

基于聚合物给体与非富勒烯有机小分子受体材料的 有机太阳能电池研究进展

刘 欣, 苏仕健*, 曹 镛

(发光材料与器件国家重点实验室 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:在本体异质结有机太阳能电池的研究中,富勒烯及其衍生物是一类重要的 n -型电子受体材料,然而基于富勒烯的材料有一些难以克服的弱点,例如在可见光范围内较弱且窄的吸收、很难调节的带隙、溶解性较差等,这些都严重限制了富勒烯类材料在有机太阳能电池中作为 n -型受体材料更广泛的应用。而非富勒烯 n -型电子受体材料比富勒烯类材料拥有在可见光光谱中更加宽广的吸收范围、能级更易调节、合成简便、加工成本更低、溶解性能更加优异等重要特点,目前基于非富勒烯类材料的本体异质结有机太阳能电池的能量转换效率超过了 4%。本文综述了几类非富勒烯类有机小分子受体材料的研究进展,讨论了提高基于非富勒烯类有机小分子材料的有机太阳能电池器件性能的关键因素,并对其发展前景作了展望。

关键词: n -型非富勒烯受体材料; 溶液加工; 本体异质结; 有机光伏器件

太阳能因其不受地域限制、没有噪音、无污染、利用成本低等特点^[1],引起各国政府的极大重视。由于无机太阳能电池制作成本高、生产工艺复杂,而且窄带隙半导体的严重光腐蚀很大程度上制约了太阳能发电技术的推广应用。与传统硅基及其它无机金属化合物太阳能电池相比,有机太阳能电池(organic photovoltaic cells, OPVs)具有以下独特优势:(1)有机材料质量轻、柔韧性好;(2)有机材料易于进行化学结构设计、裁剪和合成,无资源存量的限制;(3)器件制备工艺简单,可采取印刷、喷墨、打印等溶液加工方法,制作成本低;(4)易于实现大面积/柔性器件。基于上述优势的巨大潜力使得有机太阳能电池成为新一代太阳能电池的重要发展方向^[2]。

有机太阳能电池典型的器件结构是由钢锡氧化物(ITO)透明阳极、金属阴极以及夹在他们之间的光活性层组成,根据活性层结构可分为给体(D)/受体(A)双层太阳能电池和 D/A 共混的本体异质结太阳能电池。其工作原理为太阳光透过透明的 ITO 电极照射到活性层上时,活性层内的 D 和 A 材料吸收光子产生激子,激子扩散到 D/A 界面解离为电子和空穴,电子通过受体材料运输到阴极并被收集,空穴则通过给体材料传输,在阳极处被收集,从而产生电流^[3,4]。为了提高 OPV 器件的能量转化效率,有效的方式就是扩大激子分离的 D/A 界面,增强电子与空穴的分离效果。现在常用的结构为 D/A 共混的本体异质结结构,在这样的结构中,受体完全掺杂在给体材料中,两者充分混合,扩大了 D/A 界面,更有利于激子的分离,自由电子与空穴可以更加有效地传输到相应的电极,从而产生光电流,与双层异质结结构相比,其激子分离效果得到了显著改善^[5,6]。显然,D/A 材料的光学性能(吸收波长和吸收系数)、电荷迁移率、能级结构及薄膜形态对有机太阳能电池的性能起到了重要的作用。

在过去十几年,溶液加工本体异质结有机太阳能电池的能量转换效率得到了突飞猛进的发展,从最早的低于 1%的效率到最近报道的超过 10%的效率^[7]。在本体异质结器件效率上持续快速的发展主要归于对材料和器件基础的深入理解,例如,电荷的产生和传输、材料结构的控制、共混膜的形貌等。现在,有机光伏效率得到提高主要是很多新的给体材料被开发出来,这些给体材料具有优异的特性,比如,更好

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.007

收稿:2014-09-22;修回:2014-10-26;

基金项目:国家自然科学基金(51073057, 91233116)资助项目;

作者简介:刘欣(1987—),女,博士研究生,四川省资阳市人,主要从事有机太阳能电池材料与器件研究;苏仕健(1971—),男,教授,工学博士,四川省彭州市人,主要从事有机光电材料与器件研究;

* 通讯联系人,E-mail: mssjsu@scut.edu.cn; Tel:020-22237098.

的光谱响应、更高的空穴迁移率、与受体有更好的能级匹配^[8,9]。实际上,为了得到高性能的有机光伏器件,对电子受体材料的开发也是同样重要的。然而,电子受体材料的发展远远落后于电子给体材料的发展。

一般来讲,电子受体材料应该具有 *n*-型半导体基本的特性,包括相对低的 LUMO/HOMO 能级和固有的电子传输能力^[10~12]。现在对于电子受体材料裁剪的一般方法就是引入缺电子单元,例如,富勒烯类(C₆₀和 C₇₀)、氰基、全氟代烷基、羰基、酰亚胺、酰胺基团和它们的类似物等。缺电子单元引入到 π -共轭半导体材料中能够降低 LUMO 能级。目前,在溶液加工的本体异质结 OPVs 中,富勒烯及其衍生物尤其是 PC₆₁BM 和 PC₇₁BM 作为电子受体材料是最成功的^[13],主要归因于它们以下的特性:(1)大的电子亲和势和很强的从给体材料接受电子的能力;(2)高的电子迁移率即使是在复合膜中;(3)与给体材料能够形成相对较好的纳米尺度的互穿网络结构;(4)载流子传输的各向同性;(5)可逆的电化学还原特性。在过去十几年,基于富勒烯的电子受体材料取得了重大进展。对富勒烯进行适当的改性,例如,双加合物的富勒烯和内嵌的富勒烯都能使它们的 LUMO 能级上移,而且富勒烯产品的成本也随着它们合成产率的提高而有所降低。

然而,其它结构的电子受体材料也在不断地开发出来,这些结构不仅要保留富勒烯类良好的性能,而且要克服它们的不足之处。例如,在可见光谱区域弱的吸收,有限的光谱宽度,通过化学改性很难调节富勒烯的带隙等。现在,越来越多新颖的电子受体材料被设计和合成出来。基于非富勒烯的受体材料在 OPVs 中的应用有一些关键的物理问题需注意,诸如,激子的复合和载流子的传输,D/A 界面和形貌的优化等^[14]。非富勒烯受体材料包括聚合物和小分子,而它们大部分是与聚合物给体材料共混被研究的。众所周知的是,小分子有机材料相比它们的聚合物而言具有一些优势,比如,确定的分子结构、确切的分子量、高纯度且没有批次间的差异等^[15~17]。广泛被应用的聚合物给体材料包括线型的 poly(3-hexylthiophene)(P3HT, M)和高性能窄带隙的 PBDTTT-C-T(N)等(见图 1)。本文综述了近几年来基于聚合物(P3HT 和 PBDTTT-C-T)与非富勒烯类小分子受体材料用于溶液加工 OPVs 的研究进展。

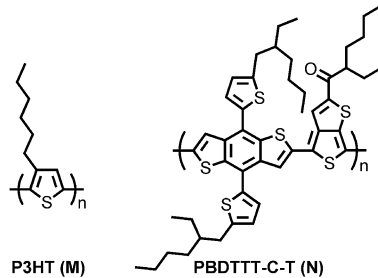


图 1 聚合物给体材料 P3HT(M)和 PBDTTT-C-T(N)的化学结构
Figure 1 Chemical structures of polymer donor materials P3HT (M) and PBDTTT-C-T (N)

