

· 专论 ·

稠环电子受体光伏材料*

代水星 占肖卫**

(北京大学工学院 北京 100871)

摘 要 基于非富勒烯受体的有机太阳能电池是化学和材料领域的热点前沿之一, 中国领跑这个热点前沿. 中国学者在非富勒烯受体材料方面取得了一系列重要的创新成果. 我们提出了“稠环电子受体(FREA)”这一新概念, 构建了高性能稠环电子受体新体系, 发明了明星分子ITIC. 我们的原创性工作引起了国内外同行的广泛关注和跟进. 目前, 基于稠环电子受体的有机太阳能电池效率已达到13% ~ 14%, 超过富勒烯体系. ITIC等稠环电子受体的出现颠覆了富勒烯受体在有机太阳能电池领域的统治地位, 开创了有机太阳能电池的非富勒烯时代. 本文简要评述了我们在高性能稠环电子受体设计与器件应用中的研究进展, 并展望稠环电子受体的未来发展.

关键词 稠环电子受体, 非富勒烯受体, 有机太阳能电池

有机太阳能电池具有制备工艺简单、成本低、质量轻、柔性、透明、便携等优点, 应用前景广阔, 是近年来的研究热点之一^[1~10]. 有机太阳能电池一般采用透明电极/光活性层/金属电极的三明治夹心结构. 活性层是有机太阳能电池最核心的组成部分, 一般地, 由给体材料和受体材料共混制备. 透明电极可以采用铟锡氧化物(ITO)玻璃, 或涂覆有导电材料的柔性基底等; 金属电极通常是铝、银等. 在光活性层和电极之间通常还会有调节电极功函的界面层, 以实现活性层与电极之间的欧姆接触. 常用的有2种器件结构, 即正向器件和反向器件.

有机太阳能电池的工作原理如下: 首先, 活性层在太阳光的照射下吸收光子, 激发电子从最高占有轨道(HOMO)跃迁至最低空轨道(LUMO), 而HOMO带正电荷(称为空穴), 这样就产生了空穴-电子对(称为激子). 由于有机材料介电常数低, 激子束缚能大, 难以自动解离. 激子必须扩散到给受体界面, 在给体和受体材料能级差的作用下才能解离. 在传统富勒烯太阳能电池中, 只有一个光生电荷产生通道, 即给体分子被激发后, 电子从给体LUMO转移到受体LUMO上, 空

穴留在给体HOMO上. 而在非富勒烯太阳能电池中, 有2个光生电荷产生通道, 即给受体分子同时被激发, 电子从给体LUMO转移到受体LUMO上, 空穴留在给体HOMO上; 与此同时, 空穴从受体的HOMO转移到给体的HOMO上, 电子留在受体LUMO上^[11]. 在内部电场的驱动下, 空穴和电子各自沿着给受体连续相传输, 被阳极和阴极分别收集, 由此产生光伏效应.

组成有机太阳能电池活性层的光伏材料可分为给体材料和受体材料. 目前, 给体材料经过多年的发展, 已十分完备, 包括宽带隙给体, 如P3HT, FTAZ^[12]和J51^[13]; 中宽带隙给体, 如PDBT-T1^[14]和PBDB-T^[15]; 和窄带系给体, 如PTB7-Th^[16](图1).

受体材料可划分为富勒烯受体以及非富勒烯受体. 其中, 富勒烯及其衍生物在受体材料中一直占据主导地位, 例如PC₆₁BM和PC₇₁BM. 富勒烯受体的主要优势在于: 比较高的电子亲和势; 各向同性的电子传输能力; 较高的电子迁移率; 和给体可形成合适的相分离尺度和形貌. 然而, 富勒烯受体也有不足之处: 吸收主要在紫外区, 可见区吸收较弱, 近红外区基本没有吸收, 其对

* 特约专论; 2017-08-03收稿, 2017-08-27修稿; 国家自然科学基金(基金号 91433114, 21673011, 21734001)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: xwzhan@pku.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2017.17214

