基于非共价相互作用的非富勒烯受体光伏材料研究进展

刘冬雪, 刘永胜*

南开大学化学学院, 高分子化学研究所, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071

*通讯作者, E-mail: liuys@nankai.edu.cn

收稿日期: 2018-10-25; 接受日期: 2018-12-24; 网络版发表日期: 2019-02-27

国家自然科学基金(编号: 51673097)资助项目

摘要 有机太阳能电池由于制备简单、成本低, 而且易于制备大面积柔性电池, 因而受到了研究人员的广泛关注. 非富勒烯受体材料因具有合成相对简单、易于纯化、能级和带隙可调等优点, 极大地促进了有机太阳能电池效率的提高. 基于非富勒烯受体材料的太阳能电池已经成为目前有机太阳能电池的研究热点之一, 而具有分子内非共价键相互作用的受体材料是非富勒烯受体体系的重要组成部分. 通过引入O、F、N、Se等杂原子, 形成分子内非共价键相互作用, 可以有效提高非富勒烯受体材料的平面性和电荷迁移率, 降低光学带隙并拓宽吸收光谱, 从而进一步提高太阳能电池的光伏性能. 本文介绍了近几年来基于分子内非共价键相互作用的聚合物和小分子非富勒烯受体材料的研究进展, 并展望了其发展趋势和应用前景.

关键词 有机太阳能电池, 非富勒烯受体, 非共价键相互作用, 分子设计

1 引言

随着社会经济的不断发展, 人类对能源需求的日益增加, 能源危机和环境污染已经成为不可忽视的问题. 太阳能取之不尽用之不竭, 是一种真正的绿色可再生能源. 太阳能的有效利用是解决能源危机和环境污染的有效途径之一. 近年来, 有机太阳能电池由于制备简单、成本低, 而且易于制备大面积柔性电池, 因而受到了各国政府及研究人员的广泛关注^[1-4]. 目前有机太阳能电池应用最为广泛的器件结构是本体异质结(BHJ)器件(图1). 1995年, Heeger等^[5]提出了本体异质结的概念, 而活性层是本体异质结电池最重要的部

分. 本体异质结光活性层是通过给体材料和受体材料的共混, 形成给受体互穿的网状结构, 使D-A界面分布于整个活性层, 从而有效克服了有机半导体材料激子扩散长度短的优点, 降低了载流子的复合^[5]. 随着新型给体和受体材料的发展和电池器件的优化, 目前, 单结有机太阳能电池的能量转化效率已经超过14%^[6,7], 叠层电池的效率已经超过17%^[8].

有机太阳能电池已经发展了三十余年, 经过不断的材料设计与带隙调控, 各国科学家已经发展了多种高效的给体材料, 如宽带隙聚合物给体J51^[9]及FTAZ^[10]、窄带隙聚合物给体PTB7-Th^[11]、中间带隙聚合物给体PBDB-T^[12]以及小分子给体材料DRCN5T^[13]

引用格式: Liu D, Liu Y. Recent progress of noncovalent interactions-based nonfullerene acceptor photovoltaic materials. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 716–728, doi: 10.1360/N032018-00231

和DR3TSBDT^[14]等(图2). 随着给体材料发展的日益完备, 传统的基于富勒烯衍生物的受体材料因其较弱的吸光性能, 极大地限制了光伏效率的进一步提升, 因而设计合成高光电性能的受体材料变得尤为迫切. 在早期的研究中非富勒烯受体材料的光电转化效率一直较低. 自从2015年, Zhan等^[15]报道了基于引达醒类的

非富勒烯受体以来, 在过去的几年中, 基于非富勒烯受体的有机太阳能电池因具有较高的光伏效率而得到快速发展. 与传统的富勒烯材料相比, 非富勒烯受体合成工艺更简单、成本更低、材料更具多样性, 可通过材料的设计来对能级和吸收进行有效调控, 进而拓宽电池的光谱吸收及材料的普适性^[16-20]. 更重要的是,

图 1 (a) 反型本体异质结太阳能电池结构图; (b) 有机太阳能电池短路电流密度-开路电压曲线(网络版彩图)

Figure 1 (a) Inverted BHJ solar cell architecture. (b) Typical current density-voltage (J - V) curve of an organic solar cell (color online).

图 2 聚合物及小分子给体化合物结构

Figure 2 Chemical structures of polymer and small molecule donors.

与富勒烯电池相比, 基于非富勒烯受体的有机太阳能电池由于具有较好的光吸收能力、较低的激子分离驱动力和较小的载流子的复合损失, 因而可以获得更高的光电转化效率^[21~24]。

虽然基于非富勒烯受体的有机太阳能电池发展迅速, 但是要进一步提高其能量转换效率实现商业化应用, 仍需要设计合成新型的受体材料并对其吸收、能级、迁移率等进行有效调控。具有高平面骨架结构的低带隙非富勒烯受体材料在提高能量转换效率方面潜力巨大^[25~27]。通过延长中间核的有效共轭长度提高中间核的给电子能力, 进而降低带隙是合成窄带隙受体的有效途径^[28]。非富勒烯受体的结构易于调节, 合成方法也具有多样性, 通过共价键的相互连接增强中间稠环骨架的刚性、限制碳碳单键的旋转、延长有效共轭长度是合成窄带隙非富勒烯受体材料的重要方法之一^[15,29], 而引入带有O、S、N、F等杂原子的单元, 利用分子内的非共价键相互作用增强骨架的平面性也是合成窄带隙非富勒烯受体的一种重要方法。这种非共价键的相互作用增强了分子内的电荷转移, 进而拓宽了光谱吸收, 降低了材料带隙, 同时还可提高材料的电子迁移率, 是合成非富勒烯受体的又一种高效简洁的方法^[30~33]。

利用分子内的非共价键相互作用提高聚合物及小分子的平面性和迁移率已经被广泛应用于有机场效应晶体管及有机太阳能电池的材料制备中^[33~41]。2012年, 黄辉等^[38]报道了基于烷氧基取代的反式1,2-二(2-噻吩)乙烯(TVTOEt) (图3)的高平面结构的有机半导体材

图3 TVT的化学结构和DFT分子计算模型^[38] (网络版彩图)

Figure 3 Chemical structures and DFT-computed structure of TVT^[38] (color online).

