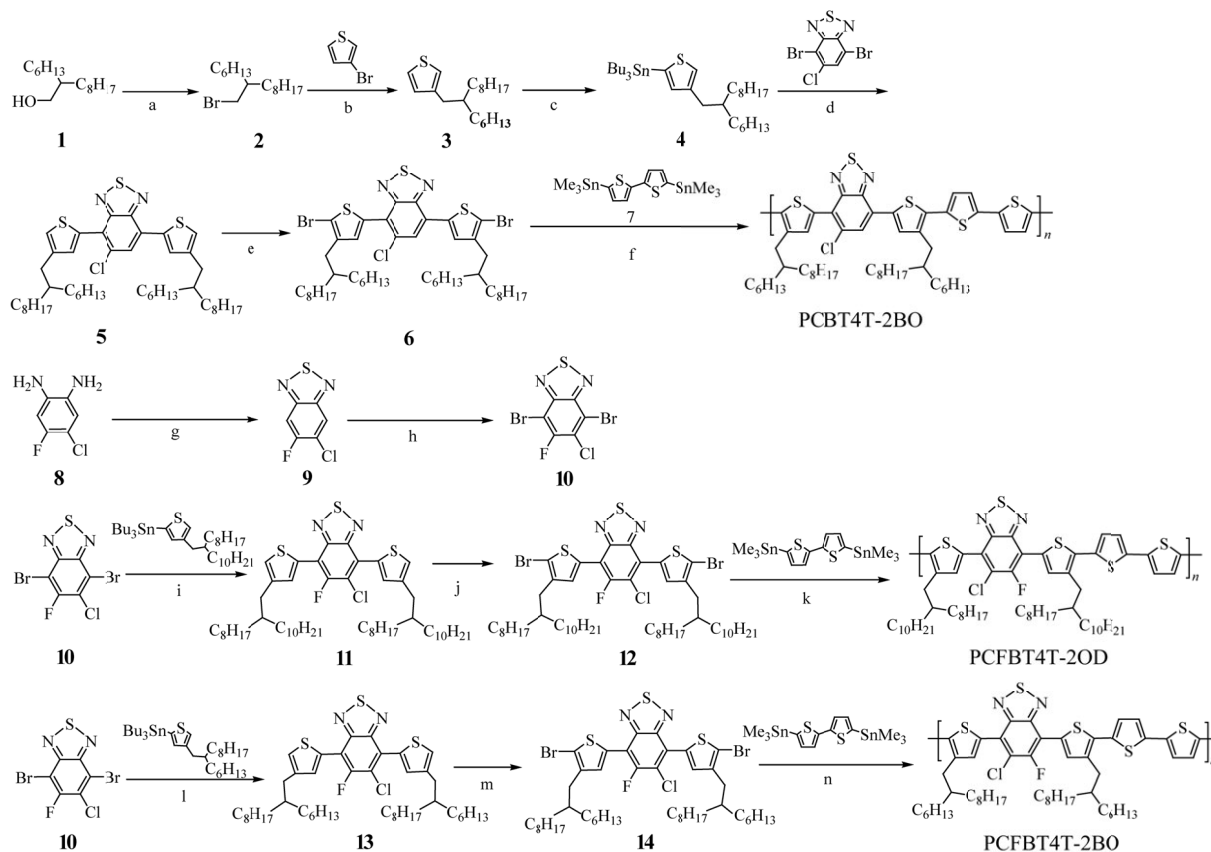
### 1.3 单体和聚合物的合成

单体和聚合物的合成路线如图2所示。

1-溴-2-己基癸烷(2)的合成是在2 L的单口圆底烧瓶中,取2-己基癸醇(150 g, 0.62 mol)加入其中,随后加入二氯甲烷1000 mL,搅拌均匀,并降温至0 °C,然后去三苯基膦(195 g, 0.74 mol)分数批加入其中,待其完全溶解后,取NBS (132 g, 0.74 mol)在0 °C下分批次加入其中,室温搅拌过夜。反应完成后,先将二氯甲烷用旋转蒸发仪旋干,出现大量固体,用正己烷洗涤数次,过滤收集滤液,然后旋干正己烷溶剂再利用柱层析(正己烷)得无色透明液体185 g, 98%。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 3.45 ~ 3.44 (d, 2H), 1.59 (m, 1H), 1.30 ~ 1.21 (m, 24H), 0.85 ~ 0.91 (m, 6H)。

3-(2-己基癸烷基)-噻吩(3)的合成如下:(1)在500 mL三口圆底烧瓶中加入镁条(9 g, 0.39 mol),单质碘2粒,充分抽换气后加入THF 100 mL,然后取1-溴代己基癸烷(100 g, 0.33 mol)加入到恒压滴液漏斗中并加入100 mL THF进行稀释,然后将其逐滴滴加到反应瓶中,并开始逐渐升温,待其

滴加1/5左右, 温度升至45 °C左右时溶液瞬间变为无色, 恒定在此温度, 继续滴加, 溶液最终变



**Fig. 2** Synthesis routes of different monomers and polymers

(a)  $\text{pph}_3$ , NBS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C ~ r.t.; (b) (1) Mg,  $\text{I}_2$ , THF, (2) Ni(dppp) $\text{Cl}_2$ , THF; (c) *n*-BuLi,  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ , THF, -78 °C ~ r.t.; (d) Pd( $\text{pph}_3$ ) $_4$ , toluene/DMF; (e) NBS, THF, 0 °C ~ r.t.; (f) Pd $_2$ (dba) $_3$ , P(*o*-tol) $_3$ , 145 °C, 18h; (g) Py,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ , r.t. ~ reflux; (h) Br $_2$ , HBr, 128 °C; (i) Pd( $\text{pph}_3$ ) $_4$ , toluene/DMF, 130 °C; (j) NBS, THF, 0 °C ~ r.t.; (k) Pd $_2$ (dba) $_3$ , P(*o*-tol) $_3$ , 145 °C, 18 h; (l) Pd( $\text{pph}_3$ ) $_4$ , toluene, DMF, 130 °C; (m) NBS, THF, 0 °C ~ r.t.; (n) Pd $_2$ (dba) $_3$ , P(*o*-tol) $_3$ , 145 °C, 18 h

