

理性调控聚合物给体-非富勒烯受体的混溶性制备高效率 有机太阳能电池^{*}

林文源^{a,b} 朱清哲^{a,b} 马云龙^{*,b} 王鹏^{b,e} 万硕^{b,d} 郑庆东^{*,b,c}

(^a 福州大学化学学院 福州 350108)

(^b 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

(^c 南京大学现代工程与应用科学学院 南京 210093)

(^d 中国科学院大学 北京 100049)

(^e 上海科技大学物质科学与技术学院 上海 201210)

摘要 除了非富勒烯受体的设计与合成, 聚合物给体的选择对非富勒烯太阳能电池的光伏性能同样重要. 本工作设计并合成一种共轭骨架无 sp^3 杂化碳原子的新型非富勒烯受体(命名为 MDB), 并将其作为模型化合物研究给受体混溶性和分子有序堆积对太阳能电池性能的影响. 本工作选择三种宽带隙聚合物给体(PM6、J71 和 P3HT)与 MDB 共混来制备太阳能电池. 得益于 MDB 和 PM6 之间适度的混溶性, 由二者组成的混合膜表现出合适的相分离, “face-on” 的分子取向和更紧密有序的分子堆积, 从而促进了载流子传输, 并抑制了电荷复合. 因此基于 PM6:MDB 的器件实现了 13.26% 的优异光电转换效率, 远高于基于 J71:MDB (8.16%)和 P3HT:MDB (0.45%)的器件. 该工作证明了给体-受体之间合适的混溶性是实现高效率有机太阳能电池的关键因素之一, 这对有机光伏材料的设计与合成具有重要指导意义.

关键词 有机太阳能电池; 非富勒烯受体; 聚合物给体; 混溶性; 光电转换效率

Rationally Tuning Blend Miscibility of Polymer Donor and Nonfullerene Acceptor for Constructing Efficient Organic Solar Cells^{*}

Lin, Wenyuan^{a,b} Zhu, Qingzhe^{a,b} Ma, Yunlong^{*,b} Wang, Peng^{b,e}
Wan, Shuo^{b,d} Zheng, Qingdong^{*,b,c}

(^a College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

(^b State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

(^c College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093)

(^d University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(^e School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210)

Abstract Besides the design and synthesis of nonfullerene acceptors, the selection of polymer donors is also critical in determining the photovoltaic performance of nonfullerene organic solar cells (OSCs). However, the selection criteria of polymer donors for nonfullerene OSCs has been rarely investigated. In this work, a novel nonfullerene acceptor (MDB) with sp^3 -hybridized-carbon-free ladder-type skeleton was developed and used as a model compound to study the effects of miscibility and molecular ordering in determining the performance of MDB-based solar cells. In order to achieve matched energy levels and complementary absorption, three wide-bandgap polymers (PM6, J71, and P3HT) with different chemical structures were selected to blend with MDB for OSCs. The donor:acceptor miscibilities of the three blends were estimated by contact angle measurements, while their crystallinity and phase separation were investigated by grazing incidence wide-angle X-ray scattering characterization and atomic force microscopy measurement, respectively. The interfacial tension values between MDB and PM6, MDB and J71, as well as MDB and P3HT were determined as 0.49, 0.16, and 2.00 $mN \cdot m^{-1}$, in that order. Owing to the proper miscibility between MDB and PM6, the resulting blend film exhibits suitable phase separation, “face-on” molecular orientation as well as compact molecular π - π stacking, which promotes carrier transport and suppresses bimolecular recombination. As a result, the best-performance OSC based on PM6:MDB delivered an outstanding PCE of

^{*}Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*}E-mail: mayunlong@fjirsm.ac.cn; zhengqd@nju.edu.cn

Received December 31, 2021; published March 7, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22075287, 52130306) and the Program of Youth Innovation Promotion Association CAS (No. 2021000060).

^{*}庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

项目受国家自然科学基金(Nos. 22075287, 52130306)和中科院青年创新促进会项目(No. 2021000060)资助.

13.26%. In contrast, J71:MDB-based devices exhibited a lower PCE of 8.16%, due to the excessively high miscibility of J71 and MDB. As for P3HT:MDB-based devices, the poor miscibility between P3HT and MDB provides the driving force for the formation of large phase separation, which leads to an extremely low PCE of 0.45%. This work demonstrates that suitable miscibility is one of the key factors to achieve high-performance OSCs, which is an important guideline for the design and selection of next-generation photovoltaic materials.

Keywords organic solar cells; nonfullerene acceptors; polymer donors; miscibility; power conversion efficiency

1 引言

有机太阳能电池(OSC)因具有质轻、柔性、可溶液加工和光学带隙连续可调等优点成为当前能源化学领域的研究前沿之一^[1-5]. 近5年来, 梯形稠环非富勒烯受体的兴起极大地促进了 OSC 的发展. 与传统富勒烯类电子受体(如 PC₇₁BM 和 PC₆₁BM)相比^[6-7], 非富勒烯受体具有独特的优势, 如分子结构易裁剪、消光系数高、吸收和能级易调控以及激子结合能小等^[8-10]. 目前非富勒烯 OSC 的光电转换效率(PCE)已经突破 18%, 显示出巨大的发展潜力和广阔的应用前景^[11-15].

前期对稠环非富勒烯受体的研究主要集中在共轭骨架上含有 sp³ 杂化桥碳类的分子(如 ITIC 和 CO₈DFIC)^[16]. 主要是因为通过在桥碳原子上键接侧链可有效抑制目标受体分子的过度聚集, 改善其与给体材料间的混溶性, 进而获得理想的活性层形貌^[17]. 然而, 这些伸展到共轭骨架平面外的侧链不可避免地破坏受体分子间的紧密π-π堆积, 不利于载流子传输和光伏性能的进一步提升. 针对这一问题, 2020 年我们课题组^[18]开发了一类π共轭骨架上无 sp³ 杂化碳的非富勒烯受体材料体系(M 系列), 并提出利用“邻位侧链”位阻效应来抑制受体分子的过度自聚. 我们发现, 通过优化共轭骨架上侧链的长度、类型、位置可有效调控目标受体材料的结晶性能、分子堆积结构以及分子取向行为^[19]; 通过端基卤化^[20]、引入助色团或改变稠环单元的芳香性可有效调节受体分子的吸收特性和电子能级^[21]; 通过不对称硒吩取代策略可增强分子间的相互作用, 进而改善目标受体的载流子传输性能和光伏性能^[22]. 基于该类材料制备的电池器件实现了高达 16.66% 的认证效率^[23].

除了设计与优化受体的分子结构, 聚合物给体的选择对器件的光伏性能同样至关重要^[24-27], 然而目前对非富勒烯太阳能电池中给体材料的选择标准很少有人研究. 尽管从电子能级和光谱吸收等数据可以在一定程度上缩小给体材料的选择范围^[28], 但仍存在不确定性. 特别是, 非富勒烯受体各向异性的分子骨架和与聚合物给体相似的化学结构增加了聚合物给体材料选择的复杂性^[29-30]. 因此, 迫切需要进一步补充和完善非富勒烯太阳能电池给体的选择方法^[31-34].

基于以上考虑, 我们使用不含 sp³ 杂化碳原子的梯形稠环单元设计并合成出一个新型非富勒烯小分子受体 MDB(图 1), 该分子具有窄的光学带隙($E_g=1.39$ eV)并倾向于“face-on”分子取向. 为了更好地理解不同聚合物对器件光伏性能的影响, 我们挑选了三种经典的聚合物给体(PM6、J71 和 P3HT)与 MDB 共混制备太阳能电池^[35-38], 并对器件中给体:受体的混溶性、活性层形貌和相关器件参数进行了系统表征. 结果发现, 三组器件的光伏性能表现出很大差异. MDB 和 PM6 之间由于具有合适的混溶性, 由二者组成的混合膜表现出适度的相分离和更紧密有序的分子堆积, 相应的电池器件表现出更高且更平衡的载流子传输以及受抑制的电荷复合, 其 PCE 可达 13.26%. 相比之下, 基于 J71:MDB 和 P3HT:MDB 器件的 PCE 相对较低, 分别为 8.16% 和 0.45%. J71:MDB 器件性能不佳主要归因于 MDB 和 J71 之间过度混溶导致共混体系难以发生适当的相分离. 而对于 P3HT:MDB 器件, 其性能低主要是由于 P3HT 和 MDB 之间太差的混溶性致使相应的共混膜表现出过度的相分离和大量“edge-on”的分子取向.