料, 利用X射线衍射(XRD)和密度泛函理论计算(DFT)证实了O···S分子内非共价键作用力的存在, 并将这种结构称为“构象锁”。近年来, 利用分子内非共价键作用力来设计合成具有高平面结构的共轭骨架分子已经被广泛地应用于有机半导体材料的合成中^[42]。

非富勒烯受体材料已经成为近年来有机太阳能电池研究的热点, 高性能受体材料的设计与合成是实现有机太阳能电池商业化应用的重要途径。本文综述了近年来利用O···S、O···Se、F···S、F···H等分子内非共价键相互作用合成非富勒烯聚合物受体及小分子受体材料在有机太阳能电池中的研究进展, 并展望了其发展趋势和应用前景。

2 基于分子内非共价键作用的聚合物受体材料

利用分子内的非共价键相互作用来提高分子的平面性及其在薄膜状态下的迁移率已经被广泛应用于本体异质结太阳能电池聚合物给体材料的设计合成中^[43~48]。2009年, Bo等^[49]利用分子内O···S非共价相互作用, 合成了高效的平面聚合物给体, 并获得了5.4%的器件效率。这也是最早报道的基于分子内非共价键相互作用的有机太阳能电池活性层材料之一。近年来, 随着非富勒烯受体材料的不断发展, 利用分子内的非共价键相互作用设计合成受体材料逐渐成为获得高效受体材料的重要手段之一。

2014年, Huang等^[34]将之前报道的基于TVTOEt的聚合物应用于有机太阳能电池活性层材料中(图4), 以PTB7作为给体, NDI与TVTOEt的共轭聚合物P7作为受体的有机太阳能电池, 共混膜的空穴迁移率和电子迁移率分别为 5.1×10^{-3} 和 $3.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 能量转换效率达到1.7%, 是当时报道的基于NDI体系的全聚合物电池的最高值(表1和2)。

分子内F···S非共价键相互作用也是提高有机半导体材料平面性并增强了薄膜内分子间的 π - π 堆积相互作用的有效方式(图5)^[43]。2015年, Jen等^[50]设计合成了基于T-T、T-T-2F的NDI系列的聚合物受体材料P(NDI2OD-T2)和P(NDI2OD-T2F) (图6)。由于F···S非共价键相互作用, 氟化后受体材料的平面性增强, 与给体材料共混后更倾向于有利于电荷传输的面堆积方式, 进而提高了器件的填充因子(FF)和短路电流密度(J

图 4 (a) 刚性成环和超分子结构锁定; (b) n-型聚合物 TVTOEt-BDTR 和 TVTOEt-NDIR^[34] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Chemical rigidification vs. supramolecular rigidification and (b) TVTOEt-BDTR and TVTOEt-NDIR n-type polymer^[34] (color online).

sc). 以 PBDTT-TT-F (图2) 作为给体, P(NDI2OD-FT2) 作为受体的全聚合物电池器件效率可达 6.28%, 高于联噻吩与 NDI 共聚的受体材料 (5.28%) (表1和2)^[50]. 2016

年, Woo 等^[62] 同样以 P(NDI2OD-2FT) 作为受体材料, PBDTTTPD (图2) 作为给体材料, 全聚合物电池也达到 6% 的能量转化效率 (表1和2).

同年, Liu 等^[51] 将 T-T-2F 与 B-N 桥连接的联吡啶共聚, 制备了 n-型共聚合物 P-BNBP-fBT (图6). 通过 DFT 计算, F...S 原子间的距离为 2.93 Å, 远低于 F...S 的范德华半径 (3.17 Å), 证明了 F...S 原子间存在非共价相互作用, 同时两个噻吩之间的二面角仅为 1.3°, 证明 F 原子的引入大大提高了分子的平面性. 以 PTB7-Th 为给体、P-BNBP-fBT 为受体的全聚合物太阳能电池, 开路电压高达 1.07 V, 光电转化效率可达 6.26%, 能量损失仅为 0.51 eV (表1和2). 该工作也是当时报道的器件效率超过 6% 的全聚合物电池能量损失的最小值. 研究结果表明, 利用分子内非共价键相互作用来调节材料

表 1 基于非共价相互作用的非富勒烯受体材料的吸收、能级及迁移率

Table 1 Absorption, energy level and mobility of noncovalent interactions-based NFAs