为灰色。然后升温至85 °C回流3 h;(2)取3-溴噻吩(30.5 mL, 0.33 mmol)加入到1000 mL的三口圆底烧瓶中,加入Ni(dppp) $\text{Cl}_2$  100 mg,充分抽换气后加入THF 150 mL。然后将(1)反应液在无水无氧条件下转移至(2)的恒压滴液漏斗中,室温下逐滴滴加到反应液中,待完全滴加完成后,升温至85 °C反应回流过夜。反应完成后降温至室温后,加入200 mL稀盐酸(1 mol/L)淬灭反应,二氯甲烷(100 mL × 3)萃取,合并有机相,饱和NaCl溶液洗涤(200 mL × 3),无水MgSO $_4$ 干燥,旋干除去有机溶剂,柱层析(石油醚)得无色液体,最后减压蒸馏得无色透明液体53 g,产率59%。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.23 ~ 7.21 (dd, 1H), 6.90 ~ 6.88 (m, 2H), 2.57 ~ 2.55 (d, 2H), 1.62 ~ 1.58 (m, 1H), 1.37 ~ 1.16 (m, 24H), 0.94 ~ 0.82 (m, 6H)。

3-(2-己基癸烷基)-5-三丁基锡烷基噻吩(4)的合成是取3-(2-己基癸烷基)-噻吩(15 g, 48.7

mmol)加入到250 mL单口圆底烧瓶中,充分抽换气后加入THF 120 mL,将反应液置于-78 °C低温反应器中,取2.4 mol/L的正丁基锂的正己烷溶液(22.3 mL, 53.6 mmol)逐滴滴加到溶液中,滴加完成后继续在该温度下反应4 h,然后取三丁基氯化锡(15.9 mL, 58.4 mmol)缓慢滴加到反应液中。滴加完成后升温至室温反应过夜。反应完成后,将溶液倒入100 mL去离子水中,然后用乙醚萃取(100 mL × 3),饱和NaCl溶液洗涤(200 mL × 3),无水MgSO $_4$ 干燥,旋干除去有机溶剂,得浅黄色液体32.3 g,产率100%。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.15 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 2.60 ~ 2.58 (d, 2H), 1.70 ~ 1.68 (m, 1H), 1.17 ~ 1.36 (m, 42H), 1.10 ~ 1.06 (m, 6H), 0.92 ~ 0.86 (m, 9H)。

5-氯-4,7-双(4-(2-己基癸烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(5)的合成是在250 mL圆底烧瓶中加入2-三丁基锡-4-(2-己基癸烷基)噻吩(11 g, 18.4

mmol), 4,7-二溴-5-氯[2,1,3]苯并噻二唑(2 g, 6.12 mmol), Pd(pph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (100 mg, 0.09 mmol)充分抽换气后加入100 mL甲苯和20 mL DMF混合溶剂. 在Ar气氛下加热至130 °C回流48 h, 薄层析(TLC)点板监测反应进度, 反应完成后, 冷却至室温. 加入到200 mL水中淬灭, 二氯甲烷(100 mL × 3)萃取3次, 合并有机相, 饱和NaCl溶液洗涤3次, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤并旋干, 柱层析(*V*(石油醚) : *V*(二氯甲烷) = 20 : 1)得黄色固体4 g, 产率83%. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.95 ~ 7.94 (d, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.60 ~ 7.59 (d, 1H), 7.15 ~ 7.14 (d, 1H), 7.06 (s, 1H), 2.66 ~ 2.62 (t, 4H), 1.62 (m, 2H), 1.35 ~ 1.22 (m, 52H), 0.94 ~ 0.90 (m, 12H).

5-氯-4,7-双(5-溴-4-(2-己基癸烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(6)的合成是在250 mL圆底烧瓶中加入5-氯-4,7-双(4-(2-己基癸烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(2.8 g, 3.58 mmol), 并溶解于100 mL THF中, 在0 °C下分数次加入*N*-溴代丁酰亚胺(1.5 g, 8.2 mmol). 随后升至室温, 过夜搅拌12 h. 将反应液倒入100 mL去离子水中, 二氯甲烷萃取3次, 合并有机相, 饱和NaCl溶液洗涤3次, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤并旋干, 柱层析(石油醚)得黄色固体3.2 g, 产率95%. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.83 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 2.60 ~ 2.58 (m, 4H), 1.75 ~ 1.72 (m, 2H), 1.42 ~ 1.25 (m, 48H), 0.86 ~ 0.84 (m, 12H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 154.48, 150.66, 142.45, 141.04, 136.62, 133.84, 133.41, 132.94, 129.53, 127.24, 125.63, 12.15, 113.68, 113.45, 38.58, 34.26, 34.16, 33.35, 31.93, 30.07, 30.03, 29.74, 29.72, 29.66, 29.65, 29.38, 26.60, 26.58, 22.73, 22.70, 14.15.

聚合物PCBT4T-2BO的合成是在一个25 mL的封管中, 加入5-氯-4,7-双(5-溴-4-(2-己基癸烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(121 mg, 0.129 mmol)、5,5-双(三甲基锡噻吩)-2,2-联二噻吩(63.4 mg, 0.129 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (4.76 mg, 0.005 mmol)和P(*o*-tol)<sub>3</sub> (6.4 mg, 0.021 mmol). 充分抽换气后, 在Ar气氛下加入20 mL氯苯, 随后升温至145 °C, 反应18 h. 冷却至室温后, 将反应液滴加到甲醇中并搅拌, 得到聚合物沉淀, 纸套过滤, 并放入索氏提取器中, 依次使用甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷、氯仿、氯苯提取. 收集氯苯

提取液, 浓缩, 并用甲醇沉降, 得蓝黑色固体79 mg, 产率63%. GPC:  $M_n = 4.11 \times 10^4$ ;  $M_w = 5.03 \times 10^4$ , PDI: 1.22.

5-氯-6-氟-[2,1,3]苯并噻二唑(9)的合成是在在2 L的的双口圆底烧瓶中加入5-氯-6-氟-1,2-邻苯二胺(15 g, 93.4 mmol), 吡啶(22.6 mL, 0.98 mmol)以及氯仿(1000 mL). 然后用注射器取二氯亚砷(13.6 mL, 186.8 mmol)在室温逐滴滴加到反应液中. 然后升温至65 °C回流过夜搅拌. 次日取样TLC监测反应, 确认反应完全后, 停止加热. 待冷却至室温后, 将其倒入500 mL稀盐酸(1 mol/L)中淬灭, 用氯仿萃取3次. 合并有机相, 并用饱和NaCl溶液洗涤3次, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤并旋干, 柱层析纯化(*V*(石油醚) : *V*(二氯甲烷) = 10 : 1). 得白色固体17.1 g, 产率97%. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 8.13 ~ 8.11 (s, 1H), 7.75 ~ 7.72 (s, 1H).

