有机太阳能电池关键材料研究进展

童杨^{1†}, 肖作^{2†}, 杜晓艳³, 左传天⁴, 李跃龙⁵, 吕梦岚⁶, 袁永波⁷, 易陈谊⁸, 郝锋⁹, 华雍¹⁰, 雷霆¹¹, 林乾乾¹², 孙宽¹³, 赵德威¹⁴, 段春晖¹⁵, 邵向锋¹⁶, 李伟¹⁷, 叶轩立¹⁵, 肖正国¹⁸, 张斌¹⁹, 边庆真²⁰, 程远航²¹, 刘升建^{22*}, 程明^{23*}, 靳志文^{24*}, 杨上峰^{25*}, 丁黎明^{2*}

1. 科技部高技术研究发展中心, 北京100044
2. 国家纳米科学中心, 北京100190
3. Department of Materials Science and Engineering, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Martensstrasse 7, 91058 Erlangen, Germany
4. CSIRO Manufacturing, Bag 10, Clayton South, Victoria 3169, Australia
5. 南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津300350
6. 贵州理工学院化学工程学院, 贵阳550003
7. 中南大学物理与电子学院, 长沙410083
8. 清华大学电机工程与应用电子技术系, 北京100084
9. 电子科技大学材料与能源学院, 成都610054
10. 云南大学材料科学与工程学院, 昆明650000
11. 北京大学材料科学与工程系, 北京100871
12. 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉430072
13. 重庆大学能源与动力工程学院, 重庆400044
14. 四川大学材料科学与工程学院, 成都610065
15. 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州510640
16. 兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室, 兰州730000
17. Department of Physics, Swansea University, Singleton Park, Swansea SA2 8PP, United Kingdom
18. 中国科学技术大学物理系, 合肥230026
19. 常州大学材料科学与工程学院, 常州213164
20. Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, Linköping 58183, Sweden
21. Solar Energy Research Institute of Singapore, National University of Singapore, 117574, Singapore
22. 华南师范大学化学学院, 广州510006
23. 江苏大学能源研究院, 镇江212013
24. 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州730000
25. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥230026

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: shengjian.liu@m.scnu.edu.cn; mingcheng@ujls.edu.cn; jinzw@lzu.edu.cn; sfyang@ustc.edu.cn; ding@nanoctr.cn

收稿日期: 2020-02-10; 接受日期: 2020-03-10; 网络版发表日期: 2020-03-31

国家自然科学基金(编号: 51773045, 21772030, 51922032, 21961160720)资助项目

引用格式: Tong Y, Xiao Z, Du X, Zuo C, Li Y, Lv M, Yuan Y, Yi C, Hao F, Hua Y, Lei T, Lin Q, Sun K, Zhao D, Duan C, Shao X, Li W, Yip H L, Xiao Z, Zhang B, Bian Q, Cheng Y, Liu S, Cheng M, Jin Z, Yang S, Ding L. Progress of the key materials for organic solar cells. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 437–446, doi: 10.1007/s11426-020-9726-0

摘要 有机太阳能电池具有质量轻、柔性、印刷制备等优点, 有巨大的应用潜力, 从其诞生那一刻起便引起了学术界和工业界的广泛研究兴趣. 历经25年的发展, 有机太阳能电池效率已突破18%, 其快速进步得益于不断涌现的高性能新材料和器件制备技术, 以及对电池活性层形貌、分子堆积和器件机理的深入理解. 基于有机共轭结构的电子给体和电子受体材料是决定有机太阳能电池性能的关键材料. 本文将以给、受体材料的发展历程为主线, 聚焦那些明星材料和里程碑工作, 阐述高性能关键材料的分子结构演变和进化过程, 最后展望其面临的挑战和未来发展方向.

关键词 有机太阳能电池, 关键材料, D-A共聚物给体, 富勒烯受体, 非富勒烯受体

1 引言

1995年, Heeger等人将一个共轭聚合物电子给体材料与一个富勒烯电子受体材料共混后, 薄膜中的给、受体可以发生相分离, 形成纳米尺度双连续互穿网络结构, 他们将其称为“体异质结”结构(图1), 这种结构不仅大幅提高了给、受体的接触界面, 促进激子解离, 也有利于光生电荷的传输, 因此体异质结结构极大地提高了以有机化合物作为活性层的太阳能电池的潜力^[1]. 在此工作之后, 有机太阳能电池引起了学术界和工业界的广泛研究兴趣, 经历近25年的发展, 有机太阳能电池无论是在材料还是器件方面都取得了长足进步, 目前单结和叠层有机太阳能电池的最高能量转换效率分别达18.22%(认证效率17.6%, 中国计量科学研究院认证)和17.36%(认证效率17.29%, 国家太阳能光伏产品质量监督检验中心认证)^[2,3]. 有机太阳能电池具有可溶液加工、质量轻、柔性等特点, 将来在军用(如单兵便携电源)、民用(如发电背包、窗帘、帐篷)、建筑一体化(如发电屋顶)等方面都有巨大潜力, 另外, 有机太阳能电池在一些特殊应用方面, 如半透明组件^[4]、室内弱光发电^[5], 相比其它类型太阳能电池具有更大优势, 这也

是对传统硅基太阳能电池的重要补充.

