

氯介导有机光伏材料^{*}

蒲明瑞^a 何凤^{*,a,b}

(^a 南方科技大学化学系深圳格拉布斯研究所 广东深圳 518055)

(^b 南方科技大学广东省催化重点实验室 广东深圳 518055)

摘要 材料的合理设计对提高有机太阳能电池(OSCs)的能量转换效率(PCE)起着至关重要的作用。近年来有机太阳能电池在给受体材料的研究上取得了巨大成功,为能量转换效率快速增长做出了巨大贡献。目前其最高能量转换效率已经超过 19%,显示出它们在实际应用中的巨大潜力。利用氯介导策略调控给受体材料性能被证明是一种有效的方法,具有重要的应用意义。通过努力,在不断取得的进展和积累的成果上,逐渐形成了“氯介导有机光伏材料体系”。此研究展望简要介绍了近年来利用氯介导策略发展的系列具有代表性的氯介导聚合物给体和富勒烯受体材料体系;强调了氯原子在调控材料能级、分子间堆积、活性层薄膜形貌等方面的能力及其对器件光伏性能的重要影响,探究了其内在机理。此外,还讨论了未来在开发新型氯介导有机光伏材料时应考虑的一些关键问题,如转换效率、成本和稳定性。

关键词 氯介导相互作用; 单晶; 给体材料; 受体材料; 器件物理

Chlorine-Mediated Organic Photovoltaic Materials^{*}

Pu, Mingrui^a He, Feng^{*,a,b}

(^a Department of Chemistry and Shenzhen Grubbs Institute, Southern University of Science and Technology, Shenzhen, Guangdong 518055)

(^b Guangdong Provincial Key Laboratory of Catalysis, Southern University of Science and Technology, Shenzhen, Guangdong 518055)

Abstract The reasonable design of materials plays a crucial role in improving the power conversion efficiency (PCE) of organic solar cells (OSCs). In recent years, OSCs have achieved great success in the research of donor and acceptor materials, making a significant contribution to the rapid growth of efficiency. Currently, their maximum efficiency is over 19%, demonstrating their great potential in practical applications. Chlorine-mediated strategy is proved to be an effective method to regulate the properties of the donor and acceptor materials and has important application significance. Through efforts, our research group has gradually formed a “Chlorine-Mediated Organic Photovoltaic Materials System” based on the continuous progress and accumulated achievements. In this perspective, the development of a series of representative chlorine-mediated polymer donor and non-fullerene acceptor materials using chlorine-mediated strategies in recent years are briefly introduced. The ability of chlorine atoms to regulate material energy levels, intermolecular stacking, active layer film morphology, and their important effects on the photovoltaic performance of devices were emphasized, and their intrinsic mechanisms were explored. In addition, some key issues such as efficiency, cost, and stability that should be considered when developing next generation chlorine-mediated organic photovoltaic materials in the future are also discussed.

Keywords chlorine-mediated interaction; single-crystal; donor materials; acceptor materials; device physics

1 引言

有机太阳能电池(OSCs)作为新一代的光伏技术,因其具有重量轻、机械柔性好、厚度薄、半透明及适合大规模的溶液加工制造等优点,具有巨大的商业应用潜力而受到广大的科研工作者地紧密关注和持续研究^[1-6]。有机太阳能电池中光活性层可以将太阳能转化为电能,

是电池中最重要的部分之一。这样的光电转化的能力得益于活性层的材料的独特光电性质和工作机理。目前的活性层主要由给体材料和受体材料组成。其工作原理主要分为四个部分:首先,活性层给受体材料吸收光产生激子;然后,激子扩散到给/受体界面区域并分离成为电荷载流子(空穴和电子);接着,空穴沿着给体材料,电子沿着受体材料分别传输;最后,电荷载流子经过传输

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: hef@sustech.edu.cn

Received May 22, 2023; published July 4, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22225504, 21975115), the Shenzhen Fundamental Research Program (Nos. JCYJ20200109140801751, JCYJ20210324120010028), the Guangdong Provincial Key Laboratory of Catalysis (No. 2020B121201002).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

项目受国家自然科学基金项目(Nos. 22225504, 21975115)、深圳市基础研究计划项目(Nos. JCYJ20200109140801751, JCYJ20210324120010028)和广东省催化重点实验室(No. 2020B121201002)资助。

层,被相应的电极收集;这样就完成了光电转化的整个过程^[3]. 能量转化效率(PCE)作为一个关键参数用来评价电池性能优劣,它的值取决于开路电压(V_{oc}),短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)的乘积,可以表达为: $PCE = (V_{oc} \times J_{sc} \times FF) / P_{in}$, P_{in} 表示入射光强度,数值一般为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 电池器件的 V_{oc} 数值正比于光活性层中给体材料的最高已占分子轨道(HOMO)能级与受体材料的最低未占分子轨道(LUMO)能级间的差. 因此,可以通过适当的降低给体的 HOMO 能级或者升高受体的 LUMO 能级来实现更高的电压;通过增强给受体各自的吸光能力和相互互补的吸收可以实现更多的光转换以得到较高的 J_{sc} . FF 受到多种因素影响,其中通过调节给受体材料之间的相容性和相互作用来获得优异的活性层形貌可以作为实现优异的 FF 的有效途径. 所以,为了更好地提升有机太阳能电池性能,研究者一直致力于开发新的给受体材料和有效的设计方法来调节光电特性. 卤化策略作为一种简单高效的方法被用于材料的性能调控. 其中,氟化(F)是调节 π 共轭材料光电性能最有效、最常用的分子修饰策略之一. 氟原子的引入可以有效降低能级、增加分子平面性、增加分子间相互作用、增加结晶度和电荷迁移率、调节形态等,这些结果在有机太阳能电池中都得到了研究^[7]. 尽管氟化合物在提高光伏性能方面发挥了重要作用. 但是,氟取代反应繁琐且产率极低、合成过程中副产物难以去除、合成成本高等问题严重限制了有机太阳能电池中在实际中的大规模生产应用. 因此,需要找到一个新的替代方案. 作为氟原子的同族的氯原子(Cl)也被证明可以起到很好调节材料性能的作用. 此外,同族的溴原子(Br)也具备较强的电负性和诱导非共价相互作用的能力,有利于调控材料性能. 但由于 C—Br 键易发生化学反应,溴取代方法在聚合物给体中应用较少,多用于受体材料的合成. 通过文献调研,早期氯取代的方法可以成功地用于设计有机场效应晶体管的 n 型半导体材料中^[8-9],但仅只有极少数氯取代的有机太阳能电池材料被报道^[10-12],但当时的材料效率较低(效率低于 5%),没有引起有机光伏研究者的广泛研究兴趣. 在后续的很长一段时间内,都没有关于氯取代有机光伏材料的新的研究成果发表. 因此,将 Cl 原子引入有机光伏材料中来调节器件性能,不管是在材料合成路线、性能调控规律、光伏器件制备条件及其性能优化潜力等方面可以借鉴的经验都非常有限. 要将氯取代策略发展成为一个有效且被熟知的调控有机光伏材料性能的方法是一个未知、富有挑战却值得为之努力探索研究的领域.

