评述

酰亚胺和酰胺类非富勒烯型小分子受体材料研究进展

虞媛媛, 吴晓峰, 万俊华*

杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 杭州 310012

*通讯作者, E-mail: wan_junhua@hznu.edu.cn

收稿日期: 2015-12-14; 接受日期: 2016-01-04; 网络版发表日期: 2016-04-14

国家自然科学基金(编号: 21372057)资助项目

摘要 近年来, 非富勒烯型电子受体材料因具有能级可调、吸收较宽、合成简便、加工成本低、溶解性好等优点, 引起了科学家的广泛关注. 目前, 非富勒烯型光伏器件的效率最高已经超过了 8%, 与富勒烯型的光伏器件的效率差距正在逐步缩小. 本文综述了近几年来酰亚胺和酰胺类非富勒烯型小分子受体材料的研究进展, 并对提高非富勒烯型受体材料的能量转化效率的途径进行了探讨.

关键词 太阳能电池, 富勒烯, 非富勒烯, 电子受体

1 引言

体异质结(BHJ)型有机太阳能电池, 经过近 20 年的发展, 基于富勒烯及其衍生物为受体材料的器件效率由最初的 1% 提高到现在的 10% 左右^[1,2]. 富勒烯类化合物具有以下优势^[3]: (1) 高的电子亲和势和电子迁移率; (2) 能够与给体材料形成较好的纳米相结构; (3) 由于自身的球型结构, 很容易实现载流子的各向同性传输; (4) 可逆的电化学还原性能.

近年来, 基于 C60 和 C70 类化合物的改性很多, 希望寻找一种非常高效的电子受体材料, 如取代型及加成型富勒烯衍生物^[4~7], 然而, 富勒烯类受体材料有自身的不足^[3]: (1) 分离纯化很难, 致使价格很贵, 难以大规模使用; (2) 在可见光区域的吸收较

弱, 影响光电流的产生; (3) HOMO/LUMO 能级相对固定(调控基本上在 0.2 eV 以内), 对光伏器件的开路电压(V_{oc})影响有限; (4) 形貌稳定性差, PC61BM 和 PC71BM 在活性层中容易自聚集. 因此, 为了实现太阳能电池的商业化应用, 科学家已把目光转向非富勒烯受体材料. 相对于给体材料, 非富勒烯型受体材料的发展要滞后很多. 2010 年前, 一些非富勒烯小分子被报道, 但是大部分性能不好, 能量转化效率(PCE)小于 1%^[8,9]. 令人振奋的是, 最近几年, 非富勒烯的研究得到飞速发展. 由于稠环材料的大共轭性质和较好的结晶性能, 其在非富勒烯型受体材料中广受青睐^[10~12], 目前以宽带隙的聚噻吩(P3HT)为给体, 非富勒烯型小分子为受体的有机太阳能电池效率已经达到了 5%^[13], 而低能隙给体聚合物的非富勒

引用格式: 虞媛媛, 吴晓峰, 万俊华. 酰亚胺和酰胺类非富勒烯型小分子受体材料的研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 643–655
Yu YY, Wu XF, Wan JH. New advances in amide and imide-containing non-fullerene acceptor based organic solar cells. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 643–655, doi: 10.1360/N032015-00253

烯型小分子受体有机太阳能电池效率已经超过 7%^[14]. Lin 等^[15,16]通过引达省并二噻吩(IDT)和二氰基茚酮发生 Knovengel 反应构建了一系列非富勒烯型受体材料, 电池效率已经接近或超过传统的富勒烯型受体材料, 与传统有机太阳能电池的差距正在逐渐缩小. 在非富勒烯型小分子受体材料设计方面, 不但要保持富勒烯衍生物优点, 还要克服富勒烯类材料的一些缺点. 从目前报道的一些受体材料来看, 性能优越的受体材料必须具备以下特点: (1) 电子迁移率高; (2) 较窄的带隙以吸收较宽光谱范围的太阳光; (3) 较低的 LUMO 能级(一般最少低于给体材料 LUMO 能级 0.3 eV)和 HOMO 能级. 目前, 非富勒烯型小分子受体材料主要集中在酰亚胺类、氰基乙烯类、吡咯并吡咯二酮、茱萸稠环酰亚胺类、二氰基茚酮、苯并噻二唑类. 由于酰亚胺类小分子受体的研究比较集中, 我们主要对这类非富勒烯类小分子受体材料的研究进行总结和评论.

酰亚胺类由于其分子内部所含的吸电子基团导致其 LUMO 能级较低, 适合用作非富勒烯型受体材料, 目前广泛应用的主要包括茱萸二酰亚胺(PDI)类、茱萸二酰亚胺(NDI)类、茱萸稠环酰亚胺(FFI)类、吡咯并吡咯二酮类(DPP).