有机太阳能电池的进步得益于不断涌现的高性能新材料和器件制备技术, 以及对电池活性层形貌和器件工作机理的深入理解^[6,7]. 给体和受体材料在有机太阳能电池中扮演了非常重要的角色^[8], 给、受体的吸光范围和吸光强度决定了太阳能电池的吸光能力, 直接影响太阳能电池所能产生的光电流, 给、受体能级是决定电池开路电压的主要因素, 给、受体在共混膜中的相分离和形成互穿网络形貌的能力, 对于光生电荷的产生、传输和收集至关重要, 进而影响太阳能电池的电流和填充因子, 因此给、受体材料是有机太阳能电池的关键材料. 近年来高性能的给体和受体材料层出不穷, 不断刷新了人们对于有机光伏材料的认识, 本文将以应用于有机太阳能电池的给、受体材料的发展历程为主线, 遴选明星分子和里程碑工作, 介绍高性能关键材料的分子结构演变和进化过程, 最后展望其未来面临挑战和发展方向.

2 关键材料发展历程

2.1 MEH-PPV、P3HT和PCBM

聚苯撑乙烯MEH-PPV是最早用于有机太阳能电池的给体材料(图2). MEH-PPV最早由Wudl等人合成^[9], 由于其良好的溶解性、迁移率和发光特性, MEH-PPV曾被广泛用于有机电致发光器件^[10]和有机场效应晶体管^[11]的研究. 1995年, Heeger等人首次将MEH-PPV与富勒烯单加成受体PC₆₁BM共混制备了体异质结电池, 该器件用430 nm单色光照射, 其内量子效率可达90%, 相比之前的纯共轭聚合物的器件在光电响应方面有极大提升^[1], 但由于聚苯撑乙烯类聚合物的吸光

图1 体异质结有机太阳能电池(网络版彩图)

Figure 1 Bulk heterojunction organic solar cells (Color online).

能力较弱, 主要吸收400~550 nm范围可见光, 其电池效率难以超过3%^[12]. 为了寻求更高效率, 聚噻吩类共轭高分子给体逐渐进入人们视野, P3HT是聚噻吩类给体中的明星材料, 主要吸收400~600 nm范围可见光, 并且具有较高的吸光系数. 2002年Brabec等人首次制备了P3HT:PC₆₁BM太阳电池, 获得了2.8%的能量转换效率^[13], 这一工作引发了人们对于P3HT:PCBM体系的研究热情. 2005年Yang等人采用加热退火方法, 将P3HT:PC₆₁BM太阳电池效率提高到4.4%^[14]. 由于P3HT合成工艺简单, 成本较低, 以及在当时表现出的高性能, 引起了产业化研发兴趣, 一批从事有机光伏研究的公司如Konarka, Plextronics, Sharp等都纷纷推出了各自的P3HT:PC₆₁BM电池原型器件, 认证效率在3.5%~4%^[15]. 另一方面, 富勒烯及其衍生物是最早应用于有机太阳电池的受体材料^[1], 这与富勒烯特殊的分子结构和光电性质密切相关. 富勒烯具有强亲电子性和较小重组能, 其场效应管电子迁移率可达 $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[16]. 另外富勒烯独特的球形结构方便它们在各个方向都能从给体得到电子, 并且球形结构的紧密堆积有利于电子传输, 这种各向同性的接收电子、传输电子的能力被认为是富勒烯出色光伏性能的一个重要原因. 碳60单加成衍生物PC₆₁BM是最早开发也是应用最广的富勒烯受体之一, 它由Hummelen等人^[17]在1995年合成. 为了改进富勒烯受体的吸光能力, Hummelen等人在2003年又研发了碳70衍生物PC₇₁BM, 在提高电池光电流方面效果显著^[18].

2.2 D-A共聚物给体、A-D-A小分子给体和富勒烯双加成受体

尽管P3HT-PCBM体系的出现引发了有机太阳电池研究热潮, 人们最高可以获得将近5%的能量转换效率, 但围绕该材料体系想继续突破已经很困难, 因此研究者们开始思考新的关键材料突破口, 在这一阶段的研究中出现了两条不同的开发思路, 第一条是改进给体材料, 即设计合成吸光能力更强、能级带隙可调的D-A共聚物给体和A-D-A小分子给体, 第二条则是改进受体材料, 即设计合成具有更高LUMO能级的富勒烯双加成受体, 以提高电池开路电压.

相对于MEH-PPV、P3HT等均聚物, D-A共聚物的结构特征是高分子主链中给电子能力强的给体单元(D单元)与吸电子能力强的受体单元(A单元)交替排列,

图2 MEH-PPV、P3HT、PC₆₁BM和PC₇₁BM分子结构
Figure 2 Structures for MEH-PPV, P3HT, PC₆₁BM and PC₇₁BM.

