

基于引达省并二噻吩及其衍生结构的有机光伏材料研究进展

翟文超^{a,b} 周二军^{*,a}^(a) 中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室 中国科学院纳米科学卓越中心 国家纳米科学中心 北京 100190^(b) 中国科学院大学 北京 100049

摘要 引达省并二噻吩(IDT)及其衍生物因其独特的平面结构, 光热稳定性和易于修饰等优点, 被广泛应用于构建有机太阳能电池的给体和受体材料, 并获得了优异的光伏性能. 从聚合物、小分子两个方面对基于 IDT 衍生物的有机光伏材料进行归纳, 总结了该类材料分子结构与其光伏性能之间的关系, 并对 IDT 类有机光伏材料的发展趋势和前景做了展望.

关键词 引达省并二噻吩; 有机太阳能电池; 构效关系; 有机光伏材料

Progress of Organic Photovoltaic Materials Based on Indacenodithiophene and Its Derivatives

Zhai, Wenchao^{a,b} Zhou, Erjun^{*,a}^(a) CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190^(b) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract Indacenodithiophene (IDT) and its derivatives have been widely used in the design of organic photovoltaic materials and have made great breakthrough in recent years, due to their advantages of unique planar structure, thermal and light stability, and easy modification. In this review, these materials are summarized and classified according to the molecular structures, polymer or small molecule. The relationships between photovoltaic properties and the molecular structures are analyzed systematically, and the development tendency and prospects for future application are discussed.

Keywords indacenodithiophene; organic solar cell; structure-performance relationship; organic photovoltaic materials

随着社会的迅猛发展, 对能源的需求量逐年增加, 但化石能源的储量有限, 同时化石能源的大规模使用带来了环境污染等问题, 让人们认识到寻求新的清洁、可再生能源的迫切性. 其中, 太阳能具有取之不尽、用之不竭、无污染、使用方便等优点, 逐渐成为新能源的重要组成部分. 近年来, 基于溶液加工的有机光伏材料由于其性能易于调控、加工成本低廉、可进行大规模生产等的优势, 在科学研究和工业发展上引起了人们很大的兴趣^[1], 并且其中有些低带隙材料已经制得了具有长期稳定性的大规模器件^[2]. 因此, 开发新型高效的有机光伏材料显得尤为重要.

引达省并二噻吩单元(indacenodithiophene, IDT)大而刚性的平面共轭结构有利于 π 电子离域, 可以提高聚

合物间 π - π 电子相互作用, 从而获得高的载流子传输效率^[3]. 作为一种开发较晚的有机光伏材料用共轭结构单元, IDT 于 2008 年首次被引入到 donor-acceptor (D-A)型共轭光伏聚合物的合成中来. 根据 IDT 结构的特点, 可以通过改变取代基、桥连的碳原子、两侧杂环等方式进行修饰和衍生, 从而对相应材料的光物理、电化学、聚合物间堆积方式等方面的性能进行调节, 最终实现光伏性能的调整和提高. 目前, 基于 IDT 结构的聚合物给体材料的太阳能电池的光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)已经达到 7.3%~7.8%^[4], 基于 IDT 结构的小分子给体材料的太阳能电池 PCE 已经超过 8%^[5], 基于 IDT 结构的小分子受体材料光伏器件 PCE 最高达到 11.21%^[6]. 可以说, IDT 及其衍生结构是一类极为重

* E-mail: zhouej@nanoctr.cn

Received April 25, 2016; revised June 29, 2016; published online September 1, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51473040, 21504019), the Natural Science Foundation of Beijing City (No. 2162045), and the One Hundred Person Project of the Chinese Academy of Sciences.

国家自然科学基金(Nos. 51473040, 21504019)、北京市自然科学基金(No. 2162045)和中国科学院百人计划资助项目.

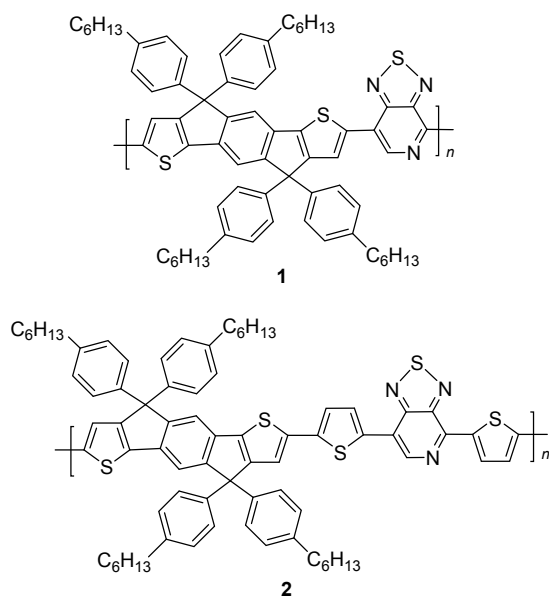
要的有机光伏材料构建单元. 因此, 本文综述了各类可溶液加工的 IDT 光伏材料, 从聚合物及小分子材料、电子给体和电子受体等不同角度进行归类分析, 总结了该类材料分子结构与其光伏性能之间的联系并对设计合成新型高性能 IDT 光伏材料进行了展望.

1 基于 IDT 结构的聚合物材料

1.1 基于芳基取代的 IDT 聚合物

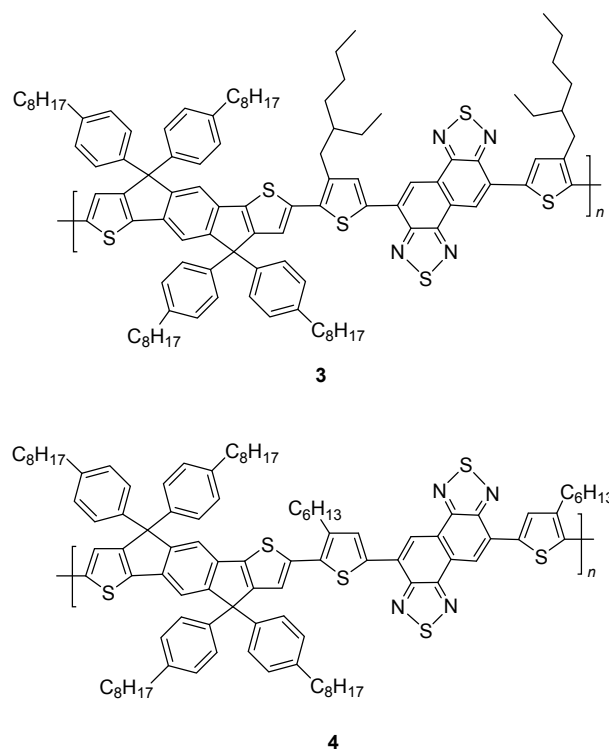
由于合成较为容易, 同时溶解度较高, 因此烷基苯取代的 IDT 是该类光伏材料最为经常采用的结构单元. 通过和其他类型的缺电子或给电子基团共聚, 可以得到不同类型的共轭光伏聚合物材料. 为了了解聚合物结构和光伏性能的关系, 首先我们比较在 D-A 型聚合物中引入共轭桥对于该类材料光伏性能的影响.

2011 年 Jen 课题组^[3e]合成了基于苯基侧链的 IDT 聚合物 **1** 和 **2**, 通过对聚合物吸收光谱的分析可以发现, 聚合物 **1** 表现出更宽的吸收范围, 噻吩单元的引入导致了长波吸收带的蓝移, 而短波吸收带发生了红移, 而这种现象很少报道. 当更多的共聚噻吩给体单元引入到骨架上时, 由于受体单元聚集降低导致了聚合物内电荷转移的减少^[7]. 所以, 通过在给受体之间引入一个共聚噻吩, 聚合物内电荷转移可能会减少. 另一种可能是噻吩的引入导致聚合物链的扭转, 降低其刚性和平面性, 从而降低了共轭程度^[8]. 从表 1 的数据中我们可以看到聚合物 **2** 的 FF 比 **1** 要高, 而且其 PCE 达到了 3.91%, 略高于聚合物 **1** 的 3.41% 的转化率, 说明在该体系中共轭结构的延伸有助于光伏性能的提高.



2013 年黄飞课题组^[9]通过对 **3**~**5** 三种聚合物的研究也验证了这个观点. 从材料的吸收光谱可以知道, 短

波吸收来源于 IDT 单元的 π - π^* 跃迁, 长波吸收来源于 IDT 和萘并[1,2-*c*:5,6-*c'*]双[1,2,5]噻二唑(NT)之间的聚合物内的电荷转移. 和大部分报道的文献类似, 通过在给受体之间引入更多的噻吩单元, 由于 π 电子结构的扩展和离域会使共轭聚合物的带隙降低^[20], 所以聚合物 **5** 显示了更宽的吸收范围与更高的吸收强度. 由表 1 中数据得知, 通过增加共聚噻吩的个数, 使得聚合物 **5** 的短路电流(short-circuit current density, J_{sc})显著增加, 开路电压(open circuit voltage, V_{oc})和填充因子(Fill Factor, FF)也有不同程度的提高, 从而使得其 PCE 达到 5.05%.



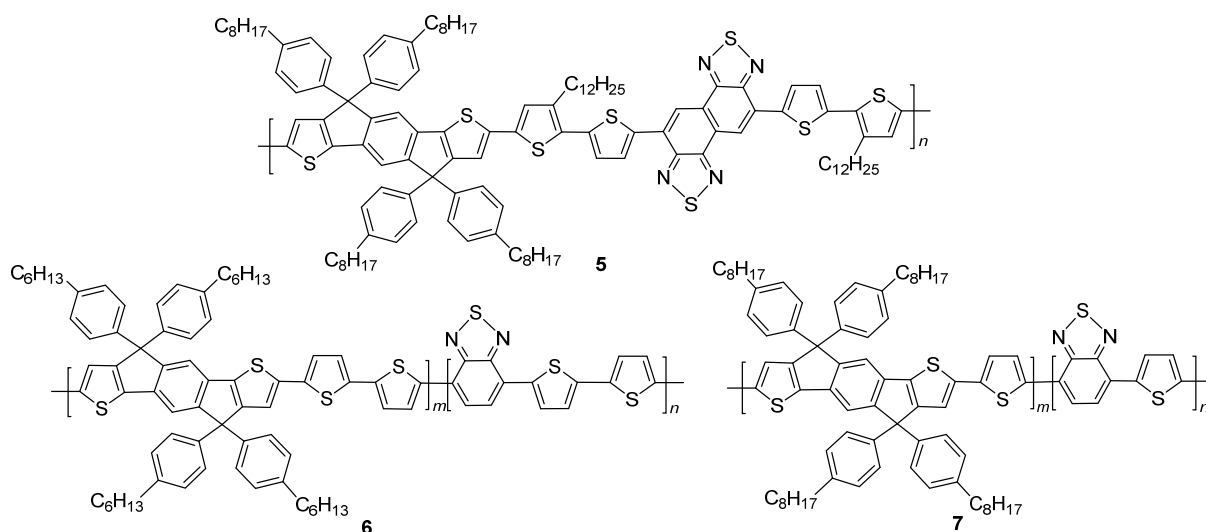
然而并不是所有在基于 IDT 的结构中通过增加共聚噻吩便可以获得更优的光伏性能. 2008 年 Ting 课题组在对于聚合物 **6** 和 **7**^[10]的研究中便发现了这个现象. 聚合物 **7** 较低的带隙使其吸收光谱出现了明显的红移, 光在长波长上吸收性能更好, 导致 J_{sc} 的大大提高, 最终使其 PCE 显著增加. 类似的情况同样出现在聚合物 **8**、**9**^[11]、**10**、**11**^[3b]中, 尽管 **9** 和 **11** 多出一个共聚噻吩, 但是在性能表现中并没有显现出优势.

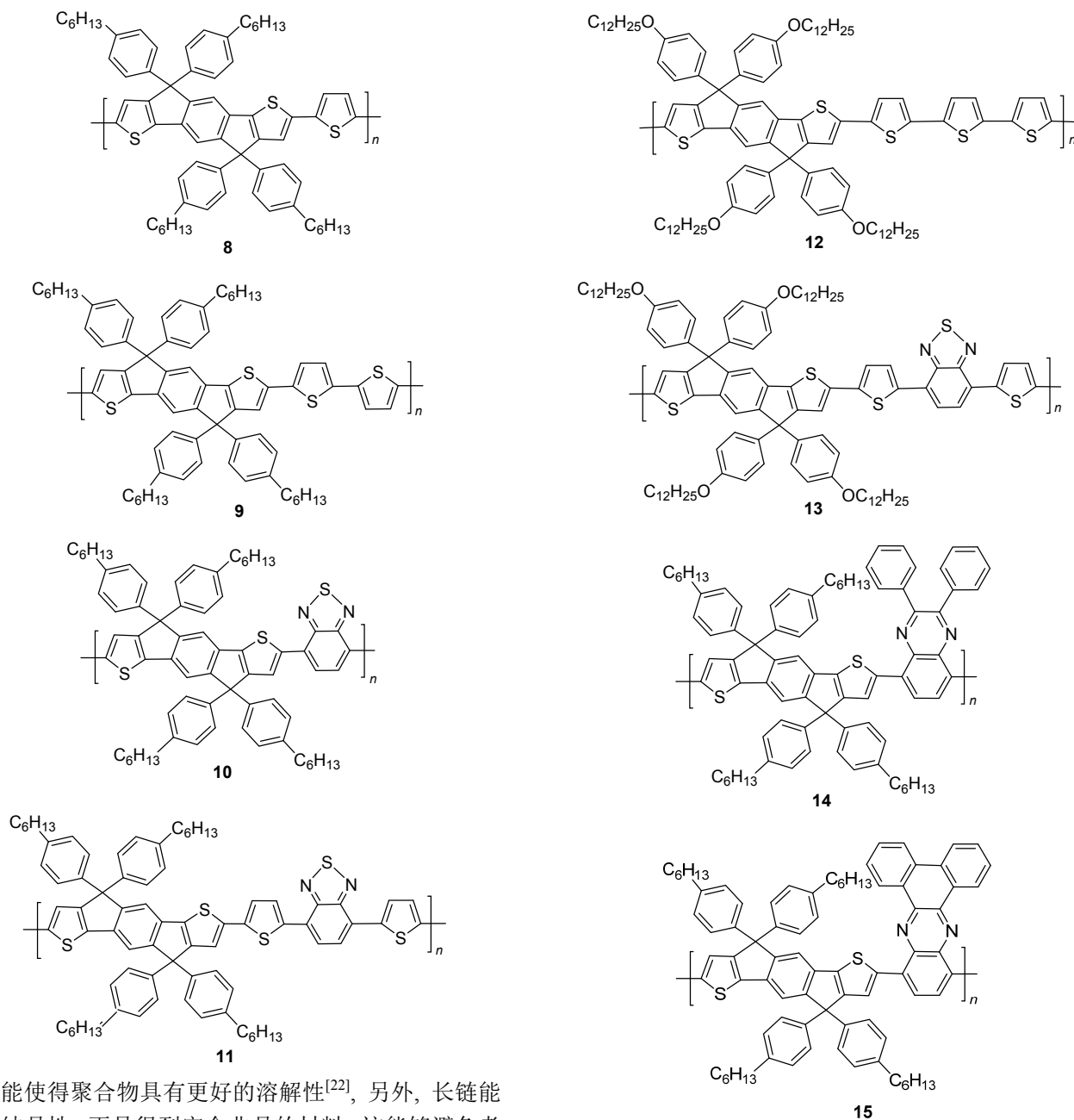
2014 年孙明亮课题组^[13]通过聚合物 **12** 和 **13** 的性能对比研究了不同电子效应的共聚单元对 IDT 聚合物性能的影响. 在光吸收性能上, 因为聚合物 **13** 具有更平面化的聚合物结构和堆积, 所以它相对于 **12** 表现出一定红移^[21]. 聚合物 **13** 相对于 **12** 表现出更高的 J_{sc} , 这可能源于较强的 π - π 电子堆积的相互作用. 另外值得一提的是, 这两个聚合物带有很长的烷氧基取代基, 给体的

