高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING
http://pmse.scu.edu.cn

卟啉基聚合物在三元有机太阳能电池中的应用

张文政，胡颖玥，唐云，严岑琪，汪映寒，王嘉宇，程 沛
（四川大学 高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室（四川大学），四川 成都 610065）

摘要：三元共混策略是提升有机太阳能电池性能的重要途径。卟啉及其衍生物凭借优异的光物理特性与分子可修饰性，在光伏领域展现出巨大应用潜力。本工作设计合成了三种不同分子结构的卟啉基聚合物，并将其作为第三组分制备了三元有机太阳能电池。系统研究了锌离子配位与 meso 位取代基修饰对卟啉基聚合物能级、相容性的调控作用，以及对活性层微观形貌与器件光伏性能的影响。其中 PBDT-Zn 与给体材料 PM6 相容性优异，能够促使活性层形成均匀规整的相分离形貌，从而抑制电荷复合，提高激子解离效率。相较于二元对照组器件，基于 PBDT-Zn 的三元器件光电转换效率从 17.2%提升至 17.6%，填充因子从 74.4%提升至 75.7%。本研究为卟啉基光伏材料的结构设计与合成提供了实验支撑，同时为三元有机太阳能电池第三组分的设计与器件优化提供了参考。

关键词：三元有机太阳能电池；卟啉基聚合物；第三组分；相容性；活性层形貌

目前全球化石能源日渐枯竭，生态环境问题不断加剧，太阳能凭借清洁、可再生的突出优势，受到了广泛关注。有机太阳能电池（OPVs）凭借制备工艺简单、质量轻、半透明、可柔性印刷以及适用于大面积溶液加工等独特优势，成为新一代光伏技术的研究热点[1-3]，近年来在光电转换效率方面也取得了跨越式突破[4-7]。然而，传统二元共混活性层体系普遍存在太阳光吸收范围有限、活性层形貌难以精准调控、电荷复合损失较高等问题，限制了器件效率的进一步提升。三元共混策略通过在二元活性层体系中引入第三组分，可有效拓宽光谱吸收[8]、优化能级排布[9]、调控共混薄膜的形貌[10]，在保留了二元 OPVs 制备工艺简单性的同时实现器件性能的综合优化，目前已经成为 OPVs 领域备受关注的重要研究方向[11]。

卟啉及其衍生物具有高度共轭的大环结构，优异的光吸收特性与灵活的分子修饰性，可通过中心金属配位、meso/β位取代基修饰等方式调控其能级与光学性质，是一类备受关注的有机光伏材料[12, 13]。目前，基于卟啉结构的小分子以及聚合物给体材料已被广泛应用于二元 OPVs 器件，并在多种体系中展现出良好的光伏性能[14, 15]。充分证实了卟啉类材料在构建高效光伏材料中的巨大潜力。因此，将卟啉类材料作为第三组分引入三元 OPVs 体系，有望通过其可调的能级结构与优异的光吸收特性，进一步优化器件性能。但是相关研究仍相对有限，第三组分的引入会引发活性层形貌的显著变化，从而对激子扩散、给/受体界面的电荷转移以及电荷传输过程产生巨大影响，甚至直接决定了

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0132
收稿日期：2026-03-11
基金项目：先进高分子材料全国重点实验室自主课题（sklpme2024-2-15）；国家自然科学基金资助项目（52573206，52403331，52403239）
通讯联系人：王嘉宇，主要从事有机太阳能电池研究，E-mail: wangjiayu@scu.edu.cn；
程沛，主要从事有机太阳能电池研究，E-mail: chengpei@scu.edu.cn

器件的光电转换效率。因此，研究卟啉基材料的分子结构对三元器件性能的调控作用，探究分子结构对材料相容性与活性层形貌的影响，对开发高性能卟啉基第三组分具有重要的意义。

本工作设计合成了三种不同分子结构的卟啉基聚合物，将其作为第三组分引入 PM6:BTP-eC9 二元体系，系统研究了分子结构对材料电化学性质、相容性、活性层相分离形貌以及器件光伏性能的影响。结果表明，中心金属配位与侧链取代基的差异会改变聚合物的能级结构以及与主体材料的相容性，进而影响器件光伏性能。其中，锌离子配位的卟啉基聚合物 PBDT-Zn 通过 Zn^{2+}的吸电子效应实现了更深的 HOMO 能级，优化了共混膜的相分离形貌，有效抑制了电荷复合、提升了电荷传输效率。最终基于 PBDT-Zn 三元器件的最高光电转换效率为 17.6%、开路电压为 0.838 V、填充因子为 75.7%，高于二元对照组的光电转换效率（17.2%）、开路电压（0.833 V）与填充因子（74.4%），实现了器件性能的有效提升。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

5-(2-乙基己基)噻吩-2-甲醛（98%）、(4,8-双(5-(2-乙基己基)-4-氟噻吩基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b*']二噻吩基)双(三甲基锡基)（BDT，98%）：购自苏州纳凯科技有限公司；4-甲酰基苯甲酸乙酯（95%）、三氟乙酸（TFA，99%）、2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌（DDQ，98%）、N-溴代丁二酰亚胺（NBS，98%）、二水乙酸锌（≥99.0%）、二氯甲烷（≥99.5%）、甲苯（99.8%）：购自上海泰坦科技股份有限公司；四(三苯基膦)钯（98%）、氯苯（99.9%）：购自北京百灵威科技有限公司；1,8-二碘辛烷（DIO，≥95%）：购自日本 TCI 公司；银（Ag，99.99%）：购自中诺新材（北京）科技有限公司；PM6（商品批次为 LXZ506P05，M_W 为 30000~40000）、BTP-eC9（商品批次为 QY510P11-02）、PDINN（商品批次为 LXZ401P01）、氧化铟锡（ITO）玻璃：购自嘉兴禾浦光电科技有限公司。PEDOT:PSS（AI4083）：购自德国 Heraeus 公司。

核磁共振波谱仪（AV III HD 400MHZ 型）：德国 Bruker 公司；光学接触角测量仪（DSA25 型）：德国 KRUSS 公司；紫外臭氧清洗机（L2002A2 型）：英国 Ossila 公司；恒温热台（HP88857198 型）：美国 Thermo Fisher 公司；金属蒸镀机（HCCX3000 型）：沈阳奇汇真空技术有限公司；太阳光模拟器（SS-X50 型）、QE-R 量子效率系统：中国光焱科技公司；源表（B2900 型）：美国 Keysight 公司；紫外可见分光光度计（UV-2600i 型）：日本岛津仪器股份有限公司；原子力显微镜（ICON 型）：德国 Bruker 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 卟啉单体的合成：采用 Lindsey 法合成卟啉单体，合成路线如 Fig.1 所示。首先，将 1.0 mmol 5-(2-乙基己基)噻吩-2-甲醛与 1.0 mmol 二(1H-吡咯-2-基)甲烷溶解于 50 mL 二氯甲烷中，向反应体系通入 30 min 氩气以提供惰性气体氛围。随后加入 0.008 mL 催化剂三氟乙酸，在 25 ℃下避光反应 13 h。然后加入 1.59 mmol DDQ 继续反应 2 h。反应结束后以正己烷：二氯甲烷（体积比为 3：1）为洗脱剂对粗产物进行柱层析分离提纯。得到化合物 1（5,15-双(5-(2-乙基己基)-噻吩)卟啉）。