2 茱萸二酰亚胺

茱萸二酰亚胺(PDI)是一类经典的电子受体材料, 能级相对较低, 带隙较窄, 具有优良的光谱性质和较高的电子迁移率. 此外, 其结构有多个修饰位点, 可以通过微调改变 HOMO/LUMO 能级和结晶状态^[17], 且它是强大灵活的类多环芳香族电子传输材料, 热、氧化稳定性好, 具有高的电子迁移率, 与富勒烯类受体材料有相当电子亲和能, 使得它在有机晶体管材料和受体材料中备受青睐^[18]. 邓青云^[19]在 1986 年所提出的 D-A 双层器件就是采用了茱萸二酰亚胺衍生物(**1**, 图 1)为受体材料, 酞菁铜为给体材料, 当时 PCE 达到了 1%. 此次的成功展示了茱萸二酰亚胺类化合物作为电子受体材料的巨大前景. 然而, 茱萸二酰亚胺及其衍生物在有机溶剂中的溶解度有限, 增加了器件制作的难度及溶剂选择性, 影响材料成膜而导致器件形貌粗糙度增大. 因此, 对茱萸二酰亚胺进行结构修饰显得十分有意义. 最简单的修饰就是在 N 原子处引入不同烷基链或其他基团, 极大地改善了材

料的溶解性, 调节了器件的形貌(**2-5**). 2013 年, Bazan 等^[20]以 3-戊基取代的茱萸二酰亚胺(化合物 **2a**)为受体材料, p-DTS(FBTTh₂)₂ 为给体材料, PCE 达到了 3%. 酞菁类是一类很好的小分子给体材料, Jabbour 等^[21]研究了以 PDI (**3a**)为受体与经典的给体材料共混制备器件, 效率为 2%. 同时, 他们也比较了 N 上不同取代基对其性能的影响, 发现 N 上枝节了二叔丁基取代的苯基后, 结晶性能被完全压制, 导致低的电子迁移率, D/A 界面的激子复合机会增大, 非常不利于电荷的分离. Cheng 等^[22]在 PDI 的 N 原子支链上引入了 18 个 C 的酯基(化合物 **3d**), 首次报道了液晶类有机材料在有机光电子器件中的应用, 且明显优于同一母核情况下的非液晶类有机材料. Sharma 等^[23]通过在 PDI 的 1,7 位引入叔丁基苯氧基和在两端的 N 上取代茱萸基团, 合成了 PDI 衍生物(**4a**), 与小分子给体(BSZ-Th-ViCN)共混得到的小分子光伏器件也展现出了优良的光伏特性(2.85%). 后来, 他们在这一类材料上继续进行了结构修饰, 获得了衍生物 **4b**^[24]和 **4c**^[25]. 活性层经过退火处理并在活性层和阴极之间加入 ZnO 层后, PCE 分别提高到了 3.17%和 3.88%.

PDI 是一类平面性较好的 n-型材料, 因此很容易自身缔合, 其自聚膜的聚集结构达到了 100 nm, 远大于激子的有效扩散距离(5~20 nm), 影响了激子在器件中给受体的分离效果^[26]. 为了压制 PDI 的结晶, 很多学者在 PDI 的侧位引入不同基团来抑制其自聚集. 2010 年, Sharma 等^[27]在 PDI 核的 1,7 位引入了芳香环(**5**, 图 2), 结果发现, 基于 **5a** 和 **5b** 为受体材料, P3HT 为给体材料的有机太阳能电池 PCE 分别为 0.91%和 0.96%. 2014 年, 占肖卫等^[28]在 PDI 两端以并三噻吩偶联得到新型的受体材料(**6**), 以小分子 DTS(FBTTh₂)₂ (图 3)为给体材料, 二者共混的吸收光谱为 600~800 nm, 分别以他们为给受体材料制作器件, 光电转换效率达到 2.52%, 其空穴迁移率与电子迁移率之比为 21.96, 二者传输速率相差过大可能是器件性能不高的主要原因. Marks 等^[29]在 PDI 的侧位(C2、C5、C8 和 C11)引入烷基和芳基(**7**). 他们的研究证实, 这些侧位取代基能有效地阻碍 PDI 形成 face-to-face 堆积, 而形成了 slip 型的堆积结构. 取代基不一样, slip 程度也有很大的差异, 芳基比烷基更能有效地压制 PDI 的聚集. 基于它们的非富勒烯太阳能电池效率最高可以达到 3.67%. 最近, 孙彦明等^[30]报道了在 PDI 的 1、6、7、12 位进行结构修饰(**8**)来

图 1 基于 N-封端基团修饰的酞酰亚胺类非富勒烯型受体材料

图 2 侧位基团改性的酞酰亚胺类非富勒烯型受体材料

图3 几种经典的有机太阳能电池给体材料

构筑有效的受体材料. 研究发现, 在 PDI 的 4 个位置引入苯基以后, 由于 4 个苯基之间的空间位阻很大, 发生很大程度的扭转. 理论计算表明, 苯环与 PDI 平面的夹角为 42° , 这样分子的自聚集也大大减少, 以 PTB7-Th 为电子给体, 这一分子受体的太阳能电池效率可以超过 4%. 这些研究表明, 通过对 PDI 分子本身进行适当的结构修饰, 可以大大减小 PDI 自聚集情况的发生, 从而获得单 PDI 的高效受体材料.

前文已谈到, 在 PDI 的 N 原子上进行烷基改性, 不能有效地压制 PDI 自聚集的发生, 因此, 器件性能不理想(表 1). 而在 PDI 的侧位进行结构修饰能很好地控制其自聚集情况. 考虑到 PDI 具有较低的 LUMO 能级和在可见光区具有很强的吸光系数, 是一类很有前景的非富勒烯类电子受体材料, 很多科学家在解决其自聚问题方面做了重要的工作.