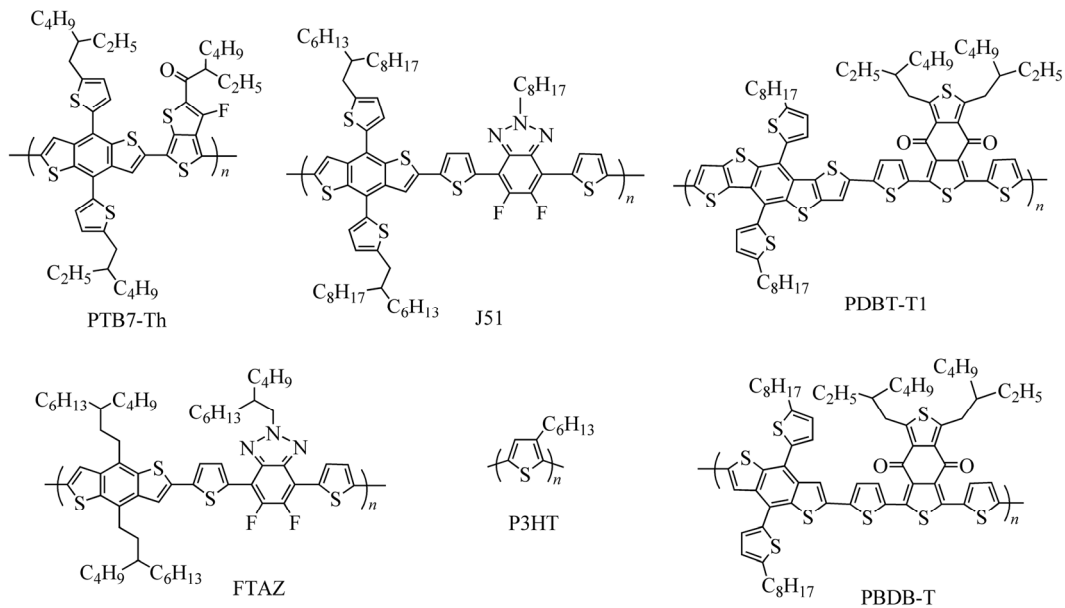


Fig. 1 Structures of polymer donors

光电流的贡献较小; 不易通过化学修饰调控能级, 限制了开路电压(V_{oc})的提高; 合成过程中多取代和异构体的存在导致提纯困难, 成本高; 光照下易二聚, 加热时易结晶, 导致活性层形貌稳定性和器件长期稳定性较差。

非富勒烯受体材料在早期研究中由于效率太低一直未受到重视。近3年来, 非富勒烯受体材料发展迅速, 基于非富勒烯受体的单结有机太阳能电池效率由不到6%发展到超过13%。性能较好、具有发展潜力的非富勒烯受体材料主要包括酰亚胺类^[17-28]、吡咯并吡咯二酮类^[29-31]、硼氟聚合物类^[32]和稠环电子受体类。

2015年, 我们报道了基于引达醒类核的稠环电子受体, 如ITIC^[33]。稠环电子受体具有A-D-A的分子结构, D为稠环给电子单元, A为拉电子单元。A-D-A结构导致分子内电荷转移, 赋予分子强的跃迁偶极和宽而强的可见甚至近红外吸收。稠环电子受体的合成方法较简便, 产率较高, 提纯较容易。稠环电子受体的溶解性普遍较好, 室温下可溶于二氯甲烷、三氯甲烷和二氯苯等常用溶剂。其热分解温度一般在300 °C以上, 热稳定性好。稠环电子受体的颜色在溶液中一般为蓝绿色, 在固体状态时为蓝黑或墨绿色, 薄膜吸收边通常在750 ~ 1000 nm, 为窄带隙材料。稠环电子受体的LUMO一般在-3.3 ~ -4.2 eV之间, HOMO一般在-5.4 ~ -6.0 eV之间, 可以与宽带隙、中宽

带隙和窄带隙给体搭配, 制作本体异质结有机太阳能电池。稠环电子受体的电子迁移率一般在 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[8, 34]。目前, 基于稠环电子受体的有机太阳能电池效率已达到13% ~ 14%, 超过富勒烯体系。

与富勒烯及其衍生物相比, 稠环电子受体可通过修饰分子的主链结构、侧链结构以及端基结构, 来便捷地调节分子的构型、溶解性、结晶性、能级、吸收光谱、迁移率和薄膜的形貌, 从而实现给受体的匹配。下面将简要介绍我们在稠环电子受体方面的研究历程和主要进展, 重点讨论芳核工程、侧链工程和端基工程。

1 芳核工程

稠环电子受体由3个模块构成: 稠环骨架、侧链和拉电子端基。稠环核具有刚性的共平面结构, 其强的 π - π 相互作用有利于分子间的堆积, 从而提高载流子迁移率。另一方面, 稠环核具有大的共轭结构, 给电子能力强, 与拉电子端基间可发生分子内电荷转移, 从而拓宽吸收光谱。我们设计并合成了五并、六并、七并、八并、九并、十并稠环给电子核, 通过稠环共轭长度来调控分子间相互作用, 通过稠环给电子能力来调控HOMO能级和吸收光谱。

基于五并稠环IDT给电子单元和氰基茚酮拉电子单元, 我们合成了IDTIC受体分子(图2)^[35]。

IDTIC的薄膜吸收边在730 nm, 吸收峰位于688 nm. 电化学测得的LUMO/HOMO能级为-3.83/-5.91 eV. PDBT-T1给体的吸收边大约在685 nm, 与IDTIC的吸收光谱有重叠也有互补. 器件ITO/ZnO/PDBT-T1:IDTIC/MoOx/Ag的效率为7.39%(表1和2).

与五并稠环电子受体IDTIC相比, 七并稠环电子受体ITIC吸收边红移了50 nm, 达780 nm^[33]. LUMO能级没有变化, 但HOMO能级上移了0.43 eV, 从而导致吸收红移. ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:ITIC/PDIN/Al器件效率为6.8%. 尽管这个效率在当时创造了非富勒烯有机太阳能电池的新纪录, 由于PTB7-Th与ITIC的吸收光谱重叠严重, ITIC的巨大潜力并没有得到充分体现. 侯剑辉^[36]和李永舫^[37]课题组分别用宽带隙给体PBDB-T和J71与ITIC共混, 获得了11.2%和11.4%的效率.

九并稠环电子受体INIC的薄膜吸收边在790 nm^[38], 仅比七并稠环电子受体ITIC红移10 nm. INIC的摩尔消光系数为 $2.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 比ITIC ($1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)高, 说明九并稠环分子比七并稠环分子具有更强的吸光能力. FTAZ是一种带隙为2.0 eV的宽带隙给体, 在

400~620 nm处有很强的吸收, 这与INIC的吸收光谱互补. ITO/ZnO/FTAZ:INIC/MoOx/Ag的器件效率为7.7%.