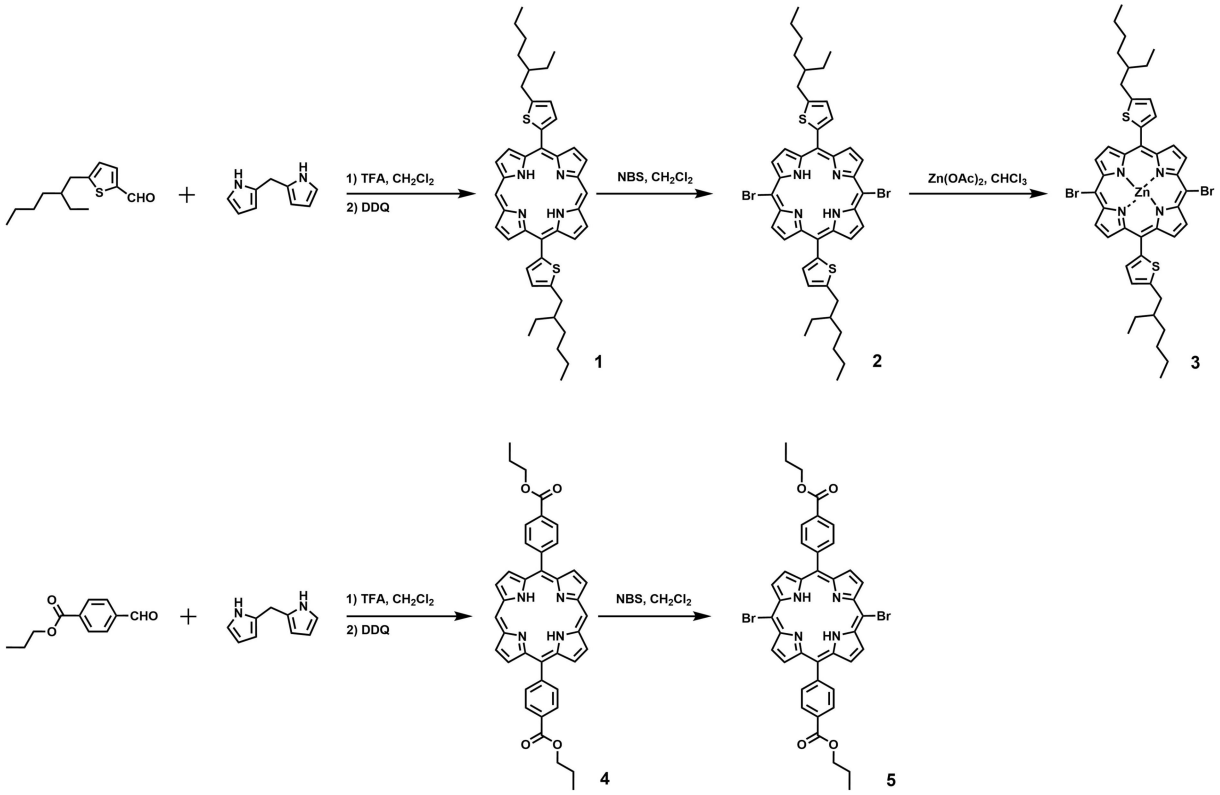


Fig. 1　Synthetic route of porphyrin monomers Por-H, Por-Zn and EPor-H

其次，将 1.0 mmol 化合物 1 与 2.0 mmol NBS 溶解于 50 mL 二氯甲烷中，在 0 ℃冰水浴下避光反应 30 min，随后置于 25 ℃下继续反应 3 h。反应结束后，加入少量丙酮淬灭反应，以正己烷：二氯甲烷（体积比为 3：1）为洗脱剂对粗产物进行柱层析分离提纯。得到化合物 2，即 Por-H（5,15-二溴-10,20-双(5-(2-乙基己基)-噻吩)卟啉）。

最后，将 1.0 mmol Por-H 与 5.0 mmol 二水乙酸锌溶解于 30 mL 氯仿中，在 50 ℃反应 3.5 h。反应结束后，用水对有机相萃取三遍，随后以正己烷：二氯甲烷（体积比为 3：1）作为洗脱剂对粗产物进行柱层析分离提纯。得到化合物 3，即 Por-Zn（5,15-二溴-10,20-双(5-(2-乙基己基)-噻吩)锌卟啉）。

化合物 4（5,15-双(4-丙氧基羰基苯基)卟啉）与化合物 5（EPor-H，5,15-二溴-10,20-双(4-丙氧基羰基苯基)卟啉）的合成步骤与化合物 1、化合物 2 的合成步骤基本一致。不同之处在于原材料 5-(2-乙基己基)噻吩-2-甲醛替换为 4-甲酰基苯甲酸乙酯以及对粗产物进行柱层析时选择二氯甲烷作为洗脱剂，其他实验步骤均一致，此处不再赘述。

1.2.2　卟啉基聚合物的合成：Fig.2 为卟啉基聚合物的合成路线。三种卟啉基聚合物材料（PBDT-H、PBDT-Zn、EPBDT-H）均通过 Stille 交叉偶联反应得到。以 PBDT-H 的合成为例，首先向干燥的 50 mL Schlenk 管中依次加入 0.2 mmol BDT 单体、0.2 mmol Por-H 单体、20 mL 无水甲苯、10 mL 三乙胺、0.02 mmol 碘化亚铜，随后加入催化剂四(三苯基膦)钯，进行 3 次冻融循环，在 110 ℃反应 48 h。反应结束后，将反应液缓慢滴入无水甲醇中沉降，过滤得到粗产物。随后依次用甲醇、正己烷、丙酮进行索氏提取各 24 h，最后用氯仿索氏提取 24 h，收集氯仿溶液，减压旋蒸除去溶剂，得到深紫色

固体产物 PBDT-H。PBDT-Zn 与 EPBDT-H 的合成步骤与 PBDT-H 的合成步骤基本一致，不同之处在于将 Por-H 单体分别替换为 Por-Zn、EPor-H，其他实验步骤均一致，此处不再赘述。