从 2017 年,我们课题组^[13-14]开始逐渐报道关于氯原子介入有机太阳能电池材料后调控其性质及光伏性能的系列研究结果,通过研究的不断深入,发现了其在调节材料性能上的巨大潜力,探究了内在机理. 在不断

取得的进展和成果积累上,逐渐形成了“氯介导有机光伏材料体系”,并总结了氯取代策略在调控材料性能的系统规律. 首先,氯(Cl)具有较强的电负性,其鲍林电负性为 3.2,材料中引入具有强电负性的氯会影响沿着材料共轭主链的电子密度分布,可以有效地降低 LUMO 和 HOMO 能级. C—Cl 键的大偶极矩也是氯取代材料的一个重要特征,可以有效地扩大吸收光谱,加深分子能级. 此外,氯分布在元素周期表的第 17 族和第 3 周期,它的电子构型为 $[\text{Ne}]3s^23p^5$,空的 3d 轨道有助于接受孤对电子对和 π 电子,从而有助于形成 $\text{Cl} \cdots \text{S}$ 和 $\text{Cl} \cdots \pi$ 等非共价相互作用,进一步促进分子间的排列堆积和电荷传输. 此外,通过合成路线的研究,Cl 原子可以容易地以低成本的原料或者路线引入到材料的侧链或主链上. 同时,也要考虑到的是,与氢(120 pm)相比,氯的范德华半径为 175 pm,氯原子的引入会引起较大的空间位阻,影响分子骨架的平面性和分子间的堆积. 这里,我们仅简要综述氯介导有机光伏材料体系中氯取代在调控聚合物给体和非富勒烯受体(NFA)材料的能级、分子堆积行为、活性层形貌与光伏器件性能方面的代表性工作. 最后,还讨论了未来在开发新型氯介导有机光伏材料时应考虑的一些关键问题如效率、成本和稳定性.

2 氯介导有机光伏材料

2.1 氯介导聚合物给体材料

目前的聚合物给体通常是由富电子(D)单元和受电子(A)单元通过 π 桥(如噻吩)连接的长链的 D-A 型共轭聚合物. 对于 D 单元,苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]-二噻吩(BDT)是目前高性能 D-A 型聚合物中使用最多的 D 单元,其具有高共轭度、高平面性和低空间位阻的优点. 其中,BDT 中带有烷基的噻吩(Th)侧链上的氯化反应更受关注. 由于 BDT 单元的主要特点是高平面性,大原子半径的氯原子是否会破坏其平面性是首先需要注意的问题. 在早期研究中,我们将经典聚合物给体 PTB7-Th 的 BDT 单元的噻吩侧链 β -位置氯化,得到了新的聚合物 PBCIT. 研究发现 β -位置氯化的 BDT 不会增加共轭骨架的空间位阻,也不会破坏分子间的堆积. 而且,在基于 PBCIT:ITIC 的电池器件中,由于 PBCIT 有效地降低了 HOMO 的水平,器件的 V_{oc} 显著提升了 0.19 V,获得了超过 1.0 V 的高 V_{oc} (图 1)^[15]. 同年,侯等^[16]将 BDT-2Cl 单元与 BDD 单元结合得到聚合物 PBDB-T-2Cl,将其与 IT-4F 搭配,获得了 14.4% 的效率. 近期,我们也将 BDT-2Cl 与双噻吩稠化的苯并噻唑单元结合得到聚合物 PBD-Cl(图 2-1),其与受体 N3 匹配后可以得到 17.17% 的优异效率^[17]. 同时,我们也设计合成了基于 BDT 单元噻吩侧链 α -位置氯化的聚合物 PTBT-Cl(图 2-2),研究发现,氯化的 PTBT-Cl 对于未氯化的 PTBT

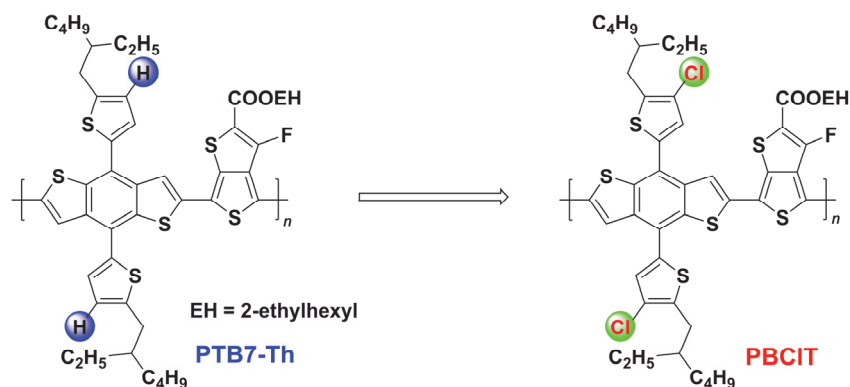


图 1 PTB7-Th 和 PBCIT 结构式及其氯化后电压变化, ITIC 作为受体

Figure 1 Structural formula of PTB7-Th and PBCIT, and voltage change after chlorination, ITIC as the acceptor

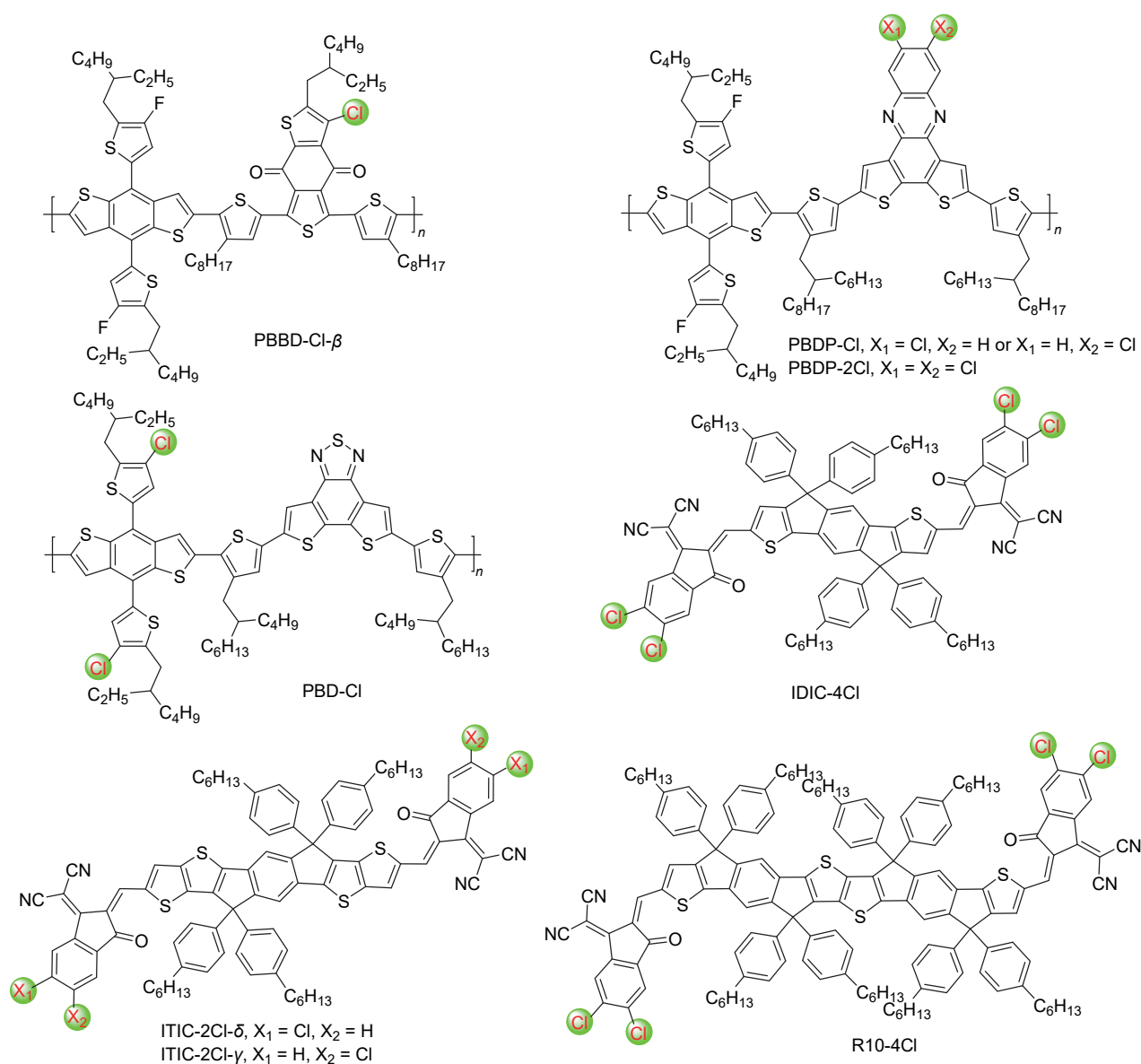


图 2-1 部分氯介导聚合物给体和非富勒烯受体材料及其结构式

Figure 2-1 Partial chlorine-mediated polymer donor and non-fullerene acceptor materials and their chemical structural formulas