化合物	$\lambda_{s,max}$ (nm)	$\lambda_{f,max}$ (nm)	E_g^{opt} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ_e (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) ^{a)}	参考文献
IEICO-4F	806	890	1.24	-5.44	-4.19	1.4×10^{-4} a)	[30]
IDT-BOC6	—	688	1.63	-5.51	-3.78	5.0×10^{-4}	[33]
P7	744, 396	725, 399	1.43	-5.63	-4.04	5.1×10^{-3}	[34]
DF-PCIC	671	645, 696	1.59	-5.49	-3.77	2.6×10^{-5}	[37]
P(NDI2OD-T2F)	—	630	1.59	-5.50	-3.91	5.1×10^{-3}	[50]
P-BNBP-fBT	593	630	1.86	-5.87	-3.62	2.4×10^{-4}	[51]
IEICO	785	805	1.34	-5.32	-3.95	1.5×10^{-3}	[52]
iiEICO-4F	708	—	1.56	—	—	2.6×10^{-4}	[53]
IDT-Tz	649	699	1.53	-5.41	-3.96	2.1×10^{-4}	[54]
IDTOT2F	723	765	1.44	-5.54	-3.94	4.0×10^{-5}	[55]
ITOIC	722	734	1.55	-5.48	-3.75	2.43×10^{-4}	[56]
ITOIC-F	732	755	1.50	-5.52	-3.82	4.92×10^{-4}	[56]
ITOIC-2F	737	769	1.45	-5.57	-3.87	6.02×10^{-4}	[56]
IOTIC-2F	794	839	1.31	-5.34	-4.06	2.1×10^{-5}	[57]
ITOTIC-2F	791	809	1.32	-5.22	-4.11	5.1×10^{-6}	[57]
ITIC-Th-O	—	—	1.40	-5.36	-3.91	2.9×10^{-5}	[58]
ITIC-Th-S	—	—	1.45	-5.41	-3.86	2.6×10^{-5}	[58]
IDTO-Se-4F	756	806	1.40	-5.48	-3.90	4.5×10^{-5}	[59]
IDTO-TT-4F	738	777	1.38	-5.39	-3.89	2.2×10^{-5}	[59]
HF-PCIC	682	716	1.50	-5.53	-3.83	6.4×10^{-4}	[60]
HFO-PCIC	686	723	1.48	-5.50	-3.81	5.1×10^{-4}	[60]
OF-PCIC	660	702	1.59	-5.66	-3.86	5.7×10^{-4}	[60]
ICTP	—	—	1.63	-5.56	-3.84	2.0×10^{-5}	[60]

a) 薄膜

表 2 基于非共价相互作用的非富勒烯受体有机太阳能电池器件性能

Table 2 Performances of noncovalent interactions-based NFAs used as acceptor in organic solar cells

供体/受体	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	参考文献
PTB7-Th:IEICO-4F	0.739	22.8	59.4	10	[30]
PBDB-T:IDT-BOC6	1.01	17.52	54	9.6	[33]
PTB7:P7	0.86	4.11	46	1.7	[34]
PBDB-T:DF-PCIC	0.91	15.66	72	10.14	[37]
PBDTT-TT-F:P(NDIDT-FT2)	0.81	13.53	62	6.28	[50]
PTB7-Th:P-BNBP-fBT	1.07	12.69	47	6.26	[51]
PBDTTT-E-T:IEICO	0.82	17.7	58	8.4	[52]
J52:i-IEICO-4F	0.849	22.86	67.9	13.18	[53]
PBDB-T:IDT-Tz	0.88	13.67	70.8	8.52	[54]
PBDB-T:IDTOT2F	0.85	20.87	72	12.79	[55]
PBDB-T:ITOIC	1.024	15.73	55.1	8.87	[56]
PBDB-T:ITOIC-F	0.946	18.60	60.5	10.65	[56]
PBDB-T:ITOIC-2F	0.897	21.04	64.5	12.17	[56]
PTB7-Th:ITIC-2F	0.817	21.9	65	11.6	[57]
PTB7-Th:ITOTIC-2F	0.785	7.0	61	3.3	[57]
FTAZ/ITIC-Th-O/IDIC	0.85	18.5	71.9	11.3	[58]
FTAZ/ITIC-Th-S/IDIC	0.85	17.8	71.2	10.8	[58]
PBDB-T:IDTO-T-4F	0.864	20.12	72.7	12.62	[59]
PBDB-T:IDTO-Se-4F	0.831	18.55	69.2	10.67	[59]
PBDB-T:IDTO-TT-4F	0.856	17.21	69.4	10.21	[59]
PBDB-TF:HF-PCIC	0.91	17.81	70.77	11.49	[60]
PBDB-TF:HFO-PCIC	0.93	12.62	70.99	8.36	[60]
PBDB-TF:OF-PCIC	0.91	13.76	73.37	9.09	[60]
PBDB-T:ICTP	0.97	8.29	55	4.43	[61]

图 5 T-T-2F和T-T的化学结构 (a)和DFT计算分子模型 (b) [43] (网络版彩图)

Figure 5 Chemical structures (a) and DFT-computed structure (b) of T-T-2F and T-T [43] (color online).

结构、提高分子平面性、并进一步提高器件的光电性能是一种简单高效的方法。

3 基于分子内非共价键相互作用的小分子受体

小分子非富勒烯受体材料在早期的研究中由于能量转化效率较低一直未引起科研人员的重视。随着A-D-A型(A为拉电子单元, D为给电子单元)结构在可溶液处理的小分子给体材料中的成功应用, 小分子给体材料得到快速发展^[63-66]。而基于A-D-A型结构的非富勒烯受体材料由于分子内电荷的推拉作用, 使分子具有较强的跃迁偶极和宽而强的吸收光谱, 并且材料的合成工艺简单、收率高、溶解性和热稳定性都比较好^[67]。自从Zhan等^[68]报道了基于IDT核的受体材料以来, 非富勒烯受体得到快速发展, 极大地推动了有机

图 6 聚合物受体的化学结构(网络版彩图)

Figure 6 Chemical structures of polymer accepters (color online).