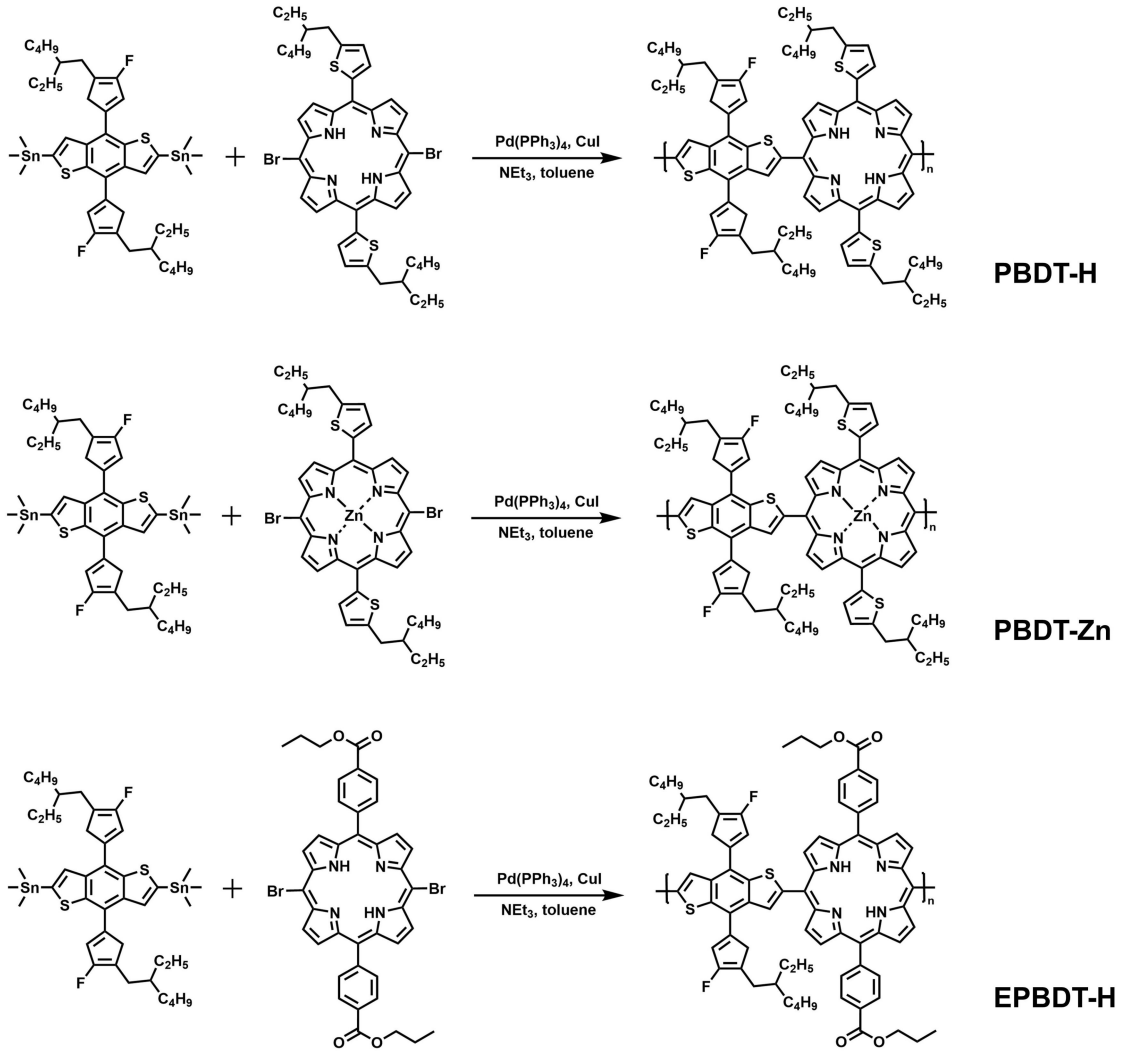


Fig. 2　Synthesis route of porphyrin-based polymers PBDT-H, PBDT Zn and EPBDT-H

1.2.3　有机太阳能器件的制备：制备的有机太阳能电池器件结构如 Fig.3(a)所示。其中三元有机太阳能电池器件的活性层由给体材料 PM6、卟啉基聚合物材料（PBDT-H、PBDT-Zn 或 EPBDT-H）与受体材料 BTP-eC9 组成，作为对照组的二元有机太阳能电池的活性层由 PM6 与 BTP-eC9 组成。其中 PM6 与 BTP-eC9 的分子结构如 Fig.3(b)和(c)所示。

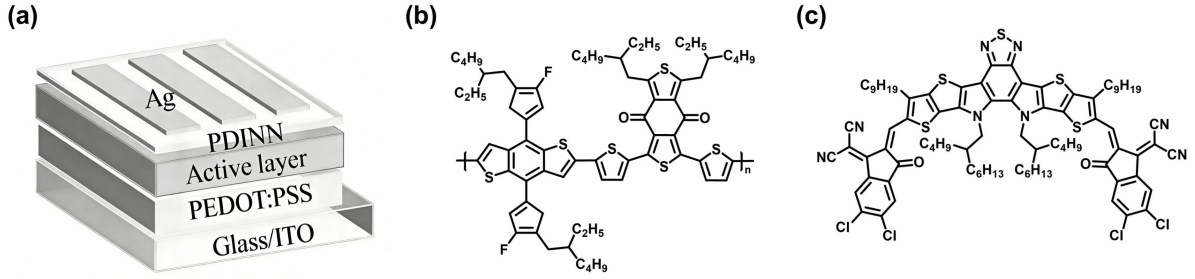


Fig. 3 (a) Device structure diagram of organic photovoltaics; chemical structure of (b) PM6 and (c) BTP-eC9

制备 PEDOT:PSS 空穴传输层：将紫外臭氧处理过的 ITO 导电玻璃固定在旋涂机上，随后滴加 PEDOT:PSS 水溶液。在匀胶机上旋涂成膜（转速 3000 rpm，旋涂时间 30 s）。将旋涂完的 ITO 玻璃置于 150 ℃热台上退火 15 min。退火结束后迅速转移至手套箱中。

制备活性层：用电子天平分别称取 PM6、卟啉基聚合物材料（PBDT-H/PBDT-Zn/EPBDT-H）与 BTP-eC9，控制三者质量比为 0.95:0.05:1.2。在手套箱中加入由氯苯（CB）与 1,8 二碘辛烷（DIO）组成的混合溶剂（DIO 的体积分数为 0.6%），调节溶液总体积使给体材料浓度为 10 mg/mL。置于热台上 80 ℃加热搅拌溶解 5 h。随后在匀胶机上旋涂成膜（转速 2200 rpm，旋涂时间 30 s），膜厚约为 100 nm。将旋涂完的 ITO 玻璃置于 100 ℃热台上退火 5 min。另外，对照组除采用给体材料 PM6：受体材料 BTP-eC9（质量比 10：12）外，其他条件均与实验组一致，不再赘述。