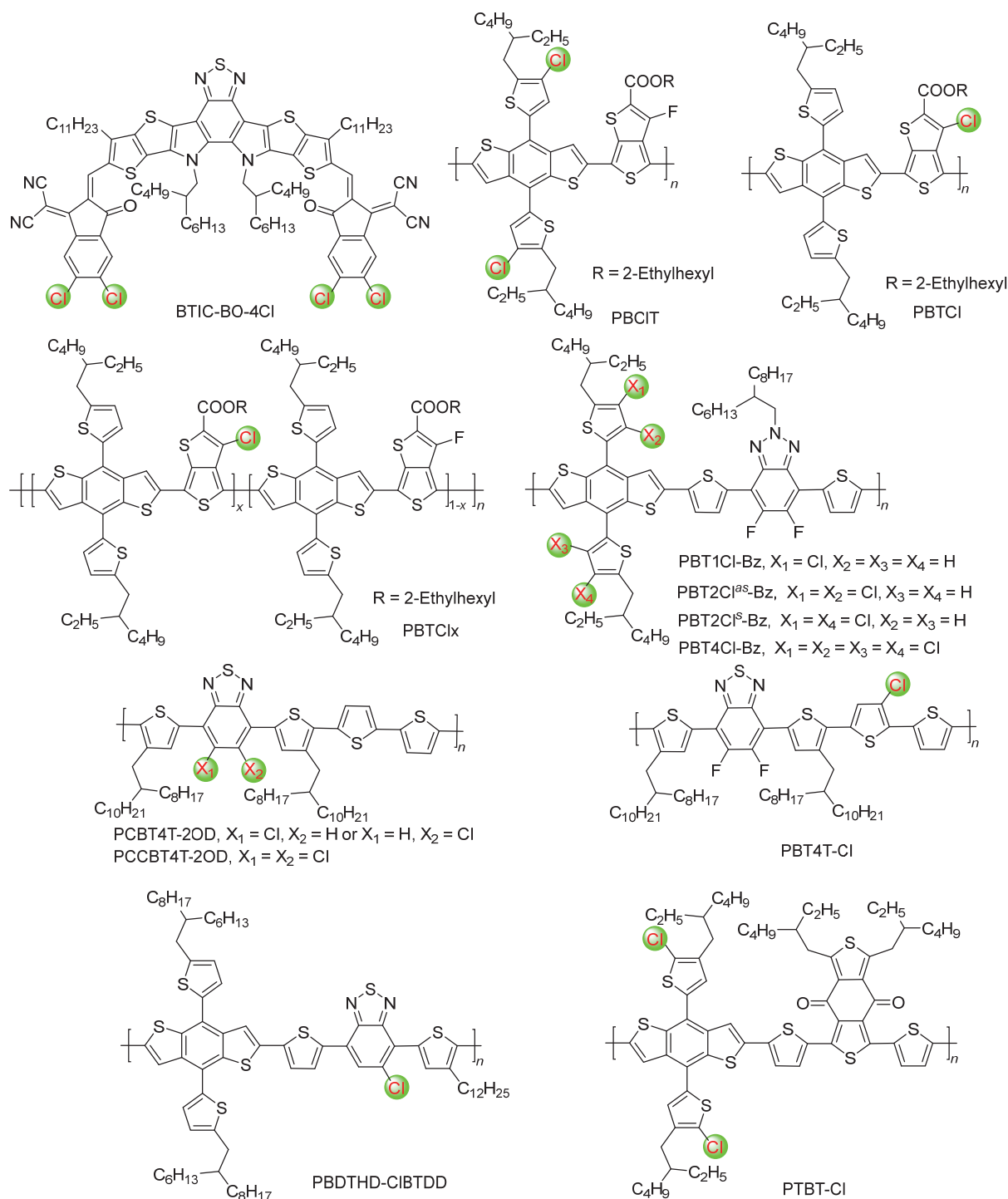


图 2-2 部分氯介导聚合物给体和非富勒烯受体材料及其结构式

Figure 2-2 Partial chlorine-mediated polymer donor and non-fullerene acceptor materials and their chemical structural formulas

也获得了更低的 HOMO, 还表现出更强的聚集性质和更紧密的 π - π 堆积能力, 实现了更高的 V_{OC} , J_{SC} , FF 和 PCE^[18].

此外, BDTT-*alt*-DTBTz 也是经典的 D-A 型聚合物给体分子骨架之一. 基于此类材料, 我们仔细研究了氯原子位置和数量对材料性质及其器件性能之间的关系. 我们设计合成了四种聚合物 PBT1Cl-Bz, PBT2Cl^{as}-Bz,

PBT2Cl^s-Bz 和 PBT4Cl-Bz(图 2-2)^[19]. 随着氯原子数量的增加, 能级越来越低. 氯原子数相同时, 氯原子的位置对能级的影响不大. PBT2Cl^{as}-Bz 和 PBT2Cl^s-Bz 的 LUMO 和 HOMO 能级几乎相同. 但是, 氯原子位置的不同会引起溶液态温度聚集行为有明显的不同. 与其他三种分子相比, PBT4Cl-Bz 在溶液和成膜条件下均具有较强的聚集性. PBT2Cl^{as}-Bz 和 PBT4Cl-Bz 表现出明显

的温度依赖性聚集特征. 基于 PBT4Cl-Bz 器件的效率为 9.25%, V_{OC} 为 0.96 V, J_{SC} 为 16.04 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 此外, 也通过单晶 X 射线衍射技术解析了 BDT-T2Cl[†] 和 BDT-T4Cl 单体的单晶结构. BDT-T4Cl 中二氯化 Th 与 BDT 核的二面角为 67.58°, 小于 BDT-T2Cl[†] 的二面角.

此外, BDT-T4Cl 在 BDT 平面上相邻表面之间的距离比 BDT-T2Cl[†] 短, 这表明 BDT-T4Cl 虽然有更多的 Cl 原子, 但其分子堆积比 BDT-T2Cl[†] 更近. 此外, 噻吩也可以作为一种简单的给电子结构用于 D 单元. 我们也在基于苯并噻唑(BT)的聚合物给体中间位置的噻吩进行氯化, 合成了一种新的聚合物 PBT4T-Cl(图 2-2)^[20]. 基于 PBT4T-Cl:PC₇₁BM 的器件比不含 Cl 的聚合物表现出更好的性能, PCE 实现了当时非常优异的 11.8%效率, 相关器件稳定性也表现非常出色. 这主要是因为氯化后降低了聚合物的 HOMO, 主链的二面角很小, 有利于保持良好的形貌和分子堆积取向. 通过空间电荷限制电流(SCLC)测试, 基于 PBT4T-Cl 的器件有效地提高了空穴和电子迁移率. 此外, 氯化后也稳定了活性层中的纳米结构, 保证了活性层的稳定性, 获得了更好的储藏和光稳定性.