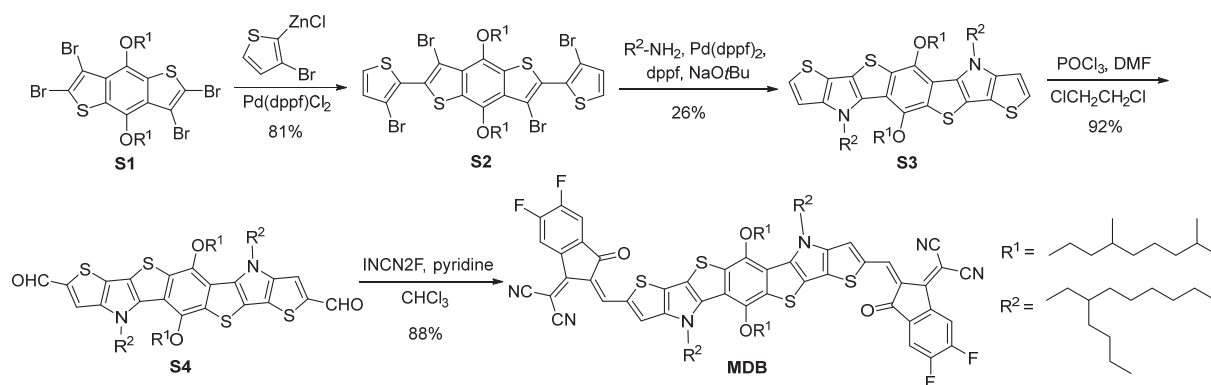


图 1 受体 MDB 的合成路线

Figure 1 Synthetic route of the acceptor MDB

2 结果与讨论

2.1 受体 MDB 的合成

受体 MDB 的合成路线如图 1 所示. 化合物 **S1** 合成参考以前文献中报道的方法^[21]. 将化合物 **S1** 和(3-溴-2-噻吩基)氯化锌在 10 mol% 的 Pd(dppf)Cl₂ 催化条件下, 通过 Negishi 型交叉偶联反应得到化合物 **S2**, 收率为 81%. 然后, 化合物 **S2** 通过 Buchwald-Hartwig 芳胺化反应得到梯形稠环化合物 **S3**, 收率为 26%. 接着用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 POCl₃ 对 **S3** 进行甲酰化, 得到醛基化合物 **S4**, 收率为 92%. 最后, 使用催化剂量的吡啶作为缚酸剂, 醛基化合物 **S4** 与端基 5,6-二氟-3-(二氰基亚甲基)茚-1-酮(INCN2F)通过 Knoevenagel 缩合反应得到目标非富勒烯受体 MDB, 产率为 88%. MDB 为深蓝色粉末, 易溶于常规有机溶剂, 如二氯甲烷、甲苯和氯仿等, 其纯度和化学结构通过 ¹H NMR、¹³C NMR、¹⁹F NMR、高分辨质谱(HRMS)和元素分析进行表征, 详细数据见实验部分.

2.2 受体 MDB 的光物理和电化学特性

受体 MDB 在氯仿溶液(5 × 10⁻⁶ mol/L)和薄膜态下的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱如图 2b 所示, 相关的光

学参数总结于表 1. 溶液中的 MDB 在 600~800 nm 区域具有很强的吸收, 并且在 745 nm 波长处显示一个吸收峰, 其摩尔消光系数约为 2.06 × 10⁵ L·mol⁻¹·cm⁻¹. 与溶液吸收光谱相比, MDB 在薄膜态下的吸收光谱表现出红移和拓宽的特征, 这是有机半导体材料常见的一种现象, 因为在固态下分子堆积结构更加紧密和有序. MDB 薄膜的最大吸收峰和吸收边分别位于 771 和 890 nm 处. 根据起始吸收波长计算得到 MDB 的光学带隙(*E_g^{opt}*)为 1.39 eV, 接近肖克利-奎塞极限模型理论中的理想带隙(1.34 eV)^[39]. 图 2b 中给出了 3 个常用宽带隙聚合物给体 PM6、J71 和 P3HT 的薄膜吸收光谱, 可以发现, 它们的吸收范围都集中在 350~700 nm, 与受体 MDB 的薄膜能够形成很好地吸收互补. 如图 S1a 所示, 基于 PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 的混合膜可以有效吸收波长为 350~900 nm 范围内的光子, 这有利于提高所制备器件的短路电流(*J_{sc}*). 值得注意的是, 与基于 J71:MDB 和 P3HT:MDB 的混合膜相比, PM6:MDB 混合膜表现出更强的光捕获能力, 这可能与更规整的分子堆积有关. 文中提到的聚合物 PM6、J71 和 P3HT 的化学结构如图 2a 所示.

表 1 MDB 的光学和电化学特性

Table 1 Optical and electrochemical properties of MDB

Molecule	$\varepsilon/(\times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{solution } a}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{film } b}/\text{nm}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt } c}/\text{eV}$	HOMO ^d /eV	LUMO ^d /eV
MDB	2.06	745	771	1.39	-5.58	-3.97

^a Absorption peak in diluted chloroform solution; ^b absorption peak in thin film; ^c optical bandgap determined by λ_{onset} in thin film; ^d measured by cyclic voltammetry.

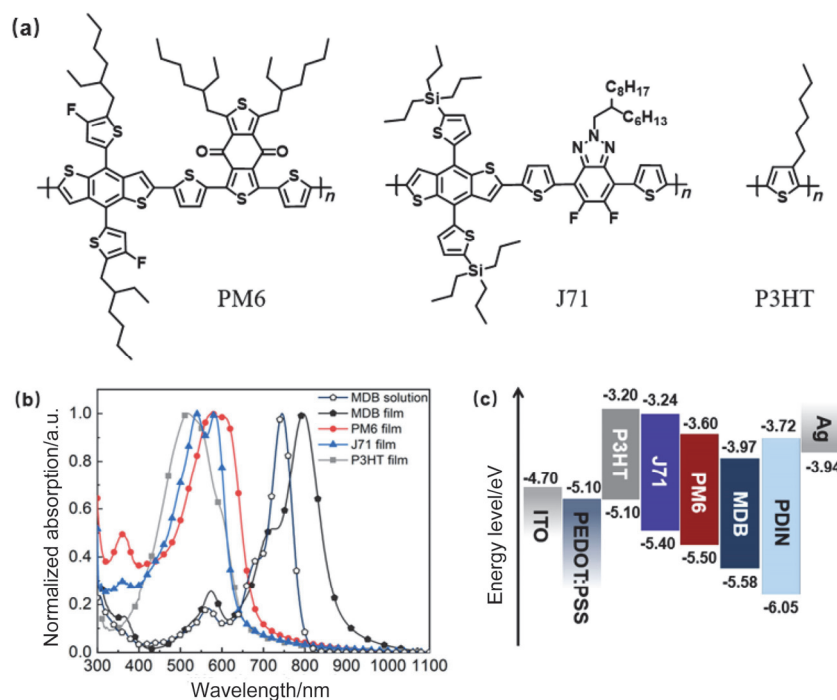


图 2 (a) PM6、J71 和 P3HT 的分子结构; (b) MDB、PM6、J71 和 P3HT 的溶液或薄膜吸收光谱; (c) 本工作中所使用材料的能级图

Figure 2 (a) Molecular structures of PM6, J71 and P3HT; (b) normalized absorption spectra of MDB, PM6, J71, and P3HT in solution or thin film state; (c) energy level diagram of the materials utilized in this work

接着, 我们采用循环伏安法(CV)研究受体 MDB 的电化学性能, 结果如图 S1b 所示, 相应的数据总结在表 1 中. MDB 的起始氧化电位(ϕ_{ox})和起始还原电位(ϕ_{red})分别为 0.76 V 和 -0.85 V, 根据公式 $E_{HOMO/LUMO} = -(4.82 + \phi_{ox}/\phi_{red})$ 可以计算出 MDB 的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能级分别为 -5.58 eV 和 -3.97 eV. PM6、J71 和 P3HT 的 HOMO 和 LUMO 能级分别显示在图 2c 中, 可以看出三个聚合物给体与 MDB 之间的能级差都在 0.08 eV 以上. 考虑到非富勒烯受体所需的激子解离能较低(0.05 eV)^[40], 基于 PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 制备的器件应该都能实现高效的激子解离与电荷转移. 为了验证该推测, 我们测试了单组分薄膜和混合膜的荧光性质. 根据三种聚合物给体和 MDB 的吸收特性, 我们使用 550 nm 和 780 nm 两个不同激发波长激发聚合物给体和 MDB. 如图 S3a 所示, 与纯 MDB 薄膜相比, 三组混合膜的荧光强度都呈现出明显地降低, 这表明从 MDB 中解离出的空穴能够有效地转移到三个聚合物给体. 此外, 从图 S3b 中可以看出, 三个聚合物的荧光强度随着 MDB 的引入也表现出大幅下降, 这证明这三种聚合物在激发后解离的电子也能高效地转移到 MDB 受体.