Rajaram 等^[31]首先进行了探索性的工作, 他们合成了两种 PDI 衍生物作为受体材料(9a、9b, 图 4), 研究了其结晶行为对器件效率的影响. 结果发现, 二者的开路电压相差不大(前者为 0.76 V, 后者为 0.62 V), 但二者的短路电流($J_{sc}=9.5$ 和 0.8 mA/cm^2)和填充因子(FF)相差很大, 这主要是由器件形貌所影响的. 最终二者的光电转换效率分别为 2.78% 和 0.13%. 对此, 他们的设想是由于 PDI 的自聚导致了给受体界面的聚集效应, 使得给受体材料没有形成较好的相分离, 激子复合几率增大. 该研究为以后的茚二酰亚胺衍生物作为受体材料的设计提供了很好的参考.

为了适度调节 PDI 衍生物的自聚, 化学家通过在分子中桥联某些官能团, 合成二聚体、三聚体或者四聚体结构来降低其自聚的概率. 2013 年, 基于破坏 PDI 自聚的考虑, 姚建年和詹传郎等^[32-34]将两个 PDI

表 1 基于花二酞亚胺类化合物受体的有机太阳能电池的光伏性质

Acceptor	Donor	D/A ratio	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
1	酞菁铜		0.45	2.3	65	0.95	[19]
2a	p-DTS(FBTTh ₂) ₂	1:1	0.78	7.4	52	3.0	[20]
2b	P3HT	1:4	0.21	0.25	22	0.01	[20]
2c	P3HT	1:4	0.75	1.74	38	0.5	[20]
3a	酞菁钼	—	—	5.0	63	2.0	[21]
3b	酞菁钼	—	—	5.0	40	1.0	[21]
3c	酞菁钼	—	—	3.0	—	1.1	[21]
3d	P3HT	1:2	0.41	5.42	42	0.94	[22]
4a	Ph-Th-ViCN	1:1	0.88	6.8	47	2.85	[23]
4b	BTZ-Th-ViCN	1:3.5	0.95	6.3	53	3.17	[24]
4c	BSZ-Th-ViCN	1:1	0.90	8.3	52	3.88	[25]
5a	P3HT	1:2	0.6	2.95	52	0.91	[27]
5b	P3HT	1:1	0.67	2.86	50	0.96	[27]
6	DTS(FBTTh) ₂	1:1	0.76	7.2	42	2.52	[28]
7	PBTI3T	1:1	1.024	6.56	54.6	3.67	[29]
8	PTB7-Th	1:1.5	0.87	10.1	46.4	4.1	[30]
9a	PBDTTT-C-T	1:1	0.62	0.8	30	0.13	[31]
9b	PBDTTT-C-T	1:1	0.76	9.5	46	2.78	[31]
10a	P3HT	2.5:1	0.68	5.69	50	1.93	[32]
10b	PBDTTT-C-T	1:1	0.85	8.86	54	4.03	[33]
10c	PBDTTT-C-T	1:1	0.79	10.6	48	4.01	[34]
11a	PBDTTT-C-T	1:1	0.76	3.29	40	1.0	[35]
11b	PBDTTT-C-T	1:1	0.88	7.68	52	3.56	[36]
11c	P3HT	1:1	0.70	5.58	66.8	2.61	[37]
12a	PTB7-Th	1:2	0.92	8.71	40	3.29	[38]
12b	PTB7-Th	1:2	0.93	11.95	58	6.72	[38]
12c	PTB7-Th	1:2	0.92	11.19	55	5.77	[38]
13a	PBDTTT-C-T	1:1	0.72	10.36	42	3.11	[39]
13b	PBDTTT-C-T	1:1	0.74	5.76	36	1.54	[39]
13c	PBDTTT-C-T	1:1	0.46	5.77	51	1.36	[39]
14	PffBT4T-2DT	1:1	0.98	10.7	57	6.3	[41]
15	PDBT-T1	1:1	0.9	11.98	66.1	7.16	[42]
16a	PBDTTT-C-T	1:1	0.87	11.27	33	3.22	[43]
16c	PTB7-Th	1:1	0.8	15.2	68	8.3	[44]
17	PBDTTT-F-T	1:1	0.93	8.6	39	3.13	[45]
18	PBDTTT-F-T	1:1	0.91	11.7	52	5.33	[46]
19	PffBT4T-2DT	1:1	0.96	9.2	49	4.3	[47]
20	PBDTTT-F-T	1:1.2	0.86	8.25	48	3.54	[48]

分别通过苯并二噻吩、噻吩和硒吩桥联(化合物 **10a**、**10b**、**10c**)来适度抑制 PDI 的自聚作用, 取得了很好的效果. 占肖卫等^[35-37]将 PDI 分别与二噻吩乙烯、噻吩、联噻吩、引达省并二噻吩桥联(化合物 **11a**、**11b**、**11c**), 所有材料均表现出良好的热稳定性和相对较高的空穴迁移率, 其中以引达省并二噻吩为母核的受体材料经过退火的光电转换效率达到了 2.61%, 且退火后其外量子效率增大了 3 倍, 该研究具有很好的借

鉴意义. 在此基础上, Jen 等^[38]分别将两个 PDI 通过呋喃、噻吩、硒吩进行偶联合成了一系列小分子受体材料(化合物 **12a**、**12b**、**12c**), 以 PTB7-Th 为给体, 均取得了较好的效果, 最高效率达到 6.72%. 而王朝晖等^[39]通过 PDI 的侧位偶联, 合成得到了一系列 PDI 二聚体. 研究发现, 通过一条单键连接的二聚体(化合物 **13a**), 比通过二条和三条单键连接的二聚体更能有效地抑制 PDI 的自身缔合. 以低能隙的 PBDTTT-