制备 PDINN 电子传输层：首先配制浓度为 1 mg/mL 的 PDINN 甲醇溶液，随后在匀胶机上旋涂成膜（转速 3000 rpm，旋涂时间 30 s），无需退火处理。

蒸镀金属电极 Ag：将上述器件置于蒸镀机中，在真空度低于 2×10^{-4} Pa 后，启动蒸镀程序，控制沉积速率为 2 Å/s，蒸镀 150 nm 厚度的 Ag 作为电极。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振分析：将合成的化合物溶解在氘代氯仿中，以 TMS 为内标，进行核磁共振 ^{1}H 谱扫描。

1.3.2 光学接触角分析：采用光学接触角测量仪对制备的活性层薄膜样品进行静态接触角测试。选用去离子水与二碘甲烷作为测试溶剂，薄膜制备工艺与器件活性层制备工艺一致。

1.3.3 紫外可见光谱分析：采用紫外-可见分光光度计表征卟啉基聚合物薄膜的紫外吸收。薄膜基底为石英玻璃，制备工艺与器件制备工艺一致。

1.3.4 电流密度-电压测试：太阳光模拟器提供 AM 1.5G 光源，用标准多晶硅电池校准光强为 100 mW/cm^2，使用源表测试电流密度-电压（*J-V*）特性曲线，测试电压范围为−0.5~1.2 V，器件面积均为 0.039 cm^2。

1.3.5 外量子效率测试：采用 QE-R 型量子效率系统进行测试，测试前用多晶硅对各个波长的光强进行校准。测试步长为 10 nm。

1.3.6 原子力显微镜表征：采用原子力显微镜，测试模式为轻敲模式，扫描范围为 4 μm × 4 μm。

2 结果与讨论

2.1 卟啉分子结构确定

以氘代氯仿（$CDCl_3$）为溶剂，对三种目标卟啉单体（Por-H、Por-Zn、EPor-H）进行了 ^{1}H NMR 表征。三种卟啉单体的分子结构以及对应的 ^{1}H NMR 谱图如 Fig.4 所示。

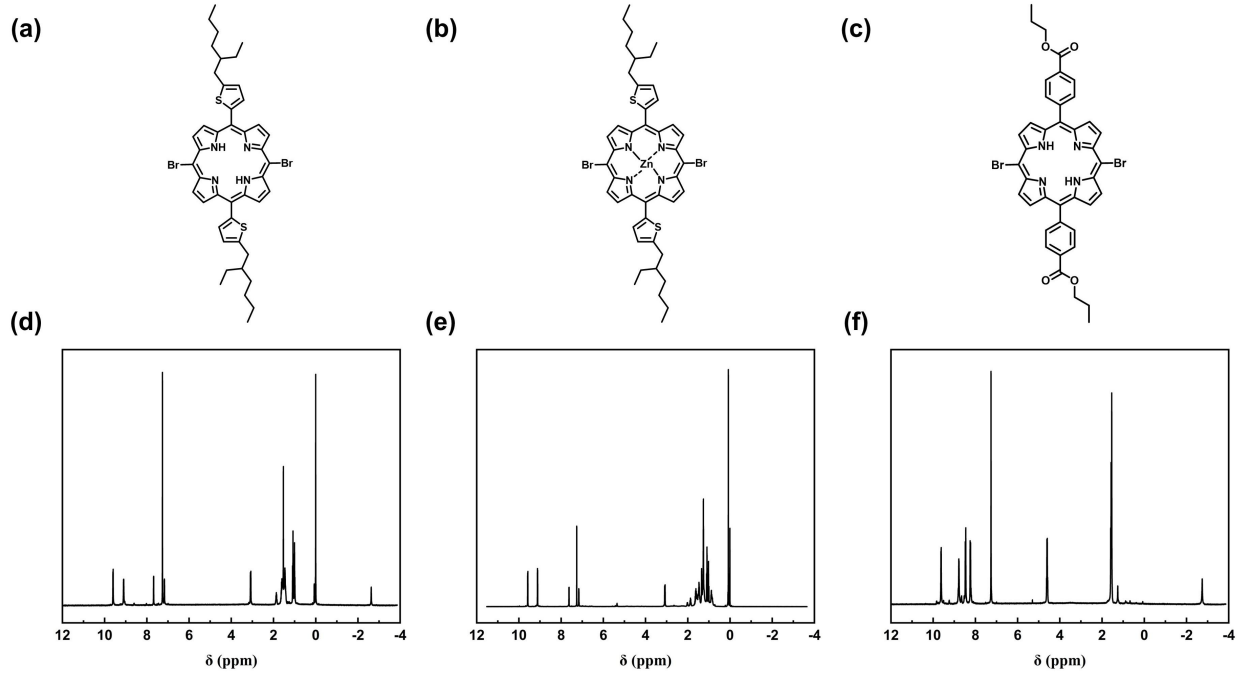


Fig. 4 Chemical structure of (a) Por-H, (b) Por-Zn and (c) EPor-H; ^{1}H-NMR spectrum of (d) Por-H, (e) Por-Zn and (f) EPor-H

Por-H(Fig.4(d))：^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.60 (d, 4H), 9.10 (d, 4H), 7.68 (d, 2H), 7.16 (d, 2H), 3.08 (d, 4H), 1.90-1.83 (m, 2H), 1.66-1.54 (m, 16H), 1.10-0.95 (m, 12H), −2.63 (s, 2H) ppm。其中，δ 9.60 和 9.10 处的双峰归属于卟啉环β位的质子；δ 7.68 和 7.16 处的双峰归属于卟啉环 meso 位取代基即噻吩环上的质子；δ 3.08 处的双峰归属于连接侧链的亚甲基质子；δ 1.90-1.83、1.66-1.54 及 1.10-0.95 范围内的多重峰分别对应烷基侧链上的次甲基、长链亚甲基与末端烷基质子信号；δ −2.63 处的单峰为卟啉中心 NH 的特征峰，其高场位移源于卟啉大环共轭环电流产生的屏蔽效应。上述核磁信号的化学位移、峰形及积分面积均与 Por-H 的分子结构匹配，证实了目标单体 Por-H 的成功合成。

Por-Zn(Fig.4(e))：^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.58 (d, 4H), 9.11 (d, 4H), 7.62 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 3.08 (d, 4H), 1.90-1.83 (m, 2H), 1.68-1.45 (m, 16H), 1.13-0.98 (m, 12H) ppm。与 Por-H 相比，Por-Zn 的谱图中δ −2.63 处的卟啉中心 NH 特征峰完全消失，这是由于 Zn^{2+}与卟啉环中心氮原子配位后取代了两个 NH 质子。其余峰的化学位移、积分面积及耦合裂分方式均与 Por-H 高度一致，证实了目标单体 Por-Zn 的成功合成。