尽管九并稠环核较七并稠环核具有更大的共轭结构, 但是INIC的吸收与ITIC相比红移不明显, 说明分子内电荷转移已达到极限, 通过在外围继续拓展噻吩环很难有效拓展吸收光谱. 因此, 我们发展了一种增强稠环核给电子能力的新策略: 将IDT中间的苯环换成给电子能力更强的并噻吩. 另外, 并噻吩的平面性更好, 分子间相互作用更强, 分子堆积更紧密, 可红移吸收, 提高电子迁移率. 六并稠环受体IHIC薄膜的吸收在600~900 nm, 吸收边在900 nm^[39], 比五并稠环受体IDTIC红移170 nm, 甚至比更大的七并稠环受体ITIC和九并稠环受体INIC还红移了110~120 nm. IHIC的LUMO/HOMO能级分别为-3.93/-5.45 eV. 与IDTIC相比, LUMO能级下移0.1 eV, HOMO能级上移0.46 eV. 另外, IHIC的电子迁移率为 $2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 比IDTIC ($4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)高近一个数量级. PTB7-Th:IHIC共混的半透明器件效率为9.77%, 创造了半透明有机光伏器件的新纪录, 而基于PTB7-Th:IDTIC的器件没有光伏响应^[35].

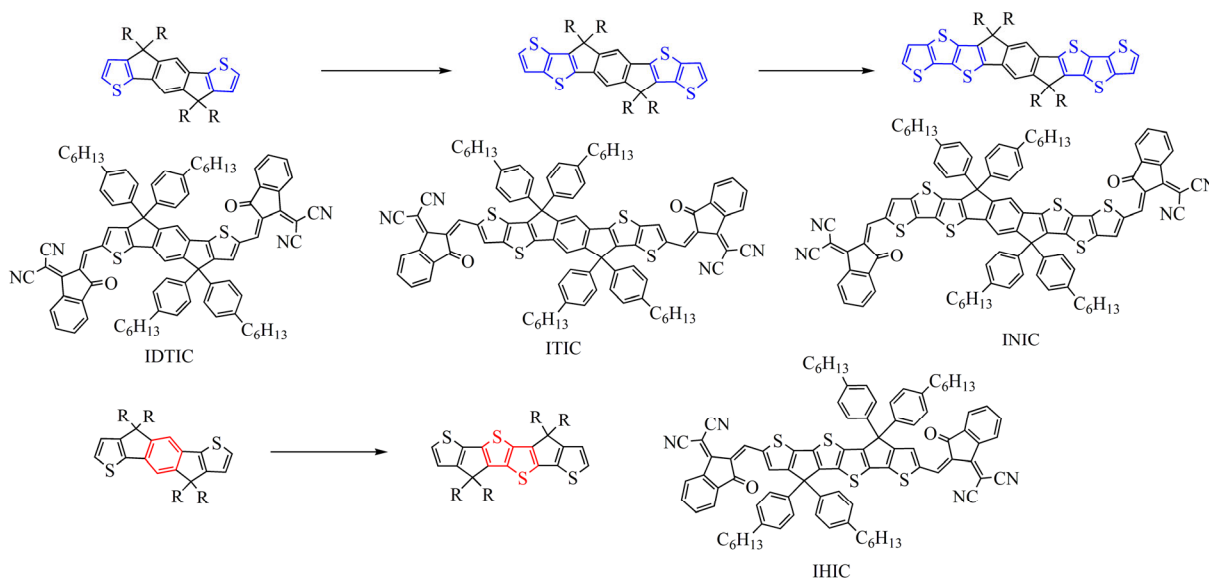


Fig. 2 Structures of FREA molecules with different cores

2 侧链工程

我们在稠环核单元上引入多个侧链, 如烷基、烷基苯基或烷基噻吩等, 这些侧链与稠环骨

架之间可以是非共轭, 也可以是共轭连接. 侧链与稠环骨架有一定的二面角, 能够有效抑制受体分子间的过度自聚集, 促进给受体相容性. 通过侧链种类和数目可调控分子的共平面性、溶解性

Table 1 Absorption, energy level and mobility of FREA molecules

Compound	$\lambda_{s, \max}$ (nm)	$\lambda_{f, \max}$ (nm)	E_g^{opt} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\varepsilon_{\max} \times 10^{-5}$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	μ_e^a ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Ref.
IDTIC	656	688	1.70	-5.91	-3.83	1.4	4.5×10^{-4}	[35]
ITIC	664	702	1.59	-5.48	-3.83	1.3	3.0×10^{-4}	[33]
INIC	692	706	1.57	-5.45	-3.88	2.1	6.1×10^{-5}	[38]
IHIC	748	796	1.38	-5.45	-3.93	1.6	2.4×10^{-3}	[39]
IDIC	664	716	1.62	-5.69	-3.91	2.4	1.1×10^{-3}	[40]
ITIC-Th	668	706	1.60	-5.66	-3.93	1.5	6.1×10^{-4}	[42]
ITIC1	702	734	1.55	-5.48	-3.84	1.5	9.6×10^{-4}	[43]
ITIC2	714	738	1.53	-5.43	-3.80	2.7	1.3×10^{-3}	[43]
IDT-2DPP	640	620	1.74	-5.11	-3.32	1.3	$8.2 \times 10^{-5} \text{a}$	[44]
IDT-2BR	636	658	1.68	-5.52	-3.69	1.3	$2.6 \times 10^{-4} \text{a}$	[45]
IDT-2BM	660	688	1.60	-5.60	-3.80	1.2	3.7×10^{-6}	[46]
IDT-2PDI	532	650	1.54	-5.53	-3.83	0.5	$3.9 \times 10^{-4} \text{a}$	[24]
INIC1	710	720	1.56	-5.54	-3.97	2.2	1.0×10^{-4}	[38]
INIC2	704	728	1.52	-5.52	-3.98	2.1	1.2×10^{-4}	[38]
INIC3	710	744	1.48	-5.52	-4.02	2.5	1.7×10^{-4}	[38]
ITIC-Th1	677	728	1.55	-5.74	-4.01	1.5	$7.6 \times 10^{-3} \text{a}$	[50]
IEIC	672	722	1.57	-5.42	-3.82	1.1	2.1×10^{-4}	[51]