图4 基于茱萸二酰亚胺的小分子受体材料

C-T为给体材料, **13a**为受体材料, 相应器件的光电转化效率能达到 3.63%. 随后, 他们将化合物 **13a** 用于反相器件, 优化后的光电转换效率达到了 5.9%. 值得一提的是, 其反相器件的外量子效率达到了 80%^[40]. 此外, 他们对膜厚进行了一系列研究, 发现膜厚在 100 nm 时光电转换效率达到最高. 赵达慧等^[41]研究了利用螺茱萸作为中间连接基团合成了一类 PDI 二聚体(化合物 **14**), 以 P3HT 作为给体材料, 效率为 2.35%. 然而, 将 P3HT 换成低能带的聚合物给体材料(PfBT4T-2DT), 由于给受体材料的紫外吸收很好的互补, 效率提高到 6.3%^[42]. 最近, 王朝晖等^[14]对他们以前发展的单键连接的 PDI 二聚体进一步进行结构修饰(化合物 **15**), S 原子的引入一定程度上提升了 LUMO 能级, 同时, 进一步增大了分子的扭曲程度, 两个 PDI 接近相互垂直. 因此, 活性层形成了更好的相分离. 以 PDBT-T1 作为电子给体, 相应的光伏器件效率达到 7.16%.

2014 年, Zhong 等^[43]研究发现, 基于具有螺旋结构 PDI 二聚体(**16a**)为电子受体的非富勒烯型器件效率能达到 6.1%. 最近, 他们的研究表明^[44], 若在这一结构的基础上继续增加 PDI (**16b**、**16c**), 则效率继续上升. 当增加到 4 个 PDI 时, 用与其吸收光谱形成互补的 PTB7-Th 作为给体材料, 效率突破 8%. 这也是目前文献报道的茱萸二酰亚胺类非富勒烯小分子受体的最高效率.

构筑星状的 PDI 多聚物也是一种有效压制 PDI 自身聚集的有效途径. 肖卫等^[45]利用三苯胺旋转的特性将 PDI 与三苯胺偶联得到了一种星形的 n-型材料(**17**), 其与窄带隙受体材料 PBDDTT-C-T 共混后紫外光谱拓宽至 900 nm, 在 450~750 nm 之间均有很

强的吸收, 给受体共混比例为 1:1, 在 5% 1,8-二碘代辛烷(DIO)为添加剂不退火条件下器件的 PCE 为 3.22%, 其短路电流高达 11.27 mA/cm², 遗憾的是, 其填充因子仅为 32.8%, 这是其光伏效率不高的主要原因. Yan 等^[46]以四苯基乙烯为核合成了 PDI 四取代的非富勒烯类小分子受体材料(**18**), 最终发现四苯基乙烯的非共平面结构极大地促进了材料的相分离, 改善了器件的形貌, 其填充因子达到了 52%, 短路电流高达 11.7 mA/cm², 以 PBDDTT-C-T 为给体材料, 其光电转换效率高达 5.53%. 另外, 四苯基甲烷(**19**)^[47]和四苯基硅烷(**20**)^[48]也是一类很好的星状核, 基于这类核所构筑的 PDI 四聚体(**19**)的太阳能电池最优效率为 4.3%.

3 茱萸二酰亚胺

相对 PDI 而言, 茱萸二酰亚胺(NDI)具有类似的结构, 但其能隙较宽, 光谱吸收难以到达可见光范围, 因此应用于小分子研究相对较少. Jenekhe 等^[49]将联噻吩单元引入茱萸二酰亚胺结构(**21**, 图 5)中, 期望拓宽材料的光谱吸收范围, 最终发现材料的能带隙明显变窄(2.1~1.4 eV), X 射线衍射(XRD)及计算化学模拟显示分子为面对面的 π - π 堆积, 分子间距为 0.3 nm 左右, 非常有利于激子的分离, 器件结果表现出较好的迁移率, 其光电转换效率高达 1.5%. 最近, Russell 等^[50]报道了通过乙烯键连接的 NDI 二聚体(**22**), 乙烯键的引入不但可以拓展分子的共轭, 提高分子间的 π - π 相互作用. 用场效应晶体管方法测定电子迁移率为 0.365 cm²/(V s). 以 BiNDI 作为电子受体, 效率为 2.45%, 这是目前报道的基于 NDI 小分子受体材料的

图5 基于萘二酰亚胺及其衍生物的小分子受体材料

最高值. 2014 年, Pho 等^[51]报道了 NDI 的三聚体衍生物(**23**), 并将其与不同的给体材料进行共混制作器件, 最终发现, 以 P3HT 为给体材料的器件表现出较好的结果, 光电转换效率达到了 1.45%. 2013 年, Jenekhe 等^[52]合成了一系列新型含苯并二吡嗪和萘酰亚胺的非富勒烯型小分子电子受体材料(**24**), 其中噻吩取代的光电转换效率最高, 达到了 1.8%, 可能是由于这类分子共轭平面较大, 会发生聚集, 导致光电转换效率不高. 紧接着他们又对材料进行了进一步修饰^[53](**25**), 在主干结构之间以噻吩偶联, 通过增加分子的扭转性来抑制分子的自身聚集. 以低能隙聚合物 PSEHTT 作为给体材料, 传统的器件结构在 175℃ 退火后光电转换效率达到了 5.04%, 反向器件也达到了 3.34%. 最近, 他们将中心单元换成 3,4-乙撑二噻吩(EDOT)合成了化合物(**26**)^[54], 以它为受体材料, 分别与给体材料 PSEHTT 和 PBDTTT-F-T 共混制备器件, 均取得了较好的结果, 优化后器件效率分别为 8.1%和 8.52%, 明显优于同条件下 PC₇₁BM 为受体的器件效率(5.62%和 8.12%), 这是目前非富勒烯型小分子受体材料在 BHJ 太阳能电池中应用的最好结果.

