

双极性材料在有机太阳能电池领域的应用

李 拓

(天津大学化工学院,天津 300072)

摘要:双极性材料以其低能隙、宽吸收、高电子传导率和较高稳定性的优势成为增强有机太阳能电池性能的优良材料。研究表明,双极性材料不但能够作为有机光伏器件中的给体材料和受体材料,还能作为辅助添加剂来增加电池的能量转化效率。

关键词:双极性材料;低能隙;有机光伏;给体材料;受体材料

中图分类号:O626;O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0040-04

Application of ambipolar material in organic solar cells

LI Tuo

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Ambipolar material, with the advantages of low band gap, wide absorption, high electron conductivity and satisfied stability, becomes an excellent material to enhance the performance of organic solar cell. Present studies suggest that ambipolar material can not only work as donor and acceptor material for organic photovoltaic devices, but also as assistant material to increase the conversion efficiency of the cell.

Key words: ambipolar material; low band gap; organic photovoltaic; donor material; acceptor material

环境污染给人类带来的压力越来越大,寻找低污染、低排放的清洁能源是当今科技领域的一个重要课题。如何清洁而环保地利用太阳光是解决这个问题的途径,使用有机太阳能电池是一个很好的选择。1986年有机光伏(OPV)电池器件的诞生^[1]引起了广泛的关注^[2]。OPV不仅可从溶液中制备,而且柔韧、廉价、轻便,更重要的是对环境影响小。经过几十年的研究,OPV光伏器件的能量转化效率(PCE)已经突破了10%^[3-4],其商业前景越来越明显。有机双极性材料的应用为进一步提高有机光伏电池性能提供了可能。

1995年发明了体异质结(BHJ)结构材料^[5-6],它是由相互贯穿的电子给体和受体组成的网状物,分散在整个膜体系中,能使给体和受体分子紧密接触。这种细微网格结构使电子给体和受体分散形成了双微相分离区,让激发态的激子能够在激子扩散长度内更容易穿过给-受体界面,解决了激子扩散长度较短而容易复合的问题^[7-9]。一类有前景的给-受体组合是将一种共轭聚合物和一种可溶的富勒烯分子衍生物放到一起^[10-11]。在BHJ中,电子从共轭聚合物向富勒烯分子转移得非常快,使聚合物-富勒烯装置能用于光传感器中的光子探测器^[12]。聚合物-富勒烯器件中目前研究较多的是聚3-己基噻吩(P3HT)作为电子给体材料和[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯(PCBM)作为电子受体材料,将这

2种材料混合旋涂之后,可有效地使电荷从光激发聚合物的最低未占分子轨道(LUMO)转移到受体的LUMO上去,其能量转化效率 $>5\%$ ^[13]。从理论上来说,此材料仍有不足,比如给体材料P3HT能隙较大,为 1.9 eV ^[14],这个过大的能隙限制了材料的吸收区间和电子注入能力。另外,受体材料PCBM与给体材料P3HT的能隙也较大,从一定程度上限制了电子的转移以及器件开路电压的大小^[15-16]。双极性材料的使用,为这些问题的解决提供了可行的途径。本文中讨论了双极性材料在有机光伏领域的研究进展。

1 双极性材料的特征

双极性材料既是电子传导材料又是空穴传导材料,能同时传导电子和空穴。双极性材料的制备过程是在共轭分子上分别引入电子给体和电子受体基团,以聚合物为例,就是通过给体单元和受体单元之间交互偶联反应,让给体-受体单位沿着主干交替排列,形成电荷在每个部分中的分离结构。这种方法可提高最高占有分子轨道(HOMO)的能级,并且同时减少LUMO能级的水平,产生一种低能隙的聚合物,使聚合物的吸收谱发生红移^[17]。除了双极性高聚物之外,还有小分子双极性材料,它们在有机光伏器件中也能起到重要的作用。在制备双极性材料过程中,常见的给体单元有噻吩、稠环噻吩、芴、呋