4,7-二溴-5-氯-6-氟-[2,1,3]苯并噻二唑(10)的合成是在1000 mL三口圆底烧瓶中加入5-氯[2,1,3]苯并噻二唑(15 g, 79.5 mmol)和HBr (300 mL, 48%), 另取100 mL 氢溴酸加入到分液漏斗中, 取溴水(61.1 mL, 1.19 mol)加入到分液漏斗中, 在室温下逐滴滴加到反应液中, 随后升温至128 °C. 加热搅拌48 h后, TLC监测反应, 反应完全后, 停止反应. 冷却至室温后, 加入饱和亚硫酸钠水溶液, 析出白色固体. 待体系由红色变为无色时, 用氯仿萃取3次, 饱和NaCl溶液洗涤3次, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤并旋干, 柱层析(*V*(石油醚) : *V*(二氯甲烷) = 10 : 1)得浅黄色固体, 用氯仿和乙醇混合溶剂重结晶得白色固体24.5 g, 产率89%.

5-氯-6-氟-4,7-双(4-(2-辛基十二烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(11)的合成是在250 mL圆底烧瓶中加入2-三丁基锡-4-(2-辛基十二烷基)噻吩(4.3 g, 6.5 mmol)、4,7-二溴-5-氯-6-氟[2,1,3]苯并噻二唑(0.9 g, 2.6 mmol)和Pd<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (60 mg, 0.05 mmol)充分抽换气后加入40 mL甲苯和10 mL DMF混合溶剂. 在Ar气氛下加热回流48 h, 点板监测反应进度. 反应完成后, 冷却至室温. 加入到100 mL水中淬灭, 二氯甲烷萃取3次, 合并有机相, 饱和NaCl溶液洗涤3次, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤并旋干, 柱层析(*V*(石油醚) : *V*(二氯甲烷) = 20 : 1)得黄色固体1.37 g, 产率60%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 8.13 (s, 1H), 7.69

(s, 1H), 7.22 ~ 7.20 (d, 2H), 2.67 ~ 2.65 (m, 4H), 1.64 (m, 2H), 1.4 ~ 1.2 (m, 64H), 0.88 ~ 0.84 (m, 12H).

5-氯-6-氟-4,7-双(5-溴-4-(2-辛基十二烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(**12**)的合成是在100 mL圆底烧瓶中加入5-氯-6-氟-4,7-双(4-(2-辛基十二烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(1.3 g, 1.42 mmol), 并溶解于50 mL THF中, 在0 °C下分数次加入*N*-溴代丁酰亚胺(0.58 g, 3.3 mmol). 随后升至室温, 过夜搅拌12 h. 将反应液倒入100 mL去离子水中, 二氯甲烷萃取3次, 合并有机相, 饱和NaCl溶液洗涤3次, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤并旋干, 柱层析(石油醚)得黄色固体1.4 g, 产率92%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.96 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 2.61 ~ 2.59 (m, 4H), 1.75 (m, 2H), 1.40 ~ 1.22 (m, 64H), 0.86 ~ 0.84 (m, 12H).

聚合物PCFBT4T-2OD的合成是在一个25 mL的封管中, 加入5-氯-6-氟-4,7-双(5-溴-4-(2-辛基十二烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(150 mg, 0.14 mmol)、5,5'-双(三甲基锡噻吩)-2,2'联二噻吩(68.8 mg, 0.14 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (5.13 mg, 0.006 mmol) 和P(*o*-tol)<sub>3</sub> (6.7 mg, 0.022 mmol). 充分抽换气后, 在Ar气氛下加入7.5 mL氯苯, 随后升温至145 °C, 反应18 h. 冷却至室温后, 将反应液滴加到甲醇中并搅拌, 得到聚合物沉淀, 纸套过滤, 并放入索氏提取器中, 依次使用甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷和氯仿提取. 收集氯仿部分, 并用甲醇沉降, 得蓝黑色固体136 mg, 产率88%. GPC: ( $M_n = 5.68 \times 10^4$ ;  $M_w = 1.06 \times 10^5$ , PDI: 1.86).

5-氯-6-氟-4,7-双(4-(2-己基癸烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(**13**)的合成是在250 mL圆底烧瓶中加入2-三丁基锡-4-(2-己基癸烷基)噻吩(10.3 g, 17.3 mmol)、4,7-二溴-5-氯-6-氟[2,1,3]苯并噻二唑(2 g, 5.77 mmol)和Pd<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (133 mg, 0.15 mmol)充分抽换气后加入100 mL甲苯和20 mL DMF混合溶剂. 在Ar气下加热回流48 h, 点板监测反应进度. 反应完成后, 冷却至室温.

加入到200 mL水中淬灭, 二氯甲烷萃取3次, 合并有机相, 饱和NaCl溶液洗涤3次, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤并旋干, 柱层析(V(石油醚) V(二氯甲烷) = 20 : 1)得黄色固体2.58 g, 产率56%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 8.11 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.19 ~ 7.18 (d, 2H), 2.66 ~ 2.65 (m, 4H), 1.65 (m, 2H), 1.4 ~ 1.2 (m, 48H), 0.88 ~ 0.84 (m, 12H).

5-氯-6-氟-4,7-双(5-溴-4-(2-己基癸烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(**14**)的合成是在100 mL圆底烧瓶中加入5-氯-6-氟-4,7-双(4-(2-己基癸烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(1.5 g, 1.85 mmol), 并溶解于60 mL THF中, 在0 °C下分数次加入*N*-溴代丁酰亚胺(0.76 g, 4.3 mmol). 随后升至室温, 过夜搅拌12 h, 将反应液倒入100 mL去离子水中, 二氯甲烷萃取3次, 合并有机相, 饱和NaCl溶液洗涤3次, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 过滤并旋干, 柱层析(石油醚)得黄色固体1.62 g, 产率92.2%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.96 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 2.61 ~ 2.59 (m, 4H), 1.74 (m, 2H), 1.32 ~ 1.24 (m, 48H), 0.92 ~ 0.81 (m, 12H).