对于受电子(A)单元. 早期, 我们的研究主要集中在噻吩[3,4-*b*]噻吩单元(TT)单元和苯并噻二唑(BT)单元. 2017 年, 为了更有效地利用氯化作用, 我们合成了一系列三元聚合物 PBTCIx(图 2-2), 并通过调整氟化 TT (TT-F)和氯化 TT (TT-Cl)单体的比例来优化其光伏性能^[21]. 随着 TT-Cl 比例的增加, D 单元和 A 单元之间的扭转角增大, 导致平面度和共轭度下降. 随着氯化成分从 0%增加到 100%, 吸收光谱不断发生蓝移, 带隙从 1.57 eV 逐渐增加到 2.04 eV. 通过增加氯化 TT 的含量, 聚合物的 HOMO 水平加深, V_{OC} 逐渐增加. 在 PBTCI25:PC₇₁BM 器件中, 最终实现性能平衡, PCE 最佳为 8.31%. 此外, 由于 TT 单元的氯化会导致聚合物吸收的蓝移, 后续我们利用 PBTCI 作为给体时, 为使得光谱更为互补, 选用 ITIC 为受体, 最终器件的 PCE 为 7.57%, 与含氟材料相比增加了 13%^[22]. 此外, 我们也对 BT 单元进行氯化处理, 合成了一系列基于氯取代的 BT 的聚合物给体, 并研究了氯介导相互作用对其性能的影响. 基于不同数量氯取代 BT 的聚合物 PBT4T-2OD, PCBT4T-2OD 和 PCCBT4T-2OD(图 2-2)被系统地设计合成和研究^[23]. 结果表明氯取代会影响分子取向, 增加结晶度, 从而改变带隙和电荷输运特性. 在聚合物和 PC₇₁BM 活性层薄膜中, 单氯取代的 PCBT4T-2OD 表现出比其它两种聚合物(无氯的 PBT4T-2OD 和二氯的 PCCBT4T-2OD)更大的“正面朝上”的取向. 基于 PCBT4T-2OD 的共混膜也表现出最大的晶粒尺寸. 分子取向的改善和晶体尺寸的增大将促进电荷在活性层中的传输. 在 PCBT4T-2OD:PC₇₁BM 器件中的效率最高, 达到 8.21%, 比基于

非氯代聚合物的器件性能高大约 68%. 尽管发现器件的 V_{OC} 随着氯数量的增加而增加, 但由于 PCCBT4T-2OD 中的双氯的引入导致聚合物骨架严重扭曲, 破坏了聚合物主链平面性, 在活性层中无法形成有效的电荷传输, 从而导致了性能的急剧下降. 同时, 我们将苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩 D 单元与带有不对称烷基链的噻吩 π 桥的单氯化的 BT 单元结合, 通过烷基链的调整逐步改善聚合物的溶解度. 最终, 在活性层中获得强的 π - π 堆叠和高的电荷迁移率. 在 250 nm 厚的活性层中表现出高达 9.11%的优异性能^[24].

后续, 基于前期在 TT 单元的研究基础上, 我们将环己烷-1,4-二酮与 TT 单元结合形成了 5,7-二溴-2,3-双(2-乙基己基)苯并[1,2-*b*:4,5-*c'*]二噻吩 4,8-二酮(TTDO)这种具有较强的吸电子能力的 A 单元^[25], 所得到的结构 TTDO 比其缺乏 TT 骨架的异构体 BDTO 结构具有更好的分子重叠和分子间的 π - π 堆叠距离. 受到氯化策略的启发, 我们设计并合成了一系列氯化苯并[1,2-*b*:4,5-*c'*]二噻吩-4,8-二酮(TTO-Cl- α 和 TTO-Cl- β)的 A 单元, 通过引入 Cl 原子加强分子间的相互作用来改善载流子的传输. 我们通过将氯引入 TTO 的上噻吩 α 或 β 位置, 分别以 TTO-Cl- α 和 TTO-Cl- β 合成了两种氯化聚合物 PBBD-Cl- α 和 PBBD-Cl- β (图 3)^[26]. 单晶分析表明, 无氯 TTO 的 π - π 堆积距离($d_{\pi-\pi}$)为 3.55 Å. 与 TTO 相比, 将 TTO-Cl- α 噻吩 α 位置的 H 原子替换为 Cl 时, 同时缩短了 π - π 堆积距离($d_{\pi-\pi}$ =3.48 Å)和 Cl $\cdots$ S 堆积(d_{Cl-S} =4.4 Å). TTO-Cl- β 表明 Cl $\cdots$ S 非共价相互作用可以进一步缩短分子间 π - π 堆积距离为 3.23 Å, 远小于 TTO-Cl- α 和 TTO. 与 BTP-eC9 混合后, 基于 PBBD-Cl- β 的混合膜中 π - π 堆积距离最短, 其电池器件实现了 16.20%的优异 PCE, 远高于基于 PBBD (10.06%)和 PBBD-Cl- α (13.35%)的器件. 这些结果表明通过氯取代的精确定位可以有效地设计高效聚合物给体. 此外, 为了避免氯原子大半径在受体单元上取代后对聚合物空间构象的影响, 我们设计合成了一系列不同氯原子数量的聚合物 PBBDP-H、PBBDP-Cl 和 PBBDP-2Cl(图 2-1). 其中, 将二噻吩[3,2-*a*:2',3'-*c'*]吡嗪单元顶部位置的 H 原子替换为 Cl, 系统研究了 Cl 原子的逐渐引入与分子结构、形态及光伏性能之间的关系(图 4)^[27]. 研究发现随着 Cl 数目的增加, 远离主链的原因使得聚合物的主链保持了良好平面性. 结果表明氯原子数量引入的逐渐增加有益于提高给受体相容性, 可以实现逐步演化的相分离和双连续互穿网络形态. 最终, 基于 PBBDP-2Cl:BTIC-BO-4Cl 的共混膜呈现出清晰的纳米级双连续互穿网络, 这种形貌有利于激子解离, 有效地提高了载流子传输能力和抑制了双分子复合, 实现了更高的 V_{OC} , J_{SC} , FF 和 PCE. 表明通过合理氯化策略可以有效地避免大位阻效应对空间构象影响, 还可以精确地控制活性层形貌, 以提高光伏性能.