^a Blended film**Table 2** Performances of FREA molecules used as acceptor in organic solar cells

Donor/Acceptor	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	Ref.
PDBT-T1/IDTIC	0.920	13.39	60.0	7.39	[35]
PTB7-Th/ITIC	0.810	14.21	59.1	6.80	[33]
FTAZ/INIC	0.965	13.39	59.5	7.70	[38]
PTB7-Th/IHIC	0.754	19.01	68.1	9.77	[39]
PDBT-T1/IDIC	0.850	15.85	68.0	9.20	[35]
PDBT-T1/ITIC-Th	0.880	16.24	67.1	9.60	[42]
FTAZ/ITIC1	0.921	16.45	56.4	8.54	[43]
FTAZ/ITIC2	0.925	18.88	63.0	11.0	[43]
P3HT/IDT-2DPP	1.17	1.430	49.5	0.830	[44]
P3HT/IDT-2BR	0.840	8.910	68.1	5.12	[45]
PBDTTT-C-T/IDT-2BM	0.766	10.10	55.1	4.26	[46]
P3HT/IDT-2PDI	0.700	5.580	66.8	2.61	[24]
FTAZ/INIC1	0.933	16.70	64.8	10.1	[38]
FTAZ/INIC2	0.902	17.66	67.8	10.8	[38]
FTAZ/INIC3	0.852	19.68	68.5	11.5	[38]
FTAZ/ITIC-Th1	0.850	19.33	73.7	12.1	[50]
PTB7-Th/IEIC	0.970	13.55	48.0	6.31	[51]

和结晶性,甚至可调节能级、吸收光谱和迁移率。我们在IDTIC受体分子的基础上,将己基苯基侧链换成空间位阻更小的己基直链,合成了平面性更好的IDT受体分子IDIC (图3)^[40]。IDIC与IDTIC相比,分子堆积增强,薄膜吸收红移35 nm,吸收边达765 nm。IDIC的摩尔消光系数为 $2.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,比IDTIC ($1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)高,说明侧链对分子的吸光能力存在一定影响。IDIC的LUMO能级较IDTIC下移0.08 eV;而HOMO能级

较IDTIC上移0.22 eV,说明侧链也影响分子能级。IDIC的电子迁移率为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,比IDTIC ($4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)高。ITO/ZnO/PDBT-T1:IDIC/MoOx/Ag器件未经任何后处理的效率为9.2%^[35],比ITO/ZnO/PDBT-T1: IDTIC/MoOx/Ag (7.39%)高。IDIC与另一种宽带隙给体PTFBTD-BZS共混制备的器件效率可达11%^[41]。

由于七并稠环受体比五并稠环受体具有更宽的吸收,因此,我们也对七并稠环电子受体侧

链工程进行了研究. 由于噻吩比苯环的体积小; 噻吩单元上的S原子可以与C-H, C-F形成C-H \cdots S、C-F \cdots S等非共价键相互作用, 有利于分子堆积; 噻吩具有 σ -诱导效应, 可调控能级, 我们将ITIC的苯环侧链换成噻吩侧链, 合成了ITIC-Th^[42]. ITIC-Th的吸收边位于772 nm, 与ITIC类似, 但摩尔消光系数比ITIC略高, 说明侧链的不同对材料的吸光能力有影响. ITIC-Th的LUMO能级较ITIC下移0.1 eV; HOMO能级较ITIC下移0.18 eV, 说明噻吩侧链的 σ -诱导效应降低了分子的能级. ITIC-Th的电子迁移率为 $6.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 比ITIC($3.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)高1倍. ITO/ZnO/PDBT-T1:ITIC-Th/MoOx/Ag器件的效率为9.6%.

二维共轭结构可以增强分子间的堆积, 提高电子迁移率. 因此, 我们引入2个噻吩共轭侧链, 合成了二维稠环电子受体ITIC2^[43]. ITIC2的电子迁移率($1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)比一维ITIC1 ($9.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)高. ITIC2的最大吸收峰(738 nm)比ITIC1 (734 nm)略有红移, 但摩尔消光系数($2.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)比ITIC1($1.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)高, 说明共轭侧链增强了吸光能力. ITIC2的LUMO能级(-3.80 eV)较ITIC1(-3.84 eV)上移0.04 eV, HOMO能级(-5.43 eV)较ITIC1(-5.48 eV)上移0.05 eV, 说明共轭侧链的引入提升了分子能级. ITO/ZnO/FTAZ: ITIC2/MoOx/Ag的器件效率为11.0%, 高于ITO/ZnO/FTAZ:ITIC1/MoOx/Ag (8.54%).