聚合物PCFBT4T-2BO的合成是在一个25 mL的封管中, 加入5-氯-6-氟-4,7-双(5-溴-4-(2-己基癸烷基)-2-噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑(150 mg, 0.16 mmol)、5,5'-双(三甲基锡噻吩)-2,2'联二噻吩(76.9 mg, 0.16 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (5.7 mg, 0.006 mmol)和P(*o*-tol)<sub>3</sub> (7.6 mg, 0.024 mmol). 充分抽换气后, 在Ar气氛下加入8 mL氯苯, 随后升温至145 °C, 反应18 h. 冷却至室温后, 将反应液滴加到甲醇中并搅拌, 得到聚合物沉淀, 纸套过滤, 并放入索氏提取器中, 依次使用甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷、氯仿提取. 收集氯苯部分, 并用甲醇沉降, 得蓝黑色固体138 mg, 产率88.4%. GPC:  $M_n = 1.11 \times 10^5$ ;  $M_w = 2.12 \times 10^5$ , PDI: 1.90.

#### 1.4 聚合物太阳能电池的制备和测试

本文中所提的聚合物太阳能电池以及用于载流子迁移率测试的单载流子器件都是通过溶液加工制备的. 具体制备过程如下:

(1)首先对ITO进行标记和清洗. 每次做一批

**Table 1** Optical and electrochemical properties of the polymers

Polymer	$M_n$	PDI	$\lambda_{\max}^{\text{sol}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm)	$E_{\text{opt}}^{\text{e}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{CV}}^{\text{e}}$ (eV)
PCBT4T-2BO	$4.1 \times 10^4$	1.22	543	715	1.53	-5.19	-3.65	1.54
PCFBT4T-2OD	$5.7 \times 10^4$	1.86	550	719	1.56	-5.21	-3.66	1.55

PCFBT4T-2BO	$1.1 \times 10^5$	1.90	719	720	1.54	-5.17	-3.67	1.50
-------------	-------------------	------	-----	-----	------	-------	-------	------

器件,在ITO衬底背面用玻璃刀刻号做标记.将标记好的ITO先用丙酮在超声波洗液机中清洗15 min,然后换上洗液洗涤30 min,然后多次用二次净化的去离子水超声清洗多次,最后用纯净的异丙醇超声洗涤20 min,最后放入干燥箱中进行烘干;(2)从干燥箱取出ITO,放入培养皿后一起进行臭氧等离子处理,经臭氧等离子处理的ITO表面浸润性会更好.接着在湿法工作台上通过高速匀胶机旋涂阴极缓冲层材料ZnO,转速3500 r/min,厚度为35 nm.旋涂完毕后,在高精度加热台上200 °C加热30 min;(3)从加热台上将旋涂好ZnO的ITO移入氮气保护的手套箱进行接下来的操作,同样在手套箱中的匀胶机上以恰当的转速旋涂活性层薄膜以及对薄膜进行热退火和溶剂退火等工艺操作;(4)最后在活性层上蒸镀阳极界面材料MnO<sub>3</sub>,然后将片子边上薄膜刮掉1~2 mm,使得ITO能够裸漏出来作为电极;(5)将溶液加工完成的活性层薄膜移入蒸镀系统,在高真空条件下蒸镀电极(一般是Ag);(6)对制备好的聚合物太阳能电池进行相关的光电性能测试和表征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物的合成

三种聚合物PCBT4T-2BO、PCFBT4T-2OD和PCFBT4T-2BO的合成均是采用钯催化的Stille偶联,生成的聚合物的分子量经高温凝胶渗透色谱仪测量,以氯苯为溶剂,其分子量列于表1.

### 2.2 热重分析

在制备太阳能电池时,给体材料的热稳定性非常重要.因此,使用热重分析(TGA)来评估聚合物的热稳定性能(如图3所示).在N<sub>2</sub>气氛下,3种聚合物PCBT4T-2BO、PCFBT4T-2OD和PCFBT4T-2BO达到5%质量损失的温度分别为420, 445, 446 °C,说明这些聚合物都具有良好的热稳定性.

### 2.3 紫外可见吸收光谱分析

聚合物PCBT4T-2BO、PCFBT4T-2OD和PCFBT4T-2BO的紫外-可见光吸收光谱图如图4所示.图4(a)为3种聚合物在溶液中的吸收,图4(b)为3种聚合物在薄膜状态下的吸收,并且其光学性能在表1中给出了详细的数据.由图4(a)可知,在溶液状态下,聚合物PCBT4T-2BO和

PCFBT4T-2OD在300~700 nm具有很强的吸收,

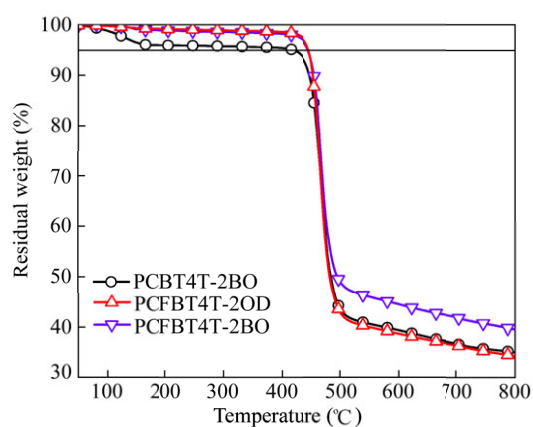


Fig. 3 TGA plots of PCBT4T-2BO, PCFBT4T-2OD and PCFBT4T-2BO at a heating rate of 10 K/min in N<sub>2</sub>

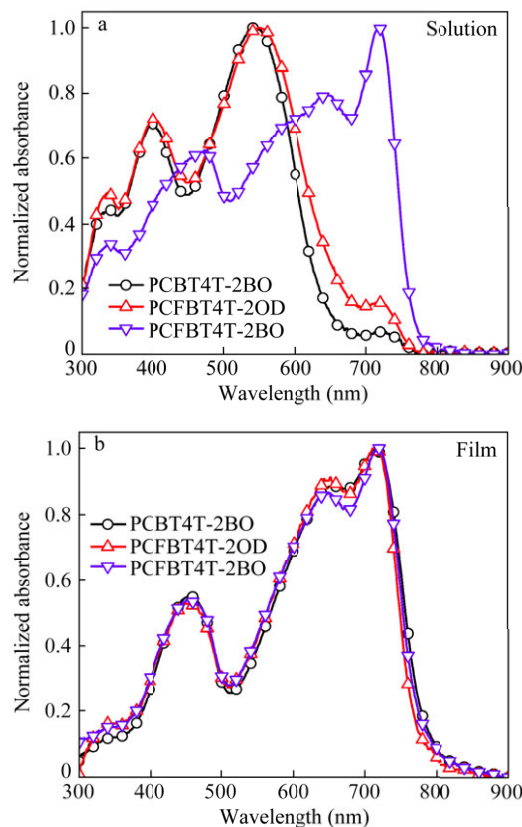


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of the polymers in CB solution (a) and under form of thin film (b)