表 1 聚合物 1~26 电池器件的性能

Table 1 Performance of 1~26 of organic solar cells

Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	FF/%	PCE/%	UV-Vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		HOMO/ eV	LUMO/ eV	Bandgap/ eV	Mobility(hole)/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	0.82	10.03	42	3.41	707	707	-5.40	-3.80	1.60	— [3e]
2	0.79	9.89	50	3.91	650	680	-5.32	-3.70	1.62	— [3e]
3	0.86	4.33	40	1.49	433, 599	441, 618	-5.48	-3.79	1.69	9.84×10^{-5} [9]
4	0.80	8.26	45	2.97	439, 608	439, 615	-5.48	-3.83	1.65	1.66×10^{-4} [9]
5	0.90	10.21	55	5.05	465, 593	468, 619	-5.52	-3.88	1.64	2.42×10^{-4} [9]
6	0.80	6.2	51	2.5	520	—	-5.46	-3.56	1.76	7.0×10^{-4} [10]
7	0.80	10.1	53	4.3	590	—	-5.43	-3.66	1.70	3.0×10^{-3} [10]
8	0.80	7.6	54	3.3	510	—	-5.1	-3.02	2.08	8.3×10^{-4} [11]
9	0.79	7.0	49	2.7	508	—	-5.18	-3.07	2.11	3.0×10^{-3} [11]
10	0.84	11.3	62	6.3	415, 645	417, 646	-5.23	-3.52	1.75	— [12]
11	0.78	10.0	55	4.4	441, 593	444, 643	-5.19	-3.49	1.74	— [12]
12	0.81	7.75	52	3.26	516	522	-5.35	-3.55	2.08	1.31×10^{-4} [13]
13	0.83	9.85	55	4.25	606	622	-5.30	-3.70	1.75	2.35×10^{-4} [13]
14	0.87	10.9	60	5.69	420, 617	417, 581	-5.33	-3.52	1.81	1.14×10^{-3} [3i]
15	0.87	11.2	64	6.42	442, 644	422, 635	-5.28	-3.61	1.67	2.06×10^{-3} [3i]
16a	0.84	9.23	43	3.35	420, 551	441, 517	-5.25	-3.45	1.81	1.23×10^{-4} [14]
16b	0.89	10.42	52	4.82	442, 570	435, 538	-5.21	-3.35	1.84	1.50×10^{-3} [14]
16c	0.89	10.75	53	5.10	440, 570	435, 538	-5.20	-3.35	1.84	4.09×10^{-3} [14]
17	0.90	9.2	56	4.6	—	—	-5.36	-3.55	1.81	3.3×10^{-5} [3i]
18	0.85	12.3	70	7.3	450, 578	452, 579	-5.65	-3.65	1.78	— [15]
19	0.92	10.4	59	5.7	448, 582	446, 580	-5.75	-3.61	1.74	— [15]
20	0.88	12.9	69	7.8	555, 581	557, 584	-5.68	-3.66	1.79	— [15]
21	0.96	11.7	59	6.6	449, 583	447, 582	-5.78	-3.63	1.76	— [15]
22a	0.81	9	57	4.2	550	—	-5.30	-3.37	1.8	3.3×10^{-3} [16]
22b	0.8	10.1	53	4.3	570	—	-5.3	-3.53	1.7	3.4×10^{-3} [16]
22c	0.75	10.3	54	4.2	706	—	-5.25	-3.60	1.4	2.7×10^{-3} [16]
22d	0.51	1.94	41	0.40	510	—	-5.03	-3.63	1.2	1.1×10^{-3} [16]
22e	0.54	3.6	43	0.84	495	—	-5.12	-3.66	1.2	8.1×10^{-3} [16]
22f	0.54	2.57	36	0.50	490	—	-5.16	-3.67	1.0	1.9×10^{-3} [16]
23	0.75	10.46	51	4.01	659	721	-5.28	-3.75	1.53	8.21×10^{-3} [17]
24a	0.83	8.00	57	3.75	670	668	-5.27	-3.31	1.69	— [18]
24b	0.97	8.96	59	5.13	646	648	-5.45	-3.56	1.75	— [18]
24c	0.86	8.97	51	3.93	725	724	-5.30	-3.58	1.56	— [18]
25	0.78	7.7	48	2.9	567	—	-5.35	-3.39	1.96	9.0×10^{-6} [19]
26	0.79	6.1	36	1.7	580	—	-5.30	-3.48	1.82	4.4×10^{-6} [19]



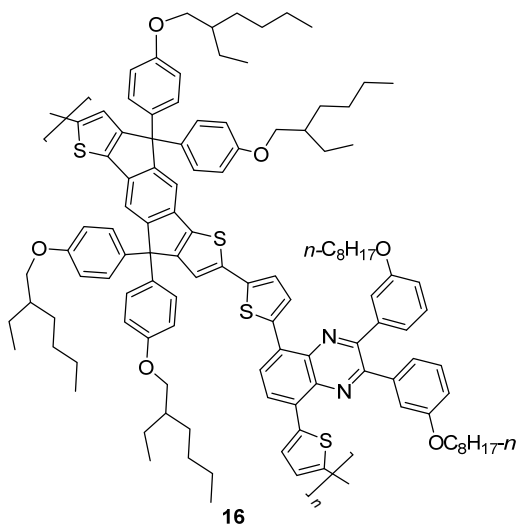


长链能使得聚合物具有更好的溶解性^[22], 另外, 长链能降低结晶性, 更易得到完全非晶的材料, 这能够避免考虑晶体在光谱的红移和聚合物太阳能电池的迁移率上的影响. 2011 年 Jen 课题组^[31]便对此进行了探究. 如果连苯基喹喔啉上两苯环处于分开的状态, 那么空间位阻便会不可避免地产生以至于破坏聚合物链间的堆积. 为了降低这两个苯环产生的空间位阻, 提高聚合物的性能, 可以让这两个苯环在邻位通过一个单键相连, 这能够显著提高喹喔啉的平面性, 而且促进聚合物间的堆积和电荷传输. 而且, 延长的混合喹喔啉的 π 电子结构可以充当强吸电子结构, 使带隙降到很低. 由于聚合物 **15** 平面性的增强, 相对于 **14** 器件表现出更高的 PCE.

有趣的是, **15** 和 **14** 比起来, 因为其具有扩大的共轭长度, 在三氯甲烷中呈现的两个吸收峰均出现了红移.

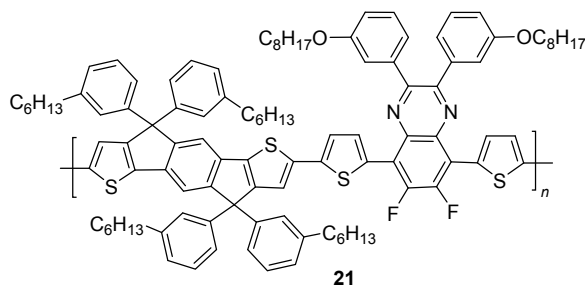
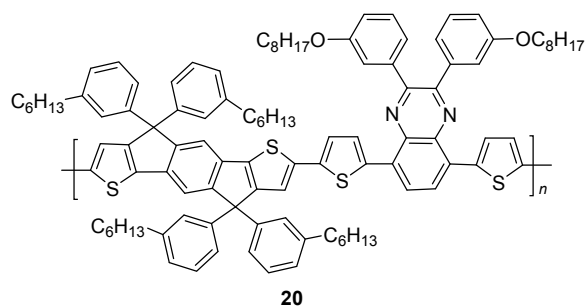
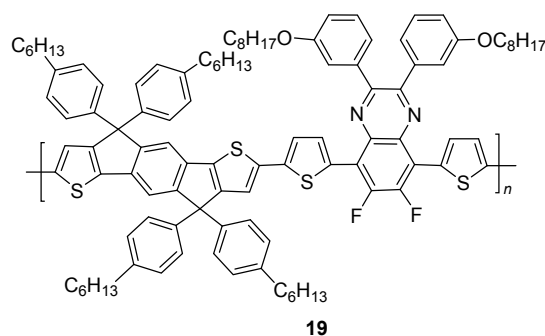
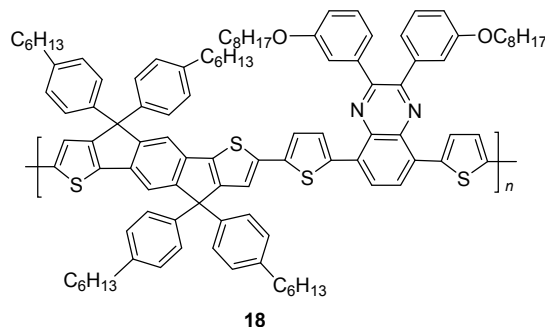
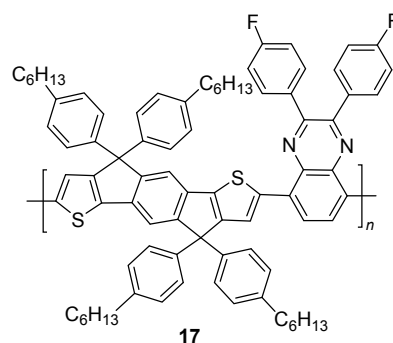
然而, **15** 在薄膜中的吸收谱图和溶液中基本相同, 这表明平面性更好的单元不仅在固态可以有效地降低空间位阻, 而且即使在溶液中也加强了聚合物链间的相互作用, 促进了聚合物链堆积. **14** 和 **15** 退火前的空穴迁移率分别为 4.6×10^{-3} 和 $2.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 110°C 退火 10 min 后, 分别变成 1.9×10^{-2} 和 $2.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 聚合物 **14** 的薄膜退火前迁移率较低的原因是其聚合物间堆积很弱, 而在退火后由于其聚合物间堆积增强使得空穴迁移率升高. 因为聚合物 **15** 的分子间堆积已经很强, 热退火对迁移率只有很小的提高. 由于空穴迁移率的差别, 同样使得聚合物 **15** 获得更高的 J_{sc} 和 FF, 最终使其 PCE 相对于聚合物 **14** 超出了 12.8%.

2016 年李永舫课题组^[14]用烷氧基链作为 IDT 和喹啉的侧链, 并且对其聚合物分子量的影响进行探究. 通过聚合物 **16** 中三种不同的聚合物分子量对比发现, 在一定分子量范围内聚合物光伏性能随聚合物分子量的增加而提高. 分子量最大的部分之所以表现最佳还与 D-A 相间结构局部规整性较好有关.



众所周知, 在聚合物骨架上引入一个吸电子基团能降低其能级^[23]. 而且氟原子和其他吸电子基团(CN, NO_2)比起来不只体积更小, 容易引入到骨架上而不会产生很大的位阻^[24]. 因为两个氟原子的强吸电子的作用, 聚合物的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级更低, 但最低占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级几乎不变, 因而双氟取代的聚合物相对于单氟具有更宽的带隙. 而相应光伏器件的 V_{oc} 随着氟原子个数的增加而升高. 然而, 氟取代对于聚合物光伏性能的影响是多方面的, 如 **14**^[31]和 **17**^[24]光伏性能比较. 虽然双氟取代能够使聚合物的 V_{oc} 出现一定程度的升高, 但是却以降低其 J_{sc} 和 FF 为代价, 使得聚合物 **18** 的 PCE 仅有 4.6%, 比聚合物 **14** 低了接近 20%. 以上情况也反映在 **18**~**21** 聚合物^[15]中, 不管对于无氟还是有氟的共聚物, IDT 核上烷基链间位取代比对位取代堆积得更加紧密. 另外, IDT 核上烷基链间位取代和氟代间位取代的聚合物和对位取代的相比, HOMO 能级降低约 30 mV, 这归因于在苯基上间位取代的烷基链更强的给电子能力^[25], 从而最终得到更高的 PCE. 另外考虑 F 原子的强吸电子能力^[26], 这两个 F 取代的共聚物表现出了相对于无氟取代的更高的 V_{oc} , 但却大大降低了 J_{sc} , 最终得到的 PCE 较低.

2009 年 Chen 课题组^[16]通过 IDT 核与几种不同结构单元的共聚致力于获得更高的 J_{sc} . 通过给受体的配合,



使缺电子杂环(比如苯并噻二唑、喹啉、吡嗪、噁唑)和富电子环(苯环、噻吩、吡咯)相间来调整能级, 得到

低带隙聚合物^[27]. 它们的吸电子能力($a < b < c < d < e$)和能带(energy band gap, E_g)降低的顺序相符. 较低的 E_g 能够提高光吸收能力, 所以能够提高器件的光伏性能. 因为无规共聚物的特征, 合并的拉电子基团不仅提高了 HOMO 能级, 而且降低了 LUMO 能级. 聚合物 **22b** 的高迁移率可以获得厚膜(110 nm), 从而更易获得更好的吸光性能. 聚合物 **22a**, **22b**, **22c** 由于其较高的 J_{sc} 而获得不错的 PCE. 仿照 **22c** 聚合物, 2015 年 Lin 课题组^[17]合成了一种新型 IDT 与吡咯并吡咯二酮(diketopyrrolopyrrole, DPP)类聚合物共聚的聚合物 **23**, 其侧链的萘是可以提高与富勒烯衍生物的共混性.