4 茱萸稠环酰亚胺类

对于茱萸稠环酰亚胺类(FFI)化合物, 裴坚等^[55,56]进行了非常系统的工作, 通过在其结构上不同位点处连接不同的基团来改善其溶解度、结晶等性能, 并对它们作为小分子受体材料进行了深入的研究和探索.

截至目前, 裴坚课题组共报道了 7 个以茱萸稠环酰亚胺为母核的小分子受体材料(**27**、**28**, 图 6), 均取得了较好的效果, 以 P3HT 为给体材料, 所合成的 7 个分子为受体材料, 器件效率均在 2.0%以上, 其中化合物 **27b** 取得了最好的效果, 达到了 2.90%; 化合物 **27b** 制得的器件具有较高的开路电压, 达到 1.03 V,

图6 基于茱萸稠环酰亚胺及其衍生物的非富勒烯型受体材料

其他分子均在 0.95 V 左右. 通过原子力显微镜(AFM)和电子迁移率测试发现, 所有的分子与 P3HT 共混后的粗糙度差不多, 但化合物 **26b** 的电子迁移率明显比其他分子大, 这也是化合物 **26b** 具有较大短路电流的主要原因, 其他分子的空穴迁移率高低也与短路电流大小成正比. 由此可见, 在这一体系中电子迁移率是影响分子短路电流和最终器件效率的主要因素.

5 吡咯并吡咯二酮类

吡咯并吡咯二酮(DPP)是一种染料, 也是经典的缺电子材料, 它有着较宽的光谱吸收, 光稳定性好, 烷基修饰后有很好的溶解性, 在聚合物晶体管和有机太阳能电池给体材料中有很广泛的应用. 近几年, 基于 DPP 的小分子给体材料受到的关注比较多, 相应的光伏性能也提高了很多. 目前, 基于 DPP 小分子给体材料的太阳能电池最高效率也已经超过了 7%^[57]. 而 DPP 作为受体的研究也很早有报道, 早在 2010 年, 陈志宽等^[58]就合成了以对三氟甲基苯基双封端的 DPP 来作为有机太阳能电池受体材料(**29**, 图 7), 以 P3HT 为给体材料, 在甲苯条件下制备器件, 其 PCE 达到了 1.0% (表 2). 此后, 基于 DPP 结构的小分子受体材料不断涌现. 2012 年, 占肖卫等^[59]合成了三苯胺为核的星形小分子(**30**), 以它为受体材料, P3HT 为给体材料, 150℃退火后光电转换效率达到了 1.2%, 且获得了较高的开路电压(1.18 V). 随后, 他们合成了引达省并二噻吩为核含 DPP 结构的小分子(化合物 **31**), 发现该分子溶解性和热稳定性很好, 并且在 500~700 nm 范围内有很强的吸收, 既可以作为给体材料与 PC71BM 共混(PCE 达到 2.82%), 也可以作为受体材料与 P3HT 共混获得较高的开路电压(1.17 V)^[60]. 最近他们又以硅芴为构筑单元合成了一种平面型的 DPP 类电子受体材料(**32**)^[61], 其开路电压为 0.97 V, 溶剂退火后器件效率达 2.05%. 2014 年, Patil 等^[62]合成了以芴为中心单元的新型小分子受体材料(**33**), 与以硅芴为中心单元的受体材料相比, 其开路电压同样稍低, 为 1.10 V. 基于 P3HT 为给体材料的器件光电转换效率为 1.2%. 为了克服 NDI 吸收光谱过窄的问题, Patil 等^[63]又把具有强吸光性能的 DPP 单元引入到 NDI 受体分子中(**34**). 研究结果显示, 在改善光谱吸收方面确实达到了预期效果——其最大吸收峰为 550 nm, 与 P3HT 共混后的光谱吸收较宽(400~650 nm), 其开路电压达到了 1.05 V, LUMO 能

级为 -3.50 eV, 光电转换效率为 1.02%. Raynor 等^[64]以经典的受体单元苯并噻二唑(BT)和 DPP 偶联合成了一类新型受体材料(**35**), 同样, 与 P3HT 共混制备的器件获得了具有较高的开路电压(1.08 V), PCE 达到 1.16%.