1 小分子酰亚胺及其类似物电子受体材料

花二酰亚胺类(PDI)衍生物是在太阳能电池中研究得最多最早的非富勒烯类受体材料之一,这类材料受到广泛研究,一方面是它们具有优异的光、热和化学稳定性,另一方面由于它们具有大的共轭平面结构,强拉电子的酰胺基团使得它们具有高的电子亲和力和迁移率,是一类典型的 *n*-型材料。酰亚胺类材料可以代替富勒烯类作为 *n*-型电子受体主要是因为它们具有优异的吸收特性、较宽的太阳光谱响应范围、可调的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)能级、与富勒烯相当的电子亲和能,且可以通过简单的化学修饰改变在酰亚胺氮原子上的取代基或修饰酰亚胺的核,进而得到一系列具有优良光电性能的 *n*-型电子受体材料^[18~21]。近年来,基于共混 PDI 受体和适当给体材料的溶液加工 BHJ OPVs 得到了持续广泛的关注。图 2 列出了部分典型的酰亚胺类小分子 *n*-型电子受体材料的化学结构。表 1 列出了酰亚胺类小分子 *n*-型电子受体材料在 OPV 器件中的光伏性能。

表 1 酰亚胺类 *n*-型电子受体材料在 OPV 器件中的光伏性能
Table 1 Photovoltaic properties of rylene diimide-based acceptors

受体	活性层(重量比)	HOMO/LUMO(eV)	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%	参考文献
A1	M:A1 (1:4)	-5.82/-3.69	0.21	0.25	22	0.01	[23]
A2	M:A2 (1:4)	-5.8/-3.8	1.49	0.48	35	0.25	[23]
A3	M:A3 (1:1)	n. a.	1.74	0.75	38	0.50	[23]
A4	M:A4 (1:2)	-5.79/-3.73	2.95	0.60	52	0.91	[26]
A5	M:A5 (1:1)	-5.55/-3.63	2.86	0.67	50	0.96	[26]
A6	M:A6 (1:1)	-5.62-3.9	7.40	0.78	55	3.17	[27]
A7	N:A7 (1:1)	-5.9/-4.1	9.0	0.77	46	3.20	[28]
A8	M:A8 (1:1)	-5.83/-3.95	2.01	0.43	47	0.41	[32]
A9	N:A9 (1:1)	-5.65/-3.84	8.86	0.85	54	4.03	[30]
A10	M:A10 (1:1)	-5.57/-3.84	3.83	0.67	60	1.54	[32]
A11	M:A11 (2.5:1)	-5.48/-3.84	5.69	0.68	50	1.93	[31]
A12	M:A12 (1:1)	-5.71/-3.71	5.92	0.61	65	2.35	[33]
A13	M:A13 (1:1)	-5.71/-3.71	6.27	0.61	60	2.28	[33]
A14	N:A14 (1:1)	-5.94/-3.84	10.58	0.73	46.8	3.63	[34]
A15	N:A15 (1:1)	-5.40/-3.70	11.27	0.87	32.8	3.22	[35]
A16	M:A16 (1:1)	-5.53/-3.83	5.58	0.70	66.8	2.61	[36]
A17	M:A17 (1:1)	-5.64/-3.99	3.10	0.63	42.0	0.82	[37]
A18	M:A18 (1:1)	-5.53/-4.05	3.43	0.82	53	1.5	[38]
A19	M:A19 (1:1)	-5.81/-3.61	4.87	0.58	57	1.6	[39]

然而,茈酰亚胺及其衍生物在有机溶剂中的溶解性是有限的,对很多常用的给体材料的成膜性造成了极大的影响^[22]。为了降低这样的不良影响,Kamm 等^[23]通过在茈酰亚胺的 2,5,8,11 位置上引入烷基支链,合成并研究了一系列茈酰亚胺类有机太阳能电子受体材料即化合物 **A1-A3**。柔性烷基支链的引入使得 PDI 的溶解性得到了改善,尤其是在高沸点溶剂中。支链的位置与形状的不同还可以调节固态时的光物理特性,拓展了茈酰亚胺类材料在 OPVs 中的应用。用 P3HT 作为 *p*-型电子给体材料,而化合物 **A3** 作为 *n*-型电子受体材料制成 OPV 器件,通过仔细控制溶剂、热处理温度和时间、沉积过程中基底的温度等工艺条件,基于 P3HT:**A2**(1:4)的器件其能量转换效率(PCE)为 0.25%,短路电流密度(J_{sc})为 1.65mA·cm⁻²,开路电压(V_{oc})为 0.45V,填充因子为 0.34。化合物 **A1** 和 **A2** 在聚合物基中强的聚集形成结晶区域限制了 BHJ 器件的性能,因为结晶区域作为电子陷阱降低了光电流。而化合物 **A3** 作为 *n*-型电子受体材料制作 OPV 器件时,其在 PCE、 J_{sc} 上表现出优于化合物 **A1** 和 **A2** 的性能。化合物 **A3** 在使用氯苯做溶剂时, V_{oc} 达到了 0.75V,超过了 P3HT 与 PC₆₀BM 组成的 OPV 器件,可能是由于 P3HT 给体材料的 HOMO 能级与 **A3** 电子受体材料的 LUMO 能级之差接近理想的 0.8eV。

通过对 PDI 核活性位点进行烷基化取代,可以较容易地调节其固态的光物理特性,使得 PDI 更有利于作为 OPV 器件中的 *n*-型电子受体材料^[24,25]。Sharma 等^[26]在 PDI 核的 1,7(6,12)位上用芳香稠环取代(化合物 **A4,A5**),在与 P3HT 共混的 OPV 器件中,其能量转化效率分别达到了 0.91%和 0.96%。由于分子的聚集行为未能得到有效的改善。Sharma 等^[27]合成了化合物 **A6**,其带隙降低为 1.72eV,以 P3HT 作给体的 OPV 器件中,PCE 达到了 1.56%,用 1,8-二碘辛烷(DIO)作共溶剂时,其 PCE 达到了 2.78%,在此基础上经过热退火,电池效率可达到 3.17%。器件效率的提高是由于 P3HT 结晶尺度的增大以及共混膜表面粗糙度的增加,进而提高了空穴迁移率和载流子收集效率。除了用烷基链改性 PDI 核以减弱它们的结晶趋势以外,PDI 二聚体也可达到同样的效果。Rajaram 等^[28]通过 N—N 单键连接两个 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.007