唑、硅芴、双噻吩环戊烷和它们的衍生物^[18];常见的受体单元有 2,1,3-苯并噻二唑^[19]、吡嗪^[20]、吡咯并吡咯二酮^[21]等。

低能隙是双极性材料在有机光伏中的最大优势。能隙低,电子容易从 HOMO 激发到 LUMO 上,形成电子与空穴分离的激子,致使材料吸收太阳光的区间往能量较小的红外区间扩张。能隙是化合物最强吸收波长的决定因素,也是提高太阳能器件能量转化效率的首要因素^[17]。此外,电池的开路电压取决于电子受体的 LUMO 能级与给体的 HOMO 能级的差值。双极性材料 LUMO 能级普遍较低, HOMO 能级普遍较高,作为有机光伏电池的给体或者受体材料,能进一步增大电池的开路电压^[22]。再有,双极性材料对电子和空穴都具有较高的传导能力,其电子和空穴的重组能非常低,能够增加光电载流子的寿命,增加载流子的扩散距离^[23]。并且,双极性材料能够发生可逆的氧化还原反应,具备较强的化学稳定性,材料的使用寿命较长,通过官能团修饰的双极性材料还可以具备自组装形态和较好的溶解性^[24]。双极性材料的这些优势基本上满足了有机太阳能电池的应用要求。

2 双极性材料作为给体材料

2.1 提高材料的共轭性是降低材料能带间隙的关键

针对 P3HT 的 1.9 eV 能隙的缺点,研究者希望通过双极性策略制备出能隙较低的给体材料,以增加红移材料的吸光范围,并增强电子注入的能力。因此,双极性材料应用于给体材料,代替 P3HT 的作用。

Lacalle 等^[17]以氟化硼二吡咯(BODIPY)作为吸电子基团,3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)(图 1)为给电子基团制备了 BODIPY 连接 2 个 EDOT 连续交替的双极性化合物,能隙很低,性能优越。

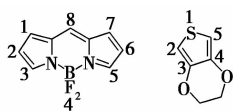


图 1 BODIPY(左)和 EDOT(右)分子结构

BODIPY 分子由于吸收-放射性、荧光性、化学稳定性和光稳定性强,在过去的 20 年受到了极大的关注^[25]。BODIPY 衍生物能够应用于可见光/近 IR 放射的生物标记、机械转子、发射激光、太阳能电池、有机发光二极管等^[26]。除了它的电子特性,

BODIPY 衍生物还具有氧化还原特点,可以用作电子给体和受体^[27-28],其小分子和聚合物都已用于有机光伏器件的制备^[29-30]。EDOT 单元作为电子给体基团,是因为该基团及其衍生物有很强的电聚合性质^[31],其氧化电势能较低,能够减少因聚合度增加而带来的材料降解的风险。将 BODIPY 作为受体基团与 2 个给体基团 EDOT 重复交替链接形成的共轭高聚物材料是典型的双极性材料,能够有效地降低分子能隙,同时能克服通常低能隙聚合物所伴随的掺杂状态稳定性较差的问题。

Algi 等^[32]以 1,3,5,7-四甲基-2,6-EDOT-8-对硝基苯 BODIPY 作为单体,使用电聚合的方法制备了双极性的聚合物,BODIPY 基团的引入提高了材料的共轭性和可加工特性,降低了双极性聚合物的能隙,拓宽了光谱的吸收范围,提升了有机光伏器件的潜能。所得到的聚合物能隙为 1.33 eV,在 596 nm 处有非常显著的吸收峰,在 490 nm 处有副峰,展示出了较好的波谱性质,但是由于溶解性的原因还不能加工成有机光伏电池的器件。他们还对比了以噻吩与 EDOT 为官能团的单体性质,发现 EDOT 基团的抗氧化能力较未取代噻吩更强,而且只有 EDOT 基团的分子才能通过电聚合得到聚合物(图 2)。此聚合物具有线性结构,能够有效地增加聚合物分子的共轭程度,但在提高溶解性方面还需改善。