侧链上的萘基团能在很大程度上提高聚合物与 PC₇₁BM ([6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester)的相容性, 从而提高器件效率. 吸收光谱表明萘基团的引入可以导致聚合物相互堆积减弱而且纳米结构顺序变得混乱. 当有 50%的萘联单体引入到聚合物中时, 聚合物表现出了 4.01%最高的器件转换效率. 为了拓展这种 IDT 核的给受体相间结构的研究, 2014 年 Ying 等^[18]通过 3 种稠环的给体与 IDT 共聚以期得到更好的光伏性能. 苯并吩噻吩衍生物是吸电子单元代表基团, 另外, 氟原子的引入导致其对应聚合物的吸收度增加. **24c** 引入氮原子的外量子效率(external quantum efficiency, EQE)在长

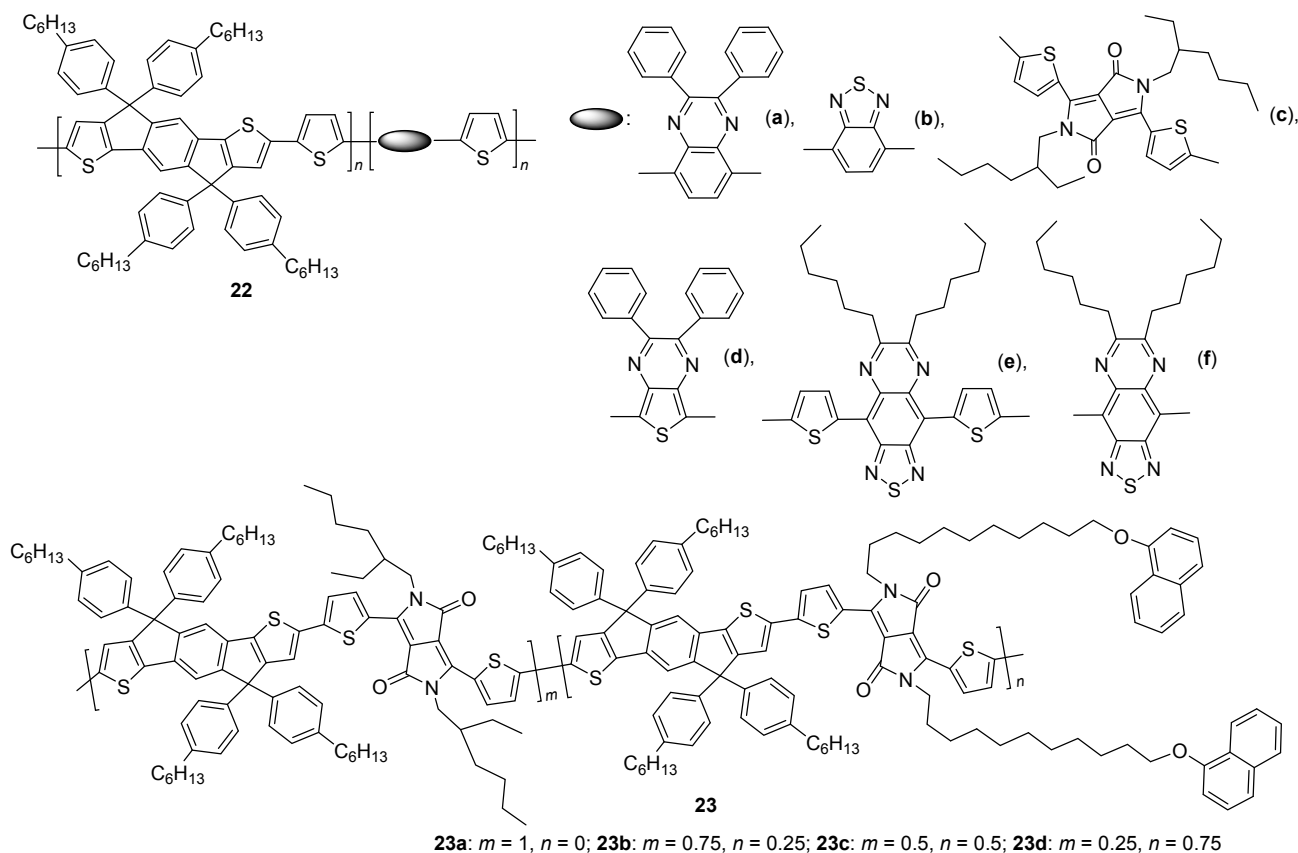
波长仍能保持很高的水平. 有氟取代的聚合物由于降低 HOMO 能级, 不仅获得最高的 V_{oc} , 而且在这三个聚合物中得到最佳的 PCE.

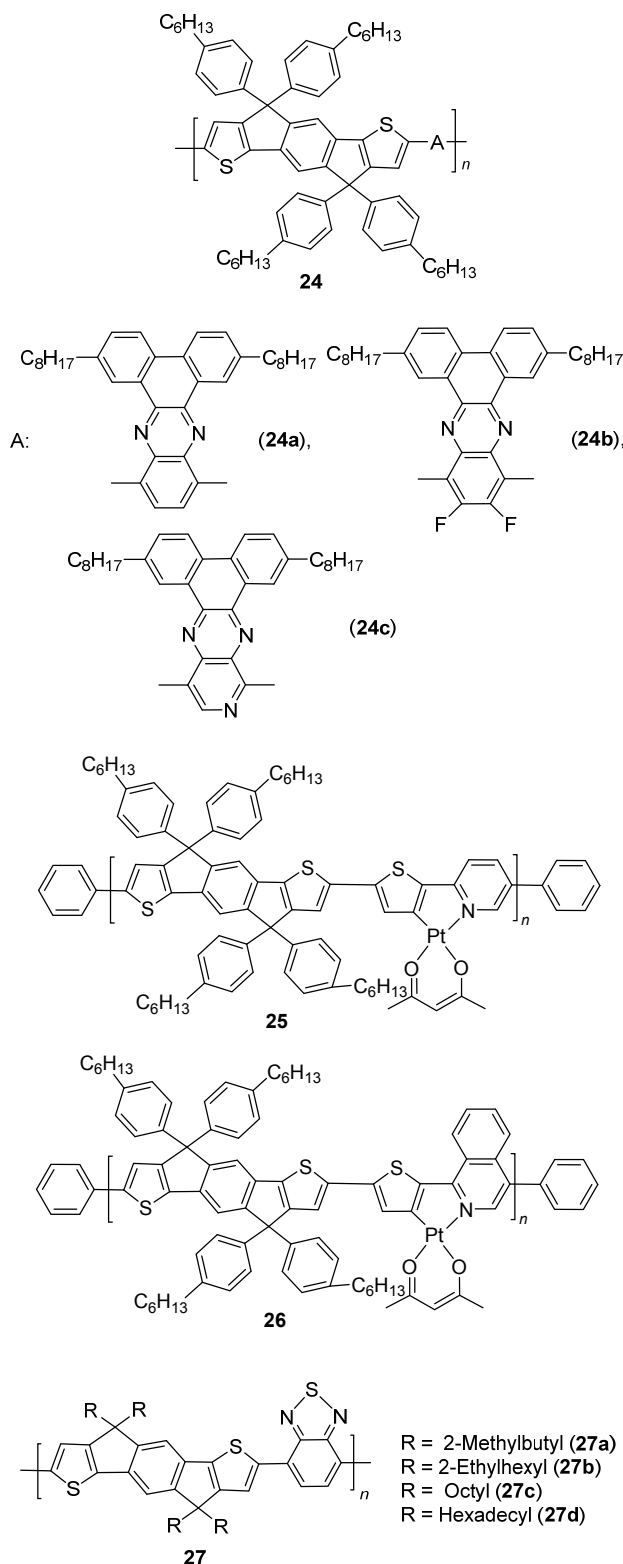
以上讨论的都是非金属元素聚合物, 为了使得有机太阳能电池的研究更加全面, 2014 年 Chen 课题组^[19]在聚合物中引入铂原子并且与非金属聚合物做了对比, 发现金属聚合物的优势. 而且在金属聚合物 **25** 和 **26** 中发现前者带隙较低、吸收波长较长、光吸收度较高, 从而获得较高的 J_{sc} , 使得 PCE 达到 2.9%.

1.2 基于烷基取代的 IDT 聚合物光伏材料

尽管基于四苯基取代的 IDT 聚合物表现出的较好的光伏性能, PCE 达到 2.0%~7.8%, 但是这些聚合物的空穴迁移率却比烷基取代的低很多. 这是因为苯基取代的 IDT 单元具有很大的空间位阻, 造成聚合物骨架的平面性和聚合物链之间的堆叠较差^[34].

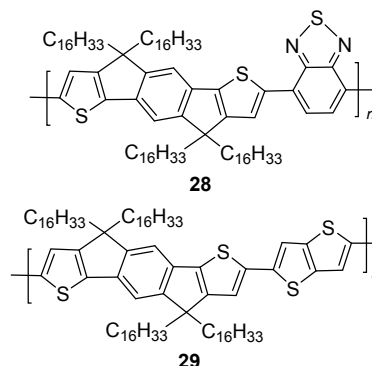
2011 年 McCulloch 课题组^[28]专门对 IDT 核 **27** 上烷基侧链的影响进行了探究. 从性能表现来看, 对于烷基侧链的 IDT 来讲, 并不是烷基链越长性能越好, 在侧链为甲基叔丁基、乙基己基、辛基、十六烷基中, 光伏性能表现最好的是具有乙基己基侧链的 IDT, 较高的 V_{oc} 和 J_{sc} 使其 PCE 达到 5.5%(表 2).





为了探究烷基链 IDT 不同共聚单元的影响, 2010 年 MaCulloch 课题组^[29]对基于烷基含有两种不同共聚单元的 IDT 聚合物进行比较, 一种共聚单元是苯并噻二唑, 具有更高的载流子迁移率; 另一种共聚单元是并噻吩, 它可以通过骨架的加固有助于减少能量损失, 而且有助于促进聚合物间的紧密堆积, 使得聚合物规整度提

高^[30]. 通过对两种聚合物的对比发现, 聚合物 **28** 的空穴迁移率达到 $(1.0 \pm 0.25) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 远远高于 **29** 的 $(0.15 \pm 0.02) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 说明苯并噻二唑在提高空穴迁移率方面比并噻吩更有优势.



迄今为止, 为了满足在可见光和近红外区宽的光吸收带, 高的空穴迁移率, 相当低的 HOMO 能级^[23d,31]等的要求, 最成功的办法就是设计与合成给受体共聚物. 2011 年李永舫课题组^[3h]也通过聚合 4 种不同的受体结构对这个方向进行了更加深入的研究, 并且获得了具有更好的光伏性能的聚合物. **30a** 在相当短波长处出现了一个吸收峰, 这归因于其弱的吸电子能力. 另外, 聚合物上过多的侧链会使烷基链间相互作用加强, 导致聚合物主链发生扭转. **30b** 和 **30c** 表现出相似的光谱吸收峰, 但和 **30a** 比较出现了 80 nm 的红移. **30d** 显示出了最宽的吸收峰, 其吸收边界延长到 720 nm, 而且表现出两个吸收峰, 这是给受体共聚物的特征. 在 430 nm 处的吸收峰可能来自于共聚物主链的 π - π^* 跃迁, 而在 605 nm 处的吸收峰应该归因于 IDT 给体和受体 **30d** 很强的聚合物内电荷转移. 随着从 **30a**~**30b** 受体单元的吸电子能力越来越强, 带隙变得越来越小. 在这四种受体中, LUMO 能级明显降低而 HOMO 能级改变很少, 所有聚合物的 HOMO 能级大约在 -5.2 eV . 由于 **30d** 聚合物显著的低带隙 $E_g^{\text{opt}} = 1.68 \text{ eV}$ 而获得较高的 J_{sc} , 再加上表现优异的 FF, 使其光伏性能最佳, PCE 达到 6.17%(表 2).

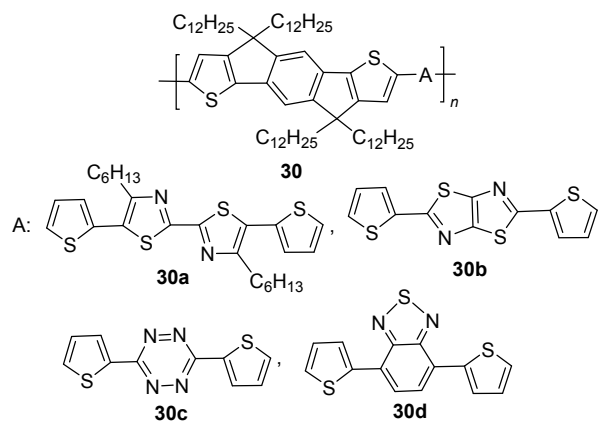
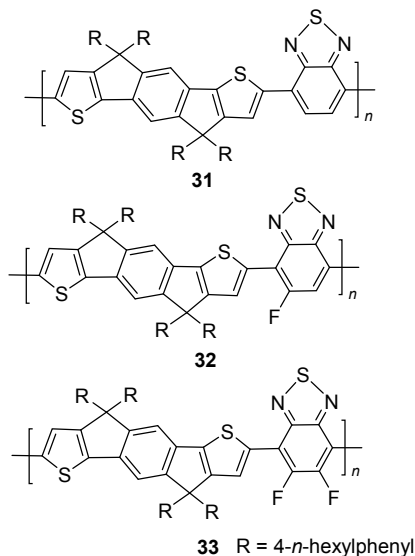


表 2 聚合物 27~33 电池器件的性能

Table 2 Performance of 27~33 of organic solar cells

Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	UV-Vis λ_{max}/nm		HOMO/eV	LUMO/eV	Bandgap/eV	Mobility(hole)/($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)
					In solution	In film				
27a	0.78	9.75	49	3.79	409, 645	415, 655	-5.3	-3.6	—	— [28]
27b	0.79	11.45	49	5.5	414, 659	417, 660	-5.3	-3.6	—	— [28]
27c	0.74	10.05	46	3.39	415, 660	418, 674	-5.3	-3.7	—	— [28]
27d	0.75	2.02	44	0.66	412, 663	420, 677	-5.4	-3.7	—	— [28]
30a	0.90	7.43	41	2.77	508	510	-5.26	-2.80	2.0	5.0×10^{-4} [3h]
30b	0.89	13.3	49	5.79	587	590	-5.21	-2.94	1.83	4.99×10^{-3} [3h]
30c	0.90	8.85	38	3.04	584	585	-5.22	-2.97	1.82	1.11×10^{-4} [3h]
30d	0.82	13.27	57	6.17	605	615	-5.24	-3.10	1.68	2.24×10^{-3} [3h]
31	0.81	11.23	55	5.02	413, 644	412, 649	-5.23	-3.52	1.72	4.69×10^{-2} [29]
32	0.86	11.23	56	5.4	413, 644	412, 649	-5.38	-3.64	1.72	3.38×10^{-2} [29]
33	0.92	10.87	51	5.1	414, 636	413, 639	-5.48	-3.67	1.78	2.88×10^{-3} [29]

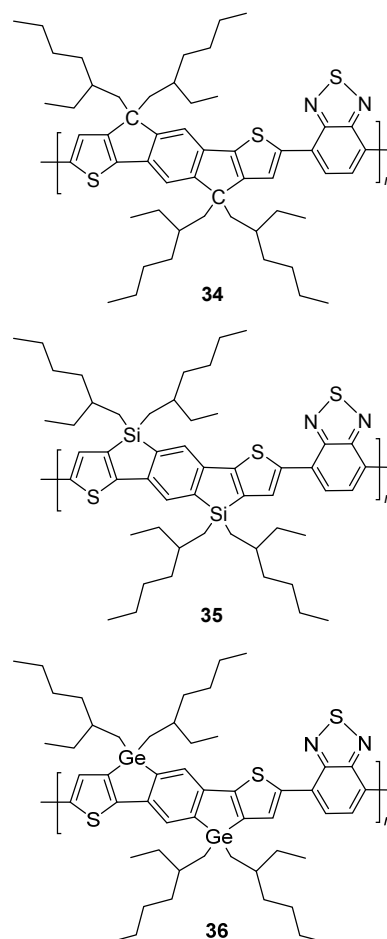
氟原子取代是提高聚合物光伏性能的常用办法, 2011 年 Jen 课题组^[32]对烷基链 IDT 聚合物做了这方面的探究. 聚合物 33 的吸收光谱在和 32 比较起来出现了蓝移. 空穴迁移率随着氟原子的增加而降低. J_{sc} 和 FF 部分依赖于本体异质结的空穴传输性能. 性能表现最好的并不是二氟取代, 而是单氟取代的聚合物. 所以, 在用氟原子改良聚合物性能时一定注意要把 V_{oc} 和 J_{sc} 与 FF 综合考虑之后选定一个最佳方案.