2.3 器件的光伏性能

为了评估受体 MDB 的光伏性能, 我们采用氧化铟锡(ITO)/聚 3,4-乙炔二氧噻吩:聚苯乙炔磺酸盐(PEDOT:PSS)/活性层/*N,N'*-双[3-(二甲氨基)丙基]花-3,4,9,10-四羧酸二酞亚胺(PDIN)/Ag 的正置器件结构制备太阳能电池, 其中选择 PM6, J71 和 P3HT 作为聚合物

给体材料, 主要是因为它们与受体 MDB 之间具有互补的吸收和匹配的能级. 我们通过不同的制备条件来优化器件的光伏性能, 包括优化给体:受体(D:A)的质量比, 添加剂和退火温度, 详细的光伏参数总结在表 S1~S3 中. 最佳的活性层制备条件是混合总浓度为 16 mg/mL 的 PM6(J71 或 P3HT):MDB 的氯仿溶液, 并使用 0.5% (体积分数)1-氯萘(CN)作为添加剂, 然后在 90 °C 下退火 5 min. 基于 MDB 和三种聚合物给体的最优器件的电流密度-电压(*J-V*)曲线展示在图 3a 中, 相关器件参数列于表 2.

在最佳器件制备条件下, 基于 PM6:MDB 器件的 PCE 为 13.26%, 其中开路电压(V_{oc})为 0.91 V, J_{sc} 为 21.64 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子(FF)为 67.65%. 相比之下, 虽然 J71:MDB 的器件表现出稍高的 V_{oc} (0.92 V), 但是较低的 J_{sc} (17.26 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)和 FF(51.46%)最终导致了相对较低的 PCE, 为 8.16%. 对于 P3HT:MDB 器件, 它的 PCE 是 3 组器件中最低的, 仅为 0.45%, 其中 V_{oc} 为 0.48 V, J_{sc} 为 2.07 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF 为 45.08%. 较低的 V_{oc} 主要是由于 P3HT 相对较高的 HOMO 能级所致. 图 3b 显示了在单色光下测量的最优器件的 EQE 光谱. 可以发现 3 个器件表现出相似的光谱响应范围, 即都集中在 300~900 nm, 这与图 S1a 中相应混合膜的吸收光谱一致. 在该光谱响应范围内, 3 个器件的 EQE 值有很大差异, 其中 PM6:MDB 器件最高, J71:MDB 器件次之, P3HT:MDB 器件最低, 这可能归因于活性层的光捕获能力和形貌的区别. 根据 PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 器件的 EQE 谱图中得到的积分 J_{sc} 分别为 21.00、17.09 和 1.98

表 2 基于 PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 器件的光伏参数

Table 2 Photovoltaic parameters of the devices based on PM6:MDB, J71:MDB, and P3HT:MDB

D:A	V_{oc}^a/V	$J_{sc}^a/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	Integrated $J_{sc}^b/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF ^a /%	PCE ^a /%
PM6:MDB	0.91 (0.91±0.01)	21.64 (21.58±0.23)	21.00	67.65 (66.92±1.32)	13.26 (13.14±0.12)
J71:MDB	0.92 (0.92±0.01)	17.26 (17.13±0.31)	17.09	51.46 (50.89±3.26)	8.16 (8.02±0.22)
P3HT:MDB	0.48 (0.48±0.01)	2.07 (2.03±0.11)	1.98	45.08 (42.11±4.26)	0.45 (0.41±0.08)

^a In parentheses are average values based on 10 devices. ^b The values are calculated by integrating the EQE spectra.

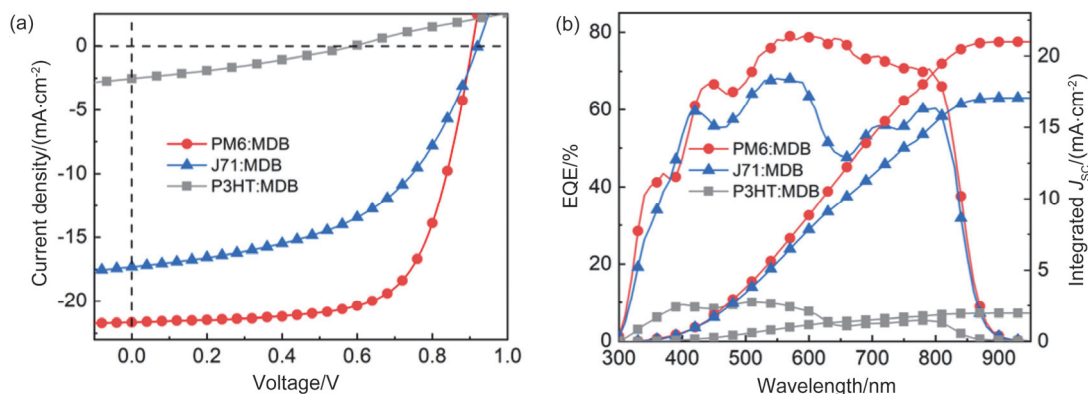


图 3 基于 PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 最佳器件的(a) *J-V* 曲线和(b)外量子效率光谱

Figure 3 (a) *J-V* curves and (b) EQE spectra of the best-performing PSC devices based on PM6:MDB, J71:MDB, and P3HT:MDB

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这与从 J - V 测量中得到的 J_{sc} 值相吻合, 偏差在 5% 以内。

2.4 器件物理动力学分析

如上所述, 尽管三个聚合物给体与受体 MDB 之间都具有互补的吸收和匹配的能级, 但三组电池器件的性能却表现出极大的差别。为了了解其中的原因, 我们对相关器件进行了系列的物理动力学特性表征, 包括电荷的产生、传输和复合。首先, 我们测量了相关器件的光电流密度(J_{ph})对有效电压(V_{eff})的依赖性, 以评估其电荷生成和提取特性^[41]。如图 4a 所示, 在 $V_{\text{eff}}=2.0$ V 时, PM6:MDB 和 J71:MDB 器件的 J_{ph} 均达到饱和(J_{sat}), 然而 P3HT:MDB 器件的 J_{ph} 对 V_{eff} 仍具有很强的依赖性, 这意味着其激子解离(P_{diss})或电荷收集(P_{c})的效率较低。在短路条件和最大功率输出条件下的 $J_{\text{ph}}/J_{\text{sat}}$ 值分别表示 P_{diss} 和 P_{c} 。经计算, PM6:MDB、J71:MDB 和 P3HT:MDB 器件的 $P_{\text{diss}}/P_{\text{c}}$ 值分别为 97.03%/82.14%、90.00%/67.93% 和 57.03%/36.40%。结果表明, P3HT:MDB 器件的 P_{diss} 和 P_{c} 是三个器件中最低的, 这可能是由于其活性层形态较差。对于 PM6:MDB 器件和 J71:MDB 器件, 两者之间的 P_{diss} 差异不大, P_{c} 应该是造成两种器件性能差异的主要原因之一。