而PCFBT4T-2BO的吸收范围较前二者要宽,主要吸收区域为300~800 nm.聚合物PCBT4T-2BO的最大吸收波长在543 nm,与前面的研究结果相比,缩短烷基链后出现轻微的红移,当进一步在此基础上引入F原子后,聚合物PCFBT4T-2OD的

最大吸收峰红移至550 nm,而在此基础上同样缩短烷基链,聚合物PCFBT4T-2BO的最大吸收峰红移了169 nm,并且此时可以观察到很强的肩峰,表明聚合物PCFBT4T-2BO在溶液状态下就出现强烈的聚集现象,而聚合物PCBT4T-2BO和PCFBT4T-2OD在710 nm附近出现一个很小的肩峰,这也同样说明缩短烷基链或者进一步引入氟原子之后都会使得聚合物分子间作用力增强.图4(b)为3种聚合物在薄膜状态下的紫外可见光吸收光谱,PCBT4T-2BO,PCFBT4T-2OD,PCFBT4T-2BO的最大吸收峰所对应的波长分别为715, 719, 720 nm.由图4(b)可知聚合物PCFBT4T-2BO较PCFBT4T-2OD以及PCFBT4T-2OD较PCBT4T-2BO的紫外可见光吸收光谱出现了轻微的红移,这表明缩短烷基链以及引入氟原子能够使得分子间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用更强,进而不同程度的使紫外吸收光谱出现红移.聚合物PCBT4T-2BO,PCFBT4T-2OD,PCFBT4T-2BO通过起始吸收波长计算的光学带隙分别1.53, 1.56, 1.54 eV.以上结果表明,引入氟原子以及改变聚合物的侧链都会对其吸收性能产生影响,在薄膜状态下,不管是引入氟原子还是缩短其侧链都会使其吸收光谱红移,并且聚合物分子间的 $\pi$ - $\pi$ 作用变强,这也将对其器件性能产生一定的影响.

## 2.4 电化学分析

聚合物的电化学性质通过循环伏安法测得,聚合物的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)能级是由起始的氧化还原电位计算而得.用0.1 mol/L的六氟磷酸四丁基铵( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ )-乙腈体系作为电解质溶液,玻碳电极作为工作电极,铂丝作为对电极,银电极作为参比电极,二茂铁作为标样.在100 mV/s的电位扫描速率下扫描其电化学曲线.如图5(a)所示,所有的聚合物的氧化峰都比还原峰要强,聚合物计算的能级如图5(b)所示,表1列出了4种聚合物的电化学数据.聚合物PCBT4T-2BO、PCFBT4T-2OD、PCFBT4T-2BO所对应的LUMO能级分别为-3.65, -3.66, -3.67 eV,由于氟原子的引入,聚合物的PCFBT4T-2OD的LUMO能级较单氯取代聚合物降低了0.07 eV.而它们的HOMO能级变化较小,因此,氟原子的引入使得聚合物的带隙变窄,从而在不牺牲 $V_{\text{OC}}$ 的前提下提高了 $J_{\text{SC}}$ ,最终

使有机太阳能电池器件的效率得到进一步的提高.然而缩短聚合物的烷基链后,聚合物PCBT4T-2BO的HOMO能级为-5.19 eV,较单氯取代聚合物增加了0.07 eV,因此有机太阳能电池的 $V_{\text{OC}}$ 下降较多,最终性能变差.

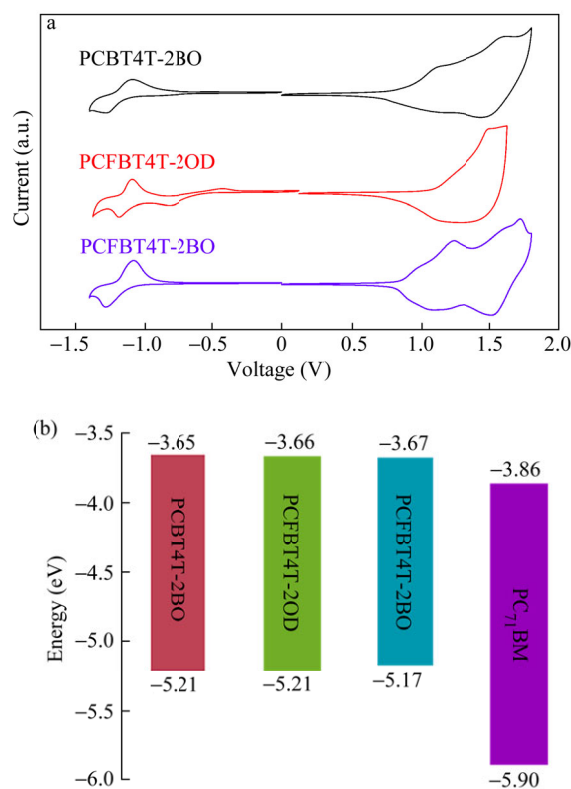


Fig. 5 (a) Cyclic voltammograms of polymers as thin films drop-casted on glassy carbon electrode at a scan rate of 100 mV s<sup>-1</sup>; (b) Energy level diagrams for the polymers and PC<sub>71</sub>BM