这种结构增强了分子内电荷转移, 使材料的带隙变窄, 可以提高对太阳光的吸收^[19]. 2010年, Yu等人^[20]报道了D-A共聚物给体PTB7, 采用一种供电子的烷氧基苯并二噻吩(BDT)作为D单元, 一种吸电子的氟原子和酯基取代的噻吩[3,4-*b*]并噻吩作为A单元(图3), 由于强烈的分子内电荷转移作用, PTB7光学带隙为1.65 eV, 吸光范围拓宽到近800 nm, PTB7:PC₇₁BM电池效率达7.4%, 为当时的最高纪录. 由于主链上的噻吩[3,4-*b*]并噻吩单元可以稳定醌式共振结构, PTB7也可以归属为醌式聚合物^[6,21,22]. 2012年, 吴宏滨等人^[23]利用反式结构太阳电池进一步将PTB7:PC₇₁BM电池效率提高到9.2%. 上述工作证明了D-A共聚物给体材料的巨大潜力. 为了进一步提升D-A共聚物给体的性能, 2011年侯剑辉等人^[24]对D单元做了改进, 他们采用烷基噻吩基代替烷氧基作为BDT单元的侧链, 称之为二维BDT单元, 这一设计不仅降低了给体材料HOMO能级, 提高了电池开路电压, 同时大幅提高了材料的空穴迁移率, 使给体的光伏性能明显提高. 2013年, Chen等人^[25]利用二维BDT单元构筑了D-A共聚物给体PTB7-Th, 相比PTB7, PTB7-Th展示了更好的光伏性能, 电池效率达9.35%, PTB7-Th也是目前应用最为广泛的明星D-A共聚物给体. 另一方面, 研究人员也对A单元进行了大量的探索和改进, 2013年, 丁黎明等人^[26]开发了五元稠环内酰胺A单元TPTI, 基于TPTI的共聚物给体PThTPTI在电池中不仅实现了近0.9 V的高开路电压, 同时效率达7.8%, 该工作证明了稠环受体单元在构筑高性能D-A共聚物给体方面的巨大潜力. 2016年, 黄飞等人^[27]用稠环受体单元萘并二噻二唑(NT)构筑了给

图3 PTB7、PTB7-Th、PThTPTI、NT812、PffBT4T-C₉C₁₃、DERHD7T、DR3TSBDT、DPPEZnP-TEH、IC₆₀BA、IC₇₀BA和e-PPMF分子结构

Figure 3 Structures for PTB7, PTB7-Th, PThTPTI, NT812, PffBT4T-C₉C₁₃, DERHD7T, DR3TSBDT, DPPEZnP-TEH, IC₆₀BA, IC₇₀BA and e-PPMF.

体材料NT812, 它具有极高的空穴迁移率(SCLC迁移率达 $2.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), NT812:PC₇₁BM电池效率达10.33%, 在活性层厚度达1000 nm时的效率也能达8.35%, 是少有的厚度不敏感的高性能给体材料. 可制备厚膜电池的材料对于今后有机太阳能电池的大面积印刷制备提高良率至关重要. 除了对D、A单元的开发与优化, 研究人员对共聚物烷基侧链的调控也做了大量的工作, 2016年颜河等人^[28]对共聚物PffBT4T的烷基侧链进行了精细调控, 通过优化获得了高性能给体PffBT4T-C₉C₁₃, PffBT4T-C₉C₁₃:PC₇₁BM电池效率达11.7%, 这是目前基于聚合物-富勒烯活性层的有机太阳能电池最高效率.

除了聚合物给体, 小分子给体的研发也受到了研究人员的重视. 不同于聚合物给体, 小分子给体有确定的结构和分子量, 不会出现批次差异问题, 因此电池性能重复性好, 但长期以来, 基于小分子给体的电池效率进步缓慢^[29]. 2012年, 陈永胜等人^[30]设计合成了一种A-D-A型小分子给体DERHD7T, 中心D单元为七联噻吩, 在两端他们创新性地引入了染料绕丹宁作

为A单元. 绕丹宁的引入不仅大幅增强了材料的吸光系数, 而且使膜吸收呈现较大的红移, 吸光能力大幅提高, 同时DERHD7T呈现较强的结晶性, 因此空穴迁移率高, DERHD7T:PC₇₁BM电池效率达6.1%, 使小分子给体电池效率首次突破6%. 2014年, 陈永胜等人^[31]继续对D单元做了改进, 将七联噻吩中间的一个噻吩单元用烷硫基BDT(SBDT)单元代替, 设计合成了小分子给体DR3TSBDT, DR3TSBDT:PC₇₁BM电池效率达9.95%, 可以与当时最好的D-A共聚物给体电池相媲美. 上述工作引发了小分子给体材料的研究热潮, 后来人们在上述A-D-A小分子结构的基础上又做了大量改进^[32], 目前基于这一类小分子给体和富勒烯受体的电池效率超过11%^[33]. 除了常见的噻吩、BDT、绕丹宁等构筑单元, 人们在A-D-A小分子给体的设计合成上也进行了很多新颖尝试. 2015年彭小彬等人^[34]用锌卟啉作为核心D单元, 吡咯并吡咯二酮(DPP)作为A单元, 构筑了A-D-A给体DPPEZnP-TEH, 这一设计结合了锌卟啉单元的高可见吸收和DPP单元的高近红外吸收优势, 吸光范围覆盖400~900 nm, 因此DPPEZnP-TEH:PC₇₁BM电池短路电流密度高达 16.76 mA cm^{-2} , 同时该电池展示了较低的电压损失和较好的填充因子, 电池效率达8.08%.

