

用于聚合物太阳能电池的高性能非富勒烯受体的设计与合成

施敏敏, 李水兴, 李昌治, 陈红征*

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 硅材料国家重点实验室,
浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

摘要:相比于传统的富勒烯受体, 非富勒烯受体具有吸收强和能级易调等优势, 因此可实现聚合物太阳能电池效率的大幅提升。本专论系统总结了本课题组在非富勒烯受体方面取得的进展, 介绍了两种高性能非富勒烯受体的分子设计策略, 一是通过在分子内引入二面角和空间位阻作用设计的非平面型小分子受体, 二是利用分子内非共价键作用构筑的类似于全稠环体系的平面型小分子受体, 较好解决了制约非富勒烯受体性能的关键问题——在本体异质结中形成纳米级相分离与有效分子间 $\pi\pi$ 共轭之间的矛盾, 从而获得了高效率的聚合物太阳能电池。此外, 这两类非富勒烯受体还拥有合成简单和形貌稳定好的特点。最后, 我们还对两类非富勒烯受体今后的改进方向和发展重点做了展望。

关键词:非富勒烯受体; 聚合物太阳能电池; 分子设计策略; 分子构象; 形貌

引言

相比于商品化的无机太阳能电池, 聚合物太阳能电池具有能采用低温溶液印刷法制备超薄、质轻和柔性大面积器件的独特优势, 而且电池的透明性和颜色可调, 因此, 在建筑物集成发电、便携式能源供给以及蓬勃兴起的可穿戴式电子品和电动汽车等领域有广阔的应用前景, 引发了从学术界到产业界的研究热潮^[1~3]。自从1995年俞钢等提出了由聚合物电子给体和富勒烯电子受体共混形成的本体异质结(Bulk heterojunction, BHJ)结构以来, 聚合物太阳能电池最常用和最有效的器件结构就是BHJ, 同时富勒烯受体也在随后的20多年时间内占据了统治地位^[4~7]。但是, 富勒烯受体吸光弱、能级结构难以大幅度调控、纯化步骤繁琐以及形貌稳定性差等缺点, 成为阻碍聚合物太阳能电池效率提高以及今后实际应用的瓶颈因素。所以, 近年来人们的研究热点开始转向设计与合成高性能的非富勒烯受体^[8]。

我国科学家在非富勒烯受体领域取得了世界瞩目的研究成果, 最好的材料体系和最高的器件效率都是由中国人创造的。为此, 国家自然科学基金委员会化学科学部的董建华老师特别指出: “在基于非富勒烯受体的聚合物太阳能电池领域, 我国学者获得了系列原创性成果, 取得突破性进展, 处于国际领先地位”^[9]。根据中国科学院科技战略咨询研究院、中国科学院文献情报中心和Clarivate Analytics共同发布的《2016研究前沿》中, “基于非富勒烯受体的聚合物太阳能电池”的研究方向, 在化学领域热点领域排第一位, 也是中国学者引领国际研究的领域。中国在贡献度、引领度以及卓越表现上均大大超过美国。《2017研究前沿》中, 该领域再一次列入化学与材料科学热点前沿(位列第四)。基于该领域的卓越成果和可能进一步取得突破进展, 国家自然科学基金委员会以科学部前沿导向“重点项目群”研究项目方式予以继续资助^[9]。本课题组适逢其会, 也在非富勒烯受体的设计与合成方面做了系列化探索研究, 重点集

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.02.001

收稿: 2018-10-09; 修回: 2018-11-11;

基金项目: 国家自然科学基金(21875216, 21734008, 21474088, 51561145001), 浙江省科技计划项目(2018C01047);

作者简介: 施敏敏(1970-), 男, 博士, 教授, 主要从事有机/高分子光电功能材料与器件的研究, E-mail: minminshi@zju.edu.cn;

* 通讯联系人: 陈红征, 教授, E-mail: hzchen@zju.edu.cn.