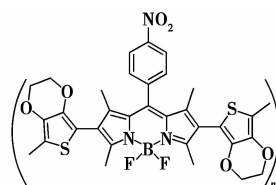


图 2 Algi 制备的作为给体材料的双极性聚合物

Forgie 等^[33]选择 3,5-二氯-8-对硝基苯 BODIPY 与 EDOT 的锡试剂在三苯基膦钯催化下,无水 DMF 作溶剂,160℃ 反应 2 h 以上,用 Stille 反应的方法制备出了单体 3,5-二 EDOT-8-对硝基苯 BODIPY,再使用电化学聚合的办法将其制备成新的聚合物(图 3)。此聚合物的能隙大约为 0.8 eV (HOMO -4.68 eV, LUMO -3.88 eV),具有很好的 *n*-和 *p*-掺杂过程的可逆性,是典型的双极性聚合物,吸收光谱的范围很宽,具备有机光伏器件的潜质。硝基基团的吸电子和空间位阻效应很大程度上降低了分子的 LUMO 能级值(0.3 eV 左右),但此种聚合物的溶解度非常低,极低的溶解度限制了其作

为有机光伏电池材料的应用,应该在硝基所在位置引入增加溶解性的基团,提高材料的溶解性。

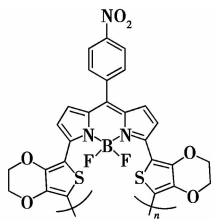


图 3 Forgie 制备的作为给体材料的双极性聚合物

2.2 共轭聚合的侧链修饰是提高聚合物溶解性的关键

Lacalle 等^[17]以 BODIPY 核为受体,分别以 EDOT 和 EDTT(EDOT 的全硫类似物)为给体,用化学聚合的方法,在 3,5-二氯-8-对己氧基苯 BODITY 的 2 个氯取代的 α 位,用四-三苯基膦钨作催化剂,把 EDOT(EDTT)二聚体的有机锡试剂用 Stille 反应直接聚合的方法制备出了 BODIPY-双 EDOT(EDTT)聚合物(图 4),该聚合物的能隙为 1.18 eV。飞行时间法(TOF)测量表明,此聚合物电子和空穴移动率具有相同数量级,为分子内双极性的电荷传输,是双极性材料。2 种给体聚合物在二氯甲烷溶液中都具有相当宽的吸收峰,从波长 300 ~ 1 000 nm 都有明显吸收。测试表明,BODIPY-EDOT 聚合物的吸收波长比 BODIPY-EDTT 聚合物有 152 nm 的红移。BODIPY-EDOT 聚合物薄膜在中心波长为 821 nm 处有非常宽的吸收峰,是由分子内电荷在双 EDOT 基团和 BODIPY 核之间转移所致。当单独使用聚合物制备电池器件时,其能量转换效率分别为 0.06% 和 0.13%;当聚合物与 PCBM 混合并制备器件时,其效率达到了 0.45% 和 0.95%。烷氧基链的引入大幅提高了聚合的溶解度,为材料的加工提供了便捷性。根据要求在 BODIPY 吡咯的 α 位或在 BODIPY2,6 位取代,前者能够通过空间结构作用得到更低的能隙,后者能够制备出线性程度较高的共轭聚合物分子。