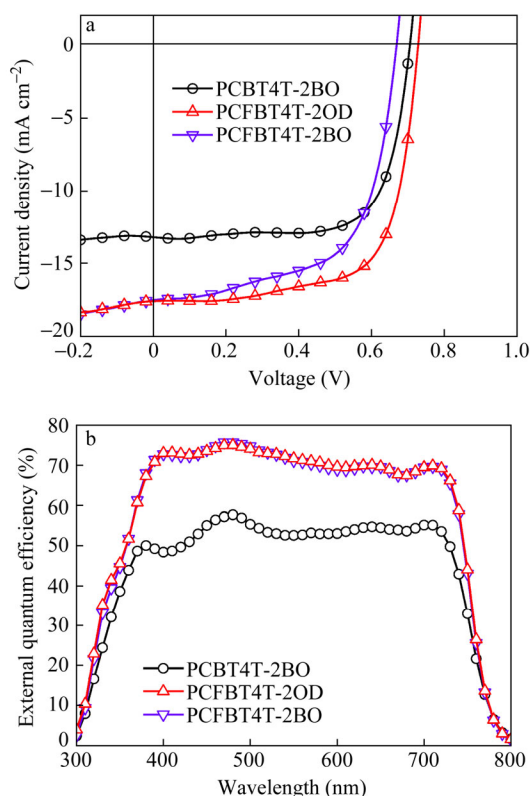
## 2.5 光伏器件研究

为了理解这3种给体材料的结构与器件性能之间的关系,我们制备了具有ITO/ZnO/polymer:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Ag倒装结构的BHJ太阳能电池.聚合物与PC<sub>71</sub>BM按质量比为1:1.2.总体浓度为20 mg/mL溶解在氯苯中并加入3%的1,8-二碘辛烷(DIO)作为添加剂.对这3种聚合物的光伏性能进行系统的评估并将其性能参数列于表2.3种材料的器件电流密度和电压( $J$ - $V$ )曲线如图6所示.由图可知,以聚合物PCFBT4T-2OD作为有机活性层的太阳能电池器件具有最高PCE(8.84%).相比单氯取代聚合物的8.21%,在填充因子(FF)和 $V_{\text{OC}}$ 相当的情况下,引入氟原子后, $J_{\text{SC}}$ 有所提升,最终使得整个效率有所提升.但把侧链缩短时,聚合

物PCBT4T-2BO的效率降为6.69%，这是由于HOMO能级升高，聚合物的 $V_{OC}$ 下降， $J_{SC}$ 也同时下降了不少。由此可知，聚合物给体的侧链修饰

**Table 2** Photovoltaic properties of the polymer-based devices

Polymer	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	FF (%)	PCE (%)	$\mu_h$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
PCBT4T-2BO	0.70	13.21	71.69	6.69	$6.7 \times 10^{-4}$
PCFBT4T-2OD	0.72	17.61	68.85	8.84	$8.7 \times 10^{-4}$
PCFBT4T-2BO	0.67	17.54	61.82	7.26	$9.2 \times 10^{-5}$



**Fig. 6** (a) Current density-voltage ( $J$ - $V$ ) characteristic and (b) external quantum efficiency (EQE) spectra of the BHJ PSCs with 1:1.2 ( $W:W$ ) blends of PCBT4T-2BO:PC $_{71}$ BM, PCFBT4T-2OD:PC $_{71}$ BM, and PCFBT4T-2BO:PC $_{71}$ BM in CB with 3% DIO

对其制备的光伏器件性能也会有很大的影响。同样的当聚合物PCFBT4T-2OD的侧链缩短之后，聚合物PCFBT4T-2BO器件的 $V_{OC}$ 下降更加严重，但由于氟原子的引入，聚合物PCFBT4T-2BO仍具有较高的 $J_{SC}$  ( $17.54 \text{ mA cm}^{-2}$ )，与聚合物PCFBT4T-2OD的 $J_{SC}$ 相当。而侧链缩短后，器件的 $V_{OC}$ 有所降低，FF稍有上升，这可能是由于将侧链缩短之后，聚合物的位阻有所降低，与受体PC $_{71}$ BM之间会有更好的匹配性，能形成更好的形貌，因此FF有所上升。聚合物PCFBT4T-2OD开路电压为0.72 V与单氟取代聚合物开路电压相

当，但 $J_{SC}$ 为 $17.61 \text{ mA cm}^{-2}$ ，这可能是由于氟原子具有很强的吸电子能力，同时氟原子尺寸较小，造成的位阻效应较小，有利于 $J_{SC}$ 的提高，但由于氯原子的存在，又可以维持器件的具有较高的 $V_{OC}$ ，因此聚合物的太阳能电池器件效率保持较高，PCE为8.84%。聚合物PCFBT4T-2BO在PCFBT4T-2OD的基础上将侧链缩短后，聚合物的HOMO能级升高，故其 $V_{OC}$ 下降非常严重，但由于氟原子的强吸电子能力， $J_{SC}$ 并未有所下降，因而聚合物PCFBT4T-2BO仍具有较高的效率为7.26%。

为了更清楚地理解器件中 $J_{SC}$ 变化的原因，我们对器件的外量子效率(EQE)进行了测试。根据图6(b)的EQE谱图可以看出，聚合物PCBT4T-2BO的外量子效率较低，在300 ~ 800 nm范围内最高值都低于60%，导致其制备的电池器件的 $J_{SC}$ 偏低。而聚合物PCFBT4T-2OD和聚合物PCFBT4T-2BO在引入氟原子后，在450 ~ 700 nm内，EQE的最高值接近80%，说明氟原子的引入有利于激子的快速分离，对光生电流的贡献较大，因而基于它们制备的器件有较大的 $J_{SC}$ ，在350 ~ 550 nm范围内，EQE值有明显的提升，同时在700 ~ 750 nm范围内也有所提升，这也与聚合物的光谱表现一致，这说明氟原子的引入能够使得聚合物的 $J_{SC}$ 有所提升。

## 2.6 薄膜形貌表征

合适的活性层微观形貌对聚合物太阳能电池的性能非常重要。烷基链的长短或氟原子的引入都会影响聚合物与PC $_{71}$ BM的相容性以及聚集形态。而共混薄膜的形貌也会随侧链的改变和氟原子的引入而受到影响。为了更深入地了解侧链修饰以及氟取代对电荷传输性能的影响，采用掠入射广角X射线散射(GIWAXS)对活性层薄膜进行研究(图7)。薄膜的制备与经优化的器件制备条件保持一致。由图7(a) ~ 7(c)可以看出，这3种聚



合物均为面朝上 (“face-on”) 和边朝上 (“edge-on”) 2 种取向都存在的聚集方式. 在之前的研究中我们发现单氯取代的聚合物 PCBT4T-2OD 也同时具有这 2 种取向, 但面朝上取向具有较大比重, 但由图 7(a) 可发现聚合物 PCBT4T-2BO 更加倾向于表现为边朝上取向, 面朝上取向不明显. 这表明, 缩短聚合物 PCBT4T-2OD 的侧链, 使得

它不利于促进电荷在垂直于活性层方向的传输, 最终使器件的性能变差. 当引入氟原子后, PCFBT4T-2OD 在  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$  处 (对应的  $\pi$ - $\pi$  堆积距离约为  $0.37 \text{ nm}$ ) 的散射峰有所增强, 面朝上取向的堆积方式在氟原子和氯原子的共同作用下得到了进一步的加强, 这有利于促进电极之间垂直方向上的电荷传输, 从而提高太阳能电池的性能.