1.3 基于杂原子桥联的 IDT 类似物的聚合物光伏材料

我们知道, 共轭单元中桥接原子的类型可以明显影响最终聚合物的吸收光谱、电子能级、载流子迁移率和堆积方式, 进而对聚合物材料的光伏性能有很大影响. 因此, 2013 年 Ashraf 课题组^[33]通过将 IDT 中桥连的碳原子(C)改变为硅原子(Si)和锗原子(Ge), 得到了两种新型的共轭单元 SiIDT 和 GeIDT. 通过将三种共轭单元与经典的苯并噻二唑(BT)缺电子基团进行共聚来详细研究该体系中不同桥接原子对共轭聚合物光伏材料性能影

响. 尤为重要的是, 该工作中, 他们将聚合物进行纯化, 分离出低聚合物(L)和高聚合物量(H)的材料, 比较纯化前后聚合物光伏性能的影响规律.

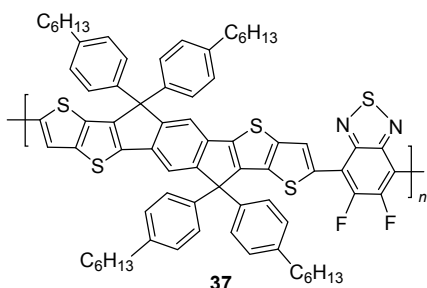


聚合物已经纯化部分相对于未纯化的聚合物的光伏性能均有显著提高, 甚至对于低聚合物量部分也是如此. 对于 IDT-BT, 在三种成分里 V_{oc} 基本上没有变化, 然而 J_{sc} 在纯化部分出现了显著的提高, 相对于未纯化的聚合物获得了更佳的性能. SiIDT-BT 和 GeIDT-BT 也

具有同样的现象. 值得注意的是, 在一系列的聚合物中, 用 Si 和 Ge 代替 C 造成 V_{oc} 的提高, SiIDT-BT 聚合物表现了最高的 V_{oc} , GeIDT-BT 紧随其后. 由表 3 数据得出, 通过聚合物量的纯化, 聚合物量分布的窄化, 使得电子迁移率得到提高, 从而导致了聚合物的 J_{sc} 的显著增加, 从而引起 FF 的上升, 最终导致 PCE 的增加.

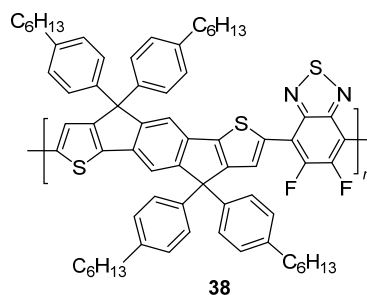
1.4 基于引达省并二并噻吩(indacenodithieno[3,2-b]-thiophene, IDTT)的聚合物光伏材料

相对于噻吩, 并噻吩有利于扩大相应聚合物的有效共轭长度并且提高其平面性, 所以被广泛用来提高聚合物的电荷迁移率^[3a,34]. 2012 年 Jen 课题组^[35]设计合成了基于并噻吩单元 IDT 类似物 IDTT, 并合成了相应的聚合物 **37**.



通过光吸收谱图的比较, 相对于其 IDT 类似物 **38**, 其光吸收度相对提高. 另外聚合物 **38** 的空穴和电子迁移率有了显著提高, 这说明了扩大有效共轭长度和平面性提高了聚合物链的堆积和电荷转移. 而且, 聚合物 **37** 比 **38** 的电子和空穴迁移率更加平衡. 唯一的缺点是, 因为聚合物 **37** 的 HOMO 能级较高使其 V_{oc} 略低, 但是相对于 **38** 其具有较高的 J_{sc} 和 FF, 从而使其 PCE 达到 7.03%(表 4).

为了从不同的聚合物中同样证明 IDTT 核中的并噻吩结构相对于 IDT 核中的单噻吩结构的性能更佳, 随后他们又合成了聚合物 **39** 和 **40**^[36]加以比较. 从两种聚合物薄膜中的吸收波长相对于溶液中的来看, 聚合物 **41**



有蓝移而 **42** 聚合物几乎没有, 是因为当聚合物链堆积在一起导致了聚合物骨架的扭转. 聚合物 **44** 因为骨架平面性和刚性的增加而扭转程度降低. **40** 的低 HOMO 能级是因为其 π 桥单元具有更高的芳香性^[37]. 尽管聚合物 **40** 的空穴迁移率($7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)比 **38** 的($1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)高很多, 但是很差的溶解性导致了较低的 J_{sc} 和 FF, 从而 PCE 表现较差.

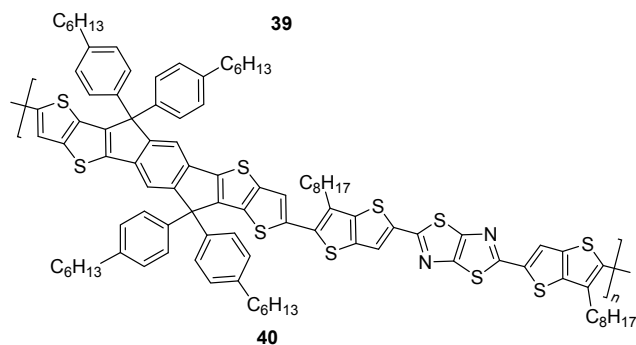
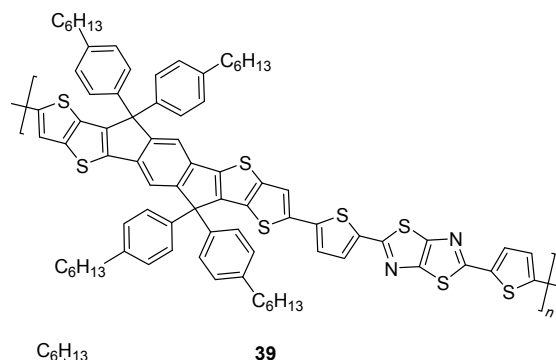


表 3 聚合物 **34**~**36** 电池器件的性能

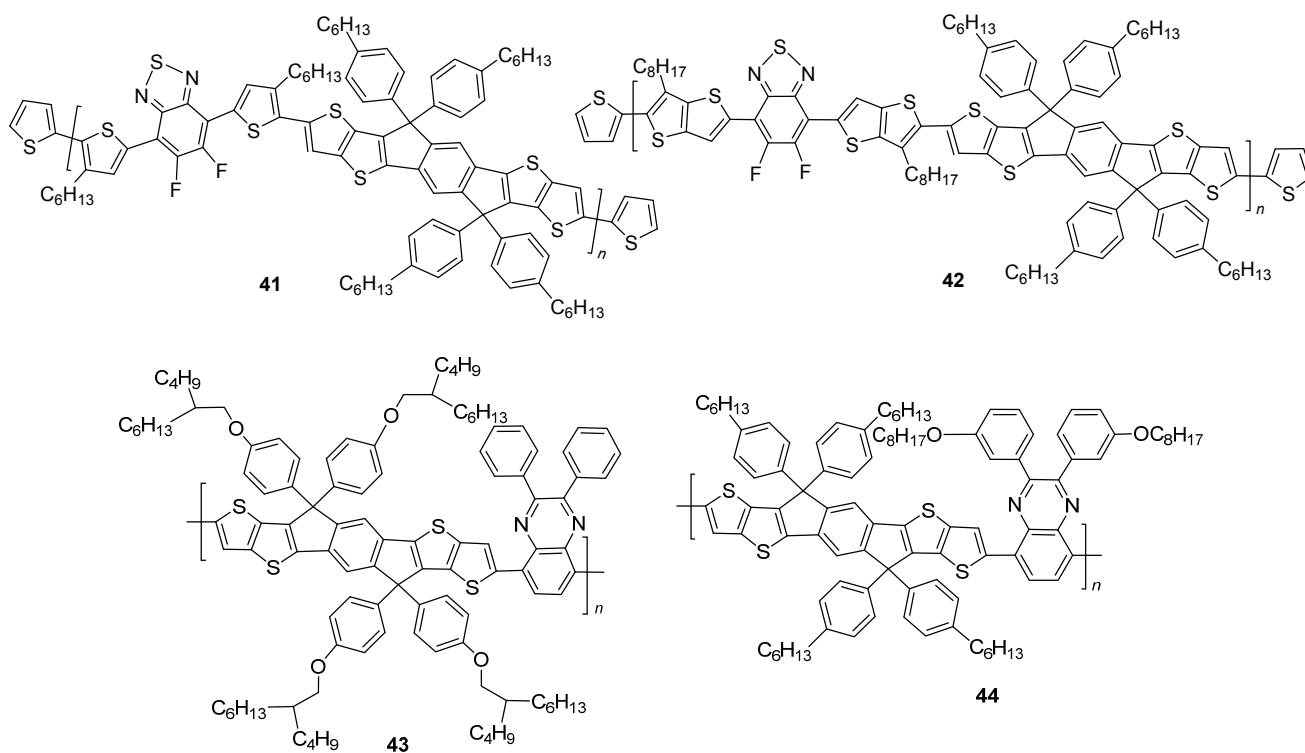
Table 3 Performance of **34**~**36** of organic solar cells

Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		HOMO/eV	LUMO/eV	Bandgap/eV
					In solution	In film			
34	0.79	11.45	49	4.4	657	662	-5.3	-3.6	1.7 ^[33]
34L	0.81	13.32	51	5.5	—	—	—	—	— ^[33]
34H	0.80	14.48	56	6.5	—	—	—	—	— ^[33]
35	0.92	9.60	52	4.6	614	636	-5.3	-3.5	1.8 ^[33]
35L	0.91	12.18	52	5.8	—	—	—	—	— ^[33]
35H	0.88	12.68	50	5.6	—	—	—	—	— ^[33]
36	0.86	10.08	58	5.0	630	645	-5.2	-3.5	1.7 ^[33]
36L	0.86	13.06	55	6.2	—	—	—	—	— ^[33]
36H	0.85	13.95	55	6.5	—	—	—	—	— ^[33]

表 4 聚合物 37~49 电池器件的性能

Table 4 Performance of 37~49 of organic solar cells

Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	FF/%	PCE/%	UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		HOMO/ eV	LUMO/ eV	Bandgap/ eV	Mobility(hole)/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
					In solution	In film				
37	0.95	12.21	61	7.03	427, 639	424, 650	-5.30	-3.50	1.78	— [35]
38	0.97	11.20	55	5.97	410, 641	415, 650	-5.46	-3.56	1.77	— [35]
39	0.90	10.41	59	5.53	569	531	-5.24	-3.21	2.0	1.5×10^{-4} [36]
40	0.89	9.51	52	4.40	535	537	-5.34	-3.03	2.0	7×10^{-4} [36]
41	0.91	9.5	50	4.4	570	580	-5.31	-3.4	1.75	— [4a]
42	0.96	11.9	63	7.2	559	584	-5.31	-3.3	1.81	— [4a]
43	0.84	11.26	53	5.05	629	640	-5.39	-3.73	1.70	2.9×10^{-4} [38]
44	0.83	7.2	63	3.7	619	623	-5.64	-3.65	1.76	— [39]
45	0.92	6.7	60	3.7	619	628	-5.76	-3.63	1.79	— [39]
46	0.95	5.7	63	3.3	624	643	-5.82	-3.67	1.79	— [39]
47	0.81	11.8	70	6.7	621	630	-5.68	-3.58	1.77	— [39]
48	0.92	10.40	54	5.26	572	592	-5.15	-3.20	1.77	1.6×10^{-3} [40]
49	0.75	14.59	59	6.46	672	682	-5.05	-3.28	1.59	2.4×10^{-2} [40]



为了解决溶解性的问题, 随后 2014 年他们^[4a]在 IDTT 核并噻吩上引入烷基链得到 **41** 和 **42** 两种聚合物。 π 桥的引入在给受体共聚合物中经常伴随着一个吸收带的红移, 是由于聚合物骨架更好的平面性和延长的有效共轭长度提高了 π 电子堆积程度, 造成聚合物间相互作用加强^[38]。然而有趣的是, 和无共聚噻吩聚合物相比, 共聚噻吩和联并噻吩聚合物的长波吸收却有一点蓝移, 这可能是因为 π 桥烷基侧链的引入导致了空间位阻增大。

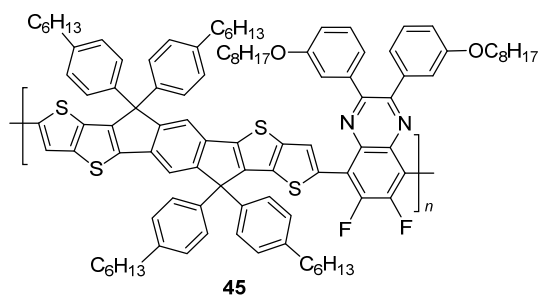
聚合物 **42** 带隙的提高可能是因为其芳香性更好, 从而使电子离域减弱。另外其较高的聚合物分子量是其空穴迁移率较高的原因。低电荷迁移率导致了 J_{sc} 和 FF

的降低。聚合物 **42** ($\mu_{\text{sat,h}} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 比 **41** ($\mu_{\text{sat,h}} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 表现出更高的空穴迁移率, 导致 FF 的提高, 尽管它光吸收性能较差, 其 PCE 仍然较高, 达到 7.2%。所以要想利用并噻吩来提高聚合物的光伏性能, 一定要先解决溶解性的问题。

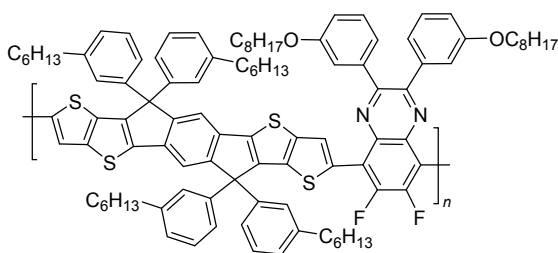
为了探究不同与 IDTT 共聚的结构单元的光伏性能, 2013 年 Choon 课题组^[39]设计了具有更高共轭程度的聚合物 **43**, 其特点如下: (1) 并噻吩有两个混合的噻吩环而成为一个引人注目的富电子和空穴转移基团^[40]。(2) 中央苯环通过共价键连接的两个并噻吩和二苯亚甲基提供富电子的梯形单体。这个强化的平面七核环的结构能更

加促进 π 电子的有效离域, 所以能够扩大聚合物骨架共轭长度. 这将会延长吸收谱带移向近红外区. 另外, 这个平面性相当高的结构有利于聚合物间的电荷跃迁, 并且能抑制环间的旋转, 这是提高电子迁移率的有效办法. 不仅如此, 四个支化的脂肪族侧链能使其具有足够的溶解性. 通过并噻吩单元设计的聚合物长链能延长线型共轭长度, 并且有效地提高聚合物内 π - π 电子跃迁. 所以这个聚合物能得到较高的 J_{sc} ($11.26 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和 PCE (5.05%).