在另外一条改进受体材料的研究道路上, 2010年李永舫等人^[35]首次报道了碳60与蒽的双加成衍生物IC₆₀BA, 相对于单加成衍生物PC₆₁BM, IC₆₀BA的LUMO能级提高了将近0.2 eV, 这样IC₆₀BA:P3HT电池开路电压就比PC₆₁BM电池提高了45%, 同时电池还能保持较高的短路电流和填充因子, 最高效率可达6.8%^[36], 这一工作报道之后立即引发了富勒烯双加成受体材料研究热潮, 大批新型高效富勒烯双加成受体被开发报道^[37]. 2012年李永舫等人^[38]报道了碳70与蒽的双加成衍生物IC₇₀BA, 由于它可见光吸收更强, IC₇₀BA:P3HT电池展现更高效率, 达7.4%. 尽管富勒烯双加成受体在基于P3HT为给体的电池中表现突出, 但在很多其他D-A共聚物给体电池的表现却不如PCBM受体, 这主要是因为双加成受体相比于单加成受体, 电子迁移率明显下降. Nelson 等人^[39]利用粗粒化分子动力学模型揭示了导致双加成富勒烯电子迁移率下降的原因: 首先加成基团有位阻, 会干扰富勒烯之间的紧密堆积, 随着加成基团的增多, 电子在富勒烯之间的传递会受到阻碍, 降低迁移率; 其次双加成受体是由众多异构

体组成的混合物, 异构体之间因能级差异(LUMO 能级差别可达数百meV)而产生能量无序, 这种无序增加了电子传递过程的陷阱态密度, 是造成电子迁移率下降的主要原因, 因此小位阻、无异构体的富勒烯双加成衍生物具有更大潜力. 在这一理论指导下, 2016年丁黎明等人^[40]发展定位合成方法, 成功制备了异构纯富勒烯双加成受体*e*-PPMF, 该受体含有小位阻的亚甲基, 同时消除了异构体引起的能量无序, 因此具有较高电子迁移率. *e*-PPMF不仅在P3HT电池中比PC₆₁BM展现更高性能, 在与其它两种D-A共聚物给体PPDT2FBT、PBDTTT-C-T组合时也实现高效率, 其中PPDT2FBT:*e*-PPMF电池效率达8.11%(PPDT2FBT:PC₆₁BM电池效率为6.93%), 这是目前基于富勒烯双加成受体电池的最高效率.

2.3 高吸光性非富勒烯受体

尽管D-A共聚物给体、A-D-A小分子给体和富勒烯双加成受体等材料的出现将有机太阳能电池效率推向了一个新的高度, 但在给体-富勒烯这个材料体系的框架下想寻求进一步的突破遇到瓶颈, 这是因为富勒烯材料吸光能力弱, 对光电流的贡献有限, 同时给体材料的吸收带谱宽一般也只有200~300 nm, 因此活性层对太阳光的捕获能力有限. 想要进一步提高有机太阳能电池效率, 需要寻找具有更好吸光能力, 且光谱能与给体材料吸收光谱互补的非富勒烯受体. 在这一研究背景下, 占肖卫等人率先提出合成具有强可见-近红外吸光能力的A-D-A型小分子受体材料. 这种受体分子的结构特点是含有一个强给电子的稠环核心(D单元), 以及两个强吸电子的端基, 通过强烈分子内电荷转移实现窄带隙和强吸光能力, 受体分子之间通过端基 $\pi\pi$ 堆积实现高效电荷传输. 2015年, 占肖卫等人^[41]首次报道A-D-A型小分子受体材料ITIC(图4), 其光学带隙仅为1.59 eV, 在500~800 nm表现出强吸收, ITIC:PTB7-Th电池效率达6.8%, 可以跟富勒烯受体电池相媲美. 2016年, 占肖卫等人又报道了以五元稠环吡啶省单元(IDT)为核心的小分子受体IDIC^[42], 它与多种D-A共聚物给体都能实现高效率, 最高达11.03%^[43]. 上述工作引发了人们对高性能非富勒烯受体材料的强烈关注, 此后涌现出一大批新型高效非富勒烯受体^[44]. 2017年侯剑辉等人^[45]在端基A单元引入氟原子, 开发了受体IT-4F, 这一设计不仅改善了受体吸光性能, 而

图4 ITIC、IDIC、IT-4F、CO₈DFIC、Y6、PDI-V、N2200、P-BNBP-fBT、PZ1、PF2-DTSi和DCNBT-IDT分子结构

Figure 4 Structures for ITIC, IDIC, IT-4F, CO₈DFIC, Y6, PDI-V, N2200, P-BNBP-fBT, PZ1, PF2-DTSi and DCNBT-IDT.

且提高了材料迁移率, 基于IT-4F的电池效率达13%, 这是有机太阳能电池效率首次突破13%. 2017年丁黎明等人^[46]则从核心D单元入手, 开发了新型的碳氧桥梯形稠环单元, 相比于传统碳桥梯形稠环单元, 碳氧桥单元具有更强的给电子能力, 因此增强分子内电荷转移、降低带隙, 进一步提高材料的吸光能力. 其中基于八环碳氧桥单元CO₈的受体CO₈DFIC的光学带隙仅为1.26 eV, 在600~1000 nm范围具有强吸光能力, CO₈DFIC:PTB7-Th电池短路电流密度首次突破26 mA cm⁻²^[47]. 丁黎明等人^[48]进一步采用“三元”策略, 将CO₈DFIC和PC₇₁BM作为受体材料与给体材料PTB7-Th共混, 充分利用非富勒烯受体的高吸光优势