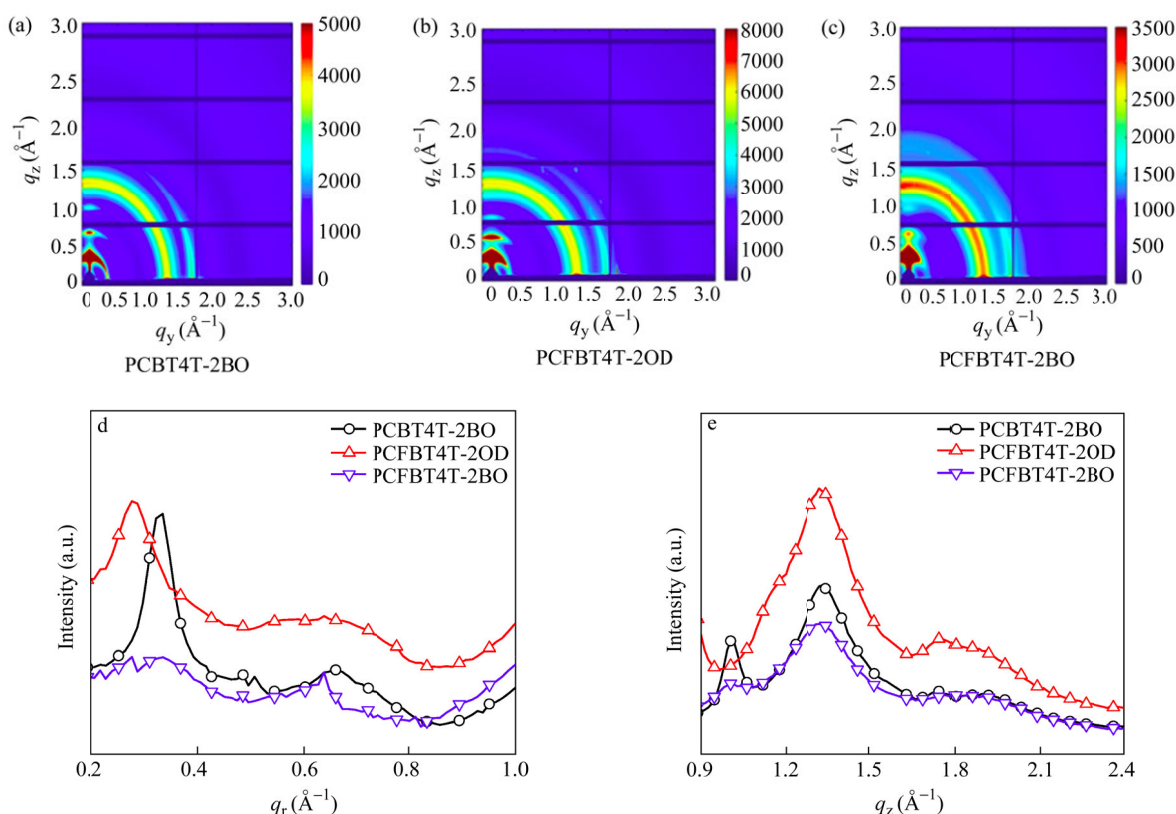


Fig. 7 2D GIWAXS patterns of blend films of PCBT4T-2BO:PC<sub>71</sub>BM (a), PCFBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM (b), and PCFBT4T-2BO:PC<sub>71</sub>BM (c); Line-cut in the in-plane (d) and out-of-plane (e) direction

### 3 结论

本文设计并合成了 3 种新型基于卤原子取代苯并噻二唑的聚合物太阳能电池给体材料, 同时通过调节烷基侧链的长度来研究其对聚合物组装性能的影响. 3 种聚合物均表现出良好的热稳定性及溶解性. 在苯并噻二唑单元引入一个氯原子可以有效地降低聚合物的 HOMO 能级, 进而有利于得到较高的开路电压. 而在此基础上再引入一个氟原子后, 对聚合物的 HOMO 能级影响较小, 但有利于提升分子间的相互作用, 进而提升短路电流和填充因子. 进一步对聚合物的烷基侧链进

行调整可以发现, 烷基链较短的聚合物 PCFBT4T-2BO 的可加工性和成膜性都相对较差, 且 HOMO 能级明显上升, 导致开路电压大幅降低. 而拥有较长侧链的聚合物 PCFBT4T-2OD, 与 PC<sub>71</sub>BM 共混制备的太阳能电池器件效率为  $8.84\%$ , 其中开路电压为  $0.72 \text{ V}$ , 短路电流高达  $17.61 \text{ mA/cm}^2$ . 通过本研究可以发现, 通过氟、氯同时取代可以调节聚合物的带隙、微观聚集结构和电荷传输性质, 进而提高器件的短路电流, 同时由于氯原子的引入对器件开路电压有明显的提升作用, 结合烷基侧链的微调, 可明显提升聚合物太阳能电池的能量转换效率.