基于上述聚合物结构, 为了更加全面探究聚合物的光电性能的影响因素, 2014 年王二刚课题组^[41]对氟原子的取代效应进行了对比. 氟原子的电负性较强, 引入两个氟原子显著降低了聚合物的 HOMO 能级^[23c,23d]. 和对位取代相比, 因为其烷基链苯环的较弱的给电子能力, 间位取代有一个更低的 HOMO 能级^[25]. 氟取代的两个聚合物的带隙更宽, 应该是由于其更差的平面性和更低的聚合物分子量. 氟原子的引入虽然提高了相应器件的 V_{oc} , 但是 J_{sc} 却大大降低, 看来对于这个聚合物双氟取代并不是一个理想的方法.



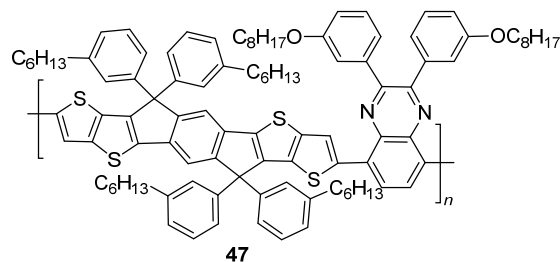
45



46

在很多 D-A 型聚合物中, 聚合物分子量对于共轭聚合物的光伏性能有着显著甚至决定性的影响^[42]. 在一些情况下, 通过提高聚合物的聚合物分子量, 电池的效率能提高两倍^[42a,43]. 通常控制聚合物量的方法包括: (i) 确定合适的反应物的计量比^[42a,44]; (ii) 聚合时间^[45]; (iii) 通过索氏提取^[43a]或者凝胶渗透色谱^[33]获得不同聚合物分子量的组分. 2015 年 Gasparini 课题组^[46]对聚合物分子量对共轭聚合物光伏材料的影响进行系统地研究. 随着聚合物分子量的增加, 吸收峰的位置基本不变, 消光系数却随着聚合物分子量的增加而显著提高, 在 V_{oc} 基

本保持不变的同时 J_{sc} , FF, PCE 都有所提高. 具体说来, 低分子量聚合物由于受到降低的载流子迁移率产生的影响, 导致低的 J_{sc} 和 FF.



47

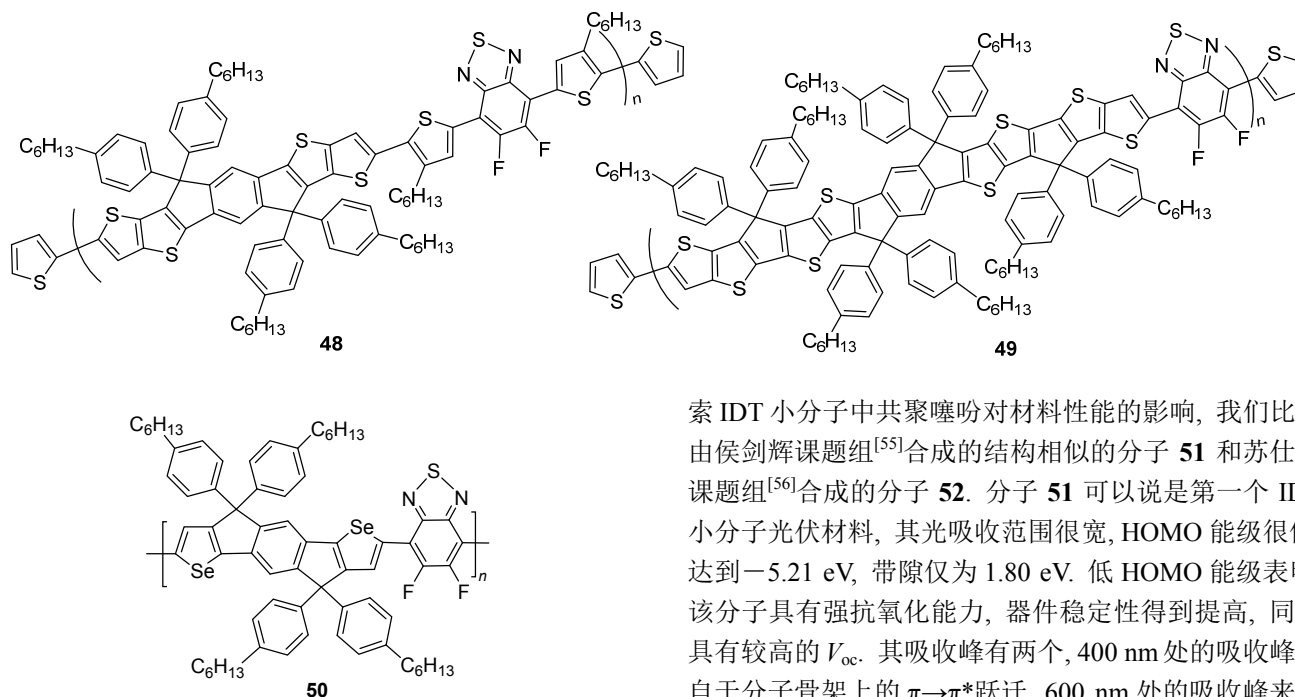
为了使 IDT 结构更大地发挥其作用, 2014 年 Jen 课题组^[47]合成了 48 和 49 聚合物这两个基于 IDTT 的多环扩展结构, 其中 49 和 48 表现出了很强的聚合物内电荷转移, 并且在吸收光谱中伴随着一个显著的红移. 这可能是因为 49 强大的给电子能力、较高的有效共轭长度和较弱的无规转动的聚合物链. 49 表现出相当高的激子分离效率, 归因于平面性的提高和 HOMO 和 LUMO 之间波函数的重叠. 49 相对于 48 所具有较高的 J_{sc} 和 FF, 应该是由于其更好的光吸收性能和更高的电荷迁移率. 然而, V_{oc} 的差别很大是因为 49 具有更高的 HOMO 能级. 因为 V_{oc} 与聚合物的 HOMO 能级和 PC71BM 的 LUMO 能级相关, 所以给体聚合物 HOMO 能级的提高会导致更低的 V_{oc} . 虽然牺牲了 V_{oc} , 但是在 J_{sc} 和 FF 上得到了补偿, 特别是 J_{sc} 达到了 $14.59 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 使得 PCE 高达 6.46%.

1.5 基于引达省并二硒吩(IDSe)的聚合物光伏材料

硒吩^[48]和噻吩比起来芳香性有所降低, 提高了聚合物混氏共振特征的基态, 使得平面性和有效共振长度提高从而降低了带隙^[49]. 在芳香性中, 硒原子未共用电子对更少意味着它们可以更多地作用于聚合物间相互作用, 促进聚合物链之间的电荷跃迁, 提高电荷迁移率^[50]. 2013 年 Jen 课题组^[51]对此进行了综合分析. 由于硒取代使得带隙降低, 所以吸收光谱出现红移而且光吸收度也增加, 光吸收性能得到提高. 相对基于 IDT 的聚合物 38, 基于 IDSe 的聚合物 50 器件 V_{oc} 出现了明显的下降, 但是显著提高了 J_{sc} 使其 PCE 出现了一定程度的提高(表 5). 而且, 随着聚合物分子量的升高其光伏性能表现也呈上升趋势.

2 基于 IDT 结构的小分子材料

和聚合物相比, 溶液加工有机光伏小分子有以下几个优点: 小分子结构确定、材料易于提纯、批次稳定性好, 这些优势为研究小分子结构与性能的关系提供了便利, 而不必像聚合物那样考虑分子量和分散度的影



响^[52], 所以人们对于小分子光伏材料的关注度越来越高^[1b,7,53]. 对于降低给体小分子的带隙以便获得更好的光吸收能力, 常用的方法主要还是使用交替的富电子给体和缺电子受体, 组成基本的分子结构, 促进分子内的电荷转移和电子离域^[54].

2.1 基于芳基取代的 IDT 小分子给体材料

在 IDT 小分子材料主链上引入噻吩单元, 有助于共轭程度的加强, 这在前面聚合物的部分有所介绍. 为探

索 IDT 小分子中共聚噻吩对材料性能的影响, 我们比较由侯剑辉课题组^[55]合成的结构相似的分子 **51** 和苏仕健课题组^[56]合成的分子 **52**. 分子 **51** 可以说是第一个 IDT 小分子光伏材料, 其光吸收范围很宽, HOMO 能级很低, 达到 -5.21 eV, 带隙仅为 1.80 eV. 低 HOMO 能级表明, 该分子具有强抗氧化能力, 器件稳定性得到提高, 同时具有较高的 V_{oc} . 其吸收峰有两个, 400 nm 处的吸收峰来自于分子骨架上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 600 nm 处的吸收峰来自于 IDT 给体和苯并噻二唑受体分子间的电荷转移. 薄膜的吸收峰比溶液中红移了 25 nm, 说明了薄膜中较强的分子间堆积. 另外此分子表现出良好的平面性和对称性, 有利于 π - π 堆积, 从而提高空穴迁移率. 使用 PC₇₁BM 作为电子受体, 不使用溶剂添加剂和后处理的情况下, 光伏电池的能量转换效率达到 4.25% (表 6). 分子 **52** 是在 **51** 的基础上再引入一个噻吩单元所构成的. 噻吩 π 桥使得分子内的电荷传输能力增加和光吸收范围变宽. 小分子的平面化能够提高分子内的 π 电子离域和

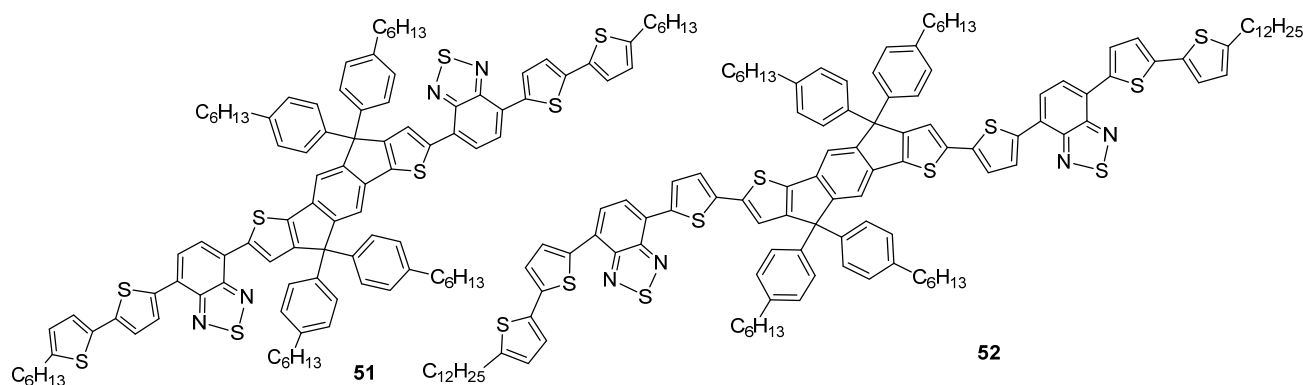


表 5 聚合物 **38** 和 **50** 电池器件的性能

Table 5 Performance of **38** and **50** of organic solar cells

Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	UV-vis λ_{max}/nm		HOMO/eV	LUMO/eV	Bandgap/eV	Mobility(hole)/($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)
					In solution	In film				
38	0.97	11.2	55	6.02	634	647	-5.35	-3.40	1.79	— [35]
50L	0.90	12.1	50	5.48	669	671	-5.34	-3.48	1.68	— [51]
50M	0.89	12.9	53	6.11	671	670	-5.34	-3.47	1.68	— [51]
50H	0.89	13.7	56	6.79	672	673	-5.33	-3.48	1.68	— [51]

表 6 小分子 **51**~**66** 电池器件的性能
Table 6 Performance of **51**~**66** of organic solar cells