中于非平面型和平面型两类小分子受体上,下文将详细介绍。

1 分子设计的核心要求

要获得高效率的非富勒烯聚合物太阳电池,除了要求聚合物给体和非富勒烯受体之间能级匹配和吸收互补外,最关键的因素是给体与受体间能形成具有良好形貌的 BHJ。具体来说,是给体与受体之间自发形成纳米级相分离的互穿网络结构,即:一要给体与受体之间发生相分离,且相分离的尺寸在 20nm 左右,以便给体和受体吸收太阳光产生的激子,都能扩散至给/受体界面处分离成自由的载流子;二要分子之间有强的 π - π 共轭作用,产生贯穿整个光活性层的连续载流子传输通道。一般来说,由于富勒烯受体的无机本质属性(尽管其上具有有机取代基)和表面富有 π 电子的类球状几何结构,它与聚合物给体间容易发生相分离,相分离的尺寸也易采用多种后处理手段(如添加剂、热退火和溶剂退火等)来调控,而且形成的受体相之间也有良好的 π 电子云接触,有利于电子的传输。与之相反,非富勒烯受体与聚合物给体同属有机物,相容性好,因此需要各自分子之间具有强烈的 π - π 共轭作用,产生各自的晶相(或有序度较高的非晶相)来驱动相分离。但是,如果 π - π 共轭作用过强,又会形成大的相分离尺寸,不利于激子的解离。所以,高性能非富勒烯受体的设计,核心问题是要解决纳米级相分离与强烈 π - π 共轭之间的矛盾,从而确保电池同时拥有高效的激子分离效率和载流子传输效率(见图 1)。

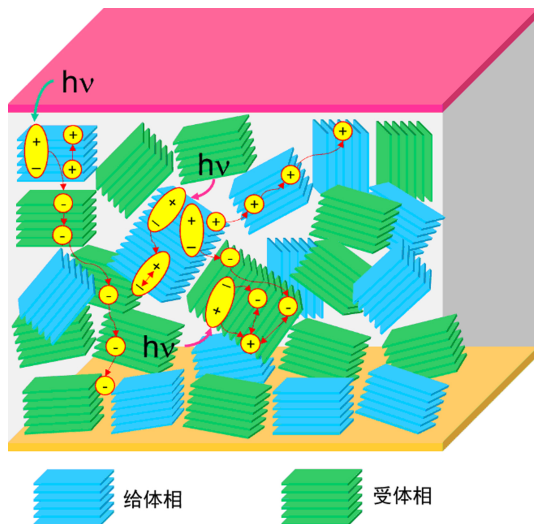


图 1 聚合物太阳电池光活性层中的给/受体相分布以及激子分离和电荷传输的示意图

Figure 1 Diagram of donor/acceptor phase distributions, exciton dissociation and charge transport in the active layer of polymer solar cells

2 分子设计策略一:非平面型小分子受体

为达到上述目的,我们提出了第一种非富勒烯受体的分子设计策略:将具有强烈 π - π 共轭作用的有机单元与可产生较大二面角的共轭基团相连,以及在有机单元之间引入空间位阻作用,破坏非富勒烯受体的分子平面性,调控分子之间的 π - π 共轭作用,从而既能使给/受体相分离,又可控制相分离尺寸不会过大。

我们选取了两种具有强烈 π - π 共轭作用的有机单元——吡咯并吡咯二酮(DPP)和茚酰亚胺(PDI)来构筑非平面型小分子受体,因为这两种单元的能级结构与常用的聚合物给体能级匹配,在可见光范围内吸收强,而且单元之间有强的 π - π 共轭作用,基于这些单元的有机小分子和聚合物电子迁移率高^[10,11]。另外,DPP 和 PDI 又是工业上常用的颜料和染料,易合成,成本低。

例如,我们以茚(F)为中心单元,两边接上双噻吩取代的 DPP 单元,最后用苯环(B)封端,得到了非富勒烯受体 $F(DPP)_2B_2$, 它的最低未占有轨道(LUMO)和最高占有轨道(HOMO)能级分别为 -3.39eV 和 -5.21eV , 在 $550\sim700\text{nm}$ 范围内有强的吸收, 因此与低成本、易产业化的聚合物给体——聚(3-己基噻吩)(P3HT)的能级和吸收匹配。更重要的是, 茚和苯是六元环结构, 它们与五元环结构的 DPP 单元之间会分别形成 22.2° 和 24.4° 的二面角, 从而抑制 $F(DPP)_2B_2$ 在活性层中的过度聚集(相分离尺寸为 $40\sim60\text{nm}$)^[12]。所以, 基于 $P3HT:F(DPP)_2B_2$ 的太阳电池, 获得了高达 1.18V 的开路电压(V_{oc})和 3.17% 的能量转换效率(PCE), 这在当时的基于 P3HT 的非富勒烯电池中, 是一个很高的效率(见图 2)。