太阳能电池的研究^[69]. 目前国内外各个研究组已经合成了很多高效的A-D-A型非富勒烯受体材料, 如ITIC^[15]、IT-M^[70]和IDT-BR^[71]等. 基于分子内非共价键相互作用的小分子受体是一类非常有潜力的非富勒烯受体材料. 2016年, Hou等^[52]将烷氧基链引入到小分子IEIC中, 设计合成新的小分子受体IEICO (图7). 烷氧基的引入提高了中间核的给电子能力, 使分子内电荷转移(ICT)效应增强, 提高了受体的最高占据分子轨道(HOMO)能级, 使IEICO的带隙较IEIC降低了0.16 eV, 同时由于分子内O...S非共价键相互作用, 提高了IEICO分子的平面性, 以PBDBTTT-E-T为给体, 与IEICO共混, 获得了8.4%的器件效率(表1和2). 2017年, Hou等^[30]又对IEICO的结构进行修饰, 更换端基, 合成了新的受体分子IEICO-4F. 拉电子端基的引入, ICT效应增强(图7), IEICO-4F的光学带隙降低到了1.24 eV, 将IEICO-4F与6种不同的给体共混, 短路电流密度(J_{sc})均超过20 mA cm⁻², 电压损失在0.47~0.55 V. 以PTB7-Th和J52作为给体, 与IEICO-4F共混后的三元器件, J_{sc} 可高达25.3 mA cm⁻², 从而获得了10.9%的器件效率(表1和2). 2018年, Gao等^[53]在IEICO-4F的结构基础上, 通过改变拉电子端基位置, 制备了小分子受体材料*i*IEICO-4F (图7). 相对IEICO-4F, *i*IEICO-4F扭曲的分子结构, 使 π - π 堆积变弱, 吸收光谱发生蓝移, 进而与宽带隙的给体分子J52吸收更加互补, 器件(ITO)/ZnO/J52:*i*IEICO-4F/MoO₃/Al的效率可达13.18% (表1和2), 而相同的器件IEICO-4F的效率仅为8.06%. 由于分子结构的扭曲, 使给受体共混后获得更合适的相分离尺度, 因而填充因子和开路电压(V_{oc})都有显著提高, 其中开路电压从0.704 V提高到0.849 V.

2011年, Bazan等^[72]报道了基于N...S分子内非共价键相互作用的一系列有机半导体材料, 并通过单晶

图 7 (a) 密度泛函理论计算半分子模型分子内偶极矩; (b) IEIC和IEICO-4F的化学结构^[30] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Theoretical simulation of the intramolecular dipole moments of half molecule models using a DFT method; (b) molecular structure of IEIC and IEICO-4F [30] (color online).

结构和理论计算证实了N...S非共价键作用力的存在. 2017年, Huang等^[54]利用N...S分子内非共价作用, 以噻唑为 π -桥, 合成了基于IDT的非富勒烯受体IDT-Tz, 与噻吩作为 π -桥的受体IDT-T相比, 由于非共价键的相互作用, IDT-Tz分子的平面性更好, 载流子的复合减少, 迁移率也从 0.84×10^{-4} 提高到 1.32×10^{-4} cm² V⁻¹ s⁻¹. 以PTB7-Th为给体, 基于IDT-Tz的器件效率可达到8.4% (表1和2), 而同样的器件, 基于平面性差的IDT-T的效率仅为4.1%. 说明通过非共价键相互作用提高材料的平面性是获得高性能受体材料的有效方法.

同年, Bo等^[33]基于利用分子内非共价键相互作用的设计理念, 设计合成了小分子受体IDT-BC6及IDT-BOC6 (图8). 由于分子内存在分子内O $\cdots$ S非共价键作用, 与IDT-BC6相比, IDT-BOC6分子平面性更好, 共混膜的电子迁移率从 1.38×10^{-6} 提高到 1.98×10^{-4} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 最大吸收波长也红移了近100 nm. 与PBDB-T共混后基于IDT-BOC6的器件EQE响应有了明显提高, 获得了9.6%的效率(表1和2). 而相同的器件, IDT-BC6的效率仅为2.6%.

2017年, Zou等^[73]将ITIC苯基侧链上的烷基链用间位烷氧基侧链取代, 制备了小分子受体m-ITIC-OR, 与聚合物给体HFQx-T共混后, 在未使用添加剂的情况下, 器件效率可达9.3%. 2018年, Bo等^[55]将烷氧基链引入到IDT骨架的噻吩核上, 设计合成了基于IDT骨架的小分子受体IDTOT2F, 与未引入烷氧基链的IDTT2F相比, 由于分子内O $\cdots$ S非共价键的作用, IDTOT2F的摩尔消光系数更高, 吸收红移更多, 分子的堆积更有序, 与PBDB-T共混后, IDTOT2F共混膜的电子迁移

率为 $4.9\times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 获得了12.79%的效率(表1和2); 而IDTT2F的器件电子迁移率仅为 $3.10\times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 器件效率也仅达到8.75%. 同年, 该课题组基于分子内非共价键相互作用的设计理念, 合成了一系列非富勒烯受体材料ITOIC、ITOIC-F和ITOIC-2F. 双烷氧基取代噻吩 π -桥的引入, 形成了较强的分子内O $\cdots$ S及O $\cdots$ H相互作用, 大大提高了分子的平面性, π - π 堆积也显著增强(图9); 同时, 末端基团的氟化, 进一步提高分子内电荷转移, 使该系列受体材料与PBDB-T共混后的共混膜的迁移率由ITOIC的 $2.43\times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 逐步提高至ITOIC-2F的 $6.02\times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. 更重要的是通过分子内非共价相互作用及末端基团的氟化, 器件的光伏性能得到显著提升. 未进行烷氧基取代的受体材料DC-ITD2T与PBDB-T共混后器件效率仅为3.97%, 经过双烷氧基的取代及末端基团的氟化, ITOIC-2F与PBDB-T共混后器件效率可达12.17% (表1和2). 该课题组的多项研究工作都证明分子内非共价键相互作用在非富勒烯受体