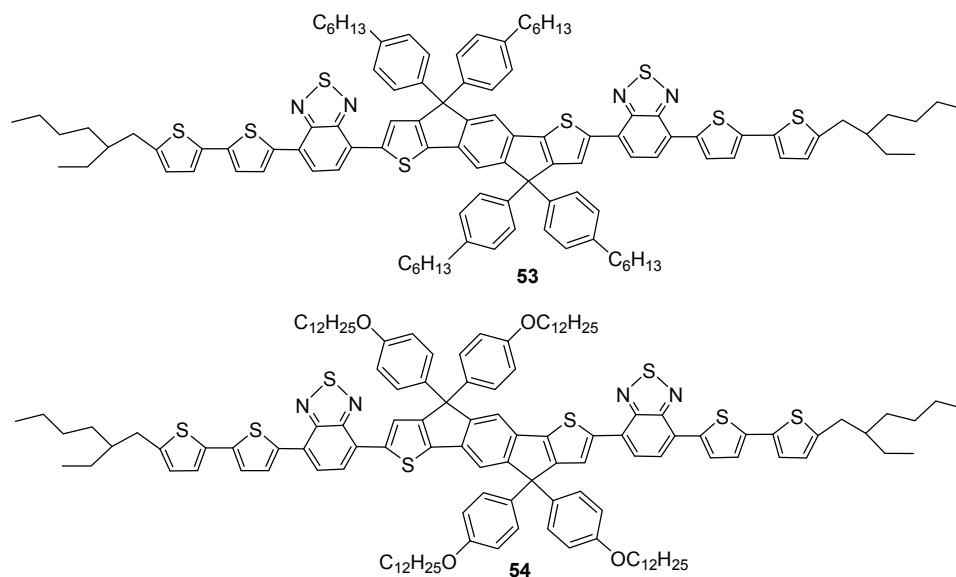
Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/$ (mA · cm ⁻²)	FF/%	PCE/%	UV-vis λ_{max}/nm		HOMO/ eV	LUMO/ eV	Bandgap/ eV	Mobility(hole)/ (cm ² · V ⁻¹ · s ⁻¹)
					In solution	In film				
51	0.93	9.42	48	4.25	388, 585	392, 610	-5.21	-3.58	1.80	— [55]
52	0.87	9.85	55	4.72	430, 565	424, 576	-5.52	-3.86	1.66	2.05×10^{-4} [56]
53	0.91	11.01	48	4.83	587	603	-5.37	-3.71	1.82	2.8×10^{-5} [57]
54	0.94	10.00	43	4.06	586	574	-5.34	-3.73	1.78	1.6×10^{-5} [57]
55	0.93	10.00	46	4.37	580	594	-5.37	-3.59	1.78	2.8×10^{-5} [58]
56	0.99	11.70	50	5.75	580	614	-5.39	-3.57	1.82	2.1×10^{-4} [58]
57	0.96	12.00	53	6.12	587	624	-5.34	-3.57	1.77	2.3×10^{-4} [58]
58	0.95	12.40	55	6.54	598	645	-5.26	-3.57	1.69	7.5×10^{-4} [58]
59	0.88	7.98	33	2.53	546	540	-5.22	-3.28	1.92	7.5×10^{-5} [59]
60	0.93	10.11	45	4.38	554	550	-5.21	-3.27	1.86	5.0×10^{-5} [59]
61	0.91	10.52	50	5.00	534	520	-5.18	-3.29	1.90	1.7×10^{-4} [59]
62	0.90	11.55	49	5.32	536	536	-5.19	-3.27	1.88	3.0×10^{-4} [59]
63	0.93	6.93	52	3.34	537	546	-5.29	-3.42	1.87	2.5×10^{-5} [60]
64	0.94	8.59	53	4.27	468, 561	484, 576	-5.33	-3.60	1.73	1.4×10^{-5} [60]
65	0.82	8.15	46	3.07	558	576	-5.27	-3.52	1.72	— [60]
66	0.81	7.99	44	2.83	570	582	-5.25	-3.55	1.69	— [60]

分子间的 π - π 电子堆积, 而这些都能提高载流子迁移率. **52** 比 **51** 的 V_{oc} 轻微降低 0.06 V 至 0.87 V, 但是 J_{sc} 和 FF 得到提高, 最终使得 PCE 比 **51** 分子稍高, 达到 4.72%.

一般来说, 小分子骨架的设计决定了最终给体材料光吸收性能, 而侧面或端基的烷基链对分子溶解性和成膜性有重要影响, 因为它可以用来调整小分子材料的结晶性以及与其他材料在共混薄膜中的共混性^[56], 是溶制加工有机太阳能电池应用的先决条件^[22,61]. 而结晶性对溶制小分子太阳能电池的器件表现有重要影响. 特别是它可以影响给受体的互穿网络结构, 导致在原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)形貌的粗糙度和晶区尺寸发生改变^[62]. 为此, 阳仁强课题组^[57]合成了具有不同侧链的 IDT 核, 比较异辛基(**53**)和十二烷氧基(**54**)

对于分子影响的差别. 分子 **53** 吸收峰相对于溶液烷基链有一个大约 16 nm 的红移, 而 **54** 却未出现明显的红移, 这表明在 **54** 分子中, 较长的烷氧基链阻碍了 π - π 电子的有效堆积. 虽然 **53** 分子的 V_{oc} 较低, 但是由于具有更高的 J_{sc} 和 FF, 所以它的 PCE 最突出.

氟原子对小分子同样具有很重要的影响, 为此, Jen 课题组^[58]在 2015 年做了深入研究, 并且从偶极矩的角度进行阐述. 这 4 种新型基于 IDTT 的分子, 都具有 D1-A-D2-A-D1 结构, 其中 D1 是一个基于烷基噻吩的给体, A 是苯并噻二唑, D2 是 IDTT. 由于 IDTT 平面外的侧链有损 π 电子的堆积. 如果 π 电子堆积首先发生在分子的端基, 所以 D1-A 部分对分子的形貌和电荷迁移能力有很大影响. 为了更好地优化分子性能, 这里用两

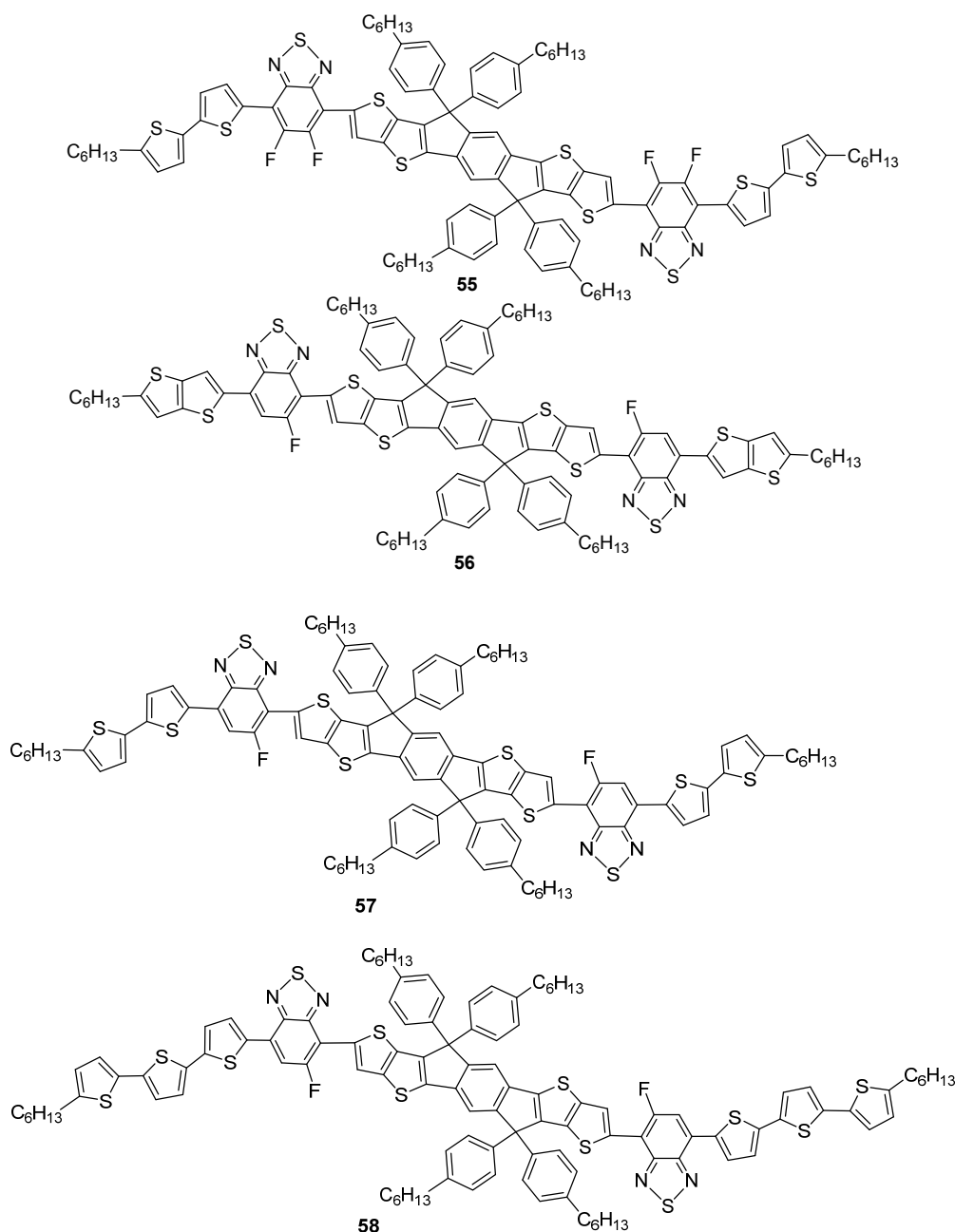


种方法改变端基的结构. 首先, 为了降低 HOMO/LUMO 能级, 提高器件 V_{oc} , 用氟原子取代苯并噻二唑上的氢原子^[32]. 氟原子的取代也会使 π - π 堆积的程度得到提高^[63]. 第二, 用三个不同的给体(烷基噻吩、并二噻吩、苯并噻二唑和三共聚噻吩)来提高共轭长度和给电子能力. 提高共轭的长度将会在薄膜中的相邻分子间引起更好的 π - π 重叠, 从而提高载流子迁移率, 同时很强的给电子能力会降低材料带隙, 提高光吸收能力. 由于另一个氟原子的稳定效应, **55** 的 LUMO 和 HOMO 能级比 **57** 略低.

随着太阳光谱覆盖范围的提高, J_{sc} 应该随着材料带隙的降低而升高, 这对于 **55** 来说情况却并非如此, 尽管

它有一个和 **57** 相似的带隙, 但它的 J_{sc} 比 **57** 更低. 在没有使用溶剂添加剂或者前处理措施的前提下, **58** 得到了最高的 PCE 为 6.5%, 而且随着共轭程度的增加, 其光电转换效率得以稳定提高. 从 FF 和 EQE 上看出, 这是由于共轭长度的提高导致分子间 π - π 重叠程度的增大引起的, 从而导致激子复合程度的降低和电荷迁移率的提高.

有趣的是, 尽管拥有和 **58** 同样共轭长度, 但 **56** 光电性能最差. 推测是因为 F 原子含量的提高导致在 **55** 薄膜中引起更强的分子间堆积, 形成了有损于光电性能的较大晶相. 然而, **55** 比 **57** 聚集稍微加强, 而比 **58** 聚集更弱, 但是 **58** 具有更优的性能. 另外, **55** 本体异质结具