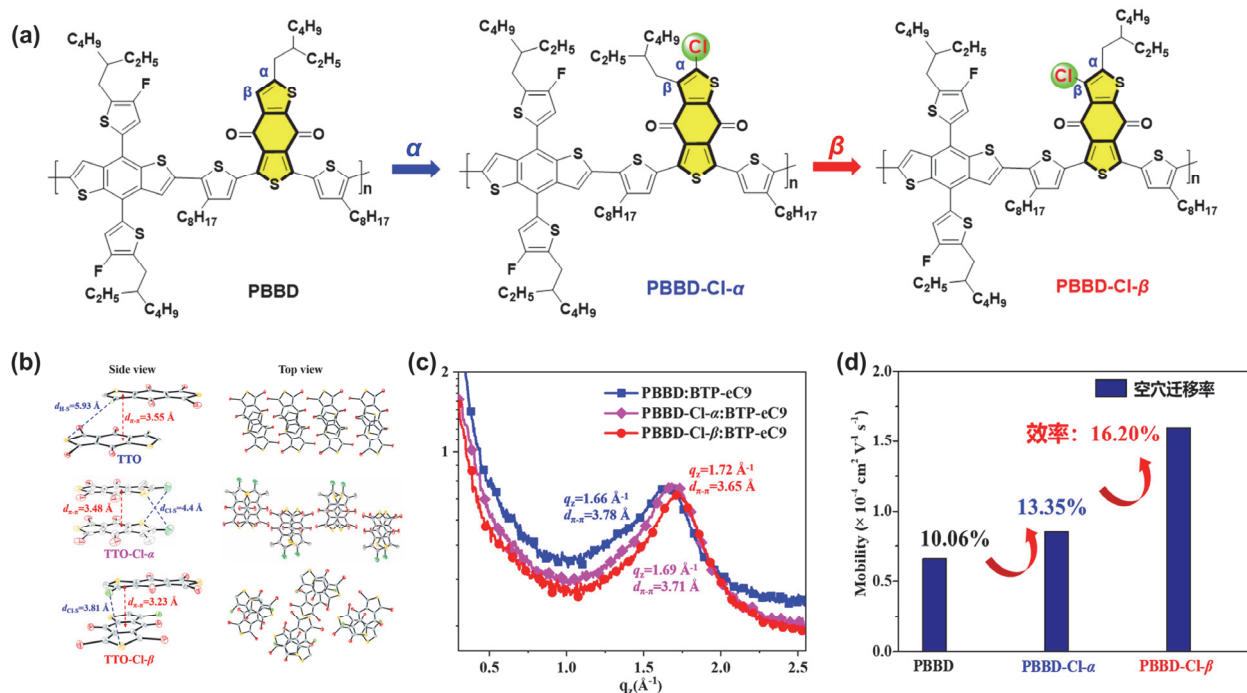


图3 (a) 聚合物 PBBD, PBBD-Cl-α 和 PBBD-Cl-β 结构式; (b) 单体 TTO, TTO-Cl-α 和 TTO-Cl-β 的单晶结构; (c) 活性层薄膜 GIWAXS 图; (d) 器件空穴迁移率及效率^[26]

Figure 3 (a) Polymer PBBD, PBBD-Cl-α and PBBD-Cl-β structural formula; (b) the single crystal structure of monomers TTO, TTO-Cl-α and TTO-Cl-β; (c) GIWAXS curves of active layer films; (d) devices hole mobility and efficiency^[26]

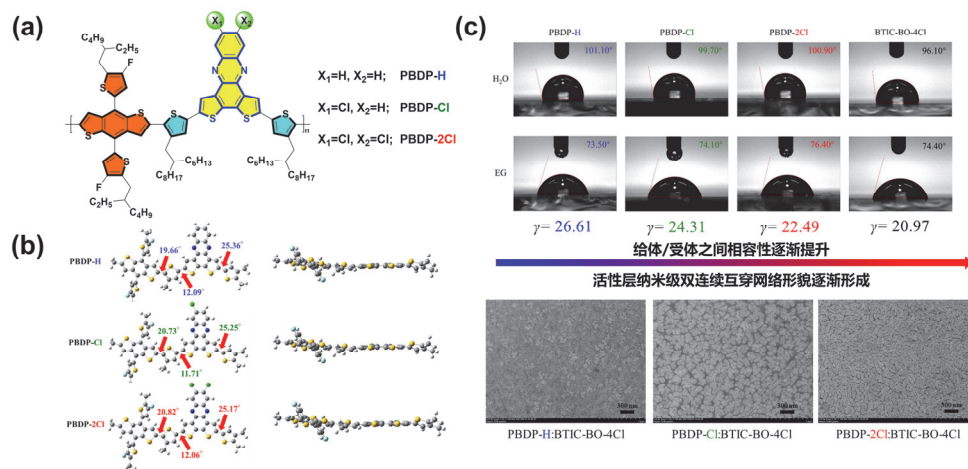


图4 (a) 聚合物 PBDDP-H, PBDDP-Cl 和 PBDDP-2Cl 结构式; (b) 分子构象理论计算; (c) 接触角和活性层形貌测试

Figure 4 (a) Structural formulas of polymers PBDDP-H, PBDDP-Cl, and PBDDP-2Cl; (b) theoretical calculation of molecular conformation; (c) contact angle tests and active layer morphology. Reproduced with permission.^[27] Copyright 2022, Elsevier Inc.

2.2 氯介导非富勒烯受体材料

非富勒烯受体(NFAs)小分子因其强的近红外吸收、可调的能级和高迁移率而备受关注,在过去的几年里迅速发展.在本节中,我们将讨论一些代表性的氯化NFA的特点及其光电性质.在NFA中,2-(3-氧代-2,3-二氢茚-1-亚基)-丙二腈(IC)单元是一种经典的受体端基,其设计和应用具有重要意义.氯化策略主要应用于IC单元.

设计合成了含不同卤素端基的小分子受体IDIC-4H, IDIC-4F 和 IDIC-4Cl(图 2-1). 通过对它们的单晶结构分析,系统研究了 F 和 Cl 的加入对分子构型、排列及其对光伏性能的影响(图 5)^[28]. 单晶分析数据显示, IDIC-4H, IDIC-4F 和 IDIC-4Cl 的 IDT 核与相应端基的二面角分别为 14.9°, 16.3° 和 9.0°. F 的加入略微改变了分子的畸变,氯化则降低了分子的二面角. Cl 的原子半径虽然比 F 大,但端基氯化后不会引起分子的扭曲.同时,

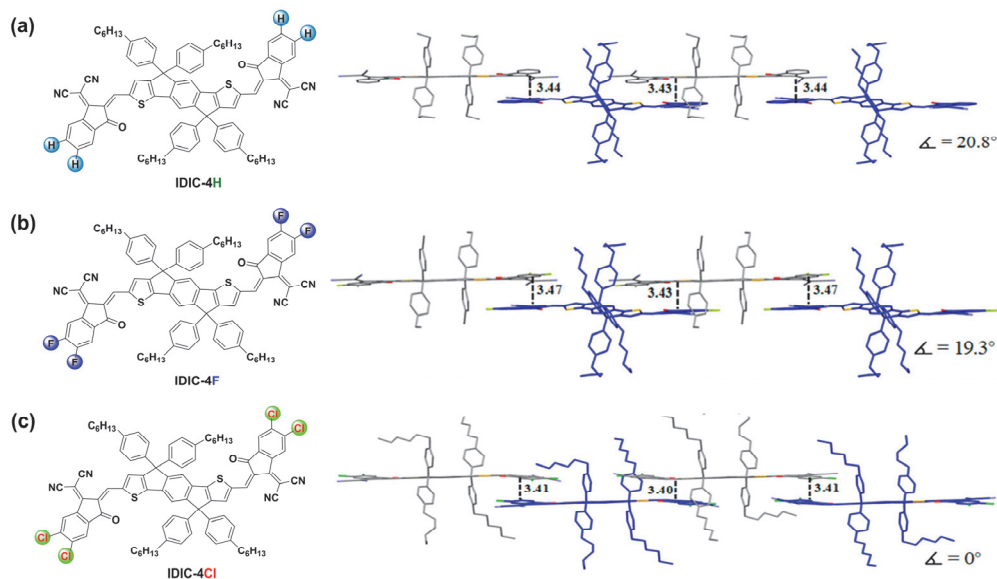


图5 (a) IDIC-4H, (b) IDIC-4F 和 (c) IDIC-4Cl 的结构式及其对应的单晶数据和分子堆积图

Figure 5 Structural formula of (a) IDIC-4H, (b) IDIC-4F and (c) IDIC-4Cl, and corresponding single crystal data and molecular stacking diagram. Reproduced with permission.^[28] Copyright 2018, American Chemical Society

Cl 和 S 原子之间的互锁相互作用导致了高度有序的三维分子堆积. 由于分子间 $\text{Cl}\cdots\text{S}$ 相互作用, 具有连锁网络构型的 IDIC-4Cl 拥有最小的 π - π 距离为 3.41 Å. 相邻的 IDIC-4Cl 分子具有最小的二面角(0°), 几乎完全平行. 而 IDIC-4H 和 IDIC-4F 的 IDT 核之间的二面角分别为 20.8° 和 19.3° . 氯化后的 IDIC-4Cl 分子二面角很小, 多个氯原子的引入不会引起骨架的扭曲, 具有良好的共面性, $\text{Cl}\cdots\text{S}$ 相互作用可以形成有效的链接分子网络. IDIC-4Cl 分子平行排列形成良好的 J 聚集, 有利于电荷

转移. 基于 IDIC-4Cl:PBDB-T2Cl 器件 PCE 为 9.24%. 而基于 IDIC-4H 和 IDIC-4F 器件的 PCE 分别仅为 4.57% 和 7.10%.