EPor-H(Fig.4(f))：^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.62 (d, 4H), 8.78 (d, 4H), 8.47 (d, 4H), 8.24 (d,

4H), 4.60(m, 4H), 1.61-1.51 (m, 10H), −2.74 (s, 2H) ppm。其中，δ 9.62 和 8.78 处的双峰归属于卟啉环β位的质子，δ 8.47 和 8.24 处的双峰对应于卟啉环 meso 位取代基即苯环上的邻位与间位质子，δ 4.60 处的多重峰为酯基侧链上与氧原子相连的亚甲基质子，δ 1.61-1.51 的多重峰对应侧链上的亚甲基与末端甲基质子，而δ −2.74 处的单峰为卟啉中心 NH 质子的特征信号。上述各峰的化学位移、积分面积及耦合裂分方式均与 EPor-H 的分子结构匹配，证实了目标单体 EPor-H 的成功合成。

2.2 卟啉基聚合物的光学吸收与电化学特性

材料薄膜的紫外可见吸收光谱如 Fig.5(a)所示。三种卟啉基聚合物材料均表现出卟啉材料的特征吸收。其中 PBDT-H 与 PBDT-Zn 的强吸收峰位于 448 nm 处，即卟啉材料 Soret 带典型吸收峰。而 EPBDT-H 的 Soret 带吸收峰位于 426 nm 处，向短波方向蓝移，这是因为 EPBDT-H 的 meso 位取代基被替换为带有乙酯基的苯环，乙酯基的强吸电子效应会显著降低卟啉环的电子云密度。另外 PM6 在 560-600 nm 处呈现典型的共轭聚合物π-π*跃迁吸收峰，BTP-eC9 在 750-850 nm 的近红外区表现出强吸收。卟啉基聚合物的吸收主要集中在 400-500 nm 处与其形成了良好的光谱互补，这为三元体系提供了额外的光捕获潜力。

为了测定三种卟啉基聚合物的电化学性质并确保三元器件的能级匹配，使用循环伏安法（CV）测定了材料的能级，并以二茂铁（Fc/Fc^+）作为内标，如 Fig.5(b)所示。聚合物的最低未占据分子轨道（LUMO）和最高占据分子轨道（HOMO）能级由 CV 曲线的起始还原电位和氧化电位计算得到。根据公式 $E_{HOMO} = -e(E_{OX}+4.80-E_{Fc/Fc+})$和 $E_{LUMO} = -e(E_{red}+4.80-E_{Fc/Fc+})$，计算出 PBDT-H、PBDT-Zn、EPBDT-H 的 HOMO/LUMO 能级分别为−5.44/−3.74 eV、−5.54/−3.70 eV、−5.46/−3.75 eV。其中 PBDT-Zn 因中心 Zn^{2+}的配位作用，产生吸电子效应，同时增强了分子平面性与π-π堆叠能力，导致其 HOMO 能级比 PBDT-H 更深，带隙也相应增大。为了进一步研究 PM6、BTP-eC9 和卟啉基聚合物的电化学能级分布情况，也通过 CV 测试获取了两种主体材料的能级。其中 PM6 的 HOMO/LUMO 为−5.52/−3.54 eV，BTP-eC9 的 HOMO/LUMO 为−5.66/−3.93 eV。几种材料的能级分布情况如 Fig.5(c)所示，三种卟啉基聚合物的 HOMO 能级均与给体 PM6 材料的 HOMO 能级相近。与另外两种卟啉基聚合物相比，PBDT-Zn 的 HOMO 能级更深，这有望提升三元器件的开路电压。

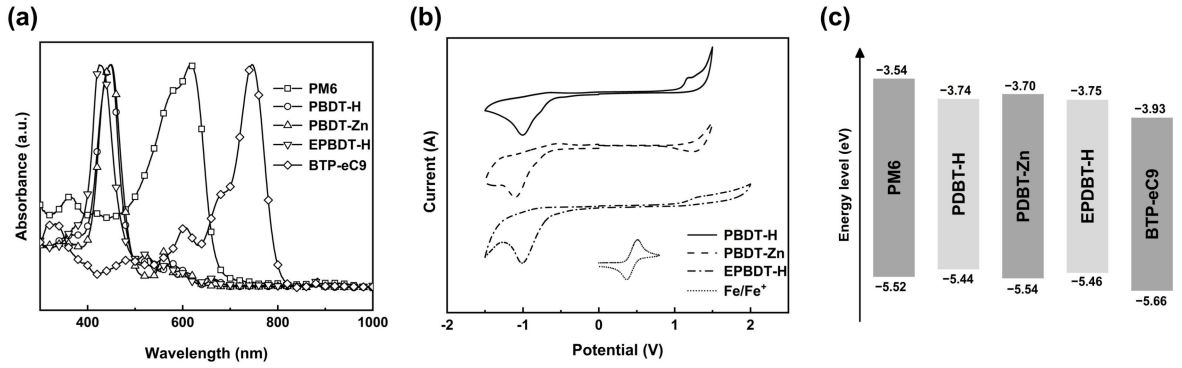


Fig. 5 (a) Normalized absorption spectra of porphyrin-based polymers, PM6 and BTP-eC9 in chloroform solution; (b) CV curves of the porphyrin-based polymers; (c) energy levels of the all materials

2.3 三元有机太阳能电池的光伏性能

在 PM6:BTP-eC9 二元器件中加入卟啉基聚合物（PBDT-H、PBDT-Zn 或 EPBDT-H）作为第三组分，探究不同分子结构的卟啉基聚合物对器件性能的影响。测试的*J-V*曲线和详细器件参数如Fig.6(a)和 Tab.1 所示。基于 PM6：BTP-eC9 的二元器件的光电转换效率（PCE）为 17.2%，开路电压（V_{OC}）为 0.833 V，短路电流密度（J_{SC}）为 27.7 mA cm^{-2}，填充因子（FF）为 74.4%。三元器件由于不同分子结构的卟啉基聚合物的引入，器件性能有所不同。其中加入 PBDT-Zn 后，器件的 PCE 达到了 17.6%，V_{OC} 达到 0.838 V，FF 值达到 75.7%，相较于二元器件均有提升。而加入 PBDT-H 与 EPBDT-H 后，器件的 V_{OC} 与 FF 均有不同程度的下降，J_{SC} 保持不变，从而使得器件效率下降。三种卟啉基聚合物的引入对器件 V_{OC} 与 FF 的影响差别较大，这可能是由于它们与给受体材料相容性不同造成的。外量子效率（EQE）谱图如 Fig.6(b)所示，三元器件的 EQE 值与二元器件相比相差不大，与 *J-V* 特性曲线得到的短路电流密度一致。