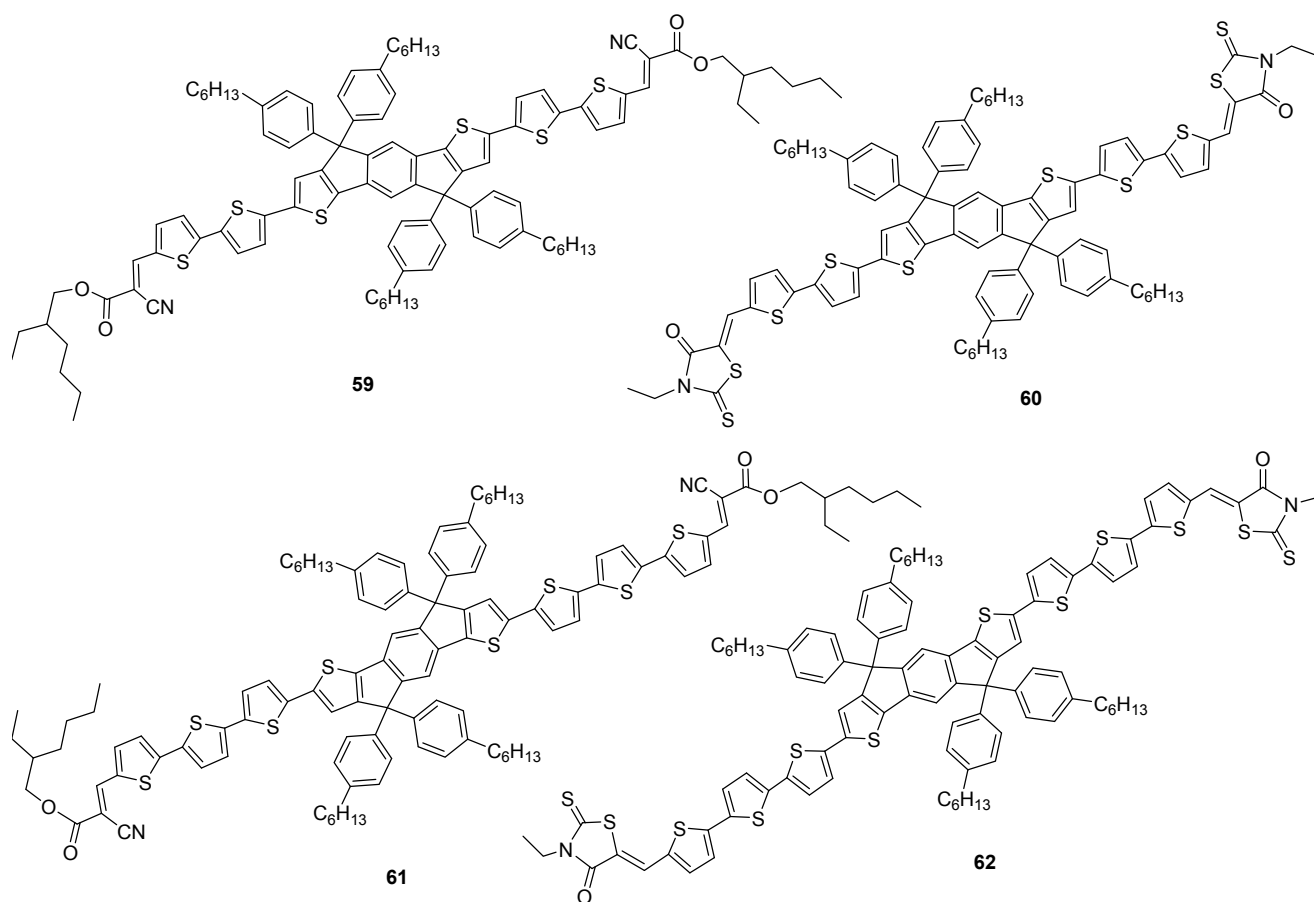


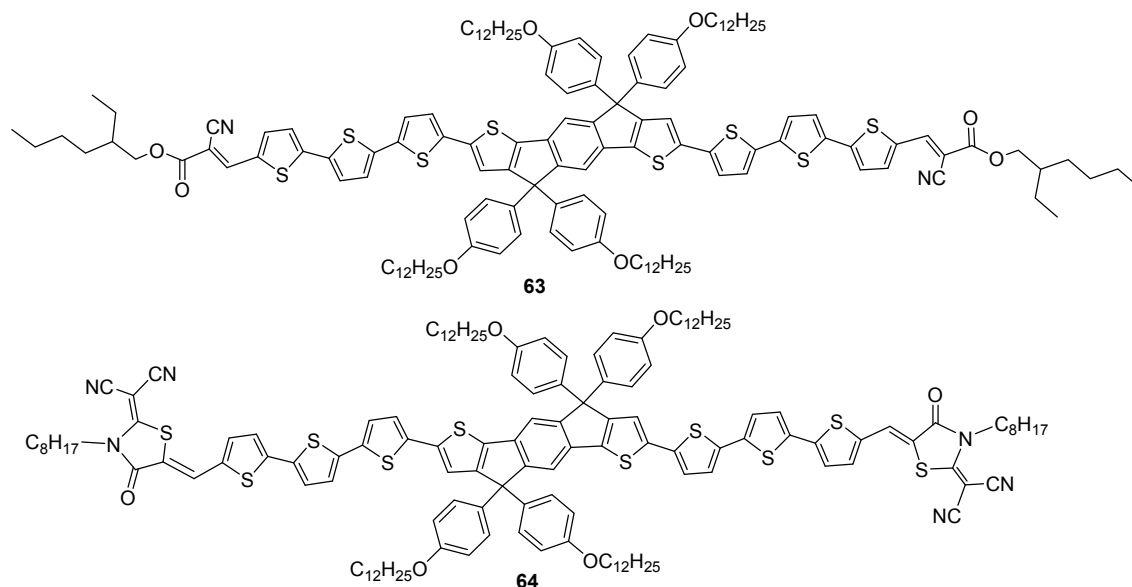
有更小的相区, 然而未退火器件的 PCE 只有 2%. 所以在 **55** 中, 提高相区的尺寸就能提高 PCE. 在器件 PCE 上的改变主要因为 FF 的差别, 因为 J_{sc} 和 V_{oc} 波动都很小. FF 的差别可能是本体异质结中电荷迁移率不同而导致的. 其中, **55** 的空穴迁移率最低, **58** 的空穴迁移率最高, 而且, **57** 和 **56** 具有几乎完全相同的空穴迁移率, 不仅如此, 它在器件中的电子和空穴的转移能够达到平衡, 所以 **56** 和 **57** 在 FF 上的提高不单单是迁移率的差别. 另外一个有趣的特性出现在 V_{oc} 上. 尽管 **55** 的 HOMO 能级比 **57** 和 **58** 要小, 但它的 V_{oc} 最低. 这表明在它在器件中有电压损失. 理论上说来, V_{oc} 应该与给体的 HOMO 和受体的 LUMO 大致相等^[64]. 但是由于电压损失, 实际情况与理论存在差距的原因如下: 真空能级不重合, 在空穴和电子的准费米能级上的混乱, 低介电性能, 在给体基态和电荷转移态之间发生的电子耦合^[65~68]. 另外, 更高的偶极矩可能会提高自组装程度和给受体界面规整度, 降低陷阱态数目, 从而使这电荷复合几率降低提升 FF^[69]. 而且随着偶极矩的增大, PCE 也相应提高. 由于 J_{sc} 和 FF 的优异表现使得单氟取代的分子 PCE 最高, 达到 6.54%.

二氰基亚甲基罗丹宁[2-(3-ethyl-4-oxothiazolidin-2-ylidene)malononitrile, CNR]是一种新型强电子受体, 是

一种罗丹宁的衍生物. 罗丹宁是一种普通的染料, 它的衍生物在非线性光学、导电材料、分子整改、染料、溶剂化显色中用作受体部分^[70]. 并且最近开始用于本体异质结有机太阳能电池^[54d,71]为了提高化合物的光吸收性能, 将丙二腈单元引入到罗丹宁结构中. CNR 分子因为具有丙二腈单元和罗丹宁单元, 能保证强吸电子能力而具有宽的光吸收范围. 另外, 2-乙基己基氰酸酯被证明是一种很有效的电子受体基团, 在这里含氰基的部分和 2-乙基己基链能同时诱导分子内电荷转移, 提高溶解性^[72]. 所以 2014 年占肖卫课题组^[59]对罗丹宁和氰酸酯端基的分子进行探究对比. **59** 和 **61** 分子含有氰酸酯而 **60** 和 **62** 分子含有罗丹宁. 其中 **59~62** 分子在溶液中的最大吸光波长分别为 546、554、534、536 nm. 含有罗丹宁的分子表现出微弱的红移(2~8 nm), 从二噻吩到三噻吩延长的 π 桥导致了蓝移(12~18 nm), 并且光吸收强度得到加强.

从表 6 数据来看, 含有罗丹宁的分子从二共聚噻吩到三共聚噻吩延长的 π 桥提高了空穴迁移率, 从而提高了 J_{sc} . 当从二噻吩到三噻吩延长 π 桥时, J_{sc} 增长了很多. 后来阳仁强课题组^[60]对氰酸酯和罗丹宁分子进行了更加深入的讨论. 为了减少空间位阻, 在 **63** 和 **64** 分子中在联三噻吩上没有其他侧链. 就像预期那样, 罗丹宁的





吸电子能力比氰酸酯强, 并且罗丹宁比氰酸酯具有更宽的吸收光谱, 这能提高 J_{sc} 从而拥有更高的 PCE. 很容易注意到, 罗丹宁和氰酸酯相比具有更宽的吸收范围而且有两个吸收峰, 主要是因为罗丹宁和丙二腈基团的存在, 其吸电子能力强于氰酸酯. 另一方面罗丹宁环中的氮和硫原子具有孤电子对, 提高共轭的程度, 导致光吸收变宽. 在 EQE 吸收谱图上, 氰酸酯在整个光吸收范围内都低于罗丹宁. 这两个分子具有相同的化学结构, 罗丹宁更高的 J_{sc} 是因为端基是罗丹宁丙二腈, 比氰酸酯表现出更强的吸电子能力, 最终获得了更高的 PCE.

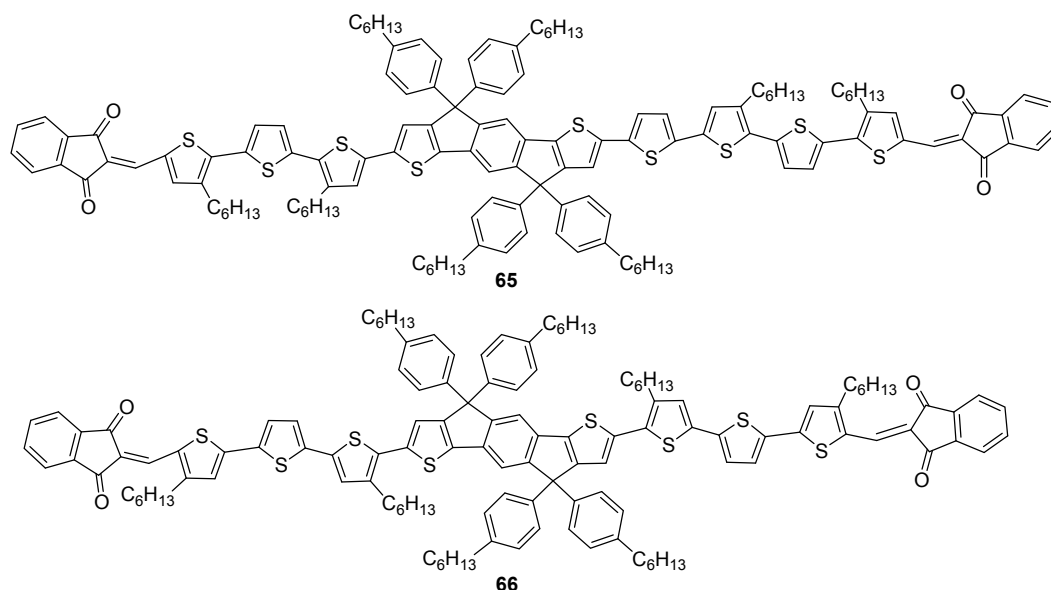
2014 年李永舫课题组^[73]以苯并二酮作为分子的端基合成 **65** 和 **66** 分子, 这两种分子只是侧链位置的区别. 由于分子的构象改变导致空间位阻和吸光性能有所差别. 通过计算得知, **65** 分子比 **66** 分子的平面性更好. 另

外 **65** 分子具有更高的 J_{sc} 和 FF, 所以其 PCE 也更高.

2.2 基于烷基取代的 IDT 小分子给体材料

为了更加深入讨论氟原子取代的影响, 2015 年王金亮课题组^[74]不仅对苯并噻二唑上氟原子的取代进行讨论, 而且分析了烷基链取代的 IDT 核上共聚噻吩的影响.

在溶液中, **67** 分子相对于 **68** 分子, 由于氟原子的引入使得最大吸收波长明显蓝移了 13 nm, 并且其摩尔消光系数略有提高(表 7). 而且, **67** 分子中明显的肩峰可能归因于苯并噻二唑和 IDT 分子中氟-硫和氟-氢的相互作用导致的分子刚性和平面性的提高. 虽然通过插入两个噻吩单元, **69** 分子的质量摩尔消光系数和 **67** 相比有很大提高, 但是在第二吸收带中最大吸收波长有了 17 nm 的明显的蓝移. 和溶液中比较起来, 在薄膜中 **68** 和



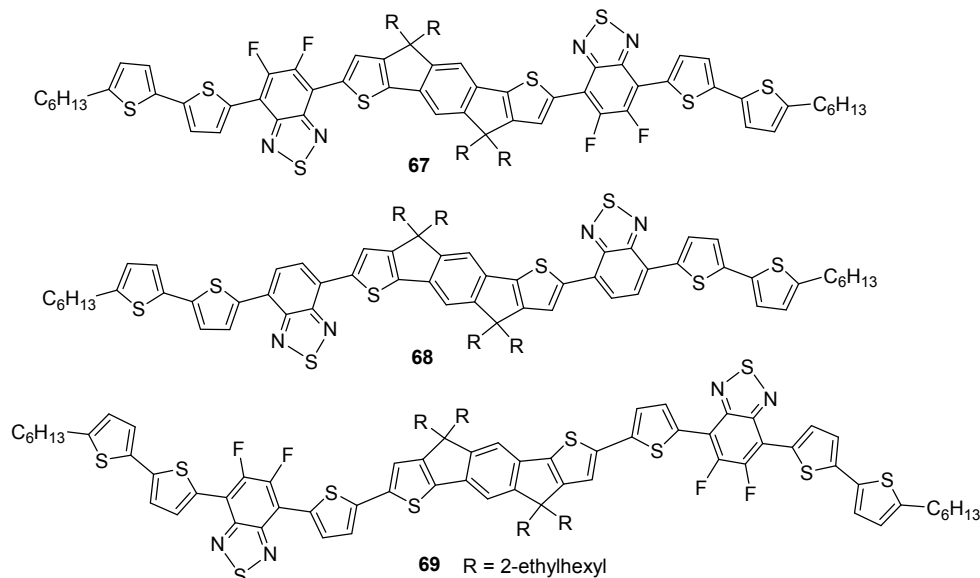


表 7 小分子 67~76 电池器件的性能

Table 7 Performance of 67~76 of organic solar cells

Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	UV-vis λ_{max}/nm		HOMO/eV	LUMO/eV	Bandgap/eV	Mobility(hole)/($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)
					In solution	In film				
67	0.99	9.0	0.38	3.4	390, 595	394, 626	-5.31	-3.24	1.77	— [74]
68	0.90	7.2	38	2.5	420, 569	426, 618	-5.33	-3.27	1.76	— [74]
69	0.90	11.9	76	8.1	386, 586	392, 614	-5.48	-3.32	1.83	— [74]
70	0.77	7.8	45	2.7	393, 703	404, 729	-5.20	-3.26	1.60	3.3×10^{-5} [75]
71	0.73	11.0	66	5.4	391, 700	404, 726	-5.23	-3.27	1.61	9.7×10^{-5} [75]
72	0.76	9.88	69	5.2	390, 551, 657, 696	398, 660, 721	-5.19	-3.25	1.94	1.37×10^{-4} [76]
73	0.76	10.51	61	4.83	433, 554, 641, 681	443, 600, 661, 728	-5.16	-3.27	1.89	1.42×10^{-4} [76]
74	0.88	10.71	72	6.86	441, 550, 645, 701	447, 581, 653, 725	-5.25	-3.37	1.88	2.40×10^{-4} [76]
75	0.88	8.83	73	5.71	470, 548	562, 593	-5.30	-3.18	1.84	1.0×10^{-4} [77]
76	0.89	11.33	75	7.57	447, 567	567, 608	-5.30	-3.20	1.83	2.3×10^{-4} [77]

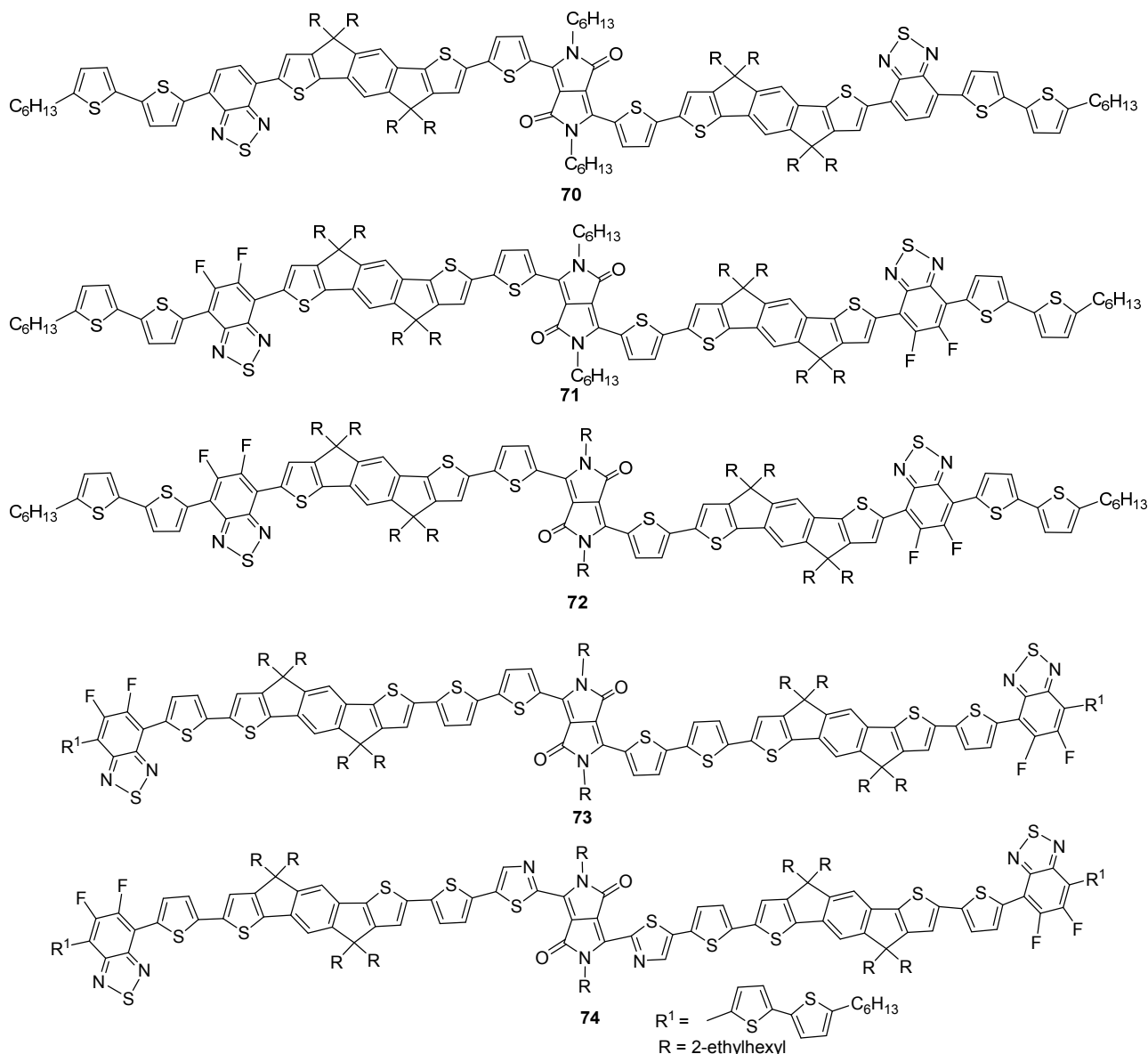
67 分别有一个 31 和 28 nm 的红移, 最终的结论是, 69 有最强的吸收带, 从而导致最好的光伏性能。