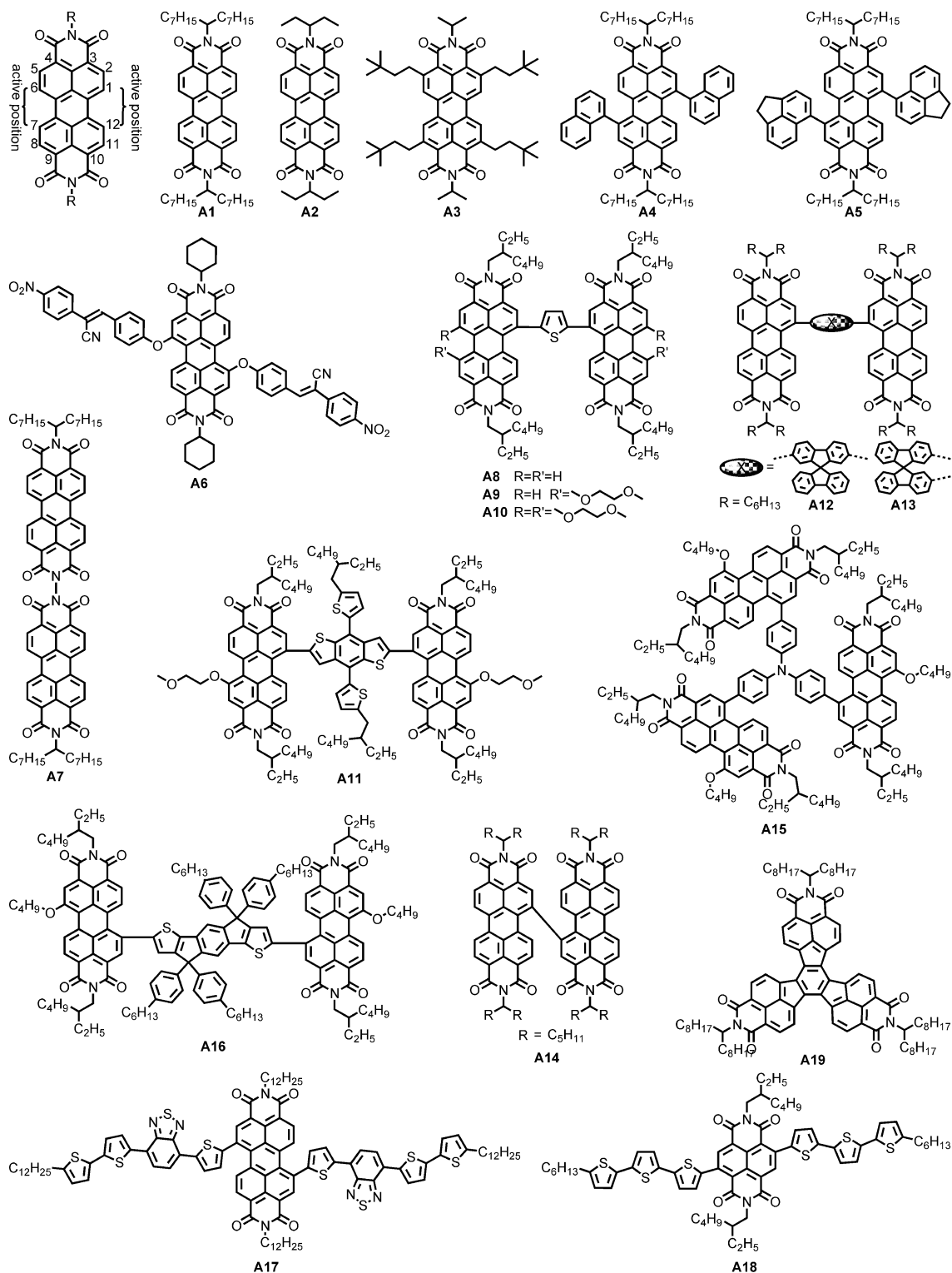


图 2 酰亚胺及其衍生物电子受体材料的化学结构

Figure 2 Chemical structures of rylene diimide-based acceptors

PDI 单元合成了化合物 **A7**, N—N 单键周围有四个羰基, 其氧原子带来局部的负电荷, 为了最小化氧原子之间的电子排斥作用, 两个酰亚胺平面之间以相互垂直的方式连接。用 **A7** 作为电子受体材料, 窄带隙的 PBDTTT-C-T 作为电子给体材料得到了 3.2% 的器件效率, V_{oc} 为 0.77V, J_{sc} 为 $9.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF 为 0.46^[29]。

研究发现,基于 PDI 单体的材料分子层次的纳米结构与电子给/受体材料共混形成的 p-n 界面性质,例如聚集尺度的大小、分子堆叠的有序性和 π - π 堆叠的程度等都会对器件性能产生极大的影响。主要是因为混合固态膜的吸收率、激子的扩散效率、激子的分离效率、电子/空穴传输效率等性能参数很大程度上都与分子材料的纳米结构密切相关。一般情况下,PDI 类材料具有良好的光电性质,但由于分子之间过强的聚集性能导致混合膜在较大范围的聚集结构通常超过 100nm,这远大于激子的有效扩散长度(20~30nm),激子很容易陷于聚集结构中,导致光电流降低,从而降低了 PCE。基于以上的考虑,在分子设计上若适当减小 PDI 结构的聚集能力,一方面可以有助于激子扩散到界面;另一方面,减小聚集结构可以有效地增加 p-n 界面的接触面积,进而可提高激子的分离效率^[30,31]。Yao 等^[32]为了能够有效又适度地抑制 PDI 材料的聚集倾向,设计并合成了一系列 PDI 的二聚体(化合物 **A8**,**A9**,**A10**),用噻吩环作为桥形成了“茈萘亚胺-噻吩-茈萘亚胺”结构的小分子,用其与 P3HT 共混研究其光伏性能,通过可旋转的噻吩桥连接这些 PDI 二聚体,使其聚集能力得到减弱。通过改变侧链的数量,用 1-CN 作为溶剂添加剂以改善相分离和兼容性等,二聚体 **A8** 的 PCE 达到了 0.41%,二聚体 **A9** 的 PCE 达到了 4.03%,而有四个取代 2-甲氧基乙基基团的 **A10** 器件效率达到了 1.54%。同一课题组用苯并二噻吩(BDT)代替噻吩作为中间的桥得到了化合物 **A11**^[31],由于其高度的扭曲结构使其聚集得到了极大的减弱,通过 DIO 作为溶剂添加剂和仔细优化共混膜的形貌,基于 P3HT/**A11** 的器件效率也达到 1.93%。

Zhao 等^[33]设计合成了六种芳香环作为桥的 PDI 二聚体,这些 PDI 二聚体在 450nm 和 600nm 具有很强的吸收。这些二聚体在固体膜时与在溶液中的吸收是相似的,这表明在固态膜时使得分子之间的聚集降到了最小。在倒装 OPV 器件中基于 P3HT:**A12** 或 **A13** 的效率分别为 2.35% 和 2.28%。Wang 等^[34]设计合成了两个 PDI 单元直接连接的二聚体(化合物 **A14**)两个 PDI 平面间的二面角接近 70°,用其与给体 PBDTTT-C-T 共混得到了高达 3.63% 的转化效率。Zhan 等^[35]合成了基于三苯胺为核的非平面的星型受体 **A15**,化合物 **A15** 具有 3D 结构且分子之间的聚集和相互作用都比较弱,与 PBDTTT-C-T 具有互补的吸收且能级的匹配性也较好,基于两者的共混膜在加入 5%DIO 的情况下得到了 3.22% 的器件效率。Zhan 等^[36]利用大体积芳香环 IDT 作为桥得到了扭曲的 PDI 二聚体(化合物 **A16**),**A16** 展现了较宽且强的吸收特性,与 P3HT 共混膜具有相对较高的电子和空穴迁移率且较平衡,基于此的器件得到了高达 2.61% 的 PCE,FF 为 0.668。Liu 等^[37]设计并合成了以 PDI 为核的化合物 **A17**,**A17** 在可见光范围内具有较宽的吸收,与 P3HT 的吸收光谱互补,且能级上匹配性较好,将其与 P3HT 共混膜(200nm)在倒装 OPV 器件中得到了 0.82% 的效率。Jenekhe 等^[38]将低聚噻吩支链引入萘酰亚胺(NDI)核得到了新的非富勒烯受体 **A18**,此化合物表现出较窄的能隙,其 LUMO 能级数值在 -4.0eV 左右,HOMO 能级数值在 -6.0eV 左右,这样的能级可以与常见的 p-型给体材料构成所需的能级差用以驱动电荷转移。以 P3HT 为给体,**A18** 为受体的 OPV 器件在 100℃ 下退火 10min,0.2% 的 DIO 为添加剂优化后的 PCE 达到了 1.5%。缺电子的酰亚胺基团可赋予一些 p-型的多环碳氢化合物具有 n-型的特性。Wudl 等^[39]用十环烯结构合成了具有多个酰亚胺基团的化合物 **A19**,多个酰亚胺基团的引入可使材料的电子亲核势增加,有利于电子的注入和载流子的传输。化合物 **A19** 的 LUMO 能级数值为 -3.6eV,比 PDI 和 NDI 缺电子单元的稍高,基于 P3HT:**A19** 的共混 OPV 器件效率达到了 1.6%, J_{sc} 为 $4.87\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 0.58V,FF 为 0.57。