由于 Cl 取代位点的不确定性, 有单氯取代端基的 NFA 通常是两种异构体的混合物. 我们采用重结晶的方法分离出了 Cl 在不同位置取代的端基, 并成功合成了 ITIC-2Cl- δ 和 ITIC-2Cl- γ (图 2-1). 氯原子的精确定位有助于培养单晶, 研究单个氯取代受体异构体的性质及其光伏性能 (图 6)^[29]. 与 ITIC-2Cl- δ 相比, ITIC-2Cl- γ 具有

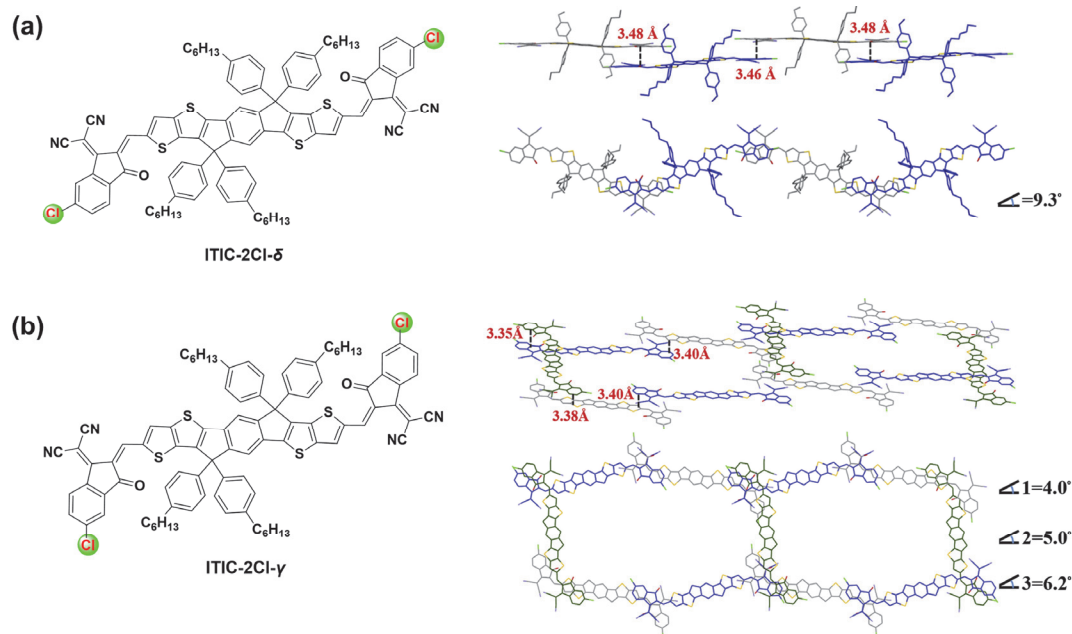


图6 (a) ITIC-2Cl- δ 的结构式及其对应的单晶数据和分子堆积图; (b) ITIC-2Cl- γ 的结构式及其对应的单晶数据和分子堆积图

Figure 6 (a) Structural formula of ITIC-2Cl- δ and corresponding single crystal data and molecular stacking diagram. (b) Structural formula of ITIC-2Cl- γ and corresponding single crystal data and molecular stacking diagram. Reproduced with permission.^[29] Copyright 2019, Elsevier Inc.

较高的 LUMO 和较低的 HOMO, 更宽的带隙和轻微的吸收谱蓝移. 同时, TIC-2Cl- γ 具有较好的共面性, π - π 堆积距离较短, 而且形成了三维互穿网络结构, 有利于电荷的多向输运, 而 ITIC-2Cl- δ 仅具有线性填充结构. 结果表明, 基于 TIC-2Cl- γ :PBDB-TF 的电池的效率高达 13.03%. 而且, 也显示出了最好的器件的稳定性. 该研究也进一步表明, 受体所表现出的三维网络结构可能是设计更高性能和稳定性的受体的有效策略. 此外, 对于设计合成的 R10-4Cl 分子(图 2-1), 单晶结构分析表明其具有两种不同的分子取向^[30]. 分子在一个方向上形成紧密的平行排列, 相邻分子端基之间的距离仅为 3.32 Å. 也有一个定向效应, 插入对角线到这些平行分子与它们的端基形成相互作用. 从这两个方向形成的互穿网络, 有利于电荷多通道快速传输. 因此, 基于 PBDB-T:R10-4Cl 的器件具有较高的电荷迁移率, 获得了高的 PCE 为 10.7%. 后续, 我们也设计合成了受体 BTIC-BO-4Cl(图 2-2), 分析了单晶结构及其取代的烷基链变化带来的影响^[31]. 单个 BTIC-BO-4Cl 分子的 S $\cdots$ O 距离为 2.67 Å, 这使得受体具有良好的平面性, 受体核心和端基间的二面角为 7.6°. 2-丁基的两条链方向完全相反, 证明了烷基链的长度对分子的堆积有很大的影响. 虽然 2-丁基链(BTIC-BO-4Cl)和 1-十二烷基链(BTIC-C12-4Cl)的碳原子数相同, 但 BTIC-C12-4Cl 分子的 C12-4Cl 的线性长度相对较长, π - π 距离大于 BTIC-BO-4Cl. 因此, 其效率不如 BTIC-BO-4Cl. BTIC-BO-4Cl 端基上虽有两个较大的氯原子, 但是端基

间的 π - π 距离为 3.29 Å, 几乎完全重叠, 这有利于分子之间的高效的电子跳跃. BTIC-BO-4Cl 的短 π - π 距离来自于 Cl $\cdots$ S 和 Cl $\cdots$ π 的多重相互作用连锁效应, 这使得 BTIC-BO-4Cl 在垂直方向上呈现出由一些层和分子组成的闭环微结构, 每个环相邻的两个分子相互作用, 最终形成三维互穿网络结构. 以 PBDB-TF 为给体, 基于 BTIC-BO-4Cl 器件的 PCE 达到 16.43%. 结果表明, 氯化和烷基链的协同作用可以优化材料的光伏性能. BTIC-BO-4Cl 具有多通道的三维互穿网络结构, 可以促进激子扩散和电荷传输. 我们将这种具有三维网络状的受体 BTIC-BO-4Cl 用于双层器件中, 并制备了异于本体异质结(BHJ)结构的准平面异质结(Q-PHJ)有机太阳能电池^[32](图 7). 我们制备了一种基于 D18/BTIC-BO-4Cl 的 Q-PHJ 器件. 研究发现 D18 和 BTIC-BO-4Cl 的激子扩散长度符合 Q-PHJ 器件的要求, 克服了 BHJ 器件激子扩散距离短的缺点. 基于 Q-PHJ 器件的效率可以获得高达 17.60% 的优异性能以及更为优异的稳定性. 本研究也表明, Q-PHJ 结构可以替代 BHJ 结构, 为材料设计和器件制造提供了新方法.