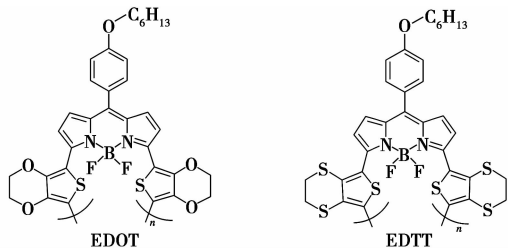


图 4 Lacalle 制备的作为给体材料的双极性聚合物

由此可以看出,双极性聚合物能有效降低能隙,扩大材料对可见光和红外波段的光吸收,稳定性好,但在分子设计上必须综合考虑材料的能带间隙及其溶解性等因素。

3 双极性材料作为受体材料

富勒烯的小分子衍生物以其超强的电子吸收和传导性能成为有机太阳能电池中研究最多的受体材料。近年来,全聚合物的太阳能电池器件已成功制备并表现出诱人的前景。

Ide 等^[22]以噻吩并内酰胺(TIDG)与芴的聚合物 PFTIDG(图 5)作为光伏电池受体的双极性材料。该材料 TIDG 基团的拉电子特性使其 LUMO 能级在 -3.8 eV 附近,较 PCBM 的能级 -4.0 ~ -4.2 eV 更高,也更接近 P3HT 的 -2.7 eV,与使用 PCBM 相比增大了电池的开路电压。另一方面,PFTIDG 的 HOMO 能级(-5.4 eV)也远低于 P3HT 的 HOMO 能级(-4.8 eV),这就更能防止空穴向受体材料转移,确保激子的顺利分离。此外,PFTIDG 与 P3HT 材料相组合能得到更理想的光吸收范围,在 700 ~ 800 nm PFTIDG 的光吸收是 PCBM 的 50 倍以上。其次 P3HT:PFTIDG 的器件效率虽然很低(仅为 0.06%),但它有非常高的开路电压(0.92 V)。较低能量转化效率主要是因为 PFTIDG 聚合物中较低电子流动性,由该聚合物结构的非晶体形态决定,可通过分子结构的进一步设计,提高材料的结晶度和能量转换效率。

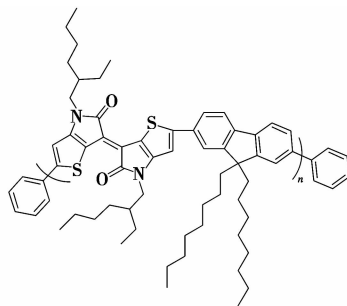


图 5 PFTIDG 结构图

由此看出,双极性材料低能隙、宽吸收的性质使其作为受体材料时同样具有独特的优势。

4 双极性材料作为辅助材料

除了对分子结构修饰制备能隙更低的纯聚合物材料之外,还能够在 P3HT:PCBM 中添加双极性材料:①降低给体和受体之间的能极差;②增加载流子

的活跃时间;③扩大光谱吸收范围,增加器件的能量转化效率。

Ye 等^[23]向 P3HT:PCBM 电池中加入了双极性小分子 CPA(图 6),使该器件的能量转化效率提高了 0.9%,这是因为双极性材料的添加不仅使器件的吸光范围更宽,强度更强,还能让载流子的活跃时间增长,便于电子和空穴向两极的转移。双极性小分子 CPA 以五元平面稠环苯并茈为吸电子基团,以三甲硅炔烷为供电子基团。其 HOMO 能级为 -5.3 eV, LUMO 能级为 -3.7 eV,能隙为 1.6 eV,从 350 nm 到 800 nm 的区间都有光吸收,分子的电子和空穴传导率都在 0.1 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,是典型的双极性材料。

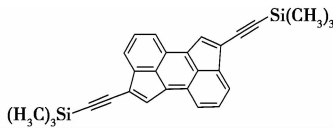


图 6 CPA 分子结构图

CPA 的加入不仅弥补了 P3HT 材料能隙高 (1.9 eV) 和吸收范围较窄的缺点,而且其 HOMO 和 LUMO 能级又分别处在 P3HT 与 PCBM 的相应能级之间,从而像一级中间缓冲台阶一样,把给体材料和受体材料的能级差拉近,便于电子和空穴沿着能级梯度传播。

5 结语

双极性材料具有低能隙、宽吸收、高电子传导和较强稳定性的优势,可以作为提高有机光伏电池性能的良好材料。但如何设计、制备合适的双极性材料及其与其他材料组合等仍是极具挑战性的工作。低能隙、宽吸收材料的确是有机太阳能电池材料的首要考虑因素,但绝非唯一因素,激子流动性、材料形态和溶解度等也是需要考虑的重要因素。双极性材料在太阳能电池中能够作为给体、受体和辅助材料使用,并具有优良的性能,因此,设计、制备性能优良的双极性材料具有重要的理论意义和实用价值。

参考文献

[1] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell[J]. *Appl Phys Lett*, 1986, 48:183 - 185.
 [2] Kroon R, Lenes M, Hummelen J C, *et al.* Small bandgap polymers for organic solar cells[J]. *Polym Rev*, 2008, 48:531 - 582.
 [3] Tobias S, Michael S, Alexander E, *et al.* Increasing the fill factor of inverted P3HT:PCBM solar cells through surface modification of Al-doped ZnO via phosphonic acid-anchored C60 SAMs[J]. *Ad-*

vanced Energy Materials, 2012, 2(5):532 - 535.