到目前为止,基于 PDI 的受体材料制备的电池,其光电转换效率不如基于富勒烯及其衍生物的,这可能是由于 PDI 材料是一维堆积的,而富勒烯是球形的,更有利于电子的传输;同时,基于 PDI 的材料拥有很强的聚集能力,导致混合膜中形成较大的结晶区域,晶体区形成电子陷阱而使其光电流降低,影响了电池效率进一步的提高。

2 小分子吡咯并吡咯二酮(DPP)及其类似物电子受体材料

酰胺和酰亚胺基团通常被用来构建 n-型半导体材料用于 OPVs 中。到目前为止,一些酰胺基和酰亚

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.007

胺基功能化的小分子材料作为电子受体在溶液加工 OPVs 中具有广阔的应用前景。可溶液加工的窄带隙吡咯并吡咯二酮(DPP)衍生物表现出了优良的有机半导体特性。图 3 列出了部分典型的 DPP 类小分子 *n*-型电子受体材料的化学结构。表 2 列出了 DPP 类小分子 *n*-型电子受体材料在 OPV 器件中的光伏性能。

表 2 吡咯并吡咯二酮(DPP)及其衍生物电子受体材料在 OPV 器件中的光伏性能

Table 2 Photovoltaic properties of DPP-based acceptors							
受体	活性层(重量比)	HOMO/LUMO(eV)	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%	参考文献
B1	M:B1 (1:1.5)	−5.55/−3.59	0.79	0.85	25	0.17	[40]
B2	M:B2 (1:1)	−5.90/−4.09	1.93	0.52	31	0.31	[40]
B3	M:B3 (1:2)	−5.39/−3.68	0.87	0.85	32	0.24	[40]
B4	M:B4 (1:2)	−5.54/−3.94	0.86	0.60	29	0.15	[40]
B5	M:B5 (1:2)	−5.26/−3.52	2.36	0.81	52	1.00	[41]
B6	M:B6 (1:2)	−5.28/−3.57	0.85	0.71	23	0.14	[41]
B7	M:B7 (1:2)	−5.31/−3.68	2.70	0.71	32	0.56	[41]
B8	M:B8 (1:2)	−5.18/−3.55	1.70	0.64	53	0.58	[41]
B9	M:B9 (1:1)	−5.26/−3.26	2.68	1.18	38	1.20	[42]
B10	M:B10 (1:1)	−6.23/−3.48	4.83	0.88	53	2.25	[43]
B11	M:B11 (1:1)	−5.24/−3.43	5.60	0.96	49	2.61	[43]
B12	M:B12 (1:1)	−6.27/−3.44	6.35	0.95	48	2.89	[43]
B13	M:B13 (1:1)	−6.04/−3.40	4.63	0.96	48	2.12	[43]
B14	N:B14 (1:1)	−6.15/−3.43	5.85	0.94	47	2.58	[43]
B15	N:B15 (1:1)	−6.12/−3.43	4.59	0.93	49	2.11	[43]
B16	M:B16 (1:1)	n. a. /−3.30	5.14	1.03	45	2.40	[44]
B17	M:B17 (1.2:1)	−5.30/−3.28	4.91	0.97	43	2.05	[45]
B18	M:B18 (1.2:1)	−5.11/−3.32	1.43	1.17	49.5	0.83	[46]

Janssen 等^[40]设计合成了一系列基于 DPP 的 OPV 小分子受体材料(化合物 **B1**, **B2**, **B3**, **B4**)。化合物 **B2** 与 **B4** 相比于 **B1** 与 **B3** 具有相对较低的还原电位,其氧化电位则差不多。但由于溶解性能的差异,在制作 OPV 器件时,**B1** 与 **B4** 使用氯仿作溶剂,**B2** 和 **B3** 使用氯苯做溶剂,在经过热退火处理下,由于 FF 和 V_{oc} 都较低,其器件 PCE 都较低都在 0.15%~0.31%之间。

Sonar 等^[41]也报道了一系列基于 DPP 单元的小分子 *n*-型受体材料。通过在 DPP 结构中引入缺电子基团三氟甲基和三氟苯基,合成了一系列可溶性窄带隙的 *n*-型电子受体材料 **B5**~**B8**。它们的 LUMO 能级在 −3.52~−3.68eV 之间, HOMO 能级数值在 −5.18~−5.31eV 之间,带隙则介于 1.81~1.94eV 之间,光谱吸收范围覆盖了 300~700nm。此类化合物表现出了优异的光电性质,主要是由于富电子的亚苯基或亚噻吩基与拉电子单元 DPP 核之间发生了有效的电荷转移。用其与 P3HT 以 2:1 的比例制备 OPV 器件,PCE 最高为 1.00%。由于化合物 **B5** 具有更好的分子平面结构,其在成膜过程中有更好的 π - π 堆叠效应,更有利于激子的分离和电荷的传输,因而得到了最高的能量转化效率。

Zhan 课题组^[42]合成了以三苯胺为核,DPP 单元为臂的新型星状受体分子,由于三苯胺结构存在 sp^3 杂化轨道,导致该分子具有特殊的星型分子结构,表现出良好的电子传输特性和光学各向同性。由于化合物 **B9** 与 P3HT 给体材料共混形成了尺度比较理想的晶粒,增强了共混薄膜的有序性和电子传输能力,用其制作的 OPV 器件转化效率达到了 1.2%。

Pei 课题组^[43,44]对茱萸稠环酰亚胺结构在 OPV 领域作为电子受体材料进行了较深入的研究和探索,合成了一系列茱萸稠环酰亚胺衍生物(化合物 **B10**~**B16**)。用 P3HT 作为给体材料研究其在 OPV 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.007