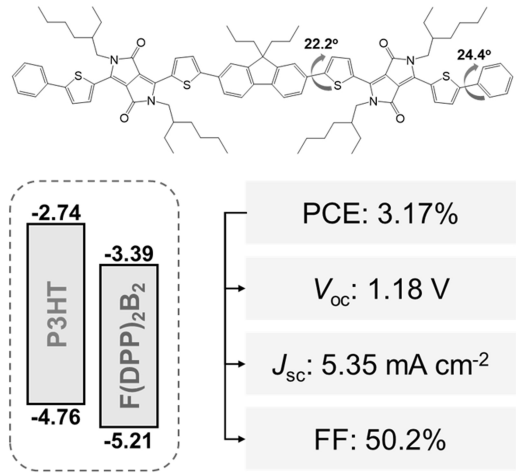


图 2 $F(DPP)_2B_2$ 的分子结构式、能级结构和相应聚合物太阳电池的性能参数
Figure 2 Chemical structure, energy levels and relevant device parameters of $F(DPP)_2B_2$

为了进一步减小受体的相分离尺寸,我们将 $F(DPP)_2B_2$ 的中心单元替换成螺茚(SF)单元,得到了一种新型非富勒烯受体 $SF(DPPB)_4$ ^[13]。SF 单元是两个茚基团通过一个 sp^3 杂化的碳原子相连,因此, $SF(DPPB)_4$ 在结构上等价于两个 $F(DPP)_2B_2$ 分子成十字交叉构型锁合在一起,抑制了结晶,使 $SF(DPPB)_4$ 成为一种无定型固体;同时, $SF(DPPB)_4$ 的 DPP 单元向外伸展,不会妨碍分子间有效的 $\pi-\pi$ 共轭作用;另外,由于与 $F(DPP)_2B_2$ 分子结构的类似性, $SF(DPPB)_4$ 保留了与 P3HT 匹配的能级结构和吸收光谱。所以,在 $SF(DPPB)_4$ 与 P3HT 共混形成的 BHJ 中,相分离尺寸为 $20\sim30\text{nm}$,接近于理想状态,激子分离效率大幅改善,相应电池的短路电流密度(J_{sc})从 $P3HT:F(DPP)_2B_2$ 电池的 $5.35\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提升到 $8.29\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,PCE 提高到 5.16% ,是当时基于 P3HT 的非富勒烯电池的效率最高值(见图 3)。还有一个有趣的发现是,由于 $SF(DPPB)_4$ 的无定型特性, $P3HT:Sf(DPPB)_4$ 共混膜在受热时形貌不会发生明显变化,从而保证了该类电池具有比富勒烯电池更好的热稳定性;在 150°C 下热处理 3h, $P3HT:Sf(DPPB)_4$ 电池的效率基本不变。这一特性对于聚合物太阳电池今后的实际应用具有重要意义。

此外,我们还通过简单的一步反应,在苯环(B)的 1、3、5 位上同时引入 3 个 PDI 单元,设计合成了一种低成本的非富勒烯受体 $B(PDI)_3$ ^[14]。由于 3 个体积庞大的 PDI 单元拥挤在狭小的空间中,位阻作用造成整个分子对称性的破坏和高度扭曲,因此 $B(PDI)_3$ 的结晶性下降,不会形成大的聚集体,但相邻分子的 PDI 平面之间仍存在有效的 $\pi-\pi$ 共轭,保证了电子的传输。所以, $B(PDI)_3$ 与常用的窄带隙聚合物给体 PTB7-Th 共混制备的非富勒烯电池,最高 PCE 为 5.65% (见图 4)。

3 分子设计策略二:具有分子内非共价键作用的平面型小分子受体

非平面型小分子受体虽然有效降低了相分离的尺寸,但会在一定程度上削弱 $\pi-\pi$ 共轭作用。另外,它的吸光范围基本局限于可见光区,不能利用太阳光谱的近红外光,同时能级的调节幅度也较为有限。