和富勒烯受体的高电子迁移率优势, 获得14.08%的能量转换效率, 这是单结有机太阳能电池效率首次突破14%。2018年陈永胜等人^[3]进一步将此三元电池作为有机叠层电池的后电池, 叠层电池效率达17.36%(认证效率达17.29%), 这是有机太阳能电池效率首次突破17%。上述进展证明了窄带隙非富勒烯受体的巨大潜力。2019年邹应萍等人报道了另一种窄带隙受体Y6, 它以稠环苯并噻二唑单元为核心, 在570~920 nm范围有强吸收。目前已有多种D-A共聚物给体与Y6组合都实现了超过15%的能量转换效率^[49-53], 这些电池普遍给出高的短路电流密度, 同时展现很小的电压损失, 以及高的填充因子。Y6是目前表现最出色的非富勒烯受体之一。

除了小分子受体, 聚合物受体也是非富勒烯受体材料研究的热点。由聚合物给体和聚合物受体组成的全聚合物太阳能电池虽然目前在效率上与聚合物给体-小分子受体电池相比还有一定差距, 但这类电池展现出了优异的稳定性, 这得益于全聚合物活性层极其稳定的形貌, 同时, 由于聚合物优良的延展性和印刷加工特性, 全聚合物电池同样具有很好的产业化前景。基于茚二酰亚胺(PDI)和萘二酰亚胺(NDI)单元的聚合物是最早开发的一批聚合物受体材料, PDI和NDI单元具有很强的吸电子性, 有效降低能级, 同时它们较大的分子平面有利于 $\pi\pi$ 堆积以提高电子迁移率^[44]。2016年赵达慧等人^[54]设计合成了PDI聚合物受体PDI-V, PDI-V与给体PTB7-Th组合的全聚合物电池效率达7.57%, 这是目前基于PDI聚合物受体电池的最高值。基于NDI单元的受体N2200是聚合物受体中的明星材料, 最早于2009年由颜河等人^[55]报道, N2200具有很高的电子迁移率, 其场效应晶体管迁移率高达 $0.85 \text{ cm}^2/\text{V s}$ 。2019年, 刘烽等人^[56]采用低沸点溶剂甲基四氢呋喃和狭缝涂布方法, 精确调控了N2200全聚合物电池活性层形貌, 电池效率达11.76%, 为目前全聚合物电池效率最高纪录。除了PDI和NDI, 人们在聚合物受体的研发上也尝试了许多其他新颖的构筑单元。2016年, 刘俊等人^[57]开发了一种B-N杂环单元BNBP, 基于BNBP的聚合物受体P-BNBP-fBT在全聚合物电池中实现6.26%的效率, 该工作为聚合物受体的设计合成提供了一种全新思路。2017年, 李永舫等人^[58]将A-D-A受体IDIC作为构筑单元合成了聚合物受体PZ1, PZ1相比于之前的聚合物受体在近红外区的吸光系数大幅提高, 电池效率达9.19%。最近, Wang等人^[59]延续这一设计, 将

IDIC与给体单元二噻吩并噻咯(DTSi)共聚得到受体PF2-DTSi, 基于PF2-DTSi的全聚合物电池效率高达10.77%, 同时PF2-DTSi具有出色的机械强度, 其柔性电池在弯折1200次以后仍能保持90%以上的初始效率, 展现了全聚合物电池在实际应用中的优势。2019年, 郭旭岗等人^[60]采用二氰基苯并噻二唑(DCNBT)作为构筑单元合成了一种简单高效的聚合物受体DCNBT-IDT, DCNBT的引入使聚合物拥有窄带隙、强近红外吸光能力, 基于DCNBT-IDT的全聚合物电池效率达8.32%。

2.4 匹配非富勒烯受体的宽带隙给体

随着高吸光性非富勒烯受体的迅速崛起, 研发与之匹配的给体材料也逐渐成为新的热点^[61]。相比富勒烯电池中追求窄带隙、高吸光能力的给体不同, 非富勒烯电池中更希望匹配宽带隙的给体材料, 这样给体和受体吸收互补, 可以更好地覆盖太阳光谱, 同时非富勒烯电池对于给、受体的相容性也提出了更高要求。在富勒烯时代, 人们开发了大量的D-A共聚物给体, 很多宽带隙D-A共聚物给体被重新挖掘出来应用于非富勒烯电池。2015年侯剑辉等人^[62]开发了基于噻吩并

图5 PM6、PTQ10、P2F-EHp、W1、D16和D18分子结构
Figure 5 Structures for PM6, PTQ10, P2F-EHp, W1, D16 and D18.