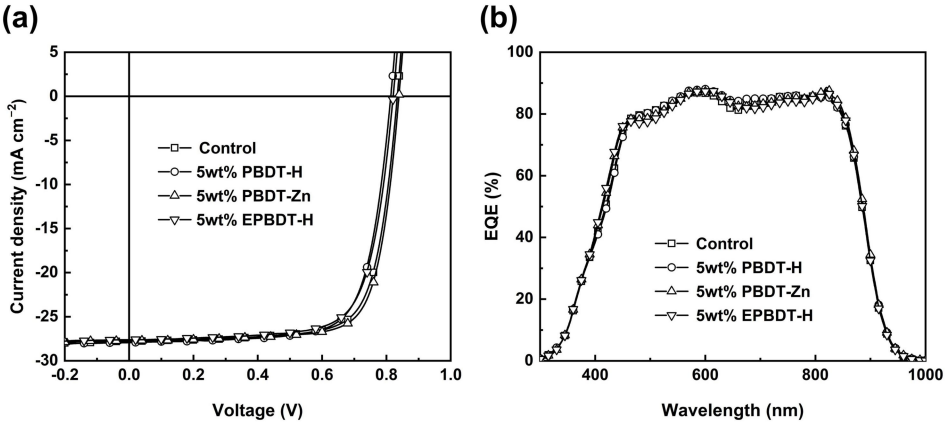


Fig. 6 (a) *J-V* curves and (b) EQE curves of binary and ternary OPVs based on PM6:BTP-eC9

Tab. 1 Photovoltaic parameters of binary and ternary OPVs device based on PM6:BTP-eC9

Devices	V_{OC} (V) [a]	J_{SC} (mA·cm^{-2}) [a]	J_{cal} (mA·cm^{-2})	FF (%) [a]	PCE (%) [a]
Control	0.833	27.7	26.4	74.4	17.2
	(0.831±0.002)	(27.9±0.1)		(73.6±0.4)	(17.1±0.1)
PBDT-H	0.813	27.9	26.6	73.3	16.6
	(0.814±0.002)	(28.0±0.1)		(73.2±0.4)	(16.7±0.1)
PBDT-Zn	0.838	27.7	26.5	75.7	17.6
	(0.835±0.003)	(27.9±0.2)		(74.5±0.6)	(17.4±0.2)
EPBDT-H	0.821	27.6	26.3	73.0	16.5
	(0.823±0.003)	(27.7±0.2)		(72.7±0.4)	(16.6±0.1)

[a] Average values with standard deviation were obtained from 5 devices. The power conversion efficiency (PCE) of a photovoltaic device is defined as the product of the open-circuit voltage (V_{OC}), short-circuit current density (J_{SC}) and fill factor (FF), divided by input power. The integrated current density (J_{cal}) is calculated from the EQE curve

2.4 器件激子解离与电荷复合

为研究三种卟啉基聚合物的加入对器件激子解离的影响，分别测试了器件在光照条件与黑暗条件下施加偏压的 *J-V* 曲线，得到光生电流密度（J_{ph}）与有效电压（V_{eff}）的关系曲线。其中，J_{ph} 定义为 J_L-J_D，V_{eff} 定义为 V_0-V_{appl}，J_L 是光照条件下测定的光电流密度，J_D 是黑暗条件下测定的暗电流密度，V_0 是 $J_{ph}=0$（即 $J_L=J_D$）时的电压，V_{appl} 为外置偏压。在高 V_{eff} 下，饱和电流密度（J_{sat}）值可以从 J_{ph}-V_{eff} 曲线中获取，此时器件中所有激子均解离成自由电荷，并被电极完全收集，达到 J_{ph} 最大值。通过计算 J_{SC}/J_{sat} 之比可以评估器件的激子解离效率 P_{diss}。基于卟啉基聚合物三元器件的 J_{ph}-V_{eff} 曲线如 Fig.7(a)所示。在高 V_{eff} 下二元和三元器件的光生电流都达到了饱和，这表明此时所有激子都被完全解离并被电极有效收集。二元器件的 P_{diss} 为 97.2%，加入 PBDT-H、PBDT-Zn、EPBDT-H 的三元器件的 P_{diss} 分别为 97.7%、98.9%、97.3%。相比于二元器件，三元器件更高的激子解离效率表明卟啉基聚合物的加入，特别是 PBDT-Zn 的加入有利于激子解离。

进一步通过 J_{SC} 的光强（P_{light}）依赖性来研究器件中的电荷复合过程。如 Fig.7(b)所示，J_{SC} 与光强之间遵循 $J_{SC} \propto P_{light}^{\alpha}$ 幂律关系，参数α用于表征器件内双分子复合的程度，α值为 1 代表理想条件下在活性层中的双分子复合被完全抑制，α值越接近 1 则双分子复合程度越弱[16]。通过直线拟合得到 PM6:BTP-eC9 二元器件的α值为 0.983，加入卟啉基聚合物（PBDT-H、PBDT-Zn、EPBDT-H）后的三元器件的α值分别为 0.987、0.989、0.986。表明卟啉基聚合物的加入能够抑制活性层中的双分子复合，其中 PBDT-Zn 抑制效果最为明显，有利于提升器件的光伏性能。

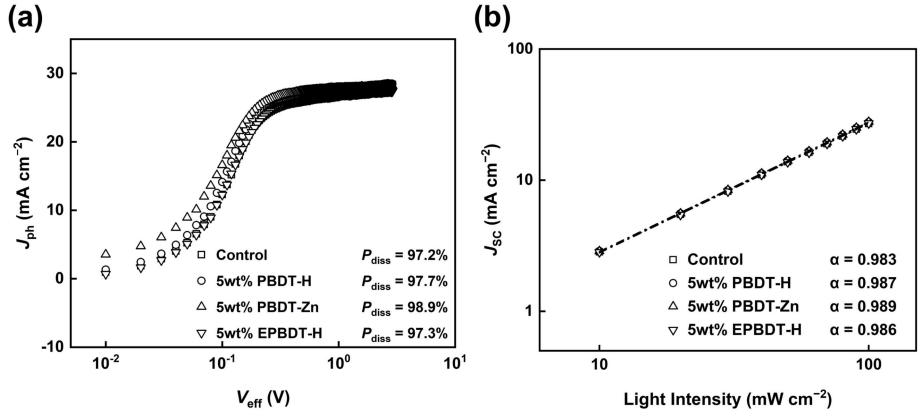


Fig. 7 (a) J_{ph} versus V_{eff}; (b) light intensity dependence of J_{SC}

2.5 活性层形貌与材料的相容性

为了探究加入卟啉基聚合物后活性层形貌的变化，使用原子力显微镜（AFM）研究了 PM6：BTP-eC9 基二元和三元共混膜的表面形貌。如 Fig.8 所示，二元和三元共混膜的共混膜均表现出纳米级的相分离和纤细的网络形态。PM6:BTP-eC9 二元共混膜(Fig.8(a))的均方根粗糙度（R_q）为 3.52