[4] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 39)[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2012, 20:12 - 20.
 [5] Yu G, Gao J, Hummelen J C, *et al.* Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. *Science*, 1995, 270:1789 - 1791.
 [6] Halls J J M, Walsh C A, Greenham N C, *et al.* Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks [J]. *Nature*, 2002, 376:498 - 500.
 [7] Shaw P E, Ruseckas A, Samuel I D W. Exciton diffusion measurements in Poly (3-hexylthiophene) [J]. *Adv Mater*, 2008, 20:3516 - 3520.
 [8] Ruseckas A, Shaw P E, Samuel I D W. Probing the nanoscale phase separation in binary photovoltaic blends of poly(3-hexylthiophene) and methanofullerene by energy transfer[J]. *Dalton Trans*, 2009, 7(45):10040 - 10043.
 [9] Markov D E, Amsterdam E, Blom P W M. Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109:5266 - 5274.
 [10] Wang E G, Ma Z F, Zhang Z, *et al.* An easily accessible isoindigo-based polymer for high-performance polymer solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133:14244 - 14247.
 [11] Nelson J. Polymer; Fullerene bulk heterojunction solar cells[J]. *Mater Today*, 2011, 14:462 - 470.
 [12] Sariciftci N S, Smilowitz L, Wudl F, *et al.* Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene[J]. *Science*, 1992, 258:1474 - 1476.
 [13] Li G, Shrotriya V, Huang J, *et al.* High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends[J]. *Nat Mater*, 2005, 4:864 - 868.
 [14] Roncali J. Synthetic principles for bandgap control in linear pi-conjugated systems[J]. *Chem Rev*, 1997, 97:173 - 205.
 [15] Lee J M, Park J S, Lee S H, *et al.* Selective electron or hole-transport enhancement in bulk-heterojunction organic solar cells with N- or B-doped carbon nanotubes[J]. *Adv Mater*, 2011, 23:629 - 633.
 [16] Li Z, Tsang S W, Du X, *et al.* Alternating copolymers of Cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophene and Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione for high-performance polymer solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(17):3331 - 3336.
 [17] Lacalle D C, Howells C T, Gambino S, *et al.* Facile functionalization of HTC-derived carbon microspheres[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22:14119 - 14126.
 [18] Zhou H, Yang L, You W. Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells[J]. *Macromolecules*, 2012, 2:607 - 632.
 [19] Brabec C J, Winder C, Sariciftci N S, *et al.* A low-bandgap semiconducting polymer for photovoltaic devices and infrared emitting diodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2002, 12:709 - 712.
 [20] Becerril H A, Miyaki N, Tang M L, *et al.* Transistor and solar cell performance of donor-acceptor low bandgap copolymers bearing an acenaphtho[1,2-b]thieno[3,4-e]pyrazine (ACTP) motif[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19:591 - 593.

1.1 分子蒸馏的原理

定温条件下,在密闭容器内加热溶液使其沸腾并达到气液平衡,此刻液体表面上的蒸气压力等于该温度下测得的液体饱和蒸气压力,由此可知液体的温度和饱和蒸气压之间存在一定的关系,两者的关系符合克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程。由此可知克劳修斯-克拉贝龙方程很好地表述了相平衡时压强与温度变化的关系,因此为分子蒸馏技术的建立提供了理论基础。理论模型具体如公式(1)所示:

$$\ln(p_2/p_1) = -(\Delta_{\text{vap}}H_m/R)(1/T_2 - 1/T_1) \quad (1)$$

式中, $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 为气相的蒸发焓, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; p_1 为常压,Pa; p_2 为操作压强,Pa; T_1 为常压下沸点,K; T_2 为操作压强下的沸点,K。

由此可知分子蒸馏(molecular distillation)是在蒸馏技术的不断改进和实验研究中产生一种与高真空有关的新兴技术。每个分子在进行分离时自由程都会变化。一定条件下气体的分子在一定时间内进行碰撞时的平均距离就是指分子的平均自由程,每种物质的分子都具有各自的平均自由程。

不同物质由于蒸发时吸收的能量不同,也具有不同的分子自由程,因此不规则运动能够到达的距离也不同,在某个产品范围内的轻组分分子的平均自由程被称作分子的平均自由程。当物料在加热面