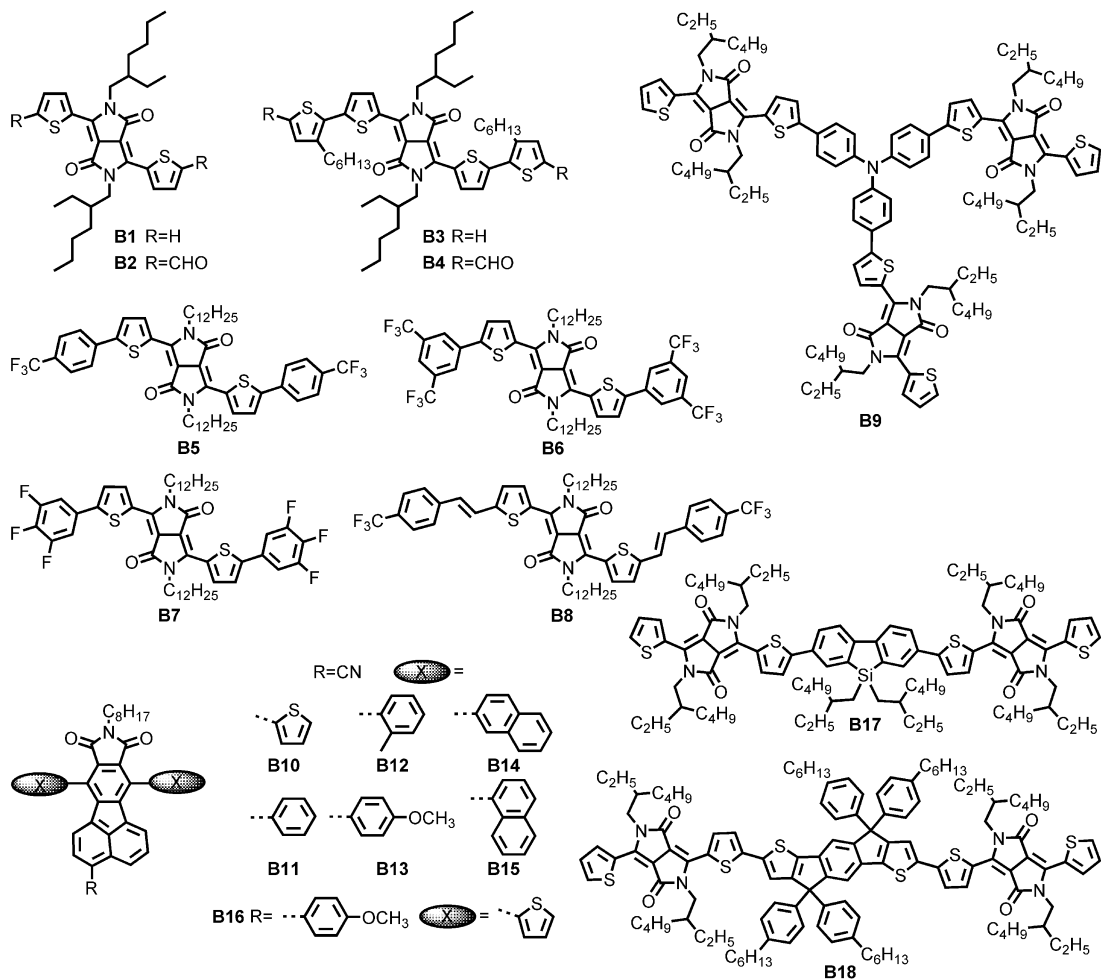


图 3 吡咯并吡咯二酮及其衍生物电子受体材料的化学结构

Figure 3 Chemical structures of DPP-based small molecules

中的性能,通过原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱(XPS)对上述衍生物活性层表面结构进行研究,发现这些衍生物与 P3HT 共混的活性层具有相似的表面粗糙度和表面成分。因为衍生物都具有相同的茚萘稠环酰亚胺骨架,仅在取代基团上做了较小的改变。化合物 **B12** 在通过对器件制作过程优化后达到了最高的效率 2.89%,通过迁移率测试(SCLC)发现衍生物 **B12** 具有最高的空穴迁移率,这也解释了此化合物具有最高 J_{sc} 的原因,其余化合物的空穴迁移率高低与各自器件的 J_{sc} 大小成正比,此类差异最终导致了不同茚萘稠环酰亚胺衍生物在 OPV 中具有不同的能量转化效率。

Lin 等^[45]合成了线性的分子 **B17**,此材料在可见光范围内具有强和宽的吸收,且能很好地和 P3HT 的能级匹配,二苯并噻咯(DBS)中的噻咯基团具有共轭特性,由于硅碳之间 σ^* 轨道杂化形成的 π^* 轨道具有较低的 LUMO 能级,同时噻咯基团也具有良好的电子传输特性和分子平面结构,与 P3HT 按 1:1.2 比例混合制作的 OPV 器件,在经溶剂退火后,达到了 2.05% 的效率。

Zhan 等^[46]设计合成了基于 IDT 为核,DPP 为臂的线性双极性小分子材料 **B18**,该材料在 500~700nm 光谱范围内具有优良的吸收,且与 P3HT 的吸收形成互补,其 HOMO 在 -5.11eV 能级,LUMO 能级数值为 -3.32eV,按 P3HT/**B18** 为 1.2/1 的比例在热退火处理下得到了 0.83% 的效率, V_{oc} 高达 1.17V。

3 小分子并五苯及其类似物电子受体材料

稠环并苯在 OPV 中作为给体材料研究的很多,尤其是并五苯展现了很高的空穴迁移率^[47]。并五苯 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.007

易于通过化学修饰调控薄膜形貌,以提高电荷传输性能。Anthony 等^[48,49]报道了一系列具有拉电子基团(CN,CF₃)修饰的并五苯衍生物电子受体材料。强拉电子基团的引入可使并五苯材料的 LUMO 能级得到降低,而使其从富电子给体材料转变为缺电子的受体材料,合成了一系列含不同三烷基硅烷的并五苯材料(C1~C5)。通过改变氰基数目来调节材料的 HOMO 和 LUMO 能级,当每添加一个氰基时,HOMO 和 LUMO 能级相应地降低约 0.14eV。通过改变硅上的烷基对材料的结晶形态产生了极大的影响。研究结果发现,一种具有一维晶体排列的“夹心人字形”晶体堆叠结构具有最高的器件效率。在使用二氯苯/甲苯(3:10)为溶剂,P3HT 为给体按 1:1 配比下,化合物 C1 和 C4 的 OPV 器件 PCE 达到了 1.3%。而化合物 C5 的 PCE 仅有 0.8%。衍生物 C3 的器件 PCE 为 0.43%, V_{oc} 为 0.54V, J_{sc} 为 $1.93\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,FF 为 0.41。喹吖啶酮(QA)及其衍生物具有良好的光化学稳定性和热稳定性、独特的超分子组装特性及其优异的光电性能。而基于分子内电荷转移和 QA 固体聚集时丰富的分子间相互作用,可使其高效吸收可见光。在 QA 单元的 N 原子上,经简单的烷基化,可以有效地提高其溶解性,使其可用于溶液加工的有机光电子材料^[50,51]。Wang 等^[52]报道了一系列基于不同烷基连的 QA 衍生物(化合物 C6,C7,C8),此类化合物具有较低的 LUMO 能级(-4.1eV)和较低的能隙(1.8eV),用 P3HT 按 1:1 混合制作的 BHJ OPV 器件,C8 的 PCE 达到了 1.57%,而 C6 和 C7 只有 0.28% 和 0.30%。原因在于,较长的烷基取代基使其拥有较好的柔韧性,因而在分子排列和聚集时具有更好的聚集状态,有利于激子的分离和载流子的运输,表现出优异的光伏性能。图 4 列出了部分典型的并五苯类小分子 *n*-型电子受体材料的化学结构。表 3 列出了并五苯类小分子 *n*-型电子受体材料在 OPV 器件中的光伏性能。

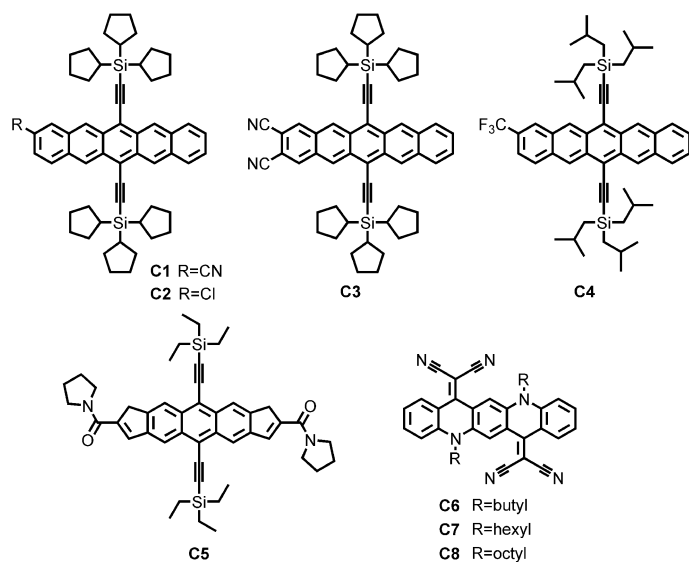


图 4 并五苯类小分子 *n*-型电子受体材料的化学结构

Figure 4 Chemical structures of pentacene-based small molecules

4 缺电子芳香环小分子受体材料

苯并噻唑小分子衍生物在制作 OPV 器件时,可用真空蒸镀,也可用溶液旋涂,得到无定型薄膜,经仔细的工艺优化可得到高度有序的薄膜,从而获得良好的电子传输特性。Burn 等^[53]用苯并噻唑与茚、双氰乙烯(DCV)三者结合,合成了非富勒烯小分子电子受体材料 D1,不仅可通过真空蒸镀,还可进行溶液加工,得到无定型薄膜。在温和的温度下进行退火处理,可使薄膜拥有更好的有序性,同时增强其电荷传输性能。P3HT/D1 混合旋涂制备的器件,其 PCE 只有 0.04%,而在 65℃ 下退火 20min 后,其 PCE 提高到 0.73%。将 D1 中的茚换成噻咯单元得到了化合物 D2^[54],该分子的带隙较低为 1.7eV,当与 P3HT 以 1:1 共混时得到了 1.43% 的 PCE。