随后, 我们使用空间电荷限制电流(SCLC)法^[42]评估了单组分 MDB 薄膜和三种混合薄膜的电荷传输特性。

测量电子迁移率(μ_{e})和空穴迁移率(μ_{h})的单载流子器件结构分别为 ITO/ZnO/活性层/Ca/Al 和 ITO/PEDOT:PSS/活性层/MoO₃/Ag。测试结果如图 S2 和图 4b 所示, 相关数据总结在表 S4 中。通过对暗态下 J - V 曲线的拟合计算得到纯 MDB 薄膜的 μ_{e} 为 $2.37\times 10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 而 PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 混合膜的空穴迁移率分别为 $1.47\times 10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $9.76\times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $1.58\times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。可以发现, 与纯 MDB 薄膜相比, 三个混合膜的空穴迁移率表现出不同程度的下降, 其中 P3HT:MDB 薄膜下降最为明显, 这可能是因为聚合物的引入, 特别是 P3HT, 破坏了有利于电子在垂直方向传输的分子堆积和取向。PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 混合膜的空穴迁移率分别为 $6.90\times 10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $5.30\times 10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $9.27\times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。根据上述数据, 得到 PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 混合膜的 $\mu_{\text{h}}/\mu_{\text{e}}$ 比值依次为 4.70、5.43 和 5.87。更高和更平衡的 μ_{h} 和 μ_{e} 能够提升载流子收集效率并抑制混合膜中双分子复合几率, 进而有助于提高相应器件的 J_{sc} 和 FF。

为了进一步了解三个器件的电荷复合动力学, 我们测试了 J_{sc} 和 V_{oc} 对入射光强(P_{light})的依赖关系。 J_{sc} 和 P_{light} 之间的关系可以用幂律方程 $J_{\text{sc}}\propto P_{\text{light}}^{\alpha}$ 表示, 其中 α 反映了器件的双分子复合几率, 双分子复合越少, α 值越接

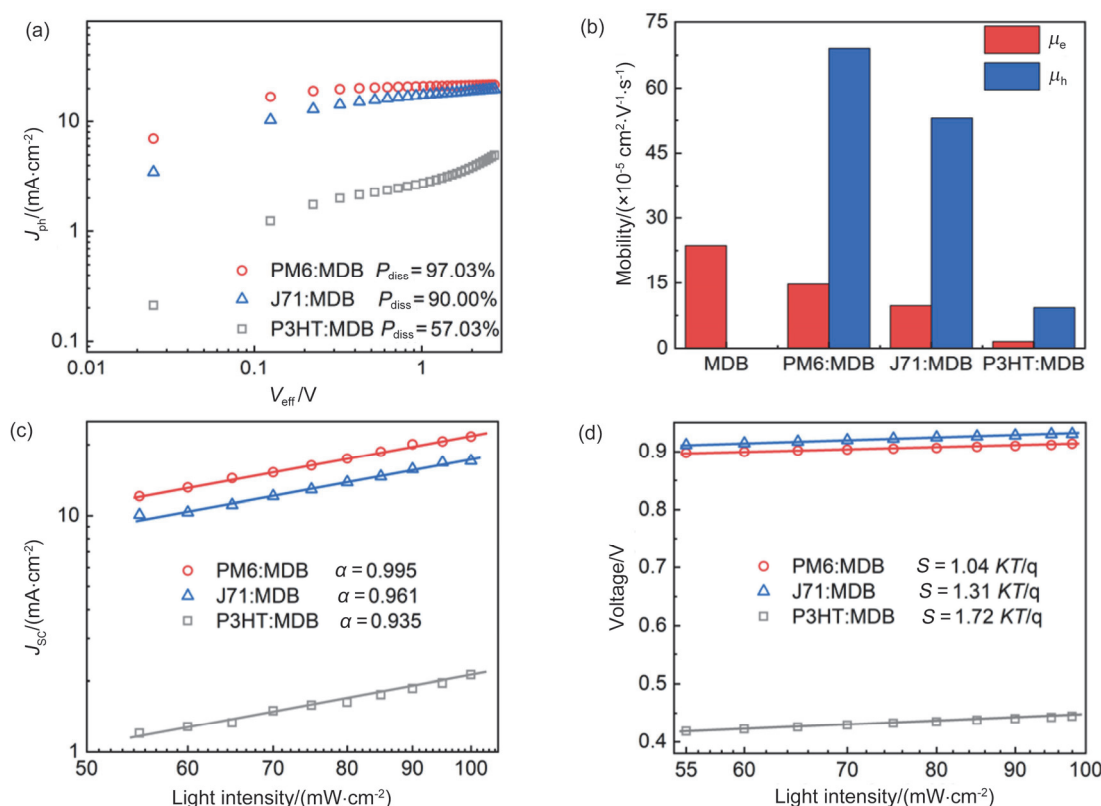


图 4 基于 MDB 和不同给体器件的(a) $J_{\text{ph}}-V_{\text{eff}}$ 曲线; (b) 空穴和电子迁移率; (c) J_{sc} 相对 P_{light} 特征曲线以及(d) V_{oc} 相对 P_{light} 的特征曲线

Figure 4 (a) $J_{\text{ph}}-V_{\text{eff}}$ curves; (b) hole and electron mobilities; (c) J_{sc} versus P_{light} characteristics and (d) V_{oc} versus P_{light} characteristics of the devices based on MDB with different donors

近于 1^[43]. 如图 4c 所示, 基于 PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 器件的 α 值依次为 0.995, 0.961 和 0.935. 较小的 α 值表明器件的双分子复合较严重, 这与 P3HT:MDB 器件较低的 J_{sc} 和 PCE 相一致. V_{oc} 与 P_{light} 的相互关系可以表示为 $V_{oc} \propto kT/q \ln(P_{light})$, 其中 k 、 T 和 q 分别是玻尔兹曼常数、开尔文温度和基本电荷. 斜率 n (通常在 1 到 2 之间) 可以作为缺陷复合的评价指标, 斜率越小意味着缺陷复合越少^[44]. 如图 4d 所示, PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 器件的斜率 n 值依次为 1.04, 1.31 和 1.72, 这说明基于 PM6:MDB 的器件有着更少的陷阱复合. 总的来说, 较少的电荷复合, 更高且更平衡的电荷传输, 以及更高效的激子解离, 共同导致了基于 PM6:MDB 器件中更高的 J_{sc} 和 FF 值.

2.5 活性层形貌和微结构表征

有机太阳能电池的光伏性能与其活性层形貌密切相关. 在本工作中, 我们使用原子力显微镜 (AFM) 和透射电镜 (TEM) 表征了三个混合膜的形貌特征. AFM 使用定量纳米力学 (QNM) 模式进行测量. 如图 5a~5c 所示, PM6:MDB, J71:MDB 和 P3HT:MDB 混合膜的均方根粗糙度 (R_q) 值分别为 0.86、1.01 和 1.98 nm. P3HT:MDB 混合膜的粗糙表面可能与 P3HT 和 MDB 之间混溶性较小有关. 更平整的活性层表面能够改善活性层和阴极之间的界面接触, 从而有利于电荷提取, 这与 PM6:MDB 器件具有更高的 P_c 值相吻合. AFM 的粘附力图如图 5d~5f 所示, 可以看出 J71:MDB 混合膜没有明显的相分离,

这种形貌对于混合膜中载流子的传输是不利的. 尽管 PM6:MDB 和 P3HT:MDB 混合膜都表现出清晰的相分离, 但 PM6:MDB 混合膜中呈现出明显且分散更均匀的纤维状结构的相形态, 这对混合膜中高效的激子解离和电荷传输是有利的. 相比之下, P3HT:MDB 混合膜中的相分离尺寸较大, 且呈不均匀分布. TEM 测试结果如图 S4 所示. 同样可以看出, P3HT:MDB 混合膜表现出过度相分离, 而 J71:MDB 混合膜没有明显的相分离, 只有 PM6:MDB 混合膜表现出纳米纤维状结构的相分离. 总的来说, 三个共混薄膜的形貌与它们的器件光伏性能一致.