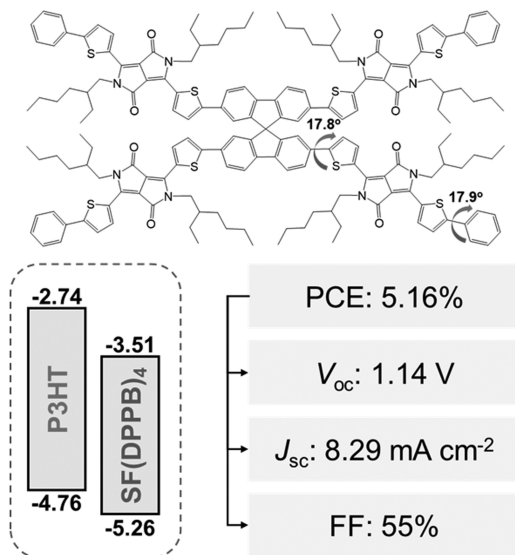


图 3 SF(DPPB)₄ 的分子结构式、能级结构和相应聚合物太阳能电池的性能参数

Figure 3 Chemical structure, energy levels and relevant device parameters of SF(DPPB)₄

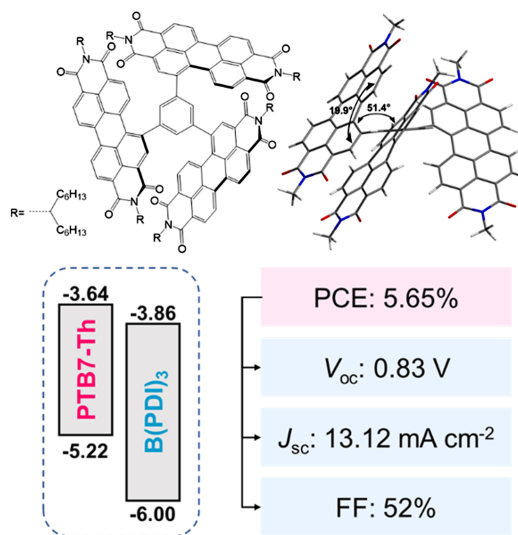


图 4 B(PDI)₃ 的分子结构式、空间构型、能级结构和相应聚合物太阳能电池的性能参数

Figure 4 Chemical structure, molecular geometry, energy levels and relevant device parameters of B(PDI)₃

2015 年,北京大学的占肖卫教授提出了稠环电子受体的新概念,设计合成了平面型氰基茚酮类非富勒烯受体,很好地解决了纳米级相分离与强烈 π - π 共轭之间的矛盾,从而在各类非富勒烯受体中表现出最优的光伏性能^[15]。该类非富勒烯受体最早报道的一个“明星”分子是 ITIC^[16]:它采用一种 A-D-A 的分子构型,中心单元是给电子性的稠环结构——引达省并二噻吩(IDTT),通过双键与两边的吸电子性端基——双氰基取代的茚酮相连。这样的分子设计,有以下优势:(1)中间的给电子性单元与两端的吸电子性单元之间存在有效的分子内电荷转移(ICT),有利于获得窄的带隙和较宽的近红外吸光范围,另外还可通过不同给/吸电子单元的组合实现能级和吸收光谱的大幅度调节;(2)给电子性单元的两个 sp^3 杂化碳原子上有四个与分子骨架非共平面的取代基,抑制分子间形成大的聚集体,获得有利于激子分离的合适的相分离尺寸;(3)氰基茚酮单元暴露在分子两端,有利于分子间形成强烈的 π - π 堆积,从而实现有效

的分子间电荷转移和电荷传输;(4)整个分子是平面的共轭骨架,在 BHJ 中倾向于采取“face-on”的分子取向,与器件的电荷传输方向相一致。包括中科院化学所的侯剑辉研究员在内的众多科研人员通过采用吸收光谱和能级结构更加匹配的聚合物给体,以及进一步优化该类非富勒烯受体的分子结构,使非富勒烯电池的性能已明显超越富勒烯电池,目前单结电池和叠层电池的 PCE 已分别超过 14% 和 17%,聚合物太阳能电池进入了非富勒烯新时代^[17~20]。