3 开发新型氯介导有机光伏材料应考虑的关键问题: 效率、成本和稳定性

有机太阳能电池材料和器件的快速发展, 单节电池器件的光电转化效率已经突破 19%^[33-35]. 但是想要把这项技术从实验室研究中应用到工业中还有许多关键问

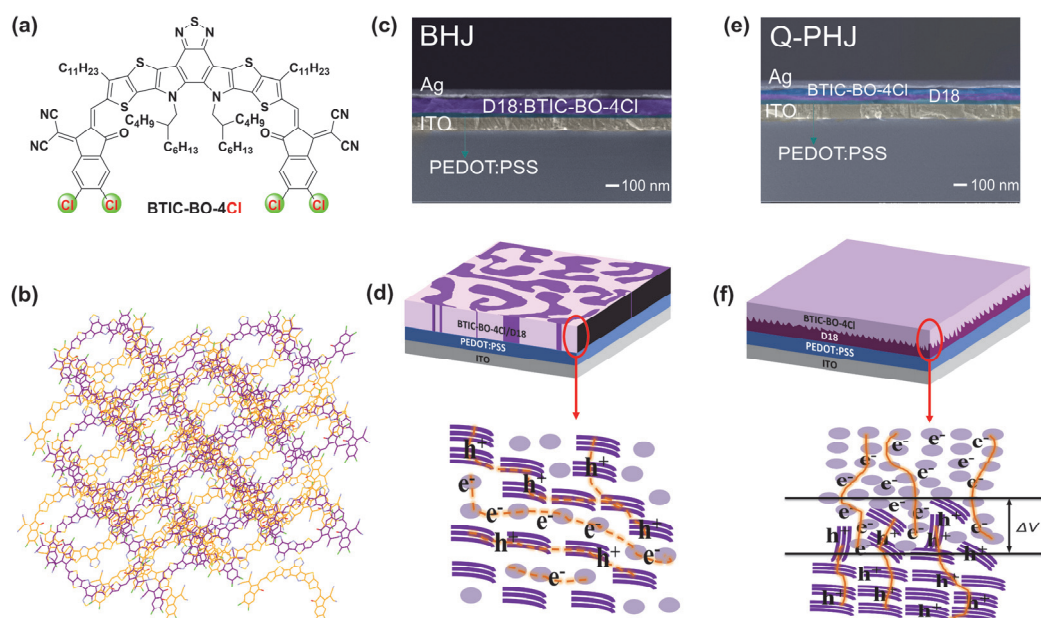


图 7 (a) BTIC-BO-4Cl 结构式; (b) 对应的单晶数据及其三维网络堆积结构; (c) BHJ 器件界面图; (d) BHJ 电池器件机理示意图; (e) Q-PHJ 器件界面图; (f) Q-PHJ 电池器件机理示意图

Figure 7 (a) Structural formula of BTIC-BO-4Cl; (b) corresponding single crystal data and its three-dimensional network stacking framework; (c) BHJ device sectional view; (d) schematic diagram of BHJ device mechanism; (e) Q-PHJ device sectional view; (f) schematic diagram of Q-PHJ device mechanism. Reproduced with permission.^[32] Copyright 2021, Wiley-VCH

题需要解决,如:效率、成本和稳定性。由于领域的快速发展,能量转化效率已经超过了商业应用的门槛,进一步提升有机太阳能电池效率,可以继续提高与其它光伏技术的竞争力。在上面的讨论中,已经证明了氯取代策略可以有效地调节给受体材料多方面的特性,可以作为提升电池性能的有效方法。此外,通过对 NFA 核心单元和端基的综合创新,也有望进一步提升电池的性能。也应该指出的是,大多数流行的器件都是由一个给体和一个受体组成的二元活性层。从器件的角度看,利用吸收光谱和分子能级的可调性,构建多化合物活性层也可以进一步提高光伏性能^[36]。目前具有顶级效率的有机光伏材料通常具有复杂的结构,增加了其材料成本。对于聚合物给体,卤化(F 或者 Cl)的 BDT 是目前广泛使用的构建高效聚合物的给电子单元结构。在前期的研究中,已经发现 BDT-2Cl 单体的合成相对 BDT-2F 合成可以有效地避免氟取代反应繁琐且产率极低、合成过程中副产物难以去除、合成成本高等问题^[13]。由 BDT-2Cl 构建的聚合物材料也有优秀的性质调控能力。对于 NFA,氟化 IC 单元是最广泛用于构建高效 NFA 的端基。然而,氟化端基的合成是昂贵的。以 IC-2F 为例,它的合成从氯化前体开始,经过苛刻的氯-氟交换反应,产率低。因此,氟化末端基通常比氯化末端基的成本更高。所以在未来多使用氯代给受体材料对降低 NFA 成本具有非常重要的意义。目前效率已经超过了商业应用的门槛,高性能有机太阳能电池的不稳定性问题成为其商业化的主要障碍之一。活性层材料的内在稳定性和形态演变是影响有机太阳能电池稳定性降低的重要因素。因此,提高其稳定性的关键在于开发高稳定性的材料体系和稳定的器件结构。为了解决材料内在的稳定性,主要是针对 NFA 材料的稳定性,我们组采用了一种“二合一”的策略,将小分子受体合成为低聚物受体,结果表明基于低聚物受体的有机太阳能电池器件相比基于 NFA 的器件表现出更为优异的稳定性^[37]。此外,我们还通过不断优化层状器件结构,通过正交溶剂逐步旋涂给/受体,实现了以双层结构为主,界面处为纳米级本体异质结的“准平面异质结构”(Q-BHJ),可以有效地稳定活性层形貌的演变,实现电池器件稳定性的显著提升^[32,38]。所以,在开发高稳定性的氯介导有机光伏材料时可以灵活地借鉴上述新型材料设计方法或者将其运用于新型器件结构中。

4 总结与展望

我们讨论了氯取代策略在聚合物给体和非富勒烯受体调控材料能级、分子堆积、活性层形貌和优化光伏性能等方面的研究;各方面能力优势显著,显现出极大的发展潜力。在聚合物给体中氯的引入可以有效降低能级,促进分子堆积,调控活性层形貌性质,促进光伏性能。避免了氯原子对聚合物分子构象的影响后,氯原子

引入会潜在地增加与受体间的 $\text{Cl}\cdots\text{S}$ 和 $\text{Cl}\cdots\pi$ 等相互作用,有利于活性层形貌调节,优化性能。在 NFA 中,氯取代表现出除了与给体相似的能级调控性质外,由于在小分子中可以避免氯原子大位阻的影响,表现更多的是 $\text{Cl}\cdots\text{S}$ 和 $\text{Cl}\cdots\pi$ 等增强分子间相互作用的能力,促进分子间电荷传输能力。应该注意的是设计材料时要巧妙避免氯原子引入带来的大位阻效应对分子构象的负面影响;要协调好氯原子带来的能级降低后给受体间能级匹配的问题,以及氯介导相互作用造成活性层中给受体相容性及形貌过大的相分离尺寸。此外,我们利用单晶衍射技术在分子层面上揭露和解释了氯原子在调控分子间相互作用和分子堆积模式的影响,并构筑了一系列高电子迁移率的三维网络非富勒烯受体材料,并将其运用于 Q-PHJ 有机太阳能电池中来克服了 BHJ 有机太阳能电池激子扩散距离短的缺点,也有效提升了器件稳定性。在设计高效、低成本和稳定的有机太阳能电池方面,氯介导有机光伏材料体系显示出了巨大的优势和潜力,这将极大地有利于推动未来有机太阳能电池从实验室研究阶段走向真正的实际应用中。