为了分析混合膜各组分间的混溶性和混合膜形貌不同的成因, 我们通过接触角的测量计算了每种材料的表面能^[45-46]. 在接触角的测量中, 我们选用水和二碘甲烷作为探测液体, 测试结果如图 6 所示. 根据接触角的数据我们计算出 PM6, J71, P3HT 和 MDB 的色散力 (γ^d) 与极性力 (γ^p) 值, 具体的数值总结在图表 S5 中, 详细的计算过程在测试方法中提供. 根据 Owens 二液法计算得到 MDB、PM6、J71 和 P3HT 的总表面能 (γ) 分别为 34.06、29.77、32.13 和 24.19 mN/m. 两种材料间混溶性可以通过界面张力 (γ_{A-B}) 和 Flory-Huggins 相互作用参数 (χ_{A-B}) 来评估, 它们的计算公式分别为 $\gamma_{A-B} = \gamma_A + \gamma_B - [(\gamma_A^d \times \gamma_B^d)/(\gamma_A^d + \gamma_B^d) - (\gamma_A^p \times \gamma_B^p)/(\gamma_A^p + \gamma_B^p)] \times 4$ 和 $\chi_{A-B} = K[(\gamma_A)^{1/2} - (\gamma_B)^{1/2}]^2$. 其中 K 是一个正相关正常数, γ_A 和 γ_B 分别是两种不同材料 (此处命名为 A 或 B) 的表面

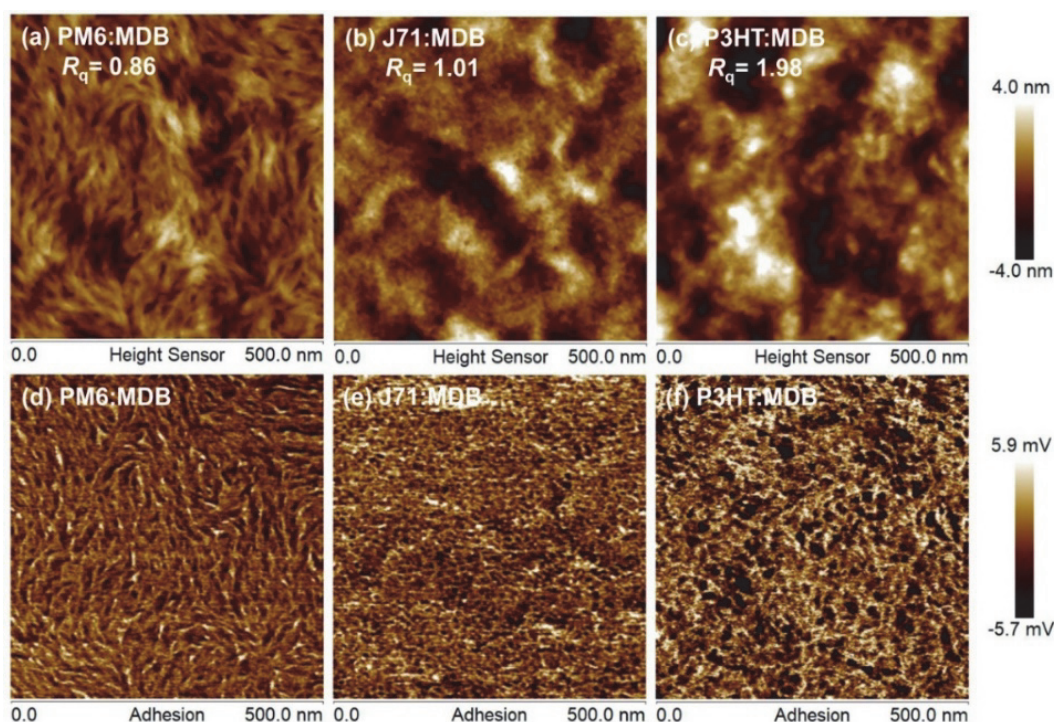


图 5 (a, d) PM6:MDB, (b, e) J71:MDB 和 (c, f) P3HT:MDB 混合薄膜的 AFM 高度图和相应的粘附力图 (500 nm × 500 nm)

Figure 5 AFM height images and the corresponding adhesion images of (a, d) PM6:MDB, (b, e) J71:MDB, and (c, f) P3HT:MDB blend films (500 nm × 500 nm)

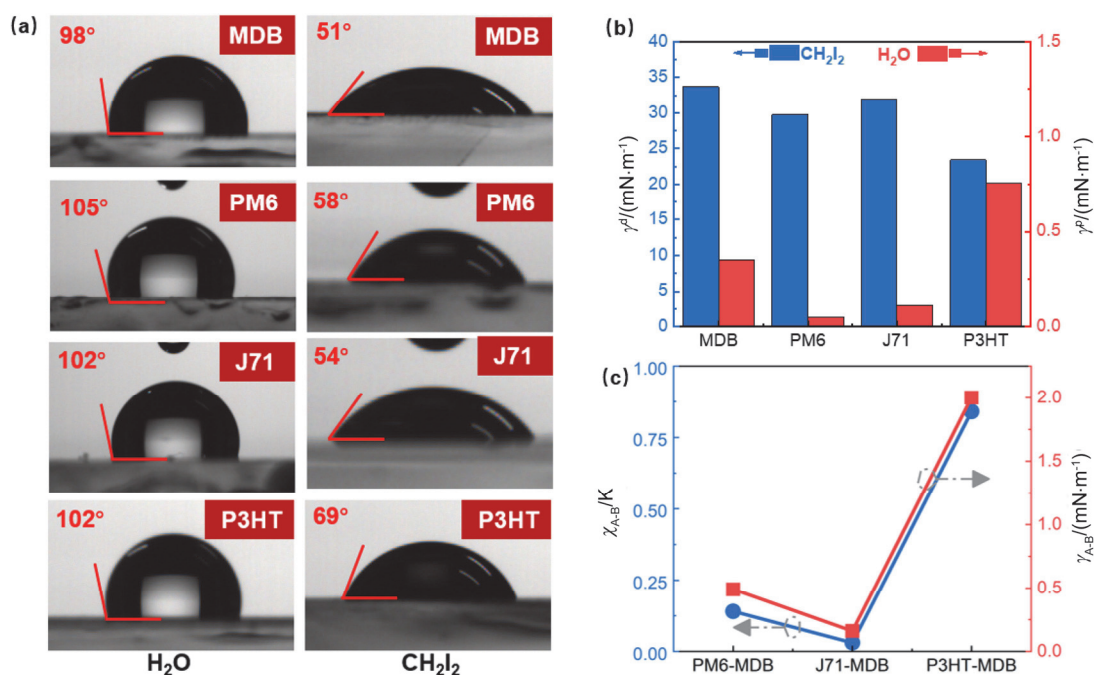


图6 (a)纯MDB, PM6, J71和P3HT薄膜上的水和二碘甲烷液滴的接触角图像; (b) MDB, PM6, J71和P3HT的色散力(γ^d)和极性力(γ^p)分量; (c) MDB和不同给体之间的界面张力(γ_{A-B})和Flory-Huggins相互作用参数(χ_{A-B})

Figure 6 (a) Contact angle images of water and diiodomethane droplets on the neat films of MDB, PM6, J71 and P3HT; (b) dispersion (γ^d) and polarity (γ^p) components of MDB, PM6, J71 and P3HT; (c) interfacial tension (γ_{A-B}) and Flory-Huggins interaction parameters (χ_{A-B}) between MDB and different donors

张力^[47-48]. (γ_{A-B})与(χ_{A-B})值越小, 两个材料间的混溶性越高, 反之则说明混溶性越低. 如图6c所示, 三组混合膜中, P3HT与MDB间的界面张力最大(2.00 mN/m), 其次是PM6与MDB之间的界面张力(0.49 mN/m), 而J71与MDB之间的界面张力最小(0.16 mN/m). χ_{A-B} 也呈现出同样的变化趋势, 从大到小依次为P3HT和MDB之间的0.84 K, PM6和MDB之间的0.14 K以及J71和MDB之间的0.03 K. 当混合膜中两组分混溶性较大时, 很难实现有效的相分离, 这就解释了J71:MDB混合膜中相分离较小的原因. 过小的相分离会降低混合膜的相区纯度, 进而导致缺陷复合增加. 但是, P3HT和MDB之间过低的混溶性会减少混合膜中相界面面积, 使得光生激子无法及时且高效地解离, 这是导致P3HT:MDB器件性能较低的主要原因之一. 对于PM6:MDB混合膜, 两组分间合适的混溶性可以提供适度的相分离和足够的相界面, 同时避免对紧密有序分子堆积的过度干扰, 这有助于改善电荷传输并抑制电荷复合. 总之, 为了获得理想的形貌, 活性层中给体和受体间需要具有适度的混溶性.