上被加热获得足够的能量时,就会逸出,设置蒸发器与冷凝器之间的距离等于所需产品的轻分子的平均自由程,使得蒸发产生的轻分子在冷凝面上被冷凝,从而得到分离所需要的产品。另分子蒸馏冷凝器属于内置冷凝器,减小了加热逸出的分子运动到冷凝面的距离,使得过程中的压差较小,从而保证了设备的高真空度,具体数学模型如下:

$$\lambda_m = (K/2^{1/2}\pi) \cdot (T/d_p^2) \quad (2)$$

式中, λ_m 为分子平均自由程; K 为波尔兹曼常数; d 为分子半径,m; P 为分子所处环境压强,Pa; T_1 为分子所处环境温度,K。

根据式(2)推导结果可以看出,能够对分子平均自由程产生明显影响的因素为操作时的温度、真空度及分子半径。当分子的半径为确定值时,提高操作温度,就增加了不同分子相互之间碰撞的几率,使得分子运动更加剧烈,最终增大了分子的平均自由程;而降低操作压力会减少单位体积内存在的分子数目,减小不同分子相互之间碰撞的几率,最终减小了分子的平均自由程。

1.2 分子蒸馏的过程

操作分子蒸馏运行时,主要有5个进程:物料通过重力沿着分子蒸馏器的筒壁做自由下落,在这个过程中在刮板作用下行程均匀的液膜平摊在筒壁上;液膜在筒壁上开始被加热,液体得到足够能量后表面开始逸出气相分子;分子逸出后开始朝向冷凝

(上接第43页)

[21] Bijleveld J C, Zoombelt A P, Mathijssen S G J, *et al.* Poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene) for ambipolar logic and photovoltaics [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16616 - 16617.

[22] Ide M, Koizumi Y, Saeki A, *et al.* Ambipolar low-bandgap copolymers consisting of dithienoketopyrrole for all-polymer solar cells [J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2013, 26: 217 - 221.

[23] Ye L, Xia H, Xiao Y, *et al.* Ternary blend bulk heterojunction photovoltaic cells with an ambipolar small molecule as the cascade material [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 1087 - 1092.

[24] Naik M A, Patil S. Diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymers and small molecules for organic ambipolar transistors and solar cells [J]. *Polym Chem*, 2013, 51: 4241 - 4260.

[25] Loudet A, Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties [J]. *Chem Rev*, 2007, 107: 4891 - 4932.

[26] Zheng Q D, Xu G X, Prasad P N. Conformationally restricted BODIPY dyes; Highly fluorescent multi-color probes for cellular imaging [J]. *Chem-Eur J*, 2008, 14: 5812 - 5819.

[27] Yilmaz M D, Bozdemir O A, Akkaya E U. Light harvesting and efficient energy transfer in a boron-dipyrin (BODIPY) functionalized peryleneimide derivative [J]. *Org Lett*, 2006, 8: 2871 - 2873.

[28] Ziessel R, Goze C, Ulrich G, *et al.* Intramolecular energy transfer in pyrene-Bodipy molecular dyads and triads [J]. *Chem-Eur J*, 2005, 11: 7366 - 7378.

[29] Veldman D, Bastiaansen J, Langeveld-Voss B M W, *et al.* Photoinduced charge and energy transfer in dye-doped conjugated polymers [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 511: 581 - 586.

[30] Zhu M, Jiang L, Yuan M, *et al.* Efficient tuning nonlinear optical properties: Synthesis and characterization of a series of novel poly(aryleneethynylene)s co-containing BODIPY [J]. *Polym Sci: Polym Chem*, 2008, 46: 7401 - 7410.

[31] Groenendaal B L, Jonas F, Freitag D, *et al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future [J]. *Adv Mater*, 2000, 12: 481 - 494.

[32] Algi F, Cihaner A. An ambipolar neutral state green polymeric electrochromic [J]. *Organic Electronics*, 2009, 10: 453 - 458.

[33] Forgie J C, Vilela F, Vobecka Z, *et al.* New redox sable low band gap conjugated polymer based on an EDOT-BODIPY-EDOT repeat unit [J]. *Chem Mater*, 2009, 21: 1784 - 1786. ■