但是,该类非富勒烯受体中心的大稠环单元,合成步骤繁琐,材料成本增加,不利于今后聚合物太阳能电池的产业化。为此,我们提出了利用分子内非共价键作用构筑高性能非富勒烯受体的新思路。如图 5 所示,我们设计合成的 DF-PCIC^[21],它的中心单元是由 1 个二氟苯与 2 个环戊双噻吩相连而成,通过基团之间的 H···F 氢键作用,就达到了类似于大稠环单元 IDTT 的全平面共轭结构,因此 DF-PCIC 具有与 ITIC 接近的吸收光谱、能级结构和分子堆积方式,与中等带隙聚合物给体 PBDB-T 匹配,所得的非富勒烯电池的 PCE 可达 10.14%,这是当时基于非稠环核非富勒烯聚合物太阳能电池的效率最高值。另外,我们还发现,由于分子内氢键在高温下会断裂,苯环与环戊双噻吩环之间产生一定扭曲,因此可抑制 DF-PCIC 受体相在高温下的聚集变大,但这种扭曲基本不会影响环戊双噻吩与氰基茚酮基团之间的共轭性和 ICT 作用,因此电池的吸光能力和迁移率没有明显变化。所以,PBDB-T:DF-PCIC 电池表现出比 PBDB-T:PC₇₁BM 和 PBDB-T:ITIC 电池更加优越的热稳定性:在 180℃ 热处理 12h 后,基于 DF-PCIC 的器件仍旧能保持 70% 的原始效率,而作为对比,基于经典电子受体 PC₇₁BM 和 ITIC 的器件只能分别保持 12% 和 34% 的原始效率。

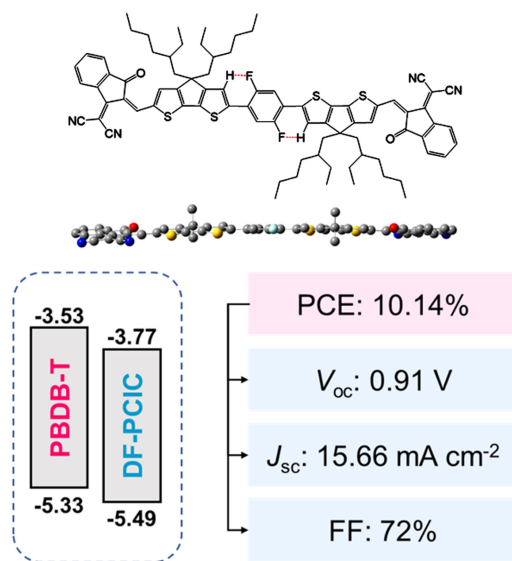


图 5 DF-PCIC 的分子结构式、空间构型、能级结构和相应聚合物太阳能电池的性能参数

Figure 5 Chemical structure, molecular geometry, energy levels and relevant device parameters of DF-PCIC

进一步,我们还在 DF-PCIC 的末端单元——双氰基取代茚酮上引入 2 个氟原子,以及用更大的萘并氰基茚酮替代,得到两种新型非富勒烯受体 HF-PCIC^[22] 和 DF-PCNC^[23] (见图 6)。由于加强了分子内的 ICT 作用和分子间的 π - π 共轭作用,HF-PCIC 和 DF-PCNC 的吸收光谱比 DF-PCIC 红移,电子迁移率也有所提高,因此,基于 HF-PCIC 和 DF-PCNC 的两种电池的 J_{sc} 分别提升到 $17.81\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $18.16\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,明显高于 DF-PCIC 电池的 $15.66\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,PCE 随之相应提高到 11.49% 和 11.63%。

在上述非富勒烯受体中,我们仍旧采用了较小的稠环——环戊双噻吩作为主要的给电子性基团和其 sp^3 杂化碳原子上的取代基来抑制大的相分离,即使环戊双噻吩是商品化的常见试剂,但合成也较为困难。为了进一步降低材料成本,我们设计合成了末端吸电子基团为双氰基取代茚酮、中心单元由 1 个二