我们进一步使用掠入射广角X射线衍射(GIWAXS)测试研究三个混合膜和纯小分子薄膜中分子的结晶性能和取向行为^[49]. 二维(2D)GIWAXS衍射图和相应的一维(1D)线剖面图显示在图7, 详细参数总结在表S6. 如图7a所示, MDB薄膜在面内方向 $q_{xy}=3.30\text{ nm}^{-1}$ 处有一个(100)衍射峰, 在面外方向 $q_z=18.00\text{ nm}^{-1}$ 处有一个

明显的(010) π - π 堆积峰, 表明受体MDB在其纯膜中倾向于与基底平行的“face-on”取向, 这有利于载流子沿纵向高效传输. 根据MDB的(010)衍射峰的位置和半峰宽可以估计出其 π - π 堆积距离($d_{\pi-\pi}$)为0.349 nm, 相干长度(CL)为23.56 nm. 随着聚合物给体的引入, 所得三个混合膜的(010)衍射峰都向低 q 区偏移, 意味着分子间 $d_{\pi-\pi}$ 都在增大, 这与前面提及的迁移率测试结果相吻合. 经计算, PM6:MDB, J71:MDB和P3HT:MDB混合膜中分子的 $d_{\pi-\pi}$ 依次为0.359 nm ($q_z=17.49\text{ nm}^{-1}$), 0.361 nm ($q_z=17.40\text{ nm}^{-1}$)和0.365 nm ($q_z=17.21\text{ nm}^{-1}$). 此外, 通过定量拟合计算得出PM6:MDB, J71:MDB和P3HT:MDB混合膜的 π - π 堆积CL值分别为24.59, 12.03和8.70 nm, 说明PM6:MDB薄膜的结晶性要优于其它两个混合膜. 与此同时, 我们还发现, 与纯MDB薄膜相比, 三个混合膜的分子取向也发生不同程度的变化. 例如, 对于J71:MDB和PM6:MDB混合膜, 其分子仍然主要倾向于与基底平行的“face-on”取向. 但P3HT:MDB混合膜中的分子则同时存在“face-on”取向和“edge-on”取向, 这一点可以通过其2D GIWAXS衍射图在 q_z 方向同时出现了明显的(h 00)和(010)衍射峰得以证实. 考虑到P3HT主要呈“edge-on”取向^[50], 由此可以推断该薄膜中的(h 00)和(010)衍射峰应分别归属于P3HT和MDB, 意味着P3HT和MDB可以在它们的混合膜中形成两个独立的相, 这与二者较小的混溶性相关. 值得注意的是, 混合膜中存在“edge-on”取向的分子不利于载流子高效

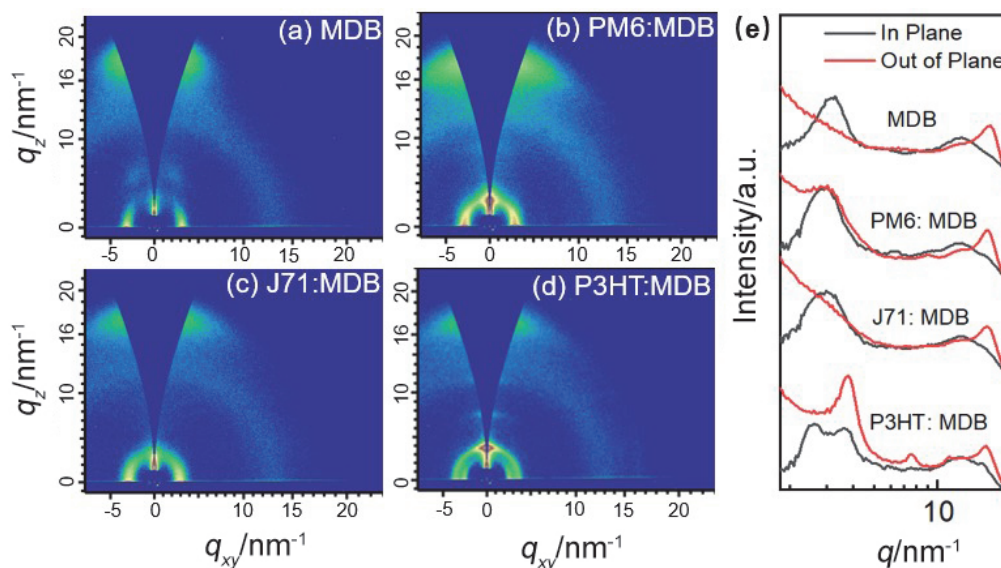


图7 纯MDB薄膜, PM6:MDB, J71:MDB和P3HT:MDB混合膜的(a~d) 2D掠入射广角X射线衍射图和(e)相应的面内(IP)和面外(OOP)方向的1D线切割剖面图

Figure 7 (a~d) The 2D GIWAXS patterns, and (e) corresponding in-plane (IP) and out-of-plane (OOP) 1D integral curves of pure MDB film, PM6:MDB, J71:MDB, and P3HT:MDB blend films

传输, 这可以解释基于 P3HT:MDB 器件较差的载流子传输性能和光伏性能. 对于 PM6:MDB 薄膜, 其更高的结晶性和更紧凑的 π - π 分子堆积有利于提升载流子传输, 并减少电荷复合损失, 从而改善相应器件的光伏性能.

3 结论

在本文中, 我们设计并合成了一个 π 共轭梯形稠环骨架不含 sp^3 杂化碳的小分子受体 MDB. 该材料具有窄的带隙(1.39 eV)并表现出倾向于“face-on”的分子取向. 根据 MDB 的电子能级和吸收光谱, 我们选用了三个经典的宽带隙聚合物, 即 PM6、J71 和 P3HT, 作为电子给体材料与之共混并制备有机太阳能电池. 尽管三个聚合物与 MDB 之间都具有互补的吸收和匹配的能级, 但相应器件的光伏性能却表现出很大差异. 其中基于 P3HT:MDB 器件仅获得 0.45% 的 PCE, 主要原因在于 P3HT 和 MDB 之间较差的混溶性导致相应的混合膜中出现过度的相分离和不利于载流子纵向传输的“edge-on”分子取向. 虽然 J71:MDB 混合膜中的分子倾向于“face-on”取向, 但 J71 与 MDB 之间高度混溶性使得该共混体系难以发生适度的相分离, 进而导致电荷复合严重, 相应的器件效率为 8.16%. 相比之下, PM6 和 MDB 之间合适的混溶性导致相应的共混膜表现出更清晰且带有纤维状结构的相分离, 以及更有序的“face-on”取向的分子堆积. 这种形貌能够促进电荷的产生、传输以及收集, 并抑制电荷复合. 最终, 基于 PM6:MDB 的太阳能电池获得了 13.26% 的 PCE. 该工作不仅为高效非富勒烯材料的分子设计提供一个新思路, 也为聚合物给体材料选配和活性层形貌调控提供了重要参考.

4 实验部分

4.1 MDB 的合成与结构表征

在 50 mL 双口瓶中依次加入 S4 (0.10 g, 0.09 mmol), INCN2F (0.11 g, 0.46 mmol) 和 8 mL 氯仿. 氮气鼓泡 30 min 后加入 0.1 mL 吡啶, 然后加热到 45 °C 反应 3 h. 停止加热, 室温下旋去溶剂, 并用柱层析法提纯粗产物 [$V(\text{petroleum ether}) : V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1 : 1$], 分离得到深蓝色固体 MDB (0.10 g, 88%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.97 (s, 2H), 8.61~8.46 (m, 2H), 7.93 (s, 2H), 7.75~7.67 (m, 2H), 4.78 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 4.42~4.21 (m, 4H), 2.24~1.97 (m, 4H), 1.95~1.75 (m, 4H), 1.51~0.67 (m, 76 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 216.43, 185.88, 155.70, 155.56, 153.07, 152.93, 145.27, 145.21, 138.47, 138.38, 136.70, 134.38, 133.10, 127.71, 126.79, 122.73, 120.34, 119.98, 118.35, 114.90, 114.69, 112.61, 112.43, 109.10, 109.05, 53.09, 39.28, 38.88, 37.52, 37.37, 31.62, 30.68, 30.42, 30.01, 29.48, 28.01, 25.78, 24.77, 22.89, 22.77, 22.68, 22.55, 19.93, 14.06, 13.85; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -123.17 (multiplet appearing as singlet, 2F), -124.26 (multiplet appearing as singlet, 2F); HRMS (MALDI) calcd for $\text{C}_{88}\text{H}_{100}\text{F}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_4$ 1508.6625, found 1508.6650. Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{88}\text{H}_{100}\text{F}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_4$: C 70.00, H 6.68, N 5.57; found C 70.10, H 6.65, N 5.52.