图8 (a) 简化结构的IDT-BC6和IDT-BOC6的DFT分子计算模型; (b) BO-C和Th-BOC可能的旋转异构; (c) BO-C和Th-BOC的势能面扫描图^[33] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Simulated molecular geometries obtained by DFT calculations for simplified molecules of IDT-BC6 and IDT-BOC6. (b) Possible rotamers (BO-C and Th-BOC) in IDT-BOC6 and (c) potential energy surface scan of BO-C and Th-BOC ^[33] (color online).

图9 ITOIC-2F的化学结构及分子模拟图及ITOIC-2F两相邻分子间堆积方式模拟图^[56](网络版彩图)

Figure 9 Chemical and simulated structure of ITOIC-2F and stacking modes of two neighboring molecules of ITOIC-2F ^[56] (color online).

的合成方面有着巨大的潜力^[56].

2018年, Bazan等^[57]设计了一系列具有近红外吸收的窄带隙非富勒烯受体材料ITIC-2F、IOTIC-2F、ITOTIC-2F. 带有烷氧基噻吩 π -桥的引入, 延长了主链的有效共轭长度, ICT效应增强, 同时分子内O $\cdots$ S非共价键的相互作用, 提高了分子的平面性, 更有利于 π - π 堆积, 吸收红移, IOTIC-2F分子的吸收截止边达到950 nm, IOTIC-2F与PTB7-Th共混后, J_{SC} 高达22 mA cm⁻², 能量损失仅为0.49 eV, 获得12.1%的器件效率. 将ITIC-2F作为第三组分添加到该体系中, 器件效率可增加到12.9% (表1和2).

2018年, Yang和Zhan等^[58]设计合成了小分子受体ITIC-Th-S和ITIC-Th-O (图10), 由于S $\cdots$ S及O $\cdots$ S分子内非共价键相互作用及中间给电子单元有效共轭长度的延长, 使得ITIC-Th-S和ITIC-Th-O的吸收较ITIC-Th有明显的红移, 与ITIC-Th相比, ITIC-Th-S和ITIC-Th-O的HOMO能级上移而LUMO能级下移, 在FTAZ: IDIC体系中, 将ITIC-Th-O作为第三组分, 制备三元器件, 效率达到11.3% (表1和2). 本课题组^[59]同期报道了小分子受体IDTO-T-4F、IDTO-Se-4F和IDTO-TT-4F. 不同于以往在 π -桥中引入烷氧基链的方法, 本课题组巧妙地将烷氧基链引入到中间核中, 并以噻吩、硒吩、并噻吩为 π -桥, 有效延长了分子的共轭长度(图11). DFT计算证实烷氧基链上的O原子与 π -桥上S及Se原子之间的距离约为2.7 Å, 远小于O $\cdots$ S (3.2 Å)及O $\cdots$ Se (3.3 Å)的范德华半径之和, 证明了分子内非共价键相互作用的存在. 也正是由于分子内O $\cdots$ S及

O $\cdots$ Se的非共价键相互作用, 该系列分子均具有较高的平面性, 并在600~900 nm的太阳光谱有较强的吸收, 带隙在1.38~1.45 eV. 与宽带隙给体PBDB-T共混后, 基于这三种受体的电池能量转化效率都超过10%, 能量损失都非常低(0.52~0.59 V). 其中基于IDTO-T-4F的器件由于较高的LUMO能级和较低的激子复合以及合适的相分离尺度, 获得了0.864 V的开路电压和20.12 mA cm⁻²的短路电流密度及72.7%的填充因子, 最终获得了12.62%的器件效率(表1和2). 该项研究表明通过分子内非共价相互作用调控分子的吸收、能级及带隙是获得高效非富勒烯受体材料的一种重要的方法.

2018年, Chen等^[37]发展了一种新的非稠环体系非富勒烯受体DF-PCIC, 虽然为非稠环体系, 但2, 5-二氟苯与环戊二噻吩结构中F $\cdots$ H存在分子内非共价键相互作用, 使DF-PCIC分子结构具有较高的平面性(图12). 与PBDB-T共混后, 填充因子可高达72%, 获得10.14%的器件效率(表1和2). 同时该电池具有较好的热稳定性, 经180°C加热12 h后, 器件效率还可达到最初效率的70%. 随后, Chen等^[60]又合成了一系列基于分子内非共价键相互作用的非稠环受体HF-PCIC、HFO-PCIC和OF-PCIC (图13). 以PBDB-TF作为给体, 分别与这三种受体共混后的器件效率分别为11.49%、8.36%和9.09% (表1和2). 同年该研究组还通

图10 (a) 不同类型电池电荷转移示意图; (b, c) FTAZ、IDIC、ITIC、ITIC-Th、ITIC-Th-S及ITIC-Th-O的化学结构及能级图^[58](网络版彩图)

Figure 10 (a) Schematic diagrams of different models for charge transfer. (b) Molecular structures of donor (FTAZ), acceptor (IDIC), and third components (ITIC-Th, ITIC-Th-S, ITIC-Th-O). (c) Energy levels and optical bandgaps of FTAZ, IDIC, ITIC-Th, ITIC-Th-S, and ITIC-Th-O ^[58] (color online).