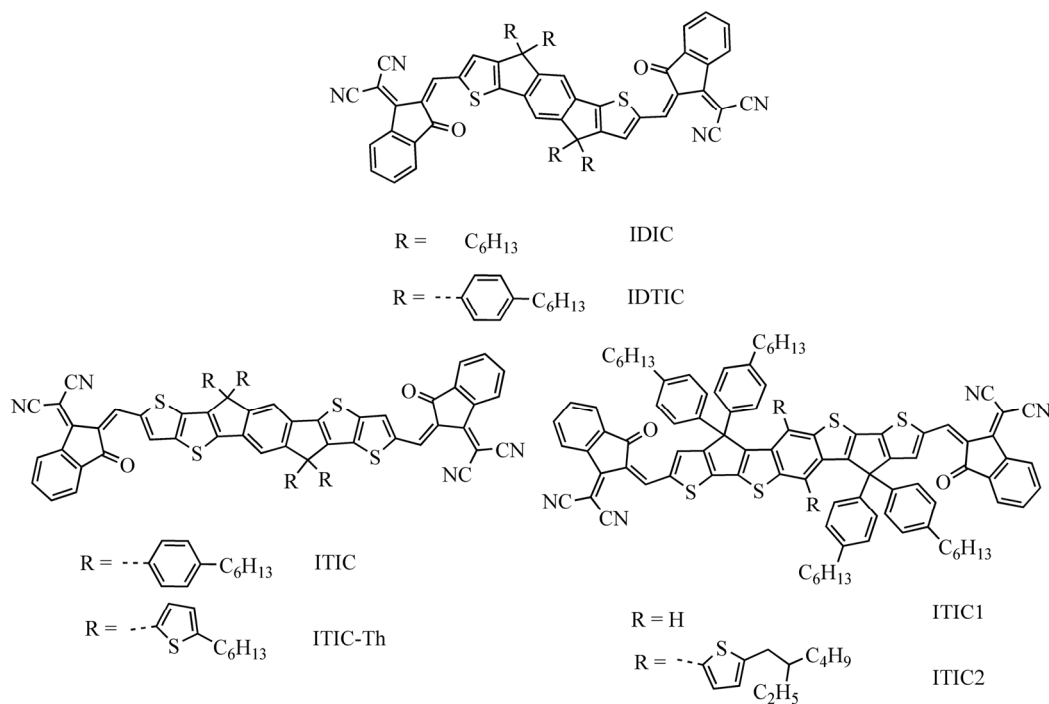


Fig. 3 Structures of FREA molecules with different side chains

3 端基工程

在稠环电子受体中, 拉电子端基是关键组成部分, 它所起的作用有: 降低分子的LUMO, 以便接收电子; 形成强的 π 堆积, 以实现电子的快速传输; 与给电子的中心芳核形成分子内的推拉电子效应, 拓宽吸收光谱. 我们采用的拉电子端基主要有: 吡咯并吡咯二酮(DPP)^[44]、苯并噻二唑罗丹宁^[45]、苯并噻二唑二腈基乙烯^[46]、茛酰亚胺^[24]、腈基茛酮^[47]和氟代腈基茛酮^[38]等. 这些基

团拉电子能力依次增强, 导致分子LUMO能级从-3.3 eV降低到-4.0 eV以下, 可以与多种不同能级的高性能给体材料匹配, 具有很好的普适性.

我们以IDT为给电子单元, 苯并噻二唑罗丹宁为拉电子端基, 合成了IDT-2BR^[45]受体分子. IDT-2BR的吸收边位于750 nm, 摩尔消光系数为 $1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. LUMO/HOMO能级为-3.69/-5.52 eV. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:IDT-2BR/Ca/Al的器件效率为5.12%, 比PC₆₁BM对比器件(3.71%)高, 也是当时基于P3HT给体的非富勒烯器件最

高值. 用PTB7-Th代替P3HT, 可以实现低能量损失(0.55 eV)、高 V_{oc} (> 1 V)和高效率($> 10\%$)^[48]. 把IDT-2BR中己基苯基侧链改为己基直链^[49], 可以减小位阻, 增强分子堆积, 抬高HOMO, 红移吸收光谱, 提高迁移率, 最终提高效率, 与IDIC类似.

我们发现脒基茚酮具有很强的拉电子能力, 可以实现低LUMO能级, 还可以形成强的 π 堆积, 从而能获得高电子迁移率. 在脒基茚酮上引入1个甚至多个氟原子, 可进一步增强拉电子能力, 从而调控LUMO能级和红移吸收光谱; 另外, 通过 $F\cdots S$, $F\cdots H$ 和 $F\cdots\pi$ 等非共价键相互作用可提高载流子迁移率. 我们合成了一系列氟原子取代的脒基茚酮(图4)^[38], 并引入九并稠环电子受体INIC中. INIC1、INIC2和INIC3的薄膜最大吸收峰分别位于720、728和744 nm. 氟取代的INIC1、INIC2和INIC3分子比无氟的INIC红移; 间位F取代的分子INIC2比邻位F取代的分子INIC1更加红移, 双F取代的INIC3分子比单F取代的INIC1和INIC2更加红移. 随着氟原子个数的增加, 分子的LUMO能级逐渐降低, 由 -3.88 eV (INIC)降低到 -4.02 eV (INIC3). 氟原子的取代位置对LUMO影响不大. 同样, 氟取代分子的HOMO能级比无氟的INIC低. 随着氟原子个数的增加, INIC系列的

电子迁移率从 $6.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (INIC)提高到 $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (INIC3). 以FTAZ为给体, 基于INIC、INIC1、INIC2和INIC3的器件效率分别为7.7%、10.1%、10.8%和11.5%. 随着F原子的个数增加, 器件的 V_{oc} 逐渐降低, 而 J_{sc} 逐渐增加, FF逐渐增加.

我们又将氟代脒基茚酮与七并稠环IDTT(噻吩侧链)相连, 合成了ITIC-Th1^[50]. 相比ITIC-Th, ITIC-Th1的吸收红移近30 nm. ITIC-Th1的LUMO和HOMO能级比ITIC-Th均下移0.08 eV. ITO/ZnO/FTAZ:ITIC-Th1/MoOx/Ag的器件效率为12.1%, 比ITIC-Th(8.8%)高.