nm，加入 PBDT-Zn 后，三元共混膜(Fig.8(c))展现出更低的 R_q 值（3.38 nm）。更均匀的共混膜证明 PBDT-Zn 可以通过优化混合膜的形貌，形成合适的相分离结构。这有利于激子解离和电荷传输[17]，因而基于 PBDT-Zn 的三元器件展现出最优的填充因子和光电转换效率。而加入 PBDT-H、EPBDT-H 后，三元共混膜(Fig.8(b)和(d))的 R_q 值分别为 3.99 nm、4.49 nm。过大的表面粗糙度破坏了理想的相分离结构，对器件性能产生不利影响。三种吡啉基聚合物对活性层表面形貌的调控作用存在明显差异，这可能与它们和 PM6、BTP- eC9 的相容性有关。

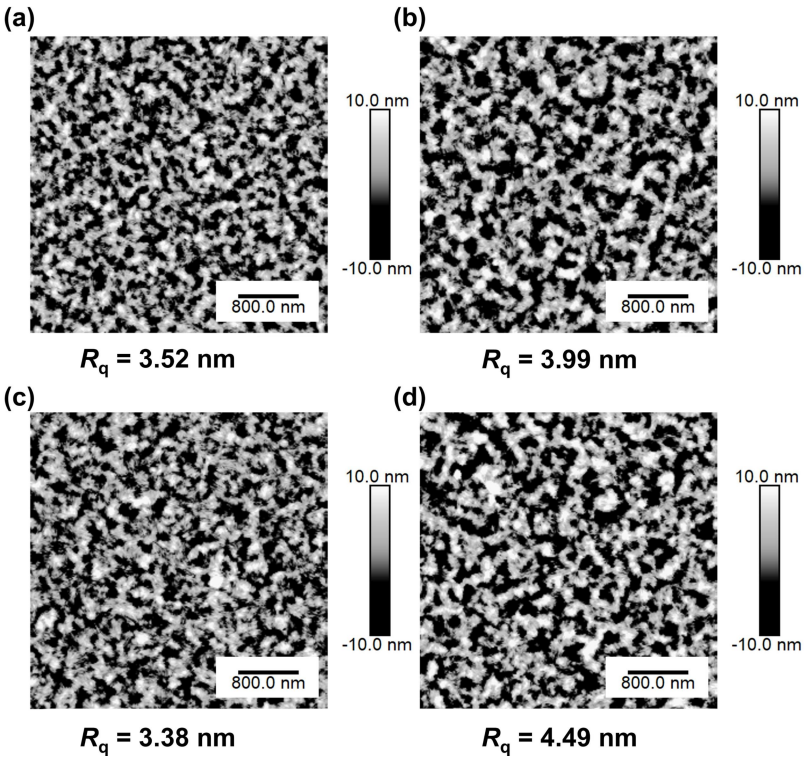


Fig. 8　AFM height images and corresponding root-mean-square roughness (R_q) of (a) binary blend films and ternary blend films based on (b) PBDT-H, (c) PBDT-Zn and (d) EPBDT-H

为了进一步探究吡啉基聚合物材料与 PM6、BTP-eC9 之间的相容性，进行了材料薄膜的接触角测试，结果如 Fig.9 所示。其中使用的极性液体为水，非极性液体为二碘甲烷。PM6 薄膜与水和二碘甲烷的接触角分别为 99.5°、52.5°；BTP-eC9 薄膜与水和二碘甲烷的接触角分别为 97.7°、39.2°；PBDT-H 薄膜与水和二碘甲烷的接触角分别为 97.2°、43.5°；PBDT-Zn 薄膜与水和二碘甲烷的接触角分别为 100.7°、53.2°；EPBDT-H 薄膜与水和二碘甲烷的接触角分别为 90.5°、45.4°。基于 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 模型，PM6、BTP-eC9、PBDT-H、PBDT-Zn、EPBDT-H 的表面能（γ）分别为 33.22、40.23、35.91、32.43、38.45 mN m^{-1}。可以看到在三种吡啉基聚合物中，EPBDT-H 由于侧链的极性基团引入使得分子间偶极相互作用增强，薄膜表面亲水性增强、水接触角最小，表面能最高。

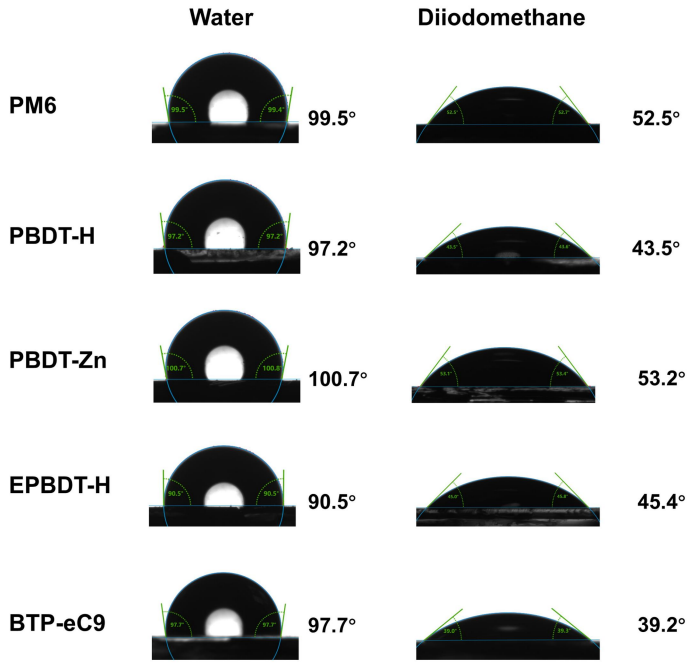


Fig. 9　Contact angle with deionized water and diiodomethane of PM6, PBDT-H, PBDT-Zn, EPBDT-H and BTP-eC9 pristine films