图 11 (a) IDTO-T-4F、IDTO-Se-4F、IDTO-TT-4F及PBDB-T的化学结构; (b) 归一化的PBDB-T、IDTO-T-4F、IDTO-Se-4F及IDTO-TT-4F的薄膜紫外-可见吸收光谱; (c) 基于IDTO系列受体及聚合物给体PBDB-T的能级图^[59] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Chemical structures of IDTO-T-4F, IDTO-Se-4F, IDTO-TT-4F, and PBDB-T. (b) Normalized UV-vis absorption spectra of PBDB-T, IDTO-T-4F, IDTO-Se-4F, and IDTO-TT-4F in thin films. (c) Energy level diagrams for PBDB-T polymer donor and IDTO-based acceptors^[59] (color online).

图 12 DF-PCIC的DFT分子计算模型及化学结构图^[37] (网络版彩图)

Figure 12 Chemical structure and geometry of DF-PCIC^[37] (color online).

过三步的简单方法, 合成了非稠环受体ICTP (图13). 由于分子内O $\cdots$ H、O $\cdots$ S非共价键的相互作用, 中间苯环与两边噻吩的二面角仅为0.4°, 实现了高的空间平面性. ICTP在长波长区域宽且强的吸收和合适的能级

水平, 使得ICTP适合与许多聚合物给体材料搭配, 基于PBDB-T:ICTP的聚合物太阳能电池取得了0.97 V的开路电压和4.43%的光电转化效率(表1和2)^[61].

4 总结与展望

近几年, 非富勒烯受体材料得到快速发展, 而分子内非共价键相互作用为构建高性能非富勒烯受体材料提供了一种有效的方法. 在受体材料的设计与合成中, 通过引入分子内非共价相互作用, 可以对受体材料吸收、能级、带隙进行有效调控, 还可以进一步提高材料的迁移率. 本文主要总结了近几年发展的基于分子内非共价键相互作用的聚合物及小分子受体材料的研究进展, 并分析了分子中存在的O $\cdots$ S、O $\cdots$ H、O $\cdots$ Se、S $\cdots$ S和S $\cdots$ N等非共价键相互作用对电池中相关参数的影响. 非富勒烯受体体系中, 基于非共价相互作用的非富勒烯受体的研究已经取得了积极的进展, 但目前相关研究还相对较少, 而且其相互作用力的

图 13 基于非共价相互作用的小分子受体材料的化学结构(网络版彩图)

Figure 13 Chemical structure of noncovalent interactions-based small molecular acceptors (color online).

机理仍有待深入研究. 因此, 进一步发展并深入研究基于这种非共价键相互作用的受体材料并探究其作用机

理可为高性能非富勒烯受体材料的设计与合成提供有价值的指导作用.

参考文献

- Dou L, Liu Y, Hong Z, Li G, Yang Y. *Chem Rev*, 2015, 115: 12633–12665
- Baran D, Ashraf RS, Hanifi DA, Abdelsamie M, Gasparini N, Röhr JA, Holliday S, Wadsworth A, Lockett S, Neophytou M, Emmott CJM, Nelson J, Brabec CJ, Amassian A, Salleo A, Kirchartz T, Durrant JR, McCulloch I. *Nat Mater*, 2017, 16: 363–369
- Kaltenbrunner M, White MS, Glowacki ED, Sekitani T, Someya T, Sariciftci NS, Bauer S. *Nat Commun*, 2012, 3: 770
- Heeger AJ. *Adv Mater*, 2014, 26: 10–28
- Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- Zhao W, Li S, Yao H, Zhang S, Zhang Y, Yang B, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7148–7151