## REFERENCES

- 1 Ashraf R S, Schroeder B C, Bronstein H A, Huang Z, Thomas S, Kline R J, Brabec C J, Rannou P, Anthopoulos T D, Durrant J R, McCulloch I. *Adv Mater*, 2013, 25(14): 2029 – 2034
- 2 Dkhil S B, Pfannmöller M, Bals S, Koganezawa T, Yoshimoto N, Hannani D, Gaceur M, Videlot-Ackermann C, Margeat O, Ackermann J. *Adv Energy Mater*, 2016, 13: 290 – 300
- 3 He F, Cheng G, Zhang H, Zheng Y, Xie Z, Yang B, Ma Y, Liu S, Shen J. *Chem Commun*, 2003, 17: 2206 – 2207
- 4 Fan B, Xue X, Meng X, Sun X, Huo L, Ma W, Sun Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 13930 – 13937
- 5 He F, Yu L. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2(24): 3102 – 3113
- 6 Lu L, Zheng T, Wu Q, Schneider A M, Zhao D, Yu L. *Chem Rev*, 2015, 115: 12666 – 12731
- 7 Liu X, Li X, Li Y, Song C, Zhu L, Zhang W, Wang H Q, Fang J. *Adv Mater*, 2016, 28(34): 7405 – 7412
- 8 Ma W, Yang G, Jiang K, Carpenter J H, Wu Y, Meng X, McAfee T, Zhao J, Zhu C, Wang C, Ade H, Yan H. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(23): 1501400
- 9 Li G, Shrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y. *Nat Mater*, 2005, 4 (11): 864 – 868
- 10 Hu H, Jiang K, Yang G, Liu J, Li Z, Lin H, Liu Y, Zhao J, Zhang J, Huang F, Qu Y, Ma W, Yan H. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(44): 14149 – 14157
- 11 Lin Y, Zhao F, Wu Y, Chen K, Xia Y, Li G, Prasad S K K, Zhu J, Huo L, Bin H, Zhang Z G, Guo X, Zhang M, Sun Y, Gao F, Wei Z, Ma W, Wang C, Hodgkiss J, Bo Z, Inganäs O, Li Y, Zhan X. *Adv Mater*, 2016, 3: 1604155
- 12 Yao J, Yu C, Liu Z, Luo H, Yang Y, Zhang G, Zhang D. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(1): 173 – 185
- 13 Yang Shu(杨述), Zhang Wei(张伟), Shen Xingxing(沈星星), Liu Ying(刘莹), Du Xiaoyan(杜晓艳), Chen Shan(陈珊), Xiao Zuo(肖作), Yang Zhenyu(杨振宇), Zuo Qiqun(左启群), Ding Liming(丁黎明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (8): 838 – 845
- 14 van Pham C, Mark H, Zimmer H. *Synth Commun*, 1986, 16(6): 689 – 696
- 15 Li M, Gao K, Wan X, Zhang Q, Kan B, Xia R, Liu F, Yang X, Feng H, Ni W, Wang Y, Peng J, Zhang H, Liang Z, Yip H L, Peng X, Cao Y, Chen Y. *Nat Photon*, 2016, 11(2): 85 – 90
- 16 Chen C C, Chang W H, Yoshimura K, Ohya K, You J, Gao J, Hong Z, Yang Y. *Adv Mater*, 2014, 26(32): 5670 – 5677
- 17 Yusoff A R b M, Kim D, Kim H P, Shneider F K, da Silva W J, Jang J. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(1): 303 – 316
- 18 Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. *Science*, 1995, 270: 1789 – 1971
- 19 He Z, Xiao B, Liu F, Wu H, Yang Y, Xiao S, Wang C, Russell T P, Cao Y. *Nat Photonics*, 2015, 9(3): 174 – 179
- 20 Wang Y, Parkin S R, Gierschner J, Watson M D. *Org Lett*, 2008, 10(15): 3307 – 3310
- 21 Albrecht S, Janietz S, Schindler W, Frisch J, Kurpiers J, Kniepert J, Inal S, Pingel P, Fostiropoulos K, Koch N, Neher D. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(36): 14932 – 14944
- 22 Wang Y, Xin X, Lu Y, Xiao T, Xu X, Zhao N, Hu X, Ong B S, Ng S C. *Macromolecules* 2013, 46(24): 9587-9592
- 23 Dang M. T, Hirsch L, Wantz G, Wuest J D. *Chem Rev*, 2013, 113(5): 3734 – 65
- 24 Zhou H, Yang L, Xiao S, Liu S, You W. *Macromolecules*, 2010, 43(2): 811 – 820
- 25 Zhang S, Qin Y, Uddin M A, Jang B, Zhao W, Liu D, Woo H Y, Hou J. *Macromolecules*, 2016, 49(8): 2993 – 3000
- 26 Jo J W, Jung J W, Wang H W, Kim P, Russell T P, Jo W H. *Chem Mater*, 2014, 26(14): 4214 – 4220
- 27 Wang E, Wang L, Lan L, Luo C, Zhuang W, Peng J, Cao Y. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(3): 033307
- 28 Allard N, Aïch R d B, Gendron D, Boudreault P L T, Tessier C, Alem S, Tse S C, Tao Y, Leclerc M. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2328 – 2333
- 29 Hu Z M, Chen H, Qu J F, Zhong X W, Chao P J, Xie M, Lu W, Liu A H, Tian L L, Su Y A, Chen W, He F. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 753 – 758

## Design and Synthesis of Halogen Atom Substituted Benzothiadiazole-based Donor Polymers for Efficient Solar Energy Conversion

Zhi-ming Hu<sup>1,2</sup>, Hui Chen<sup>1</sup>, Xiao-wei Zhong<sup>1</sup>, Jian-fei Qu<sup>1</sup>, Wei Chen<sup>3,4\*</sup>, An-hua Liu<sup>2\*</sup>, Feng He<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055)

(<sup>2</sup>College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

(<sup>3</sup>Institute for Molecular Engineering and Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Lemont 60439, USA)

(<sup>4</sup>Institute for Molecular Engineering, The University of Chicago, Chicago 60637, USA)

**Abstract** Halogen substituted benzothiadiazole polymers with different length of alkyl side chains were synthesized *via* Stille coupling and used as donor materials in polymer solar cells (PSC). These polymers exhibited good solubility in common organic solvents, excellent film forming ability, and broad absorption properly towards the sun light. By introducing the halogen atoms to the backbone, in particularly the large chlorine atoms, fullerene-based (PC<sub>71</sub>BM) bulk heterojunction PSCs of these polymers could achieve enhanced open-circuit voltage and short-circuit current, and eventually the power conversion efficiency could be dramatically improved. It was found that the halogen substitution and various alkyl side chains could highly affect the polymers' band gaps and charge transport properties, through influencing the molecular orientation and crystallinity. With regard to tuning the energy levels, compared with fluorine atom, chlorine atom with a bigger atomic radius could reduce more efficiently the energy levels, thereby further improving the open-circuit voltage of the corresponding PSCs. In this study, the PSCs based on one-chlorine-and-one-fluorine-substituted PCFBT4T-2OD, with PC<sub>71</sub>BM used as the acceptor, exhibited an open-circuit voltage of 0.72 V, a short-circuit current of 17.61 mA cm<sup>-2</sup>, and the highest power conversion efficiency of 8.84%. From the grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS) experiments, those polymers with the halogen atoms substitutions showed a mixed "face-on" and "edge-on" conformation in their blended films. The introduction of fluorine atoms in the polymer PCFBT4T-2OD further enhanced the  $\pi$ - $\pi$  stacking, compared with the one-chlorine substituted PCBT4T-2BO, which was helpful for the charge transport in the active layer and to enhance the device performance in PSCs. Those results demonstrated that the halogen substitution was an effective molecular design strategy to modify the polymer aggregation and morphology for optimized polymer solar cell applications.

**Keywords** Polymer solar cells, Donor materials, Halogen atom substitution, Open-circuit voltage

\* Corresponding authors: Wei Chen, E-mail: wchen@anl.gov

An-hua Liu, E-mail: ahliu@xmu.edu.cn

Feng He, E-mail: hef@sustc.edu.cn