此外，利用 Flory-Huggins 相互参数χ来研究三种卟啉基聚合物与给受体材料的相容性。采用材料表面能γ计算χ值$\chi = (\gamma_A^{1/2}-\gamma_B^{1/2})^2$，χ值越小，表明两种材料之间的相容性越好。根据计算得到 PM6:PBDT-H 、 PM6:PBDT-Zn 、 PM6:EPBDT-H 、 BTP-eC9:PBDT-H 、 BTP-eC9:PBDT-Zn 、 BTP-eC9:EPBDT-H 的 Flory-Huggins 相互参数χ分别为 0.052、0.005、0.191、0.123、0.420、0.020。三种卟啉基聚合物在与 PM6 或 BTP-eC9 相容性方面具有显著差异。其中 PBDT-Zn 与 PM6 的χ值最小仅为 0.005，说明其与给体材料 PM6 的相容性最优，倾向于分布在给体相中；EPBDT-H 则与 PM6 的χ值最大，与 BTP-eC9 的χ值最小仅为 0.020，因此更倾向于分布在受体相中；而 PBDT-H 与 PM6 和 BTP-eC9 的χ值分别为 0.052 和 0.123，数值介于另外两种卟啉基聚合物之间，说明其与 PM6 的相容性优于 BTP-eC9，更倾向于分布在给受体的界面区域或给体相中。三种卟啉基聚合物由于分子结构不同，在 PM6:BTP-eC9 共混体系中展现出截然不同的热力学相容性，进而对活性层形貌、表面粗糙度与电荷传输行为具有不同的调控作用，这也是造成最终器件光伏性能差异的关键原因。

3　结论

本工作设计合成了三种分子结构不同的卟啉基聚合物，并将其作为第三组分制备了三元有机太阳能电池，系统探究了分子结构差异对器件光伏性能、活性层形貌以及电荷传输动力学的调控作用。结论如下：

（1）开发出一种高效的卟啉基聚合物第三组分 PBDT-Zn，其有更深的 HOMO 能级，能够有效提升器件开路电压，同时改善了活性层形貌，促进激子解离，抑制电荷复合，从而有效提升了器件的光电转换效率与填充因子。

（2）卟啉基聚合物的分子结构差异，会直接造成其能级结构、与主体共混体系相容性的不同，进而改变活性层微观形貌，影响激子解离、界面电荷转移与电荷传输过程，最终体现为器件光伏性能的显著差异。

（3）本工作为卟啉类光伏材料的分子设计与合成了提供了具体的实验参考，同时为三元有机太阳能电池中高性能第三组分的设计与器件性能提升提供了思路。

参考文献：

[1] Li X, Kong X, Sun G, et al. Organic small molecule acceptor materials for organic solar cells[J]. eScience, 2023, 3: 100171.

[2] Wang J, Xie Y, Chen K, et al. Physical insights into non-fullerene organic photovoltaics[J]. Nature Reviews Physics, 2024, 6: 365-381.

[3] Yu H, Wang J, Zhou Q, et al. Semi-transparent organic photovoltaics[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52: 4132-4148.

[4] Wei N, Chen J, Cheng Y, et al. Constructing multiscale fibrous morphology to achieve 20% efficiency organic solar cells by mixing high and low molecular weight D18[J]. Advanced Materials, 2024, 36: 2408934.

[5] Li C, Song J, Lai H, et al. Non-fullerene acceptors with high crystallinity and photoluminescence quantum yield enable >20% efficiency organic solar cells[J]. Nature Materials, 2025, 24: 433-443.

[6] Chen T, Zhong Y, Dong X, et al. A p-type liquid-crystal semiconductor with synergistic morphological and charge-dynamic modulation enables 20.3%-efficiency binary organic solar cells[J]. Advanced Materials, 2025, 37: e12694.

[7] Chen Z, Ge J, Song W, et al. 20.2% Efficiency organic photovoltaics employing a π-extension quinoxaline-based acceptor with ordered arrangement[J]. Advanced Materials, 2024, 36: 2406690.

[8] Liu T, Xue X, Huo L, et al. Highly efficient parallel-like ternary organic solar cells[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29: 2914-2920.

[9] Zhan L, Li S, Lau T K, et al. Over 17% efficiency ternary organic solar cells enabled by two non-fullerene acceptors working in an alloy-like model[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13: 635-645.

[10] Liu T, Yang T, Ma R, et al. 16% efficiency all-polymer organic solar cells enabled by a finely tuned morphology via the design of ternary blend[J]. Joule, 2021, 5: 914-930.

[11] Doumon N Y, Yang L, Rosei F. Ternary organic solar cells: a review of the role of the third element[J]. Nano Energy, 2022, 94: 106915.

[12] Gao K, Kan Y, Chen X, et al. Low-bandgap porphyrins for highly efficient organic solar cells: materials, morphology, and applications[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 1906129.

[13] Caballero R, de la Cruz P, Sharma G D, et al. Recent advances in the design of porphyrin-based architectures for organic solar cells: enhancing efficiency and performance[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2026, 548: 217199.

[14] Guo Y, Wu J, Lin Z, et al. Novel beta-functionalized porphyrins approaching 11% efficiency for organic solar cells[J].

ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16: 17531-17539.

[15] Chiang Y J, Hsiao Y H, Chen Y H, et al. All-porphyrin photovoltaics with power conversion efficiency of 7.2%[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5: 2641-2650.

[16] Hartnagel P, Kirchartz T. Understanding the light-intensity dependence of the short-circuit current of organic solar cells[J]. Advanced Theory and Simulations, 2020, 3: 2000116.

[17] Xiao L, Yan C, Li Z, et al. Morphology evolution induced by sequential annealing enabling enhanced efficiency in all-small molecule solar cells[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4: 4234-4241.

Application of Porphyrin-Based Polymers in Ternary Organic Photovoltaics

Wenzheng Zhang, Yingyue Hu, Yun Tang, Cenqi Yan, Yinghan Wang, Jiayu Wang, Pei Cheng

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: The ternary blending strategy represents an effective approach to improve the performance of organic solar cells. Meanwhile, porphyrin and its derivatives exhibit great application potential in the photovoltaic field owing to their excellent photophysical properties and flexible molecular modifiability. Three porphyrin-based polymers with different molecular structures were designed and synthesized in this work. Ternary organic photovoltaics were fabricated by taking these polymers as the third component. The regulatory effects of zinc ion coordination and meso-substituent modification on the energy levels and material compatibility of porphyrin-based polymers were systematically studied. Meanwhile, their impacts on the microscopic morphology of the active layer and the photovoltaic properties of the devices were also explored. Among the as-prepared polymers, PBDT-Zn shows excellent compatibility with the donor material PM6. It promotes the formation of uniform and regular phase separation morphology in the active layer, thus suppressing charge recombination and enhancing exciton dissociation efficiency. Compared with the binary control device, the ternary device based on PBDT-Zn achieves an improved power conversion efficiency from 17.2% to 17.6%, and the fill factor rises from 74.4% to 75.7%. This study provides experimental support for the structural design and synthesis of porphyrin-based photovoltaic materials. It also offers a valuable reference for the design of third components and the optimization of ternary organic photovoltaics.

Keywords: ternary organic photovoltaics; porphyrin-based polymers; third component; miscibility; active layer morphology