噻吩二酮(BDD)受体单元的宽带隙给体PM6(图5), PM6:PC₇₁BM电池实现9.2%效率. 2019年PM6首次与非富勒烯受体Y6组合便实现了15.7%的效率^[49]. 侯剑辉等人继续将PM6与氯原子取代的Y6类似受体BTP-4Cl-12组合, 电池效率达17%(认证效率达16.7%)^[63]. 2019年, 李永舫等人报道了一种合成简便、低成本的宽带隙给体PTQ10^[64], 它与Y6共混, 实现16.53%效率^[50]. 2019年, 黄飞等人报道了一种基于苯并三氮唑并酰亚胺受体单元TzBI^[65]的宽带隙给体P2F-EHp, 它与Y6共混可实现16.02%效率^[51]. 2019年, 丁黎明等人^[52]开发了一种基于双氟双烷氧基苯受体单元的超宽带隙给体W1, 它的光学带隙为2.16 eV, 它与Y6共混实现16.16%效率. 同年, 丁黎明等人^[53]还开发了一种新型稠环硫内酯受体单元DTTP, 基于DTTP的D-A共聚物给体D16与Y6共混后实现16.72%效率(认证效率达16.0%). 最近, 丁黎明等人^[2]延续D16的设计思路, 采用具有更大平面的受体单元二噻吩并苯并噻二唑(DTBT), 合成了宽带隙D-A共聚物给体D18, 它与Y6共混, 电池效率最高达18.22%(认证效率达17.6%), 这是目前报道的有机太阳能电池效率最高纪录. 上述进展表明, 宽带隙D-A共聚物给体材料在非富勒烯电池中拥有巨大潜力, 通过结构的进一步优化, 有望推动有机太阳能电池效率继续攀升.

3 总结与展望

可溶液加工的有机太阳能电池研究已经到了第25个

年头, 在这25年里世界各地(尤其是中国)的科学家在有机太阳能电池关键材料方面做出了重大创新和突破. 本文以关键材料的发展历程为主线, 回顾了明星给、受体材料的研发过程. 随着研究的不断深入, 我们相信在不久的将来, 单结有机太阳能电池有望达到理论预测的20%能量转换效率^[66], 叠层电池效率达到22%甚至更高^[3]. 未来, 有机太阳能电池关键材料可以在如下几个方向获得突破:

(1)目前非富勒烯受体、宽带隙给体是本领域的研究热点, 它们的潜力有待进一步发掘. 开发新结构给、受体材料, 或者对高性能材料进行进一步优化, 阐明“结构-性质-性能”的关系, 总结高效率给、受体材料的匹配规律, 都将有效提高电池效率.

(2)有机太阳能电池的稳定性和寿命是另一个挑战, 目前这方面的研究相对匮乏. 建议加强关键材料的稳定性研究, 包括材料化学稳定性以及其电池形貌稳定性等方面的研究, 探寻提高电池稳定性的内在机制.

(3)面向大面积印刷制备技术的高效关键材料开发也是一个非常重要的方向. 发展具有高迁移率、厚度不敏感、适用于大面积组件制备的关键材料, 将为推动有机太阳能电池产业化提供重要支持.

(4)目前有机太阳能电池中的大部分关键材料具有较高的合成成本, 因此发展低成本、大批量合成工艺, 是今后研究的一个重要方向. 同时, 在关键材料合成、大面积电池印刷制备过程中, 为了避免使用有毒、有害溶剂和试剂, 开发可以绿色合成、绿色印刷的关键材料, 也是值得努力的方向.

参考文献

- 1 Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- 2 Liu Q, Jiang Y, Jin K, Qin J, Xu J, Li W, Xiong J, Liu J, Xiao Z, Sun K, Yang S, Zhang X, Ding L. *Sci Bull*, 2020, 65: 272–275
- 3 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
- 4 Sun C, Xia R, Shi H, Yao H, Liu X, Hou J, Huang F, Yip HL, Cao Y. *Joule*, 2018, 2: 1816–1826
- 5 Cui Y, Wang Y, Bergqvist J, Yao H, Xu Y, Gao B, Yang C, Zhang S, Inganäs O, Gao F, Hou J. *Nat Energy*, 2019, 4: 768–775
- 6 Lu L, Zheng T, Wu Q, Schneider AM, Zhao D, Yu L. *Chem Rev*, 2015, 115: 12666–12731
- 7 Hou J, Inganäs O, Friend RH, Gao F. *Nat Mater*, 2018, 17: 119–128
- 8 Thompson BC, Fréchet MJ. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 58–77
- 9 Wudl F, Srdanov G. US Patent, 5 189 136, 1993-02-23
- 10 Friend RH, Greenham NC. *Handbook of Conductive Polymers*. New York: Marcel Dekker, 1998
- 11 Inigo AR, Huang YF, White JD, Huang YS, Fann WS, Peng KY, Chen SA. *Jnl Chin Chem Soc*, 2010, 57: 459–468
- 12 Shaheen SE, Brabec CJ, Sariciftci NS, Padinger F, Fromherz T, Hummelen JC. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 841–843