由报道可知, 基于 P3HT 为给体的含 DPP 结构的小分子受体材料大多数光电转换效率在 2% 以下, 这些材料制备的器件均有较高的开路电压, 这与 DPP 类材料的相对较高的 LUMO 能级有关, 但短路电流与填充因子普遍不高. 2014 年, 张德清等^[65]以 [2,2] (1,4)环蕃为母核, 通过 Sonogashira 反应与三氟甲基苯基封端的吡咯并吡咯二酮偶联, 构筑一类星状的 DPP 四聚体(**36**). 器件优化后的开路电压达 0.9 V, 短路电流为 5.88 mA/cm², 填充因子达到 51%, 其 PCE 高达 2.69%. 2015 年, 陈红征等^[66]报道了以芴为中心单元的双 DPP 类受体(**37**), 这一结构比之前 Patil 等报道的化合物 **30** 在结构上稍有改进, 分子两段用苯环封端. 他们对该分子进行了构型优化, 发现整个分子基团之间发生了一定的扭曲, 有利于改善活性层的形貌. 器件结果显示, 以 P3HT 为给体, 开路电压为 1.18 V, 效率达到了 3.17%. 通过分析活性层的形貌可以发现, 虽然活性层已经形成了较好的相分离, 但是尺寸相对较大(40~60 nm). 这主要是因为 DPP 单元的平面型较好, 导致这类材料本身的结晶性比较好. 为了进一步提高效率, 在调控活性层的形貌方面还有很大的空间. 基于这种情况, 我们在 DPP 中引入非平面型的螺芴(SF)结构来压制它的结晶, 设计合成了分别以单键和三键相连的两个系列新型非富勒烯型 DPP 类小分子受体材料^[67](**38**、**39**), 即 SF-DPP 和 SF-A-DPP. 值得一提的是, 螺芴这一结构相对其他的非平面核有一个独特的优点, 即它是由两个相互垂直的平面型芴单元构成, 最后获得的材料相当于中心螺结构联结的相互垂直的二聚体(dimer). 虽然整个分子是一个非平面结构, 有利于压制分子的结晶性. 但是芴与两个 DPP 相连的结构单元能保持一定的平面性, 在一定程度上, 能保持一些结晶性, 这非常有利于电荷在活性层中的传输. 以宽带隙的 P3HT 作为给体材料, 以 SF-DPP 为电子受体, 相应的光伏器件的效率最高能达到 3.63%. 从结构上看, SF-DPPEH 相当于化合物 **31** 的二聚体, 然而效率却高了 3 倍多, 由此可见, 螺芴在小分子受体材料设计上是一个十分有利的构筑单元, 有利于打破单分

图7 基于吡咯并吡咯二酮的非富勒烯型受体材料

子的聚集,从而有利于给受体材料形成较好的相分离结构.

从上面的总结可以看出,大部分 DPP 类的小分子受体材料都是应用于 P3HT 电子给体的研究,很少有应用于低能隙的电子给体的报道.这主要是受制于 DPP 类材料相对较高的 HOMO/LUMO 能级.为了

能适用于低能隙的电子给体材料,必须对 DPP 类材料进行结构修饰,降低 HOMO/LUMO 能级.2015 年,Jo 等^[68]报道,在 DPP 分子中引入二氟苯并噻唑(40b),能大大拉低 DPP 的 HOMO/LUMO 能级,LUMO 能级低于-4.0 eV.用低能隙的 PTB7 作为电子给体,相应的器件效率可以达到 5.0%.

表 2 基于吡咯并吡咯二酮类化合物受体的有机太阳能电池的光伏性质

Acceptor	Donor	D/A ratio	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
29	P3HT	1:2	0.81	2.36	52	1.0	[58]
30	P3HT	1:1	1.18	2.68	37.9	1.2	[59]
31	P3HT	1:1.2	1.17	1.13	49.5	0.83	[60]
32	P3HT	1.2:1	0.97	4.91	43	2.05	[61]
33	P3HT	1:1	1.10	2.42	45	1.2	[62]
35	P3HT	1:1	1.10	2.06	52	1.16	[64]
36	P3HT	2:1	0.90	5.88	51	2.69	[65]
37	P3HT	1:1	1.18	5.35	50.2	3.17	[66]
38a	P3HT	1:1	1.10	6.96	47.5	3.63	[67]
39a	P3HT	1:1	0.75	2.37	42.6	0.76	[67]
40a	PTB7	1:2	0.83	7.77	47	3.03	[68]
40b	PTB7	1:2	0.81	12.1	51	5.0	[68]

6 总结与展望

整体来看,对于非富勒烯型小分子受体材料的研究目前正处在探索阶段,对于材料的设计还没有形成一套成熟的理论,并不像给体材料设计那样具有一定的规律.从目前的研究结果总结,我们可以得到一些启示,获得高性能的小分子受体,从结构上来说,分子内的一定扭曲有利于一定程度压制其自身的结晶,从而有利于小分子受体与给体材料形成好的纳米相分离结构.但是,如果完全压制其结晶,不利于载流子的传输,导致效率更低.另外,大部分小

分子受体的电子迁移率比富勒烯类的低很多,一定程度上限制了效率的提高.在受体分子中引入一些平面型的稠环单体,有利于提高分子的空穴/电子迁移率,可以改善其性能.但是为了活性层形貌方面的考虑,必须在稠环中引入一些位阻基团.在调控分子的结晶、活性层的形貌和电子迁移率方面,有一个平衡度的掌握,值得大家去探讨.从长远角度看,这种小分子材料具有很好的应用前景,能级调控的灵活性、材料溶解度及其修饰的多样性等无可比拟的优势必将会使这类分子成为未来太阳能电池受体材料中的明星分子.