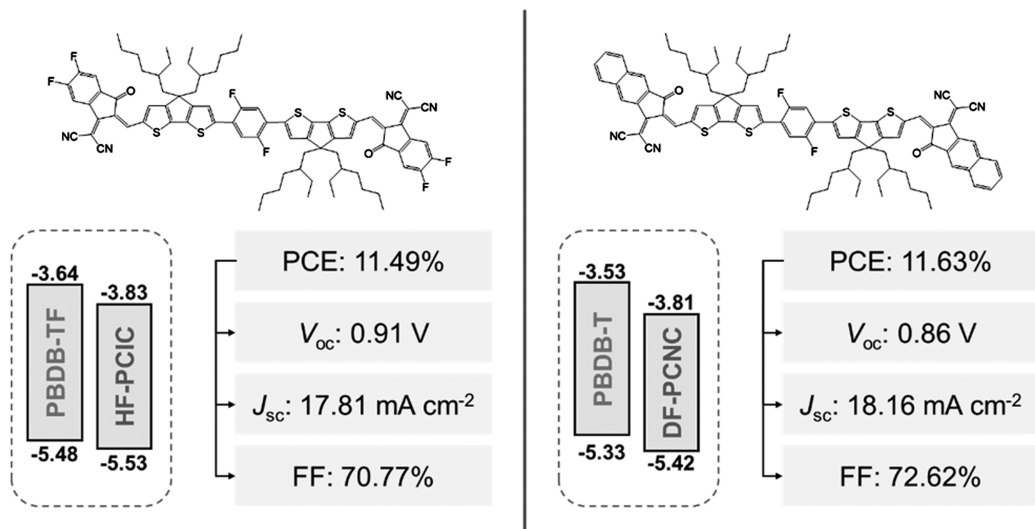


图 6 HF-PCIC、DF-PCNC 的分子结构式、能级结构和和相应聚合物太阳能电池的性能参数

Figure 6 Chemical structure, energy levels and relevant device parameters of HF-PCIC and DF-PCNC

烷氧基苯与 2 个噻吩环相连而成的新型非富勒烯受体 ICTP^[24]。与 DF-PCIC 类似, ICTP 的中心单元通过噻吩环和苯环之间的 H···O 氢键作用, 同样实现了全平面共轭结构。还有, ICTP 这样简单的化学组成, 也获得了与 ITIC 接近的吸收光谱和能级结构, LUMO 和 HOMO 能级分别为 -3.84 eV 和 -5.56 eV, 在 500~760 nm 范围内有强的吸收, 与聚合物给体 PBDB-T 匹配, 所得的非富勒烯电池的 PCE 为 4.43% (见图 7)。最近, 我们进一步优化了 ICTP 的分子结构, 将电池的 PCE 提高到 10% 以上。

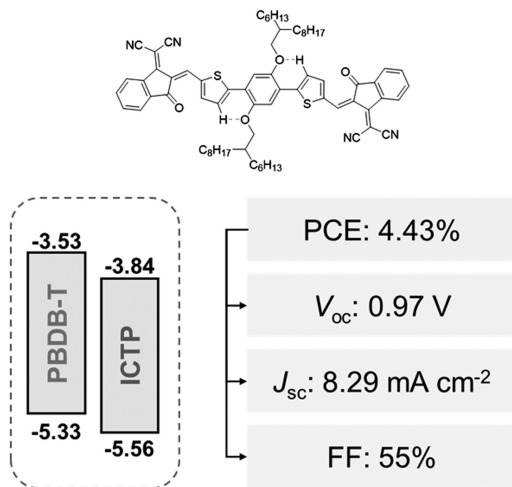


图 7 ICTP 的分子结构式、能级结构和相应聚合物太阳能电池的性能参数

Figure 7 Chemical structure, energy levels and relevant device parameters of ICTP

4 结论与展望

我们采用了简单而且有效的分子设计策略, 制备了两类高性能非富勒烯受体。第一类是基于 DPP 和 PDI 染料单元的、通过在分子内引入二面角和空间位阻作用的非平面型小分子受体; 第二类是利用分子内非共价键作用构筑的类似于全稠环体系的平面型小分子受体。它们都具有易合成和形貌稳定性好的鲜明特点, 也实现了较高的器件效率, 但距离领域内的最高效率, 还有一定差距。从目前的实验结果来

看,吸收光谱和能级结构不是主要的限制因素,最核心的还是 BHJ 的形貌。今后,我们除了要尝试新的构筑单元和更匹配的给体材料外,重点需要放在受体的结构微调上,如侧链工程。同时,我们也相信,这些分子设计策略对于将来聚合物太阳能电池的产业化应用,能发挥其独特优势,特别是在降低材料成本和提高形貌稳定性方面。

致谢:感谢国家自然科学基金(21875216,21734008,21474088,51561145001)和浙江省科技计划项目(2018C01047)的资助。

参考文献:

[1] Li S, Liu W, Li C Z, Shi M, Chen H. *Small*, 2017, 13(37): 1701120.

[2] Li S, Zhang Z, Shi M, Li C Z, Chen H. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(5): 3440~3458.