- 13 Schilinsky P, Waldauf C, Brabec CJ. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 3885–3887
- 14 Li G, Shrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y. *Nat Mater*, 2005, 4: 864–868
- 15 Dang MT, Hirsch L, Wantz G. *Adv Mater*, 2011, 23: 3597–3602
- 16 Haddock JN, Zhang X, Domercq B, Kippelen B. *Org Electron*, 2005, 6: 182–187
- 17 Hummelen JC, Knight BW, LePeq F, Wudl F, Yao J, Wilkins CL. *J Org Chem*, 1995, 60: 532–538
- 18 Wienk MM, Kroon JM, Verhees WJH, Knol J, Hummelen JC, van Hal PA, Janssen RAJ. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 3371–3375
- 19 Zhou H, Yang L, You W. *Macromolecules*, 2012, 45: 607–632
- 20 Liang Y, Xu Z, Xia J, Tsai ST, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L. *Adv Mater*, 2010, 22: E135–E138
- 21 Liang Y, Wu Y, Feng D, Tsai ST, Son HJ, Li G, Yu L. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 56–57
- 22 Son HJ, Wang W, Xu T, Liang Y, Wu Y, Li G, Yu L. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 1885–1894
- 23 He Z, Zhong C, Su S, Xu M, Wu H, Cao Y. *Nat Photon*, 2012, 6: 591–595
- 24 Huo L, Zhang S, Guo X, Xu F, Li Y, Hou J. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9697–9702
- 25 Liao SH, Jhuo HJ, Cheng YS, Chen SA. *Adv Mater*, 2013, 25: 4766–4771
- 26 Cao J, Liao Q, Du X, Chen J, Xiao Z, Zuo Q, Ding L. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3224–3228
- 27 Jin Y, Chen Z, Dong S, Zheng N, Ying L, Jiang XF, Liu F, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 9811–9818
- 28 Zhao J, Li Y, Yang G, Jiang K, Lin H, Ade H, Ma W, Yan H. *Nat Energy*, 2016, 1: 15027
- 29 Lin Y, Li Y, Zhan X. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4245–4272
- 30 Li Z, He G, Wan X, Liu Y, Zhou J, Long G, Zuo Y, Zhang M, Chen Y. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 74–77
- 31 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
- 32 Ilmi R, Haque A, Khan MS. *Org Electron*, 2018, 58: 53–62
- 33 Deng D, Zhang Y, Zhang J, Wang Z, Zhu L, Fang J, Xia B, Wang Z, Lu K, Ma W, Wei Z. *Nat Commun*, 2016, 7: 13740
- 34 Gao K, Li L, Lai T, Xiao L, Huang Y, Huang F, Peng J, Cao Y, Liu F, Russell TP, Janssen RAJ, Peng X. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7282–7285
- 35 He Y, Chen HY, Hou J, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1377–1382
- 36 Zhao G, He Y, Li Y. *Adv Mater*, 2010, 22: 4355–4358
- 37 Li Y. *Chem Asian J*, 2013, 8: 2316–2328
- 38 Guo X, Cui C, Zhang M, Huo L, Huang Y, Hou J, Li Y. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7943–7949
- 39 Steiner F, Foster S, Losquin A, Labram J, Anthopoulos TD, Frost JM, Nelson J. *Mater Horiz*, 2015, 2: 113–119
- 40 Xiao Z, Geng X, He D, Jia X, Ding L. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2114–2121
- 41 Lin Y, Wang J, Zhang ZG, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2015, 27: 1170–1174
- 42 Lin Y, He Q, Zhao F, Huo L, Mai J, Lu X, Su CJ, Li T, Wang J, Zhu J, Sun Y, Wang C, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2973–2976
- 43 Lin Y, Zhao F, Wu Y, Chen K, Xia Y, Li G, Prasad SKK, Zhu J, Huo L, Bin H, Zhang ZG, 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, 29: 1604155
- 44 Yan C, Barlow S, Wang Z, Yan H, Jen AKY, Marder SR, Zhan X. *Nat Rev Mater*, 2018, 3: 18003
- 45 Zhao W, Li S, Yao H, Zhang S, Zhang Y, Yang B, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7148–7151
- 46 Xiao Z, Liu F, Geng X, Zhang J, Wang S, Xie Y, Li Z, Yang H, Yuan Y, Ding L. *Sci Bull*, 2017, 62: 1331–1336
- 47 Xiao Z, Jia X, Li D, Wang S, Geng X, Liu F, Chen J, Yang S, Russell TP, Ding L. *Sci Bull*, 2017, 62: 1494–1496
- 48 Xiao Z, Jia X, Ding L. *Sci Bull*, 2017, 62: 1562–1564
- 49 Yuan J, Zhang Y, Zhou L, Zhang G, Yip HL, Lau TK, Lu X, Zhu C, Peng H, Johnson PA, Leclerc M, Cao Y, Ulanski J, Li Y, Zou Y. *Joule*, 2019, 3: 1140–1151
- 50 Wu Y, Zheng Y, Yang H, Sun C, Dong Y, Cui C, Yan H, Li Y. *Sci China Chem*, 2020, 63: 265–271
- 51 Fan B, Zhang D, Li M, Zhong W, Zeng Z, Ying L, Huang F, Cao Y. *Sci China Chem*, 2019, 62: 746–752
- 52 Wang T, Qin J, Xiao Z, Meng X, Zuo C, Yang B, Tan H, Yang J, Yang S, Sun K, Xie S, Ding L. *Sci Bull*, 2020, 65: 179–181
- 53 Xiong J, Jin K, Jiang Y, Qin J, Wang T, Liu J, Liu Q, Peng H, Li X, Sun A, Meng X, Zhang L, Liu L, Li W, Fang Z, Jia X, Xiao Z, Feng Y, Zhang X, Sun K, Yang S, Shi S, Ding L. *Sci Bull*, 2019, 64: 1573–1576
- 54 Guo Y, Li Y, Awartani O, Zhao J, Han H, Ade H, Zhao D, Yan H. *Adv Mater*, 2016, 28: 8483–8489
- 55 Yan H, Chen Z, Zheng Y, Newman C, Quinn JR, Dötter F, Kastler M, Facchetti A. *Nature*, 2009, 457: 679–686