4.2 器件的制备和表征

太阳能电池所采用的结构为 ITO/PEDOT:PSS/活性层/PDIN/Ag. ITO 玻璃依次用洗涤剂、去离子水、丙酮和异丙醇各超声清洗 15 min, 然后在烘箱中干燥 10 h 待

用。烘干后的 ITO 玻璃先通过 UV-O₃ 预处理 15 min, 再将 PEDOT:PSS 水溶液以 3500 r/min 的转速旋涂到 ITO 玻璃表面, 并在空气中以 140 °C 条件下退火 15 min, 然后迅速转移到手套箱中。接下来将活性层溶液旋涂在 PEDOT:PSS 表面, 并在 90 °C 下退火 5 min, 所制备的活性层厚度约为 120 nm。活性层溶液的配制条件为: 给/受体按质量比 1:1 溶解在氯仿中, 总浓度为 16 mg/mL, 添加体积比为 0.5% 的 CN 作为添加剂, 并在 50 °C 下搅拌 4 h。PDIN 的甲醇溶液(2.0 mg/mL)以 3000 r/min 的转速旋涂于活性层表面, 得到厚度约为 10 nm 的缓冲层。最后, 在 1.0×10^{-4} Pa 的压力下, 通过热蒸发将 100 nm 的 Ag 通过掩模板沉积到 PDIN 缓冲层上作为顶电极。器件的有效面积为 4 mm²。

J-V 曲线通过 Keithley 2400 数字源表测试获得, 其中 AM 1.5G (100 mW·cm⁻²) 的模拟太阳光由 Oriel sol3A (Newport) 型太阳光模拟器提供, 并使用 NREL 认证的硅参考电池进行校准。EQE 光谱通过 Newport-EQE 测试系统得到。

4.3 接触角测试

利用 Owens 二液法计算材料的色散力、极性力分量和总表面张力, 计算公式为: $(1 + \cos\theta)\gamma_{\text{pl}} = 2(\gamma_s^{\text{d}} \times \gamma_{\text{pl}}^{\text{d}})^{1/2} + 2(\gamma_s^{\text{p}} \times \gamma_{\text{pl}}^{\text{p}})^{1/2}$, 其中 γ_s 和 γ_{pl} 分别为样品和探测液体的表面能, 而上标 d 和 p 分别表示表面能中的色散力分量和极性力分量, 色散力和极性力分量之和为总表面能。

4.4 GIWAXS 测试

测试样品是在洁净的 Si 衬底上依次旋涂 PEDOT:PSS 和相应的活性层得到, 其中活性层的制备需要在 90 °C 下退火 5 min。GIWAXS 测试是在北京国家纳米科学技术中心的 XEUS SAXS/WAXS 测试系统上完成, 其中 X 射线束的波长为 0.154 nm, 入射角设定为 0.2°。

4.5 激子解离和 SCLC 测试

为了研究相关器件的电荷产生、解离和复合过程, 我们测试了 J_{ph} 与 V_{eff} 间的依赖关系。这里, J_{ph} 和 V_{eff} 通过公式 $J_{\text{ph}} = J_{\text{L}} - J_{\text{D}}$ 和 $V_{\text{eff}} = V_0 - V_{\text{appl}}$ 计算, 其中 J_{L} 和 J_{D} 分别是光照和暗态下的电流密度, V_{appl} 为施加的偏置电压, V_0 为 $J_{\text{ph}} = 0$ 时的电压。通常, 当 J_{ph} 在高 V_{eff} (本例 $V_{\text{eff}} = 2$ V) 时达到饱和(J_{sat})意味着所有光生载流子都能被电极提取。在短路条件和最大输出功率条件下, J_{sat} 与 J_{ph} 的比值(P_{diss} 和 P_{c})可以评价激子解离效率和电荷收集效率。

使用 SCLC 测量空穴(μ_{h})和电子迁移率(μ_{e})。其中测量 μ_{e} 和 μ_{h} 的单载流子器件结构分别为 ITO/ZnO/活性层/Ca/Al 和 ITO/PEDOT:PSS/活性层/MoO₃/Ag。J 由 Keithley 2400 数字源表测试得到。迁移率计算公式如下: $J = 9/8(\epsilon_0 \epsilon_r \mu V^2/L^3)$, 其中 ϵ_0 为真空介电常数(8.85×10^{-12} F·m⁻¹), ϵ_r 为活性层的介电常数(本文均以 3 来计

算), μ 是载流子迁移率, V 是器件两端的电压降值($V = V_{\text{app}} - V_{\text{bi}}$, 其中 V_{app} 是施加到器件的偏压, V_{bi} 是由于两个电极的功函数不同产生的内建电势, L 是活性层厚度。薄膜的厚度是由 Bruker Dektak XT 台阶仪测定, 本工作中使用的活性层厚度约为 120 nm。空穴或电子迁移率可以通过 $J^{1/2}-V$ 曲线的斜率计算得到。

References

- [1] Chen, Z. Y.; Song, W.; Yu, K. B.; Ge, J. F.; Zhang, J. S.; Xie, L.; Peng, R. X.; Ge, Z. Y. *Joule* **2021**, 5, 2395.
- [2] Zhang, M. Q.; Ma, Y. L.; Zheng, Q. D. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2019**, 35, 503 (in Chinese). (张美琪, 马云龙, 郑庆东, 物理化学学报, **2019**, 35, 503.)
- [3] Zhao, R. Y.; Liu, J.; Wang, L. X. *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 1557.
- [4] Lin, Y. Z.; Zhao, F. W.; Wu, Y.; Chen, K.; Xia, Y. X.; Li, G. W.; Prasad, S. K. K.; Zhu, J. S.; Huo, L. J.; Bin, H. J.; Zhang, Z. G.; Guo, X.; Zhang, M. J.; Sun, Y. M.; Gao, F.; Wei, Z. X.; Ma, W.; Hodgkiss, J. C.; Bo, Z. S.; Inganas, O.; Li, Y. F.; Zhan, X. W. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1604155.
- [5] Lu, M.; Zhou, R. M.; Lu, K.; Wei, Z. X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 284 (in Chinese). (吕敏, 周瑞敏, 吕琨, 魏志祥, 化学学报, **2021**, 79, 284.)
- [6] Yang, L.; Gu, W. X.; Yang, Y. F.; Hong, L.; Zhang, X. T.; Xiao, Y.; Wu, X. X.; Peng, A. D.; Huang, H. *Small Methods* **2018**, 2, 1700330.
- [7] Wang, S. S.; Qu, Y. P.; Li, S. J.; Ye, F.; Chen, Z. B.; Yang, X. N. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 748.
- [8] Li, T. F.; Zhan, X. W. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 257 (in Chinese). (李腾飞, 占肖卫, 化学学报, **2021**, 79, 257.)
- [9] Chang, S. L.; Cao, F. Y.; Huang, W. C.; Huang, P. K.; Huang, K. H.; Hsu, C. S.; Cheng, Y. J. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 1722.
- [10] Yu, H.; Arunagiri, L.; Zhang, L.; Huang, J. C.; Ma, W.; Zhang, J. Q.; Yan, H. J. *Mater. Chem. A* **2020**, 8, 6501.
- [11] Liu, F. B.; Liu, J.; Wang, L. X. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2019**, 35, 251 (in Chinese). (刘方彬, 刘俊, 王利祥, 物理化学学报, **2019**, 35, 251.)
- [12] Mishra, A. *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 4738.
- [13] Qin, J. Z.; Chen, Z. H.; Bi, P. Q.; Yang, Y.; Zhang, J. Q.; Huang, Z. Y.; Wei, Z. X.; An, C. B.; Yao, H. F.; Hao, X. T.; Zhang, T.; Cui, Y.; Hong, L.; Liu, C. Y.; Zu, Y. F.; He, C.; Hou, J. H. *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14, 5903.
- [14] Wang, W. X.; Wang, J. Q.; Zheng, Z.; Hou, J. H. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 382 (in Chinese). (王文璇, 王建邱, 郑众, 侯剑辉, 化学学报, **2020**, 78, 382.)
- [15] Miao, J. H.; Ding, Z. C.; Liu, J.; Wang, L. X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 545 (in Chinese). (苗俊辉, 丁自成, 刘俊, 王利祥, 化学学报, **2021**, 79, 545.)
- [16] Lin, Y. Z.; Wang, J. Y.; Zhang, Z. G.; Bai, H. T.; Li, Y. F.; Zhu, D. B.; Zhan, X. W. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1170.
- [17] Zhang, L. L.; Zhu, X. W.; Deng, D.; Wang, Z.; Zhang, Z. Q.; Li, Y.; Zhang, J. Q.; Lv, K.; Liu, L. X.; Zhang, X. N.; Zhou, H. Q.; Ade, H.; Wei, Z. X. *Adv. Mater.* **2021**, 2106316.
- [18] Ma, Y. L.; Cai, D. D.; Wan, S.; Yin, P.; Wang, P. S.; Lin, W. Y.; Zheng, Q. D. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, 7, 1886.
- [19] Wang, P. S.; Ma, Y. L.; Yin, P.; Cai, D. D.; Wan, S.; Zheng, Q. D. *Chem. Eng. J.* **2021**, 418, 129497.
- [20] Wan, S.; Ma, Y. L.; Cai, D. D.; Lin, W. Y.; Wang, P. S.; Wang, J. Y.; Zheng, Q. D. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2010436.
- [21] Ma, Y. L.; Cai, D. D.; Wan, S.; Wang, P. S.; Wang, J. Y.; Zheng, Q. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 21627.
- [22] Tang, C. Q.; Ma, X. L.; Wang, J. Y.; Zhang, X.; Liao, R. C.; Ma, Y. L.; Wang, P.; Wang, P. S.; Wang, T.; Zhang, F. J.; Zheng, Q. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 19314.
- [23] Ma, Y. L.; Zhang, M.; Wan, S.; Yin, P.; Wang, P. S.; Cai, D. D.; Liu, F.; Zheng, Q. D. *Joule* **2021**, 5, 197.
- [24] Zhao, C. B.; Wang, Z. L.; Zhou, K.; Ge, H. G.; Zhang, Q.; Jin, L. X.; Wang, W. L.; Yin, S. W. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 251 (in Chinese). (赵蔡斌, 王占领, 周科, 葛红光, 张强, 靳玲侠, 王文亮, 尹世伟, 化学学报, **2016**, 74, 251.)
- [25] Chao, P. J.; Chen, H.; Zhu, Y. L.; Lai, H. J.; Mo, D. Z.; Zheng, N.;