[3] Hou J, Inganäs O, Friend RH, Gao F. *Nat Mater*, 2018, 17: 119~128.

[4] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. *Science*, 1995, 270(5243): 1789~1791.

[5] Cui C, Li Y, Li Y. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(10): 1601251.

[6] Li C Z, Yip H L, Jen A K Y. *J Mater Chem*, 2012, 22(10): 4161~4177.

[7] Zhao J, Li Y, Yang G, Jiang K, Lin H, Ade H, Ma W, Yan H. *Nat Energy*, 2016, 1: 15027.

[8] Yan C, Barlow S, Wang Z, Yan H, Jen A K Y, Marder S R, Zhan X. *Nat Rev Mater*, 2018, 3: 18003.

[9] 董建华. *高分子通报*, 2018(01): 1~12.

[10] Tang A, Zhan C, Yao J, Zhou E. *Adv Mater*, 2017, 29(2): 1600013.

[11] Fernandez-Lazaro F, Zink-Lorre N, Sastre-Santos A. *J Mater Chem A*, 2016, 4(24): 9336~9346.

[12] Shi H, Fu W, Shi M, Ling J, Chen H. *J Mater Chem A*, 2015, 3(5): 1902~1905.

[13] Li S, Liu W, Shi M, Mai J, Lau T K, Wan J, Lu X, Li C Z, Chen H. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(2): 604~610.

[14] Li S, Liu W, Li C Z, Liu F, Zhang Y, Shi M, Chen H, Russell TP. *J Mater Chem A*, 2016, 4(27): 10659~10665.

[15] Lin Y, Zhang Z G, Bai H, Wang J, Yao Y, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(2): 610~616.

[16] Lin Y, Wang J, Zhang Z G, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2015, 27(7): 1170~1174.

[17] Zhang S, Qin Y, Zhu J, Hou J. *Adv Mater*, 2018, 30(20): 1800868.

[18] Zhang H, Yao H, Hou J, Zhu J, Zhang J, Li W, Yu R, Gao B, Zhang S, Hou J. *Adv Mater*, 2018, 30(28): 1800613.

[19] Li S, Ye L, Zhao W, Yan H, Yang B, Liu D, Li W, Ade H, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(23): 7159~7167.

[20] Meng L, Zhang Y, Wan X, Li C, Zhang X, Wang Y, Ke X, Xiao Z, Ding L, Xia R, Yip H L, Cao Y, Chen Y. *Science*, 2018, 361(6407): 1094~1098.

[21] Li S, Zhan L, Liu F, Ren J, Shi M, Li C Z, Russell TP, Chen H. *Adv Mater*, 2018, 30(6): 1705208.

[22] Li S, Zhan L, Zhao W, Zhang S, Ali B, Fu Z, Lau T K, Lu X, Shi M, Li C Z, Hou J, Chen H. *J Mater Chem A*, 2018, 6(25): 12132~12141.

[23] Wang N, Zhan L, Li S, Shi M, Lau T K, Lu X, Shikler R, Li C Z, Chen H. *Mater Chem Front*, 2018, 2(11): 2006~2012.

[24] Zhang Z Q, Zhang S, Liu Z X, Zhang Z G, Li Y, Li C Z, Chen H. *Acta Phys-Chim Sin*, 2019, 35(4): 394~400.

Design and Synthesis of High-Performance Non-Fullerene Acceptors for Polymer Solar Cells

SHI Min-min, LI Shui-xing, LI Chang-zhi, CHEN Hong-zheng*

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Compared with fullerene acceptor, non-fullerene acceptor possesses the advantages of strong absorptions and tunable energy levels, thus enabling the improvement of power conversion efficiencies (PCEs) for fullerene-free polymer solar cells (PSCs). This article summarizes the progresses in non-fullerene acceptors developed in our group, and mainly introduces two design strategies; one is to utilize dihedral angle and steric hindrance to construct non-planar small molecule acceptors, the other is to use intramolecular non-covalent interactions to construct planar small molecule acceptors. Both strategies are employed to address the following key challenges; to settle the dilemma between the formation of proper nanoscale phase separation and effective π - π stacking of non-fullerene molecules; to have the features of easy-synthesis and excellent morphological stability. Finally, we outline a perspective on the future development of non-fullerene acceptors.

Key words: Non-fullerene acceptors; Polymer solar cells; Molecular designing strategy; Molecular geometry; Morphology