- 7 Che X, Li Y, Qu Y, Forrest SR. *Nat Energy*, 2018, 3: 422–427
- 8 Meng L, Zhang Y, Wan X, Li C, Zhang X, Wang Y, Ke X, Xiao Z, Ding L, Xia R, Yip HL, Cao Y, Chen Y. *Science*, 2018, 361: 1094–1098
- 9 Min J, Zhang ZG, Zhang S, Li Y. *Chem Mater*, 2012, 24: 3247–3254
- 10 Price SC, Stuart AC, Yang L, Zhou H, You W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4625–4631
- 11 Liao SH, Jhuo HJ, Cheng YS, Chen SA. *Adv Mater*, 2013, 25: 4766–4771
- 12 Zhao W, Qian D, Zhang S, Li S, Inganäs O, Gao F, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28: 4734–4739
- 13 Kan B, Li M, Zhang Q, Liu F, Wan X, Wang Y, Ni W, Long G, Yang X, Feng H, Zuo Y, Zhang M, Huang F, Cao Y, Russell TP, Chen Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3886–3893
- 14 Kan B, Zhang Q, Li M, Wan X, Ni W, Long G, Wang Y, Yang X, Feng H, Chen Y. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15529–15532
- 15 Lin Y, Zhan X. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1501063
- 16 Shastry TA, Hartnett PE, Wasielewski MR, Marks TJ, Hersam MC. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 548–555
- 17 Wadsworth A, Ashraf RS, Abdelsamie M, Pont S, Little M, Moser M, Hamid Z, Neophytou M, Zhang W, Amassian A, Durrant JR, Baran D, McCulloch I. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1494–1500
- 18 Baran D, Kirchartz T, Wheeler S, Dimitrov S, Abdelsamie M, Gorman J, Ashraf RS, Holliday S, Wadsworth A, Gasparini N, Kaiburg P, Yan H, Amassian A, Brabec CJ, Durrant JR, McCulloch I. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3783–3793
- 19 Ko EY, Park GE, Lee JH, Kim HJ, Lee DH, Ahn H, Uddin MA, Woo HY, Cho MJ, Choi DH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 8838–8847
- 20 Lin Y, Zhang ZG, Bai H, Wang J, Yao Y, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 610–616
- 21 Liu J, Chen S, Qian D, Gautam B, Yang G, Zhao J, Bergqvist J, Zhang F, Ma W, Ade H, Inganäs O, Gundogdu K, Gao F, Yan H. *Nat Energy*, 2016, 1: 16089
- 22 Nikolis VC, Benduhn J, Holzmüller F, Piersimoni F, Lau M, Zeika O, Neher D, Koerner C, Spoltore D, Vandewal K. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700855
- 23 Li Y, Zhong L, Gautam B, Bin HJ, Lin JD, Wu FP, Zhang Z, Jiang ZQ, Zhang ZG, Gundogdu K, Li Y, Liao LS. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1610–1620
- 24 Zhang H, Li S, Xu B, Yao H, Yang B, Hou J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 18043–18049
- 25 Dai S, Zhao F, Zhang Q, Lau TK, Li T, Liu K, Ling Q, Wang C, Lu X, You W, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1336–1343
- 26 Li X, Huang H, Bin H, Peng Z, Zhu C, Xue L, Zhang ZG, Zhang Z, Ade H, Li Y. *Chem Mater*, 2017, 29: 10130–10138
- 27 Gao HH, Sun Y, Wan X, Ke X, Feng H, Kan B, Wang Y, Zhang Y, Li C, Chen Y. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800307
- 28 Li Y, Liu X, Wu FP, Zhou Y, Jiang ZQ, Song B, Xia Y, Zhang ZG, Gao F, Inganäs O, Li Y, Liao LS. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5890–5897
- 29 Zhao F, Dai S, Wu Y, Zhang Q, Wang J, Jiang L, Ling Q, Wei Z, Ma W, You W, Wang C, Zhan X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700144
- 30 Yao H, Cui Y, Yu R, Gao B, Zhang H, Hou J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3045–3049
- 31 Yang L, Li M, Song J, Zhou Y, Bo Z, Wang H. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705927
- 32 Zhang Z, Yu J, Yin X, Hu Z, Jiang Y, Sun J, Zhou J, Zhang F, Russell TP, Liu F, Tang W. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705095
- 33 Liu Y, Zhang Z, Feng S, Li M, Wu L, Hou R, Xu X, Chen X, Bo Z. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3356–3359
- 34 Huang H, Zhou N, Ortiz RP, Chen Z, Loser S, Zhang S, Guo X, Casado J, López Navarrete JT, Yu X, Facchetti A, Marks TJ. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 2782–2793
- 35 Xia B, Lu K, Yuan L, Zhang J, Zhu L, Zhu X, Deng D, Li H, Wei Z. *Polym Chem*, 2016, 7: 1323–1329
- 36 Xin H, Guo X, Ren G, Watson MD, Jenekhe SA. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 575–582
- 37 Li S, Zhan L, Liu F, Ren J, Shi M, Li CZ, Russell TP, Chen H. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705208
- 38 Huang H, Chen Z, Ponce Ortiz R, Newman C, Usta H, Lou S, Youn J, Noh YY, Baeg KJ, Chen LX, Facchetti A, Marks TJ, Marks T. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10966–10973
- 39 Kim FS, Guo X, Watson MD, Jenekhe SA. *Adv Mater*, 2010, 22: 478–482
- 40 Guo X, Quinn J, Chen Z, Usta H, Zheng Y, Xia Y, Hennek JW, Ortiz RP, Marks TJ, Facchetti A. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1986–1996
- 41 Usta H, Yilmaz MD, Avestro AJ, Boudinet D, Denti M, Zhao W, Stoddart JF, Facchetti A. *Adv Mater*, 2013, 25: 4327–4334
- 42 Huang H, Yang L, Facchetti A, Marks TJ. *Chem Rev*, 2017, 117: 10291–10318
- 43 Zhang S, Qin Y, Uddin MA, Jang B, Zhao W, Liu D, Woo HY, Hou J. *Macromolecules*, 2016, 49: 2993–3000
- 44 Li Z, Lin H, Jiang K, Carpenter J, Li Y, Liu Y, Hu H, Zhao J, Ma W, Ade H, Yan H. *Nano Energy*, 2015, 15: 607–615