- 56 Zhu L, Zhong W, Qiu C, Lyu B, Zhou Z, Zhang M, Song J, Xu J, Wang J, Ali J, Feng W, Shi Z, Gu X, Ying L, Zhang Y, Liu F. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902899
- 57 Long X, Ding Z, Dou C, Zhang J, Liu J, Wang L. *Adv Mater*, 2016, 28: 6504–6508
- 58 Zhang ZG, Yang Y, Yao J, Xue L, Chen S, Li X, Morrison W, Yang C, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13503–13507
- 59 Fan Q, Su W, Chen S, Kim W, Chen X, Lee B, Liu T, Méndez-Romero UA, Ma R, Yang T, Zhuang W, Li Y, Li Y, Kim TS, Hou L, Yang C, Yan H, Yu D, Wang E. *Joule*, 2020, 4: 658–672
- 60 Shi S, Chen P, Chen Y, Feng K, Liu B, Chen J, Liao Q, Tu B, Luo J, Su M, Guo H, Kim MG, Facchetti A, Guo X. *Adv Mater*, 2019, 31: 1905161
- 61 Fu H, Wang Z, Sun Y. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4442–4453
- 62 Zhang M, Guo X, Ma W, Ade H, Hou J. *Adv Mater*, 2015, 27: 4655–4660
- 63 Cui Y, Yao H, Hong L, Zhang T, Tang Y, Lin B, Xian K, Gao B, An C, Bi P, Ma W, Hou J. *Natl Sci Rev*, 2019, doi: 10.1093/nsr/nwz200
- 64 Sun C, Pan F, Bin H, Zhang J, Xue L, Qiu B, Wei Z, Zhang ZG, Li Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 743
- 65 Lan L, Chen Z, Hu Q, Ying L, Zhu R, Liu F, Russell TP, Huang F, Cao Y. *Adv Sci*, 2016, 3: 1600032
- 66 Baran D, Kirchartz T, Wheeler S, Dimitrov S, Abdelsamie M, Gorman J, Ashraf RS, Holliday S, Wadsworth A, Gasparini N, Kaienburg P, Yan H, Amassian A, Brabec CJ, Durrant JR, McCulloch I. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3783–3793

Progress of the key materials for organic solar cells

Yang Tong^{1†}, Zuo Xiao^{2†}, Xiaoyan Du³, Chuantian Zuo⁴, Yuelong Li⁵, Menglan Lv⁶, Yongbo Yuan⁷, Chenyi Yi⁸, Feng Hao⁹, Yong Hua¹⁰, Ting Lei¹¹, Qianqian Lin¹², Kuan Sun¹³, Dewei Zhao¹⁴, Chunhui Duan¹⁵, Xiangfeng Shao¹⁶, Wei Li¹⁷, Hin-Lap Yip¹⁵, Zhengguo Xiao¹⁸, Bin Zhang¹⁹, Qingzhen Bian²⁰, Yuanhang Cheng²¹, Shengjian Liu^{22*}, Ming Cheng^{23*}, Zhiwen Jin^{24*}, Shangfeng Yang^{25*}, Liming Ding^{2*}

¹ High-Technology Research and Development Center (MoST), Beijing 100044, China

² National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China

³ Department of Materials Science and Engineering, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Martensstrasse 7, 91058 Erlangen, Germany

⁴ CSIRO Manufacturing, Bag 10, Clayton South, Victoria 3169, Australia

⁵ Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300350, China

⁶ School of Chemical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China

⁷ School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China

⁸ Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

⁹ School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

¹⁰ School of Materials Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650000, China

¹¹ Department of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

¹² School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China

¹³ School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

¹⁴ College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China

¹⁵ State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

¹⁶ State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

¹⁷ Department of Physics, Swansea University, Singleton Park, Swansea SA2 8PP, United Kingdom

¹⁸ Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

¹⁹ School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

²⁰ Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, Linköping 58183, Sweden

²¹ Solar Energy Research Institute of Singapore, National University of Singapore, 117574, Singapore

²² School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China

²³ Institute for Energy Research, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

²⁴ School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

²⁵ Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding authors (email: shengjian.liu@m.scnu.edu.cn; mingcheng@ujs.edu.cn; jinzw@lzu.edu.cn; sfyang@ustc.edu.cn; ding@nanoctr.cn)

Abstract: Organic solar cells have attracted academic and industrial interests due to the advantages like lightweight, flexibility and roll-to-roll fabrication. Nowadays, 18% power conversion efficiency has been achieved in the state-of-the-art organic solar cells. The recent rapid progress in organic solar cells relies on the continuously emerging new materials, device fabrication technologies, and the deep understanding on film morphology, molecular packing and device physics. Donor and acceptor materials are the key materials for organic solar cells since they determine the device performance. The past 25 years have witnessed an odyssey in developing high-performance donors and acceptors. In this review, we focus on those star materials and milestone work, and introduce the molecular structure evolution of the key materials. These key materials include homopolymer donors, D-A copolymer donors, A-D-A small molecule donors, fullerene acceptors and nonfullerene acceptors. At last, we outlook the challenges and very important directions in key materials development.

Keywords: organic solar cells, key materials, D-A copolymer donors, fullerene acceptors, nonfullerene acceptors

doi: [10.1007/s11426-020-9726-0](https://doi.org/10.1007/s11426-020-9726-0)