参考文献

- 1 Sariciftci N, Smilowitz L, Heeger AJ, Wudl F. *Science*, 1992, 258: 1474–1476
- 2 You JB, Dou LT, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen CC, Gao J, Li G, Yang Y. *Nat Commun*, 2013, 4: 1446
- 3 Lin YZ, Zhan XW. *Mater Horiz*, 2014, 1: 470–488
- 4 Kooistra FB, Mihailescu VD, Popescu LM, Kronholm D, Blom PW, Hummelen JC. *Chem Mat*, 2006, 18: 3068–3073
- 5 Hummelen JC, Knight BW, LePeq F, Wudl F, Yao J, Wilkins C. *J Org Chem*, 1995, 60: 532–538
- 6 He YJ, Zhao GJ, Peng B, Li YF. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3383–3389
- 7 Fan X, Cui CH, Fang GJ, Wang JZ, Li SZ, Cheng F, Long H, Li YF. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 585–590
- 8 Kamm V, Battagliarin G, Howard IA, Pisula W, Mavrinskiy A, Li C, Müllen K, Laquai F. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 297–302
- 9 Sharma GD, Suresh P, Mikroyannidis JA, Stylianakis MM. *J Mater Chem*, 2010, 20: 561–567
- 10 Lin YZ, Zhan XW. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2803–2812
- 11 Lin YZ, Zhan XW. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1501063
- 12 Lin YZ, Li YF, Zhan XW. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4245–4272
- 13 Wu Y, Bai HT, Wang ZY, Cheng P, Zhu SY, Wang YF, Ma W, Zhan XW. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3215–322
- 14 Sun D, Meng D, Cai YH, Fan BB, Li Y, Jiang W, Huo LJ, Sun YM, Wang ZH. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11156–11162
- 15 Lin YZ, Zhang ZG, Bai HT, Wang JY, Yao YH, Li YF, Zhu DB, Zhan XW. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 610–616
- 16 Lin YZ, Wang JY, Zhang ZG, Bai HT, Li YF, Zhu DB, Zhan XW. *Adv Mater*, 2015, 27: 1170–1174
- 17 Zhan XW, Tan ZA, Benoit D, An ZS, Zhang X, Stephen B, Li YF, Zhu DB, Bernard K, Seth RM. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7246–7247

- 18 Zhan XW, Antonio F, Stephen B, Tobin JM, Mark AR, Michael RW, Seth RM. *Adv Mater*, 2011, 23: 268–284
- 19 Tang CW. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 183–185
- 20 Sharenko A, Proctor CM, van der Poll TS, Henson ZB, Nguyen TQ, Bazan GC. *Adv Mater*, 2013, 25: 4403–4406
- 21 Kim I, Haverinen HM, Wang Z, Madakuni S, Li J, Jabbour GE. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 023305
- 22 Zhang YD, Wang HL, Xiao Y, Wang LG, Shi DQ, Cheng CH. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 11093–11100
- 23 Sharma GD, Balraju P, Mikroyannidis JA, Stylianakis MM. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 2025–2028
- 24 Sharma GD, Suresh P, Mikroyannidis JA, Stylianakis MM. *J Mater Chem*, 2010, 20: 561–567
- 25 Mikroyannidis JA, Suresh P, Sharma GD. *Syn Metals*, 2010, 160: 932–938
- 26 Eftaih AF, Sun JP, Hill IG, Welch GC. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 1201–1213
- 27 Sharma GD, Suresh P, Mikroyannidis JA, Stylianakis MM. *J Mater Chem*, 2010, 20: 561–567
- 28 Cheng P, Zhao XG, Zhou WY, Hou JH, Li YF, Zhan XW. *Org Electron*, 2014, 15: 2270–2276
- 29 Hartnett PE, Timalisina A, Matte HSSR, Zhou NJ, Guo XG, Zhao W, Facchetti A, Chang RPH, Hersam MC, Wasilewski MR, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16345–16356
- 30 Cai YH, Huo LJ, Sun XB, Wei DH, Tang MS, Sun YM. *Adv Energy Mater*, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500032
- 31 Rajaram S, Shivanna R, Kandappa SK, Narayan KS. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2405–2408
- 32 Zhang XL, Jiang B, Zhang X, Tang AL, Huang JH, Zhan CL, Yao JN. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 24212–24220
- 33 Zhang X, Lu ZH, Ye L, Zhan CL, Hou JH, Zhang SQ, Jiang B, Zhao Y, Huang JH, Zhang SL, Liu Y, Shi Q, Liu YQ, Yao JN. *Adv Mater*, 2013, 25: 5791–5797
- 34 Zhang X, Yao JN, Zhan CL. *Chem Commun*, 2015, 51: 1058–1061
- 35 Dai SX, Lin YZ, Cheng P, Wang YF, Zhao XG, Ling QD, Zhan XW. *Dyes Pigments*, 2015, 114: 283–289
- 36 Wang JY, Yao YH, Dai SX, Zhang XP, Wang W, He Q, Hai L, Lin YZ, Zhan XW. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 13000–13010
- 37 Lin YZ, Wang JY, Dai SX, Li YF, Zhu DB, Zhan XW. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1400420
- 38 Zhong HL, Wu CH, Li ZC, Carpenter J, Chueh CC, Chen JY, Ade H, Jen AKY. *Adv Mater*, 2016, 28: 951–958
- 39 Jiang W, Ye L, Li XG, Xiao CY, Tan F, Zhao WC, Hou JH, Wang ZH. *Chem Commun*, 2014, 50: 1024–1026
- 40 Zang Y, Li CZ, Chueh CC, Williams ST, Jiang W, Wang ZH, Yu JS, Jen AKY. *Adv Mater*, 2014, 26: 5708–5714
- 41 Yan QF, Zhou Y, Zheng YQ, Zhao DH. *Chem Sci*, 2013, 4: 4389–4394
- 42 Zhao JB, Li YK, Lin HR, Liu YH, Jiang K, Mu C, Ma TX, Lai JKL, Hu HW, Yu DM, Yan H. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 520–525
- 43 Zhong Y, Trinh MT, Chen RS, Wang W, Khlyabich PP, Kumar B, Xu QZ, Nam CY, Sfeir MY, Black C, Steigerwald ML, Loo YL, Xiao SX, Ng F, Zhu XY, Nuckolls C. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15215–15221
- 44 Zhong Y, Trinh MT, Chen RS, Wang W, Khlyabich PP, Kumar B, Xu QZ, Nam CY, Sfeir MY, Black C, Steigerwald ML, Loo YL, Xiao SX, Ng F, Zhu XY, Nuckolls C. *Nat Commun*, 2015, 6: 8242
- 45 Lin YZ, Wang YF, Wang JY, Hou JH, Li YF, Zhu DB, Zhan XW. *Adv Mater*, 2014, 26: 5137–5142
- 46 Liu YH, Mu C, Jiang K, Zhao JB, Li ZK, Lai JYL, Hu HW, Ma TX, Hu RR, Yu DM, Huang XH, Tang BZ, Yan H. *Adv Mater*, 2015, 27: 1015–1020
- 47 Liu YH, Lai JYL, Chen SS, Li YK, Jiang K, Zhao JB, Li ZK, Hu HW, Ma TX, Lin HR, Liu J, Zhang J, Huang F, Yu DM, Yan H. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 13632–13636
- 48 Liu SY, Wu CH, Li CZ, Liu SQ, Wei KH, Chen HZ, Jen AKY. *Adv Sci*, 2015, 2: 1500014
- 49 Ahmed E, Ren GQ, Kim FS, Hollenbeck EC, Jenekhe SA. *Chem Mater*, 2011, 23: 4563–4577
- 50 Liu Y, Zhang L, Lee H, Wang HW, Santala A, Liu F, Diao Y, Briseno AL, Russell TP. *Adv Energy Mater*, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500195
- 51 Pho TV, Toma FM, Tremolet DE, Villers BJ, Wang S, Treat ND, Eisenmenger ND, Su GM, Coffin RC, Douglas JD, Frechet JMJ, Bazan GC, Wudl F, Chabinyc ML. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301007
- 52 Li H, Kim FS, Ren G, Hollenbeck EC, Subramaniyan S, Jenekhe SA. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 5513–5517
- 53 Li H, Kim FS, Ren G, Hollenbeck EC, Subramaniyan S, Jenekhe SA. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 14589–14597
- 54 Huang YJ, Li HY, Courtright BAE, Subramaniyan S, Jenekhe SA. *Adv Mater*, 2015, doi: 10.1002/adma.201503801
- 55 Zhou Y, Ding L, Shi K, Dai YZ, Wang J, Pei J. *Adv Mater*, 2012, 24: 957–961
- 56 Zheng YQ, Dai YZ, Zhou Y, Wang JY, Pei J. *Chem Commun*, 2014, 50: 1591–1594
- 57 Qin HM, Li LS, Guo FQ, Su SJ, Peng JB, Cao Y, Peng XB. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1397–1401
- 58 Sonar P, Ng GM, Lin TT, Dodabalapur A, Chen ZK. *J Mater Chem*, 2010, 20: 3626–3636