作者简介



蒲明瑞,南方科技大学化学系 2021 级在读博士研究生。目前研究方向为有机太阳能电池聚合物给体材料的设计合成及其光伏性能研究。



何凤博士现为南方科技大学化学系教授,课题组长,国家杰出青年基金获得者。近五年紧紧围绕有机功能材料分子间非共价分子间相互作用的精确调控集中开展科学研究,并在有机氯取代光伏材料和超分子聚合物二维自组装两个方向上都取得了突破性进展。2006 年入选中德科学中心林岛学者项目,2019 年获得中国化学会氯元素代言青年科学家。至今在 *Joule*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Nat. Commun.* 以及 *Adv. Mater.* 等国际顶尖专业杂志上已发表论文超过 150 篇,引用次数超过 6000 次。

References

- [1] Zhang, G.; Lin, F. R.; Qi, F.; Heumüller, T.; Distler, A.; Egelhaaf, H.-J.; Li, N.; Chow, P. C. Y.; Brabec, C. J.; Jen, A. K. Y.; Yip, H.-L. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 14180.
- [2] Yao, H.; Hou, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209021.
- [3] Cheng, P.; Li, G.; Zhan, X.; Yang, Y. *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 131.
- [4] Bi, P.; Zhang, S.; Wang, J.; Ren, J.; Hou, J. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2607.
- [5] Xu, X.; Yu, L.; Peng, Q. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 243.
- [6] Li, T.; Zhan, X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 257.
- [7] Zhang, M.; Guo, X.; Ma, W.; Ade, H.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4655.
- [8] Tang, M. L.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 446.
- [9] Tang, M. L.; Oh, J. H.; Reichardt, A. D.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3733.
- [10] Li, Y.; Meng, B.; Tong, H.; Xie, Z.; Wang, L. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 1848.
- [11] Zheng, Y.-Q.; Wang, Z.; Dou, J.-H.; Zhang, S.-D.; Luo, X.-Y.; Yao, Z.-F.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5570.
- [12] Sun, S.-X.; Huo, Y.; Li, M.-M.; Hu, X.; Zhang, H.-J.; Zhang, Y.-W.; Zhang, Y.-D.; Chen, X.-L.; Shi, Z.-F.; Gong, X.; Chen, Y.; Zhang, H.-L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 19914.
- [13] Zhao, Q.; Qu, J.; He, F. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2000509.
- [14] Lai, H.; Lai, X.; Chen, Z.-Y.; Zhu, Y.; Wang, H.; Chen, H.; Tan, P.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; He, F. *CCS Chem.* **2022**, *3*, ccschem.022.202201875.
- [15] Chao, P.; Mu, Z.; Wang, H.; Mo, D.; Chen, H.; Meng, H.; Chen, W.; He, F. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 2365.
- [16] Zhang, S.; Qin, Y.; Zhu, J.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800868.
- [17] Zhao, T.; Wang, H.; Pu, M.; Lai, H.; Chen, H.; Zhu, Y.; Zheng, N.; He, F. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 1651.
- [18] Chao, P.; Chen, H.; Zhu, Y.; Zheng, N.; Meng, H.; He, F. *Macromolecules* **2020**, *53*, 165.
- [19] Chao, P.; Liu, L.; Zhou, J.; Qu, J.; Mo, D.; Meng, H.; Xie, Z.; He, F.; Ma, Y. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 6549.
- [20] Chen, H.; Hu, Z.; Wang, H.; Liu, L.; Chao, P.; Qu, J.; Chen, W.; Liu, A.; He, F. *Joule* **2018**, *2*, 1623.
- [21] Qu, S.; Wang, H.; Mo, D.; Chao, P.; Yang, Z.; Li, L.; Tian, L.; Chen, W.; He, F. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4962.
- [22] Wang, H.; Chao, P.; Chen, H.; Mu, Z.; Chen, W.; He, F. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1971.
- [23] Hu, Z.; Chen, H.; Qu, J.; Zhong, X.; Chao, P.; Xie, M.; Lu, W.; Liu, A.; Tian, L.; Su, Y.-A.; Chen, W.; He, F. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 753.
- [24] Mo, D.; Wang, H.; Chen, H.; Qu, S.; Chao, P.; Yang, Z.; Tian, L.; Su, Y.-A.; Gao, Y.; Yang, B.; Chen, W.; He, F. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2819.
- [25] Chao, P.; Chen, H.; Zhu, Y.; Lai, H.; Mo, D.; Zheng, N.; Chang, X.; Meng, H.; He, F. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e1907059.
- [26] Chao, P.; Chen, H.; Pu, M.; Zhu, Y.; Han, L.; Zheng, N.; Zhou, J.; Chang, X.; Mo, D.; Xie, Z.; Meng, H.; He, F. *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2003641.
- [27] Pu, M.; Cao, C.; Chen, H.; Zhu, Y.; Tan, P.; Lai, X.; He, F. *Chem. Eng. J.* **2022**, *437*, 135198.
- [28] Qu, J.; Chen, H.; Zhou, J.; Lai, H.; Liu, T.; Chao, P.; Li, D.; Xie, Z.; He, F.; Ma, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 39992.
- [29] Lai, H.; Chen, H.; Zhou, J.; Qu, J.; Chao, P.; Liu, T.; Chang, X.; Zheng, N.; Xie, Z.; He, F. *iScience* **2019**, *17*, 302.
- [30] Qu, J.; Zhao, Q.; Zhou, J.; Lai, H.; Liu, T.; Li, D.; Chen, W.; Xie, Z.; He, F. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 1664.
- [31] Mo, D.; Chen, H.; Zhou, J.; Tang, N.; Han, L.; Zhu, Y.; Chao, P.; Lai, H.; Xie, Z.; He, F. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 8903.
- [32] Chen, H.; Zhao, T.; Li, L.; Tan, P.; Lai, H.; Zhu, Y.; Lai, X.; Han, L.; Zheng, N.; Guo, L.; He, F. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2102778.
- [33] Zhu, L.; Zhang, M.; Xu, J.; Li, C.; Yan, J.; Zhou, G.; Zhong, W.; Hao, T.; Song, J.; Xue, X.; Zhou, Z.; Zeng, R.; Zhu, H.; Chen, C.-C.; MacKenzie, R. C. I.; Zou, Y.; Nelson, J.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Liu, F. *Nat. Mater.* **2022**, *21*, 656.
- [34] Wang, J.; Wang, Y.; Bi, P.; Chen, Z.; Qiao, J.; Li, J.; Wang, W.; Zheng, Z.; Zhang, S.; Hao, X.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2301583.
- [35] Kong, X.; Zhang, J.; Meng, L.; Sun, C.; Jiang, X.; Zhang, J.; Zhu, C.; Sun, G.; Li, J.; Li, X.; Wei, Z.; Li, Y. *CCS Chem.* **2023**, DOI: 10.31635/ccschem.023.202302720.
- [36] Li, S.; Zhan, L.; Li, Y.; He, C.; Zuo, L.; Shi, M.; Chen, H. *Small Methods* **2022**, *6*, 2200828.
- [37] Wang, H.; Cao, C.; Chen, H.; Lai, H.; Ke, C.; Zhu, Y.; Li, H.; He, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201844.
- [38] Cao, C.; Wang, H.; Qiu, D.; Zhao, T.; Zhu, Y.; Lai, X.; Pu, M.; Li, Y.; Li, H.; Chen, H.; He, F. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2201828.

(Lu, Y.)