除了芳核工程、侧链工程和端基工程之外, 我们还发展了桥连工程. 在给电子稠环核和拉电子端基间引入共轭桥, 如噻吩和呋喃等, 桥连单元上可接不同取代基^[51-53]. 通过桥连单元及其取代基可调控稠环受体分子的共轭长度、平面性、结晶性、能级、吸收和迁移率等. 我们以IDT为核, 噻吩为桥, 脒基茚酮为拉电子端基, 合成了具有A-D1-D2-D1-A结构的稠环电子受体, 如IEIC^[51]. IEIC薄膜的吸收边位于790 nm, LUMO/HOMO能级分别为 $-4.04/-5.61$ eV, 电子迁移率为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. IEIC:PTB7-Th共混器件的效率为6.31%.

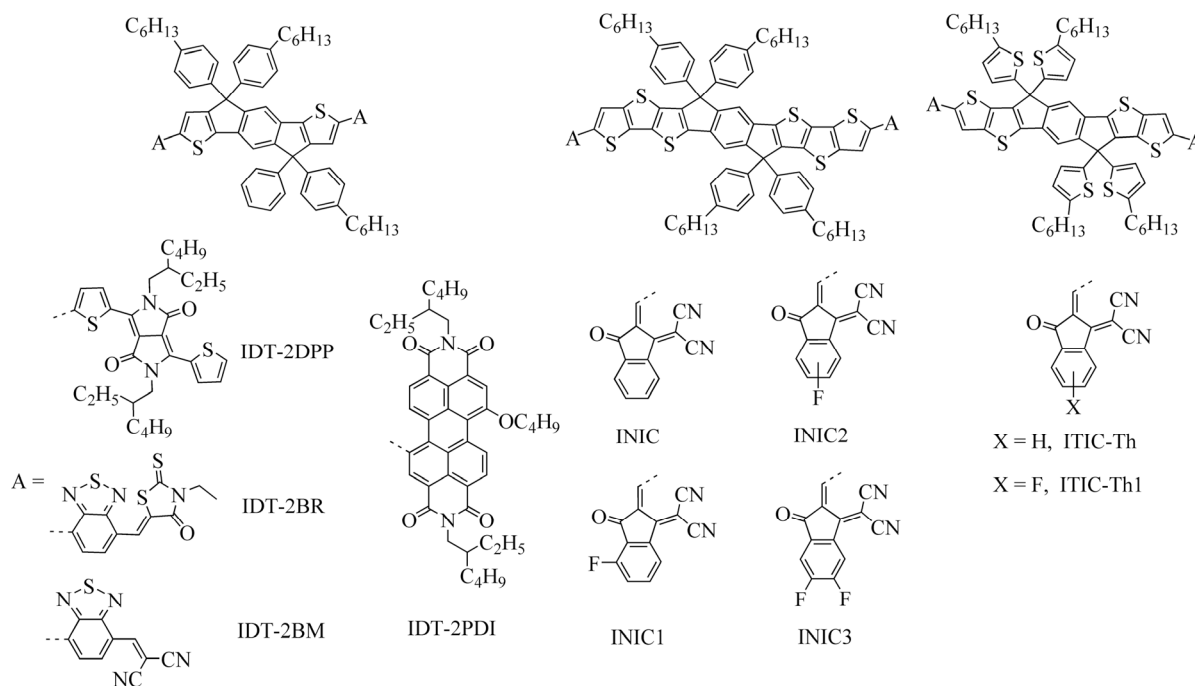


Fig. 4 Structures of FREA molecules with different end groups

4 总结与展望

2006年,我们开启了非富勒烯电子受体探索之旅.当时在国内我们是第一个也是唯一的一个团队从事非富勒烯受体有机太阳能电池的研究,甚至,在国际上这类团队也寥寥无几.十余年来,我们一直在挑战自我,刷新记录,效率从不到1%到超过13%,从远远低于富勒烯到超过富勒烯.令人欣慰的是,最近2年,越来越多的研究者认可了非富勒烯受体材料的重要性和发展潜力,越来越多的研究者加入了这个研究方向.目前,国内外关于非富勒烯有机太阳能电池的工作开展得如火如荼,有机太阳能电池从此进入非富勒烯时代.

时光荏苒,经过十余年的探索与创新,我们开创了高性能稠环电子受体这一崭新体系,我们原创性的工作被国内外同行高度认可和广泛跟进和使用.稠环电子受体化学结构和电子结构可

修饰性强,通过稠环骨架、侧链和端基的修饰,可以便捷地调控分子的能级和吸收光谱. LUMO能级一般在 $-3.3 \sim -4.2$ eV,吸收波长一般在 $400 \sim 1000$ nm,因此,可以和各种能级、各种带隙的高性能给体匹配,制备能级匹配、光谱互补的有机太阳能电池.目前,基于聚合物给体和稠环电子受体的效率最高可达 $13\% \sim 14\%$ ^[54],基于小分子给体和稠环电子受体的效率最高可达 $9\% \sim 10\%$ ^[55],基于聚合物给体和稠环电子受体的半透明有机太阳能电池效率接近 10% ^[39]. ITIC已成为有机光伏领域的明星分子,稠环电子受体被认为是目前最好的电子受体体系.国内外数家公司已在商业销售我们的稠环电子受体.在下一个10年,我们会打好非富勒烯受体有机太阳能电池的攻坚战,实现 $15\% \sim 18\%$ 的效率,让有机太阳能电池因稠环电子受体而迈向新纪元,最终走向产业化.