表 3 并五苯类小分子 *n*-型电子受体材料在 OPV 器件中的光伏性能
Table 3 Photovoltaic properties of pentacene-based acceptors

受体	活性层(重量比)	HOMO/LUMO(eV)	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%	参考文献
C1	M:C1 (1:1)	−5.29/−3.50	3.72	0.84	41	1.29	[48]
C2	M:C2 (1:1)	n. a.	2.44	0.95	43	1.00	[48]
C3	M:C3 (1:1)	−5.79/−3.73	0.54	1.93	41	0.43	[49]
C4	M:C4 (1:1)	n. a.	3.17	0.80	50	1.26	[48]
C5	M:C5 (5:3)	−5.34/−3.21	n. a.	n. a.	n. a.	0.09	[48]
C6	M:C6 (1:1)	−5.75/−4.00	1.45	0.40	48	3.20	[52]
C7	M:C7 (1:1)	−5.80/−4.00	1.53	0.42	49	0.41	[52]
C8	M:C8 (1:1)	−5.90/−4.10	5.72	0.48	57	1.57	[52]

Sellinger 等^[55,56] 为了增强电子受体基团(A)的电子传输性能,引入了咪唑和乙烯基酰亚胺的吸电子基团(B),形成了 B-A-B 型的电子受体结构,与 PC₆₀BM 相比具有更宽的吸收波长,化合物 **D3** 和 **D4** 的 LUMO 能级数值分别为−3.43eV 和−3.30eV,可以获得更大的 V_{oc} (0.96V)。基于 P3HT 和化合物 **D4** 的 OPV 器件的 PCE 高达 2.54%。用萘酰亚胺基团代替末端基团得到了衍生物 **D5**^[57],由于萘基与乙烯基空间上的相互作用,使得分子扭曲阻碍了相邻分子间有效的 π - π 堆叠和晶体的形成,因而降低了电子的迁移率,最终基于 P3HT/**D5** 的器件 PCE 仅有 0.1%。

两个五位相连的苯并噻唑二聚体(BBT)相对于单个苯并噻唑(BT)具有更强接受电子的能力,Zhan 课题组首次合成了基于 BBT 的有机半导体材料并用于有机电子中^[58~61]。他们设计合成了星型的 BBT 三聚体(化合物 **D6**)^[60],基于 P3HT/**D6** 的 BHJ OPV 器件在经过热处理后得到了 0.81% 的 PCE, 1.81mA·cm^{−2} 的 J_{sc} , V_{oc} 为 0.99V, FF 为 0.452。

相对于并五苯和噻吡啶酮单元,茱单元是一个尺寸相对较小的稠环。Winzenberg 等^[63] 通过引入茱满-1,3-二酮单元作为末端基团以降低茱的能级。基于茱满-1,3-二酮末端基团和茱的分子(化合物 **D7**) 其 LUMO 能级数值在−3.75~−3.95eV, HOMO 能级数值在−5.85~−5.95eV, 这些能级数值表明这类材料适用于基于 P3HT 为给体的 BHJ OPV 中, 尽管此类材料的电子迁移率没有测定,但在基于 P3HT/**D7** 的 OPV 中表现出了优良的 PCE(2.43%)。

氰基(CN)是较好的吸电子基团,通过引入 CN 基可使很多给体材料转化为受体材料,含有两个 CN 末端基的咪唑材料(化合物 **D8**)在可见光范围内具有很宽的吸收^[64],用 P3HT 做给体在经仔细控制给受体混合比例、退火条件和溶剂等优化条件后得到了 0.14% 的 PCE,其 PCE 较低可能是由于受体的电子迁移率较低仅有 $1.15\times10^{-5}\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ 。

与并五苯一样,低聚噻吩由于具有良好的空穴传输特性和 *p*-型特性被广泛地应用于光伏器件中的给体材料^[65,66]。Barbarella 等^[67,68] 用苯并噻吩基-S,S-二氧化物结合低聚噻吩得到了 V 字形结构的分子(**D9**,**D10**),此类分子具有优异的溶解性,与 P3HT 混合时用扫描电镜观察没有发现相分离,在真空 50℃ 下退火 40min 后,**D9** 的 J_{sc} 得到了提高,PCE 达到了 0.3%。

双烯茱的碳原子之间由于存在 sp^2 杂化,提供了一个类似于 PC₆₀BM 的平面离域结构,这种结构很容易通过接受一个电子而使其中一个茱环成为具有 14 个 π 电子的芳香环结构,成为 OPV 中的电子受体材料^[69]。Wudl 等报道了 9,9-双烯茱的分子结构通过引入烷氧基进行调控得到新型的 OPV 小分子 *n*-型电子受体材料 **D11**,其 LUMO 能级值为−3.12eV, HOMO 能级值为−5.30eV,与 P3HT 按 3:2 共混使用 Al 做阴极得到了 0.36% 的 PCE;而用 Ba 做阴极时,其 PCE 达到 1.70%。在 OPV 上能量转化效率的差异是由于阴极功函数的不同造成的,当 Al 的功函数(−4.26eV)低于化合物 **D11** 的 LUMO 能级(−3.12eV)时,费米(Fermi)能级由于阴极的禁铜使得能量在电子转移到阴极的过程中损失,只有当阴极的功函数接近受体的 LUMO 能级时,来自阴极的电子转移才能够通过费米能级。图 5 列出了部分典

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.007

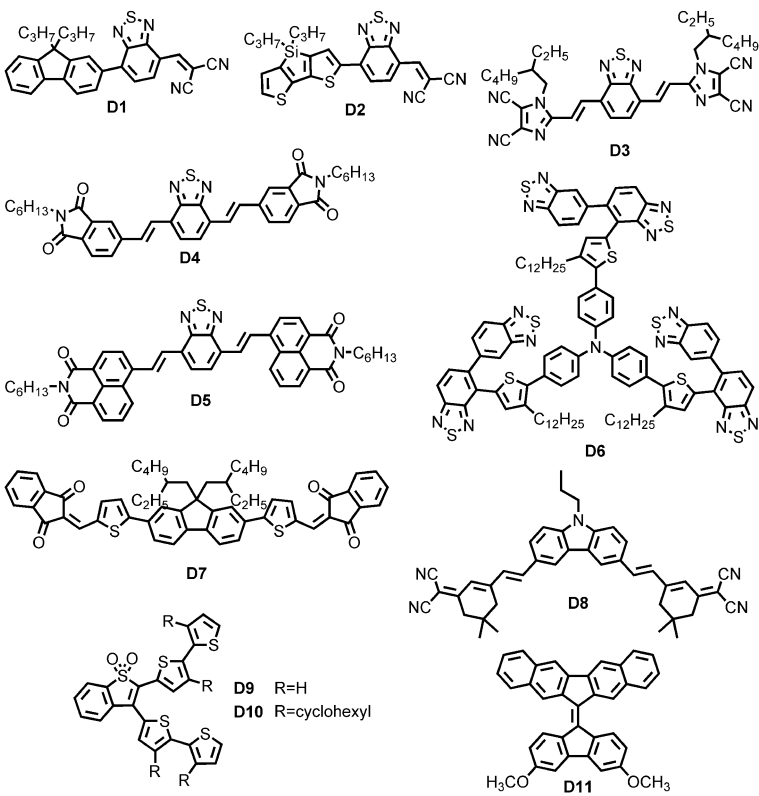


图 5 部分典型的缺电子芳香环小分子受体材料的化学结构

Figure 5 Chemical structures of small molecular acceptors consisting of electron-deficient fused aromatic rings