- 45 Park GE, Choi S, Shin J, Cho MJ, Choi DH. *Org Electron*, 2016, 34: 157–163
- 46 Hu H, Jiang K, Kim JH, Yang G, Li Z, Ma T, Lu G, Qu Y, Ade H, Yan H. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5039–5043
- 47 Xia D, Wu Y, Wang Q, Zhang A, Li C, Lin Y, Colberts FJM, van Franeker JJ, Janssen RAJ, Zhan X, Hu W, Tang Z, Ma W, Li W. *Macromolecules*, 2016, 49: 6445–6454
- 48 Lin H, Chen S, Li Z, Lai JYL, Yang G, McAfee T, Jiang K, Li Y, Liu Y, Hu H, Zhao J, Ma W, Ade H, Yan H. *Adv Mater*, 2015, 27: 7299–7304
- 49 Qin R, Li W, Li C, Du C, Veit C, Schleiermacher HF, Andersson M, Bo Z, Liu Z, Ingnas O, Wuerfel U, Zhang F. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14612–14613
- 50 Jung JW, Jo JW, Chueh CC, Liu F, Jo WH, Russell TP, Jen AKY. *Adv Mater*, 2015, 27: 3310–3317
- 51 Long X, Ding Z, Dou C, Zhang J, Liu J, Wang L. *Adv Mater*, 2016, 28: 6504–6508
- 52 Yao H, Chen Y, Qin Y, Yu R, Cui Y, Yang B, Li S, Zhang K, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28: 8283–8287
- 53 Wang W, Zhao B, Cong Z, Xie Y, Wu H, Liang Q, Liu S, Liu F, Gao C, Wu H, Cao Y. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1499–1507
- 54 Yu S, Chen Y, Yang L, Ye P, Wu J, Yu J, Zhang S, Gao Y, Huang H. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 21674–21678
- 55 Liu Y, Li M, Zhou X, Jia QQ, Feng S, Jiang P, Xu X, Ma W, Li HB, Bo Z. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1832–1839
- 56 Liu Y, Zhang C, Hao D, Zhang Z, Wu L, Li M, Feng S, Xu X, Liu F, Chen X, Bo Z. *Chem Mater*, 2018, 30: 4307–4312
- 57 Lee J, Ko SJ, Seifrid M, Lee H, McDowell C, Luginbuhl BR, Karki A, Cho K, Nguyen TQ, Bazan GC. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801209
- 58 Cheng P, Wang J, Zhang Q, Huang W, Zhu J, Wang R, Chang SY, Sun P, Meng L, Zhao H, Cheng HW, Huang T, Liu Y, Wang C, Zhu C, You W, Zhan X, Yang Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801501
- 59 Liu D, Kan B, Ke X, Zheng N, Xie Z, Lu D, Liu Y. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801618
- 60 Li S, Zhan L, Zhao W, Zhang S, Ali B, Fu Z, Lau TK, Lu X, Shi M, Li CZ, Hou J, Chen H. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 12132–12141
- 61 Zhang ZQ, Zhang SH, Liu ZX, Zhang ZG, Li YF, Li CZ, Chen HZ. *Acta Phys-Chim Sin*, 2019, 35: 394–400
- 62 Uddin MA, Kim Y, Younts R, Lee W, Gautam B, Choi J, Wang C, Gundogdu K, Kim BJ, Woo HY. *Macromolecules*, 2016, 49: 6374–6383
- 63 Zhang H, Wang S, Li Y, Zhang B, Du C, Wan X, Chen Y. *Tetrahedron*, 2009, 65: 4455–4463
- 64 Liu Y, Wan X, Wang F, Zhou J, Long G, Tian J, You J, Yang Y, Chen Y. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 771–775
- 65 Cui C, Guo X, Min J, Guo B, Cheng X, Zhang M, Brabec CJ, Li Y. *Adv Mater*, 2015, 27: 7469–7475
- 66 Zhou J, Wan X, Liu Y, Long G, Wang F, Li Z, Zuo Y, Li C, Chen Y. *Chem Mater*, 2011, 23: 4666–4668
- 67 Lin Y, Zhan X. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 175–183
- 68 Lin Y, Li T, Zhao F, Han L, Wang Z, Wu Y, He Q, Wang J, Huo L, Sun Y, Wang C, Ma W, Zhan X. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600854
- 69 Zhang G, Zhao J, Chow PCY, Jiang K, Zhang J, Zhu Z, Zhang J, Huang F, Yan H. *Chem Rev*, 2018, 118: 3447–3507
- 70 Li S, Ye L, Zhao W, Zhang S, Mukherjee S, Ade H, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28: 9423–9429
- 71 Holliday S, Ashraf RS, Wadsworth A, Baran D, Yousaf SA, Nielsen CB, Tan CH, Dimitrov SD, Shang Z, Gasparini N, Alamoudi M, Laquai F, Brabec CJ, Salleo A, Durrant JR, McCulloch I. *Nat Commun*, 2016, 7: 11585
- 72 Welch GC, Perez LA, Hoven CV, Zhang Y, Dang XD, Sharenko A, Toney MF, Kramer EJ, Nguyen TQ, Bazan GC. *J Mater Chem*, 2011, 21: 12700–12709
- 73 Zhang Z, Feng L, Xu S, Liu Y, Peng H, Zhang ZG, Li Y, Zou Y. *Adv Sci*, 2017, 4: 1700152

Recent progress of noncovalent interactions-based nonfullerene acceptor photovoltaic materials

Dongxue Liu, Yongsheng Liu^{*}

Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

**Corresponding author (email: liuys@nankai.edu.cn)*

Abstract: Nonfullerene acceptors (NFAs) photovoltaic materials have been a hot research topic in the field of energy materials due to their great potential in making largearea flexible devices. Compared to fullerene derivatives, NFAs exhibit great exploitation potentialities such as tunable absorption windows and energy levels, large electron mobilities, and facile synthesis with low fabrication cost. Noncovalent interaction-based acceptor materials are important components for NFAs. The planarity, charge carrier mobility and solar light spectra coverage could be enhanced for NFAs by noncovalent interaction through introducing heteroatoms, such as O, F, N and Se, leading to improved photovoltaic performance. In this perspective, we review the recent developments of NFAs based on noncovalent interactions and discuss the effect of this interactions on molecular structure and its photovoltaic properties to help the readers to understand the challenges and opportunities in developing high performance organic solar cells.

Keywords: organic solar cells, nonfullerene acceptors, noncovalent interactions, materials design

doi: [10.1360/N032018-00231](https://doi.org/10.1360/N032018-00231)