作者简介: 占肖卫,男,1967年8月生,北京大学工学院教授、博士生导师、材料系副系主任、高分子化学与物理教育部重点实验室副主任.1986~1990年,浙江大学化学系本科.1993~1998年,浙江大学高分子系博士.1998~2000年,中国科学院化学研究所博士后,其中,1999年,香港科技大学化学系访问学者.2000~2002年,中国科学院化学研究所副研究员.2002~2003年,美国亚利桑那大学化学系博士后.2003~2006年,美国佐治亚理工大学化学系博士后.2006~2012年,中科院化学所研究员.2012年至今,北京大学工学院教授.2002年获中国化学会青年化学奖.2006年入选中科院“百人计划”,并在终期评估中获得优秀.2010年获国家杰出青年科学基金资助.2013年担任<Journal of Materials Chemistry C>副主编,2014年入选英国皇家化学会会士.主要研究方向为有机高分子光电功能材料和器件.

REFERENCES

- 1 Li Y. *Acc Chem Res*, 2012, 45(5): 723 – 733
- 2 Chen J, Cao Y. *Acc Chem Res*, 2009, 42(11): 1709 – 718
- 3 Cheng P, Zhan X. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(9): 2544 – 2582
- 4 Zhan X, Zhu D. *Polym Chem*, 2010, 1(4): 409 – 419
- 5 Lin Y, Li Y, Zhan X. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(11): 4245 – 4272
- 6 Zhao X, Zhan X. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(7): 3728 – 3743
- 7 Chen Y, Wan X, Long G. *Acc Chem Res*, 2013, 46(11): 2645 – 2655
- 8 Lin Y, Zhan X. *Acc Chem Res*, 2016, 49(2): 175 – 183
- 9 Ye L, Zhang S, Huo L, Zhang M, Hou J. *Acc Chem Res*, 2014, 47(5): 1595 – 1603
- 10 Cheng P, Zhan X. *Mater Horiz*, 2015, 2(5): 462 – 485
- 11 Xu B, Wang C, Ma W, Liu L, Xie Z, Ma Y. *J Phys Chem C*, 2017, 121(10): 5498 – 5502
- 12 Price S C, Stuart A C, Yang L, Zhou H, You W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(12): 4625 – 4631
- 13 Min J, Zhang Z G, Zhang S, Li Y. *Chem Mater*, 2012, 24(16): 3247 – 3254
- 14 Huo L, Liu T, Sun X, Cai Y, Heeger A J, Sun Y. *Adv Mater*, 2015, 27(18): 2938 – 2944
- 15 Zhao W, Qian D, Zhang S, Li S, Ingnas O, Gao F, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28(23): 4734 – 4739
- 16 Liao S H, Jhuo H J, Cheng Y S, Chen S A. *Adv Mater*, 2013, 25(34): 4766 – 4771