型的缺电子芳香环小分子受体材料的化学结构。表 4 列出了缺电子芳香环小分子受体材料在 OPV 器件中的光伏性能。

表 4 缺电子芳香环小分子受体材料在 OPV 器件中的光伏性能

Table 4 Photovoltaic properties of small molecular acceptors consisting of electron-deficient fused aromatic rings							
受体	活性层(重量比)	HOMO/LUMO(eV)	$J_{sc}/(mA\cdot cm^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%	参考文献
D1	M:D1 (1:2)	-6.2/-3.6	5.7	0.62	50	1.4	[53]
D2	M:D2 (1:1.5)	-5.40/-3.70	4.85	0.54	54.7	1.43	[54]
D3	M:D3 (1:1.4)	-6.00/-3.40	1.9	0.77	11	0.73	[55]
D4	M:D4 (1:1.4)	-5.80/-3.30	4.7	0.96	41	0.12	[56]
D5	M:D5 (1:2)	-5.66/-3.35	4.70	0.96	56	2.54	[57]
D6	M:D6 (1:1)	-5.48/-3.10	1.81	0.99	45.2	0.81	[60]
D7	M:D7 (1.2:1)	-5.95/-3.95	3.82	0.95	67	2.43	[63]
D8	M:D8 (1:1)	-5.47/-3.42	0.66	0.78	27	0.14	[64]
D9	M:D9 (1:1)	-6.27/-3.92	0.24	0.93	21	0.06	[67]
D10	M:D10 (1:1)	-6.32/-3.72	0.48	1.04	32	0.3~0.4	[68]
D11	M:D11 (1.5:1)	-5.17/-3.24	3.90	1.10	40	1.70	[69]

5 结论与展望

在过去几年里,有机光伏器件在效率方面取得了快速的发展,主要归因于对器件结构更加深入的理解和认识,以及给受体材料的不断创新。在非富勒烯类小分子受体材料设计中必须考虑以下几点:(1)窄 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.007

带隙和高的消光系数可以增加光的吸收;(2)较长的激子扩散距离有利于激子能够迁移到达给受体界面;(3)在激子分离的能级差足够时,受体拥有较高的 LUMO 能级,可以减少电压损失而达到更高的 V_{oc} 值;(4)有稠环单元的分子一般情况下具有较高的电子迁移率。目前,富勒烯类电子受体材料在 OPV 中研究得较为成熟,而基于非富勒烯的小分子受体材料的器件性能尚不够理想,仅有少数材料的 PCE 达到 4% 以上。即使通过热退火或溶剂退火等工艺条件来调节给受体相的尺寸,大部分材料的光电转换效率仍比较低。给受体材料间有密切的关联,尤其是在共混体系中,给受体材料的形貌对器件 PCE 起了关键性的作用。对于 BHJ OPV 器件,活性层形成的双连续的网状结构非常重要,此类结构有利于形成两种不同的高速载流子传输通道,适当的结晶能够提高载流子的迁移率,但高度的结晶将导致相分离,因而调节这类受体材料在活性层中的聚集状态十分重要。非富勒烯类小分子受体材料在薄膜测试时能展现出优异的电子迁移率,但当与给体材料共混后,其迁移率都比较低,可能是由于活性层较强的聚集状态影响了激子的传输和分离效果。因此,对于给受体界面更加深入的理解和认识,将对 OPV 器件 PCE 的提高具有重要作用。在设计合成新的非富勒烯类小分子受体材料时,应将分子结构与性能紧密结合,对于微观的分子结构,除了能够调节光谱的吸收范围外,对器件的电荷传输和膜的形态也有深刻的影响;此外,小分子应是比较容易制备的,成本比较低廉的,化学稳定性是较好的,且可溶可进行辊对辊印刷的。在分子设计上必须用结构指导分子设计,这样才能合成具有高效能的 OPV 材料。在器件活性层方面必须对给受体界面的聚集问题和迁移率方面做出深入的理解,这样才能够使器件的整体性能得到提升。最终才能使非富勒烯小分子电子受体材料在有机太阳能电池的道路上走的更快更远。

参考文献:

- [1] Huang W, Mi B X, Gao Z Q. Organic Electronics, Science Press, Beijing, 2011: 217.
 - [2] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, Wudl F. Science, 1992, 258: 1474.
 - [3] Tang W, Hai J, Dai Y, Huang Z, Lu B, Yuan F, Tang J, Zhang F. Sol Energy Mater Sol Cells, 2010, 94: 1963.
 - [4] Mishra A, Bäuerle P. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 2020.
 - [5] Hiramoto M, Fujiwara H, Yokoyama M. J Appl Phys, 1992, 72: 3781.
 - [6] Taima T, Chikamatsu M, Yoshida Y, Saito K, Yase K. Appl Phys Lett, 2004, 85: 6412.
 - [7] You J B, Dou L T, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen C C, Gao J, Li G, Yang Y. Nat Commun, 2013, 4: 1446.
 - [8] Lin Y, Li Y, Zhan X. Chem Soc Rev, 2012, 41: 4245.
 - [9] Cheng Y J, Yang S H, Hsu C S. Chem Rev, 2009, 109: 5868.
 - [10] Anthony J E, Facchetti A, Heeney M, Marder S R, Zhan X. Adv Mater, 2010, 22: 3876.
 - [11] Wang C, Dong H, Hu W, Liu Y, Zhu D. Chem Rev, 2012, 112: 2208.
 - [12] Zhao X, Zhan X. Chem Soc Rev, 2011, 40: 3728.
 - [13] He Y, Li Y. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 1970.
 - [14] McNeill C R. Energy Environ Sci, 2012, 5: 5653.
 - [15] Roncali J. Acc Chem Res, 2009, 42: 1719.
 - [16] Walker B, Kim C, Nguyen T-Q. Chem Mater, 2011, 23: 470.
 - [17] Mishra A, Bauerle P. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 2020.
 - [18] Zhan X, Facchetti A, Barlow S, Marks T J, Ratner M A, Wasielewski M R, Marder S R. Adv Mater, 2011, 23: 268.
 - [19] Wurthner F. Chem Commun, 2004: 1564.
 - [20] Wurthner F, Stolte M. Chem Commun, 2011, 47: 5109.
 - [21] Bhosale S V, Jani C H, Langford S J. Chem Soc Rev, 2008, 37: 331.
 - [22] Van-Bavel S S, Sourty E, With G, Loos J. Nano Lett, 2009, 9: 507.
 - [23] Kamm V, Battagliarin G, Howard I A, Pisula W, Mavrinskiy A, Li C, Mullen K, Laquai F. Adv Energy Mater, 2011, 1: 297.
 - [24] Dou C, Wang C, Zhang H, Gao H, Wang Y. Chem Eur J, 2010, 16: 10744.
 - [25] Kim I, Haverinen H M, Wang Z, Madakuni S, Li J, Jabbour G E. Appl Phys Lett, 2009, 95: 023305.
 - [26] Sharma G D, Suresh P, Mikroyannidis J A, Stylianakis M M. J Mater Chem, 2010, 20: 561.
 - [27] Sharma G D, Roy M S, Mikroyannidis J A, Justin Thomas K R. Org Electron, 2012, 13: 3118.
- 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.007