- Chang, X. Y.; Meng, H.; He, F. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907059.
- [26] Hu, X. M.; Zhong, C. X.; Li, X. Y.; Jia, X.; Wei, Y.; Xie, L. H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 953 (in Chinese). (胡鑫明, 钟春晓, 李晓艳, 贾雄, 魏颖, 解令海, 化学学报, **2021**, *79*, 953.)
- [27] Bai, Y.; Xue, L. W.; Wang, H. Q.; Zhang, Z. G. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 820 (in Chinese). (白阳, 薛灵伟, 王海桥, 张志国, 化学学报, **2021**, *79*, 820.)
- [28] Wang, T.; Sun, R.; Wang, W.; Li, H. N.; Wu, Y.; Min, J. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 761.
- [29] Fan, B. B.; Lin, F.; Oh, J. Y.; Fu, H. T.; Gao, W.; Fan, Q. P.; Zhu, Z. L.; Li, W. J.; Li, N.; Ying, L.; Huang, F.; Yang, C. D.; Jen, A. K. Y. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2101768.
- [30] Huang, B.; Cheng, Y. J.; Jin, H.; Liu, J. B.; Huang, X. X.; Cui, Y. J.; Liao, X. F.; Yang, C. D.; Ma, Z. F.; Chen, L. *Small* **2021**, *17*, 2104451.
- [31] Yi, N.; Ai, Q. Y.; Zhou, W. H.; Huang, L. Q.; Zhang, L. F.; Xing, Z.; Li, X. Y.; Zeng, J. R.; Chen, Y. W. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 10211.
- [32] Zhou, Y. Y.; Li, M.; Lu, H.; Jin, H.; Wang, X. D.; Zhang, Y.; Shen, S. S.; Ma, Z. F.; Song, J. S.; Bo, Z. S. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2101742.
- [33] Xu, X. P.; Bi, Z. Z.; Ma, W.; Wang, Z. S.; Choy, W. C. H.; Wu, W. L.; Zhang, G. J.; Li, Y.; Peng, Q. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1704271.
- [34] Song, X.; Hou, L. C.; Guo, R. J.; Wei, Q.; Yang, L. Q.; Jiang, X. Y.; Tu, S.; Zhang, A.; Kan, Z. P.; Tang, W. H.; Xing, G. C.; Muller-Buschbaum, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 2961.
- [35] Liu, S. Q.; Chen, D.; Zhou, W. H.; Yu, Z. K. N.; Chen, L.; Liu, F.; Chen, Y. W. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4359.
- [36] Jiang, H. L.; Shi, J. M.; Zhang, L.; Xiao, X. Y.; Zhou, W. H. *J. Polym. Res.* **2021**, *28*, 318.
- [37] Ma, R.; Zeng, M.; Li, Y. X.; Liu, T.; Luo, Z. H.; Xu, Y.; Li, P.; Zheng, N.; Li, J. F.; Li, Y.; Chen, R. F.; Hou, J. H.; Huang, F.; Yan, H. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2100492.
- [38] Cai, Y. H.; Li, Y.; Wang, R.; Wu, H. B.; Chen, Z. H.; Zhang, J.; Ma, Z. F.; Hao, X. T.; Zhao, Y.; Zhang, C. F.; Huang, F.; Sun, Y. M. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2101733.
- [39] Rühle, S. *Sol. Energy* **2016**, *130*, 139.
- [40] Zhou, G. Q.; Zhang, M.; Chen, Z.; Zhang, J. Y.; Zhan, L. L.; Li, S. X.; Zhu, L.; Wang, Z. D.; Zhu, X. Z.; Chen, H. Z.; Wang, L. Y.; Liu, F.; Zhu, H. M. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 2971.
- [41] Wu, Y.; Guo, J.; Wang, W.; Chen, Z. H.; Chen, Z.; Sun, R.; Wu, Q.; Wang, T.; Hao, X. T.; Zhu, H. M.; Min, J. *Joule* **2021**, *5*, 1800.
- [42] Swick, S. M.; Alzola, J. M.; Sangwan, V. K.; Amsterdam, S. H.; Zhu, W. G.; Jones, L. O.; Powers-Riggs, N.; Facchetti, A.; Kohlstedt, K. L.; Schatz, G. C.; Hersam, M. C.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000635.
- [43] Cowan, S. R.; Roy, A.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 245207.
- [44] Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Ramaker, R.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 123509.
- [45] Qiu, R. H.; Wu, Z. H.; Li, S. H.; Jiang, H. Y.; Wang, Q.; Chen, Y. C.; Liu, X. C.; Zhang, L. J.; Chen, J. W. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 1208.
- [46] Tang, Y. B.; Lin, B. J.; Zhao, H. Z.; Li, T.; Ma, W.; Yan, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 13021.
- [47] An, Q. S.; Wang, J. W.; Ma, X. L.; Gao, J. H.; Hu, Z. H.; Liu, B.; Sun, H. L.; Guo, X. G.; Zhang, X. L.; Zhang, F. J. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 5039.
- [48] Liang, Z. Q.; Li, M. M.; Wang, Q.; Qin, Y. P.; Stuard, S. J.; Peng, Z. X.; Deng, Y. F.; Ade, H.; Ye, L.; Geng, Y. H. *Joule* **2020**, *4*, 1278.
- [49] Jiang, H. X.; Han, C. Y.; Li, Y. H.; Bi, F. Z.; Zheng, N.; Han, J. H.; Shen, W. F.; Wen, S. G.; Yang, C. M.; Yang, R. Q.; Bao, X. C. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *31*, 2007088.
- [50] Wu, L. L.; Li, H.; Chai, H. Y.; Xu, Q.; Chen, Y. L.; Chen, L. D. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, *3*, 1252.

(Cheng, F.)