- 17 Zhan X, Tan Z A, Domercq B, An Z, Zhang X, Barlow S, Li Y, Zhu D, Kippelen B, Marder S R. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(23): 7246 – 7247
- 18 Zhan X, Tan Z A, Zhou E J, Li Y F, Misra R, Grant A, Domercq B, Zhang X H, An Z S, Zhang X, Barlow S, Kippelen B, Marder S R. *J Mater Chem*, 2009, 19(32): 5794 – 5803
- 19 Dai S, Cheng P, Lin Y, Wang Y, Ma L, Ling Q, Zhan X. *Polym Chem*, 2015, 6(29): 5254 – 5263
- 20 Dai S, Huang S, Yu H, Ling Q, Zhan X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2017, 55(4): 682 – 689
- 21 Dai S, Lin Y, Cheng P, Wang Y, Zhao X, Ling Q, Zhan X. *Dyes Pigments*, 2015, 114: 283 – 289
- 22 Dai S, Zhang S, Ling Q, Zhan X. *Chinese J Polym Sci*, 2016, 35(2): 230 – 238
- 23 Wang J, Yao Y, Dai S, Zhang X, Wang W, He Q, Han L, Lin Y, Zhan X. *J Mater Chem A*, 2015, 3(24): 13000 – 13010
- 24 Lin Y, Wang J, Dai S, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(13): 1400420
- 25 Zhan X, Facchetti A, Barlow S, Marks T, Ratner M, Wasielewski M, Marder S. *Adv Mater*, 2011, 23(2): 268 – 284
- 26 Lin Y, Wang Y, Wang J, Hou J, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2014, 26(30): 5137 – 5142
- 27 Cheng P, Zhao X, Zhou W, Hou J, Li Y, Zhan X. *Org Electron*, 2014, 15(10): 2270 – 2276
- 28 Cheng P, Ye L, Zhao X, Hou J, Li Y, Zhan X. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(4): 1351 – 1356
- 29 Lin Y, Cheng P, Li Y, Zhan X. *Chem Commun*, 2012, 48(39): 4773 – 4775
- 30 Lin Y Z, Ma L C, Li Y F, Liu Y Q, Zhu D B, Zhan X. *Adv Energy Mater*, 2013, 3(9): 1166 – 1170
- 31 Li T F, Wang J Y, Chen H, Cheng P, Huang S, Lin Y Z, Yu H F, Zhan X. *Dyes Pigments*, 2017, 137: 553 – 559
- 32 Dou C D, Long X J, Ding Z C, Xie Z Y, Liu J, Wang L X. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(4): 1436 – 1440
- 33 Lin Y, Wang J, Zhang Z, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2015, 27(7): 1170 – 1174
- 34 Lin Y, Zhan X. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(20): 1501063
- 35 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(18): 1600854
- 36 Zhao W, Qian D, Zhang S, Li S, Ingnas O, Gao F, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28(23): 4734 – 4739
- 37 Bin H, Gao L, Zhang Z G, Yang Y, Zhang Y, Zhang C, Chen S, Xue L, Yang C, Xiao M, Li Y. *Nat Commun*, 2016, 7: 13651
- 38 Dai S, Zhao F, Zhang Q, Lau T, Li T, Liu K, Ling Q, Wang C, Lu X, You W, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(3): 1336 – 1343
- 39 Wang W, Yan C, Lau T K, Wang J, Liu K, Fan Y, Lu X, Zhan X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701308
- 40 Lin Y, He Q, Zhao F, Huo L, Mai J, Lu X, Su C J, Li T, Wang J, Zhu J, Sun Y, Wang C, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(9): 2973 – 2976
- 41 Lin Y, Zhao F, Wu Y, Chen K, Xia Y, Li G, Prasad S K, Zhu J, Huo L, Bin H, Zhang Z G, Guo X, Zhang M, Sun Y, Gao F, Wei Z, Ma W, Wang C, Hodgkiss J, Bo Z, Ingnas O, Li Y, Zhan X. *Adv Mater*, 2017, 29(3): 1604155
- 42 Lin Y, Zhao F, He Q, Huo L, Wu Y, Parker T, Ma W, Sun Y, Wang C, Zhu D, Heeger A J, Marder S R, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(14): 4955 – 4961
- 43 Wang J, Wang W, Wang X, Wu Y, Zhang Q, Yan C, Ma W, You W, Zhan X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702125
- 44 Bai H, Cheng P, Wang Y, Ma L, Li Y, Zhu D, Zhan X. *J Mater Chem A*, 2014, 2(3): 778 – 784
- 45 Wu Y, Bai H, Wang Z, Cheng P, Zhu S, Wang Y, Ma W, Zhan X. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(11): 3215 – 3221
- 46 Bai H T, Wu Y, Wang Y F, Wu Y, Li R, Cheng P Y, Zhang M Y, Wang J Y, Ma W, Zhan X. *J Mater Chem A*, 2015, 3(41): 20758 – 20766
- 47 Bai H T, Wang Y F, Cheng P, Wang J Y, Wu Y, Hou J H, Zhan X. *J Mater Chem A*, 2015, 3(5): 1910 – 1914
- 48 Cheng P, Zhang M Y, Lau T K, Wu Y, Jia B Y, Wang J Y, Yan C Q, Qin M, Lu X H, Zhan X. *Adv Mater*, 2017, 29(11): 1605216
- 49 Jia B Y, Wu Y, Zhao F W, Yan C Q, Zhu S Y, Cheng P, Mai J Q, Lau T K, Lu X H, Su C J, Wang C R, Zhan X. *Sci China Chem*, 2017, 60(2): 257 – 263
- 50 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(18): 1700144
- 51 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
- 52 Wang Y F, Bai H T, Zhan X W. *J Energy Chem*, 2015, 24(6): 744 – 749
- 53 Yan C Q, Wu Y, Wang J Y, Li R, Cheng P, Bai H T, Zhan Z Q, Ma W, Zhan X. *Dyes Pigments*, 2017, 139: 627 – 634
- 54 Zhao W, Li S, Yao H, Zhang S, Zhang Y, Yang B, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(21): 7148 – 7151
- 55 Bin H, Zhang Z G, Gao L, Chen S, Zhong L, Xue L, Yang C, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(13): 4657 – 4664

Fused-ring Electron Acceptors for Organic Solar Cells

Shui-xing Dai, Xiao-wei Zhan*

(College of Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Nonfullerene organic solar cell (OPV) is one of the hottest frontiers in chemistry and materials science. China has been leading this hot frontier, and Chinese researchers have made great contribution to this research field. We proposed a novel concept — fused-ring electron acceptor (FREA), established a brand-new, high-performance nonfullerene acceptor system, and invented star molecule ITIC. These FREAs show some advantages: (1) they have high electron mobility similar to those of fullerenes; (2) they exhibit strong and broad absorption, especially in the 700 – 1000 nm range, and can match with wide-bandgap donor materials to achieve complementary absorption; (3) their energy level can be tuned and thus they match with various high-performance electron donors; (4) their crystallinity and film morphology can be tuned; (5) their synthesis is easy to scale up. Our original and pioneering work has received extensive attention. FREAs are now commercial available. Many well-known research groups across the world have already utilized these FREAs to fabricate high-efficiency OPV. FREA-based OPV now has achieved a power conversation efficiency of 13% – 14%, surpassing the fullerene counterpart. Moreover, the FREA-based OPV exhibits better device stability than the fullerene-based counterpart. The emergence of ITIC-like FREAs has overturned predominant position of fullerene acceptor in OPV and is inaugurating the nonfullerene OPV era. In this review, we summarize our progress of FREA design and application in OPV, and give an outlook of the FREAs. We first introduce the background information, concept and working mechanism of OPV; then the advantages and disadvantages of fullerene acceptors are compared with nonfullerene acceptors; and the concept and merits of FREAs are finally discussed. The main text focuses on fused-ring core engineering, electron-withdrawing group engineering and side chain engineering, and we emphasize effects of electron-donating fused-ring cores, electron-withdrawing end groups and side chains on solubility, crystallinity, energy levels, absorption spectra, electron mobilities and photovoltaic properties of FREAs.

Keywords Fused-ring electron acceptor, Nonfullerene acceptor, Organic solar cell

*Corresponding author: Xiao-wei Zhan, E-mail: xwzhan@pku.edu.cn