- [28] Rajaram S, Shivanna R, Kandappa S K, Narayan K S. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2405.
- [29] Shivanna R, Shoaee S, Dimitrov S, Kandappa S K, Rajaram S, Durrant J R, Narayan K S. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 435.
- [30] Zhang X, Lu Z, Ye L, Zhan C, Hou J, Zhang S, Jiang B, Zhao Y, Huang J, Liu Y, Shi Q, Yao J. *Adv Mater*, 2013, 25: 5791.
- [31] Jiang B, Zhang X, Zhan C, Lu Z, Huang J, Ding X, He S, Yao J. *Polym Chem*, 2013, 4: 4631.
- [32] Lu Z, Zhang X, Zhan C, Jiang B, Zhang X, Chen L, Yao J. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 11375.
- [33] Yan Q, Zhou Y, Zheng Y Q, Pei J, Zhao D. *Chem Sci*, 2013, 4: 4389.
- [34] Jiang W, Ye L, Li X, Xiao C, Tan F, Zhao W, Hou J, Wang Z. *Chem Commun*, 2014, 50: 1024.
- [35] Lin Y, Wang Y, Wang J, Hou J, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2014, DOI: 10.1002/adma.201400525.
- [36] Lin Y, Wang Y, Dai J S, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Energy Mater*, 2014: 1400420.
- [37] Liu X, Cai P, Chen D C, Chen J W, Su S J, Cao Y. *Sci China Chem*, 2014, 57: 1.
- [38] Ahmed E, Ren G, Kim F S, Hollenbeck E C, Jenekhe S A. *Chem Mater*, 2011, 23: 4563.
- [39] Pho T V, Toma F M, Chabinc M L, Wudl F. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1446.
- [40] Karsten B P, Bijleveld J C, Janssen R A J. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 1554.
- [41] Sonar P, Ng G M, Lin T T, Dodabalapur A, Chen Z K. *J Mater Chem*, 2010, 20: 3626.
- [42] Lin Y, Cheng P, Li Y, Zhan X. *Chem Commun*, 2012, 48: 4773.
- [43] Zhou Y, Ding L, Shi K, Dai Y Z, Ai N, Wang J, Pei J. *Adv Mater*, 2012, 24: 957.
- [44] Zhou Y, Dai Y Z, Zheng Y Q, Wang X Y, Wang J Y, Pei J. *Chem Commun*, 2013, 49: 5802.
- [45] Lin Y, Li Y, Zhan X. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 724.
- [46] Bai H T, Cheng P, Wang Y F, Ma L C, Li Y F, Zhu D B, Zhan X W. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 778.
- [47] Wang C, Dong H, Hu W, Liu Y, Zhu D. *Chem Rev*, 2012, 112: 2208.
- [48] Shu Y, Lim Y-F, Li Z, Purushothaman B, Hallani R, Kim J E, Parkin S R, Malliaras G G, Anthony J E. *Chem Sci*, 2011, 2: 363.
- [49] Lim Y-F, Shu Y, Parkin S R, Anthony J E, Malliaras G G. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3049.
- [50] Gross E M, Anderson J D, Slaterbeck A F, Thayumanavan S, Barlow S, Zhang Y, Marder S R, Hall H K, Nabor M F, Wang J F, Mash E A, Armstrong N R, Wightman R M. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 4972.
- [51] Dou C, Wang C, Zhang H, Gao H, Wang Y. *Chem Eur*, 2010, 16: 10744.
- [52] Zhou T, Jia T, Kang B, Li F, Fahlman M, Wang Y. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 431.
- [53] Schwenn P E, Gui K, Nardes A M, Krueger K B, Lee K H, Mutkins K, Rubinstein D H, Shaw P E, Kopidakis N, Burn P L, Meredith P. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 73.
- [54] Fang Y, Pandey A K, Nardes A M, Kopidakis N, Burn P L, Meredith P. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 54.
- [55] Shin R Y C, Kietzke T, Sudhakar S, Dodabalapur A, Chen Z K, Sellinger A. *Chem Mater*, 2007, 19: 1892.
- [56] Ooi Z E, Tam T L, Shin R Y C, Chen Z K, Kietzke T, Sellinger A, Baumgarten M, Mullen K, deMello J C. *J Mater Chem*, 2008, 18: 4619.
- [57] Bloking J T, Han X, Higgs A T, Kastrop J P, Pandey L, Norton J E, Risko C, Bredas J-L, McGehee M D, Sellinger A. *Chem Mater*, 2011, 23: 5484.
- [58] Wang H, Cheng P, Liu Y, Chen J, Zhan X, Hu W, Shuai Z, Li Y, Zhu D. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3432.
- [59] Wang H, Fukumatsu T, Liu Y, Hu W, Seki S, Zhan X. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 414.
- [60] Lin Y Z, Wang H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 14627.
- [61] Jia M L, Ma X N, Yan L Y, Wang H F, Guo Q J, Wang X F, Wang Y Y, Zhan X W, Xia A D. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 7345.
- [62] Lin Y, Wang H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 14627.
- [63] Winzenberg K N, Kemppinen P, Scholes F H, Collis G E, Shu Y, Singh T B, Bilic A, Forsyth C M, Watkins S E. *Chem Commun*, 2013, 49: 6307.
- [64] Zhou Y, Pei J, Dong Q, Sun X, Liu Y, Tian W. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 7882.
- [65] Sakai J, Taima T, Saito K. *Org Electron*, 2008, 9: 582.
- [66] Sakai J, Taima T, Yamanari T, Saito K. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 1149.
- [67] Camaioni N, Ridolfi G, Fattori V, Favaretto L, Barbarella G. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1901.
- [68] Camaioni N, Ridolfi G, Fattori V, Favaretto L, Barbarella G. *J Mater Chem*, 2005, 15: 2220.
- [69] Gong X, Tong M, Brunetti F G, Seo J, Sun Y, Moses D, Wudl F, Heeger A J. *Adv Mater*, 2011, 23: 2272.

Progress of Organic Photovoltaics Based on Polymer Donors and Non-Fullerene Organic Small Molecular Acceptors

LIU Xin, SU Shi-jian^{*}, CAO Yong

(*State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Institute of Polymer Optoelectronic Materials & Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: In the field of bulk-heterojunction organic photovoltaics (BHJ OPVs), fullerenes and their derivatives are an important class of n-type electron acceptor materials. Nevertheless, they suffer from some disadvantages, such as weak absorption in the visible spectral region, limited spectral breadth, difficulty in variably tuning the band gap, and poor solubility, which severely limit the fullerene-based materials as an acceptor material more widely used in organic solar cells. Compared to the fullerene derivatives, non-fullerene organic small molecular acceptors (OSMAs) are much easier to be synthesized and purified with lower processing costs and more excellent solubility, and their band gaps could be finely adjusted by proper molecular design. Recent reports on OSMAs show great improvement and the power conversion efficiency has exceeded 4%. This article reviews recent developments in several classes of solution-processable non-fullerene acceptors for BHJ OPVs. Finally, critical challenges that determine photovoltaic performance and prospects for future directions are discussed.

Key words: n-Type non-fullerene small-molecular acceptor; Solution processing; Bulk-heterojunction; Organic photovoltaics