- 59 Lin YZ, Cheng P, Li YF, Zhan XW. *Chem Commun*, 2012, 48: 4773–4775
- 60 Bai HT, Cheng P, Wang YF, Ma LC, Li YF, Zhu DB, Zhan XW. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 778–784
- 61 Lin YZ, Zhan XW. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 724–728
- 62 Patil H, Zu WX, Gupta A, Chellappan V, Bilic A, Sonar P, Rananaware A, Bhosale SV. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 23837–23842
- 63 Patil H, Gupta A, Bilic A, Bhosale SV. *Tetrahedron Lett*, 2014, 55: 4430–4432
- 64 Raynor AM, Gupta A, Patil H, Bilic A, Bhosale SV. *RSC Adv*, 2014, 4: 57635–57638
- 65 Yang Y, Zhang GX, Yu CM, He C, Wang JG, Chen X, Yao JJ, Liu ZT, Zhang DQ. *Chem Commun*, 2014, 50: 9939–9942
- 66 Shi HQ, Fu WF, Shi MM, Ling J, Chen HZ. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 1902–1905
- 67 Wu XF, Fu WF, Xu Z, Shi MM, Liu F, Chen HZ, Wan JH, Russell TP. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5954–5966
- 68 Jung JW, Jo WH. *Chem Mater*, 2015, 27: 6038–6043

Recent advances in amide and imide-containing non-fullerene acceptor based organic solar cells

Yuan-Yuan Yu, Xiao-Feng Wu, Jun-Hua Wan*

Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education; Hangzhou Normal University, Hangzhou 310012, China

*Corresponding author (email: wan_junhua@hznu.edu.cn)

Abstract: In the field of organic photovoltaics (OPVs), there is a growing interest in developing non-fullerene electron acceptor materials owing to their adjustable energy level, broader absorption, simple synthesis and highly solubility. Solution-processed bulk heterojunction (BHJ) OPVs based on non-fullerene acceptors have shown encouraging power conversion efficiencies of over 8%, which is approaching the properties of OPVs based fullerene. This article reviews recent developments in amide and imide-containing solution-processable small molecular non-fullerene acceptors for BHJ OPVs. The remaining problems and challenges along with the key research directions in the near future are discussed.

Keywords: solar cells, fullerene, non-fullerene, electron acceptor

doi: 10.1360/N032015-00253