69 分子显著提高的 PCE 主要是因为和其他两种给体材料比起来具有较高的 FF (0.60) 和 J_{sc} (11.4 mA/cm²)。事实上, 在没有牺牲 V_{oc} 的前提下, 尽管它的带隙很小, 插入噻吩桥单元后也得到了很高的 J_{sc} 和 FF。和 67 分子比起来, 插入噻吩单元能提高可见光吸收度。67 和 68 比起来能在保持相当低的 HOMO 能级的同时提高电荷迁移率和 PCE。

2015 年他们^[75]把 DPP 和苯并噻二唑结合在同一个分子中, 再用氟原子在苯并噻二唑上取代, 获得了不错的效果。尽管二者的吸收光谱在溶液中基本相同, 但是当引入了 F 原子之后还是导致了少量的蓝移。另外, 这两个分子表现出了不同的振子强度, 例如在 500~600 nm 范围内, 71 分子表现出更高的摩尔吸光系数, 应该归

因于苯并噻二唑和 IDT 分子中氟-硫和氟-氢原子的强相互作用, 提高了分子的平面性和刚性^[76]。而且, 71 分子和 70 分子相比在大约 700 nm 的吸收峰处表现出 3 nm 的蓝移, 这归因于更加平面化的骨架和更加有序的排列结构。另外由于氟原子的引入, 并没有对光学带隙造成很大影响。通过循环伏安(cyclic voltammetry, CV)曲线得知, 因为四个吸电子的氟原子在苯并噻二唑这两个弱受体基团上, 71 分子具有更深的 HOMO 能级。相反, 由于氟原子的存在导致的 LUMO 能级的减少更不明显, 因为其更多决定于强缺电子核, 从而导致了 71 分子的带隙稍微增大。由于 71 分子显著突出的 J_{sc} 和 FF, 使其获得两倍于 70 分子的 PCE。

和噻吩相比, 噻唑更加缺电子, 所以以噻唑为功能团的 DPP 被希望具有更深的 HOMO 和 LUMO 能级^[77]。随后王金亮课题组^[78]合成了 72~74 这三个分子。73 和

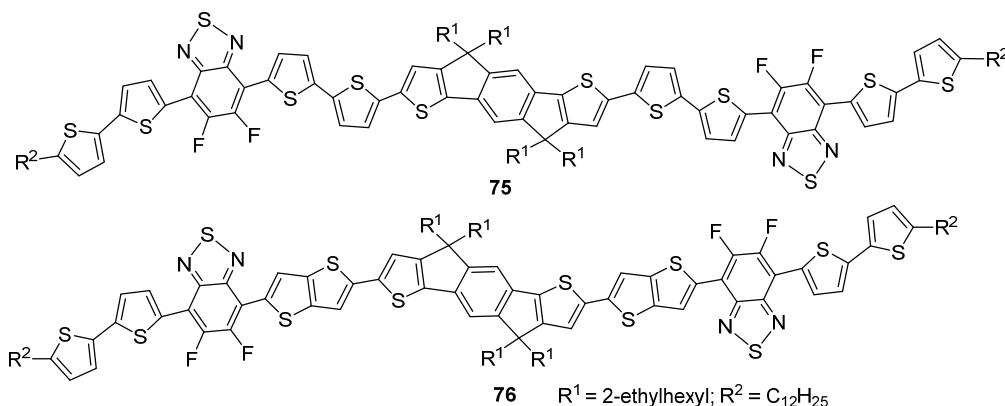


74 的最大吸收波长分别位于 433 和 441 nm。这些吸收峰表现出了 43~51 nm 的红移, 并且更多噻吩的插入所导致扩大的 π - π^* 跃迁的共轭骨架使得其吸收强度相对于 **72** 增大。和 **72** 相比, **73** 的 641 和 681 nm 的最大吸收峰出现了一个 15~16 nm 的显著蓝移, 这些蓝移是由更长的噻吩环的间隔导致了 DPP 和 IDT 基团间相互作用的减弱引起的。相反, 和 **73** 相比, 由于噻唑的强吸电子能力和噻吩相比, **74** 的最大吸收峰表现了明显的红移。同时, **74** 吸收带的摩尔吸光系数和 **72**、**73** 相比有了明显的提高。这些宽吸收带是因为通过插入噻吩和噻唑结构, 加强了给受体单元间的相互作用而引起的。

由于噻吩单元在 IDT 核上的插入, 引起了 **73** 的 HOMO 能级轻微提高, 和 **74** 相比, 由于噻吩单元的插入加强了给电子能力。而且因为用吸电子能力更强的噻

唑基团替换了两个噻吩基团, 使得 **74** 和 **73** 相比表现了一个显著的低 HOMO 能级^[79]。不仅如此, **74** 和 **72** 相比也表现出了少量的更低的 LUMO 能级, 原因和 HOMO 能级的变化相似。从以上数据可以看出, 由于噻唑单元的存在使得分子 **74** 不仅具有最高的 V_{oc} , 而且在 J_{sc} 和 FF 上也表现突出, 最终获得最高的 PCE (6.86%)。

2016 年他们课题组^[80]又探究了与 IDT 共聚的并噻吩和共聚噻吩的差别。分子 **76** 含有并噻吩单元, 有一个刚性更强和平面性更好的 π 电子共轭骨架, 相对分子 **75**, 其 J_{sc} 的大大提高使其 PCE 提高了近 33%。后来他们^[81]为了探究 π 共轭间隔单元的影响, 合成了一系列的聚合物。和呋喃比起来, 噻吩和硒吩的 PCE 更高, 可能由于分子骨架上更有效的共轭长度和更好的共混物的形貌所致。

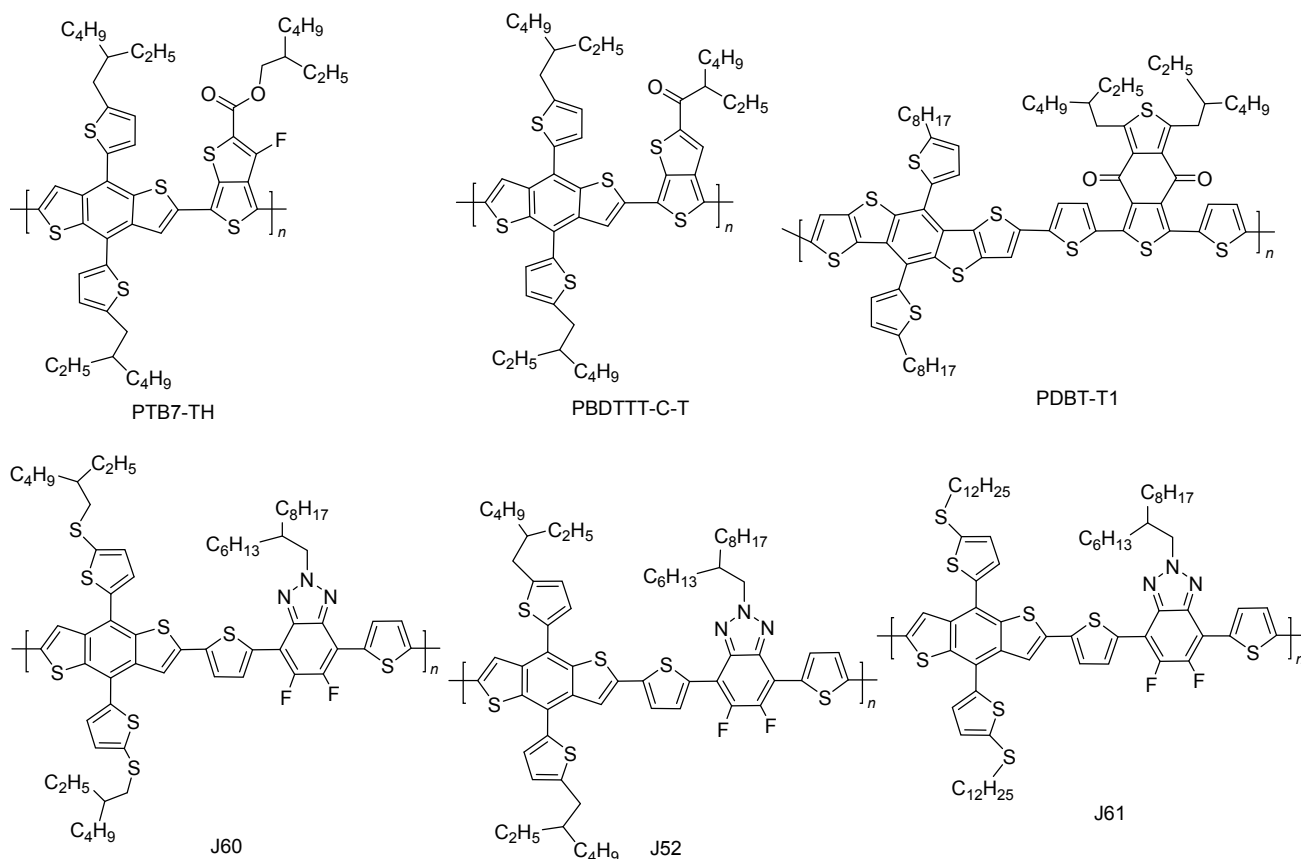


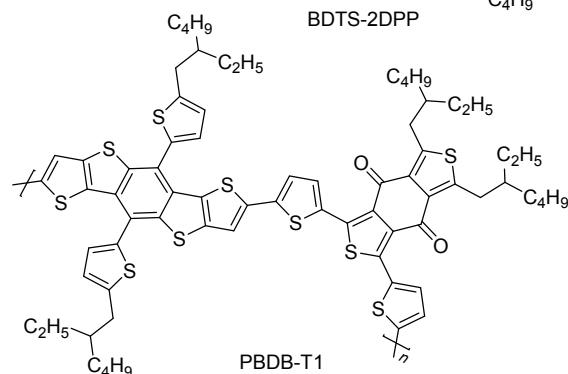
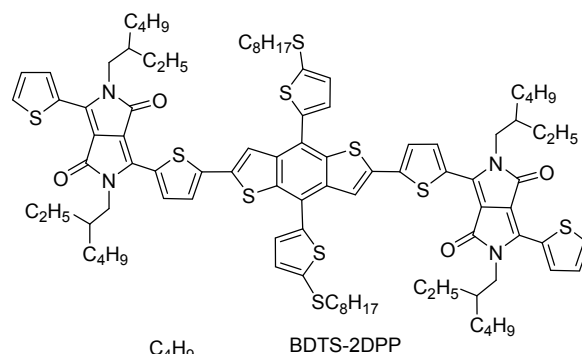
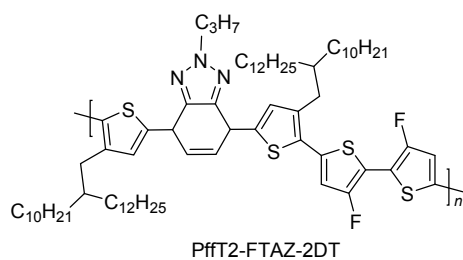
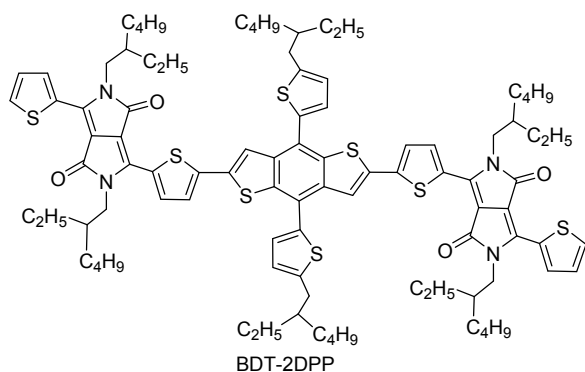
2.3 基于 IDT 小分子受体材料

虽然富勒烯衍生物是目前最好的光伏受体材料,然而一些缺点也限制了富勒烯的应用,主要包括合成较为困难、生产成本较高、在长波范围吸收较弱、能级调控较难、共混层形貌的亚稳态结构等。从这些方面看来,非富勒烯受体比富勒烯受体更有优势,并且能够促进有机太阳能电池的发展^[82]。非富勒烯受体不仅能保持良好的电子接受和传输能力,而且可以克服富勒烯的缺点。现在非富勒烯受体发展十分迅速,并且在有机半导体领域正在慢慢成为一个很热门的研究领域^[83]。例如,

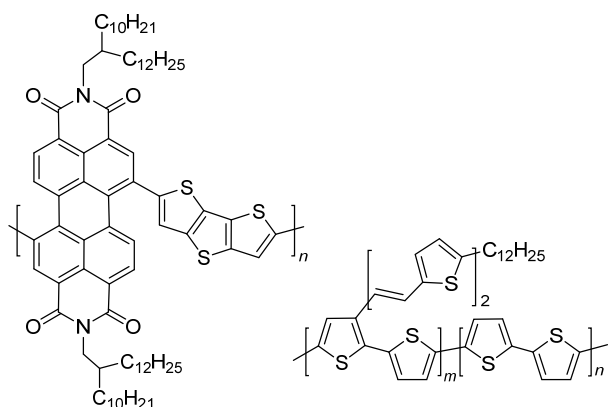
气相沉积法制得的小分子和溶液加工法制得的高分子二者均有各自的优点,而非富勒烯型齐聚物可以结合二者的优点,包括确定的分子结构、有限的分子量、易纯化、大规模生产、实验结果良好的重现性、优良的溶液加工性和成膜性^[84]。

最近几年,含 IDT 的非富勒烯小分子受体材料取得了较大的发展,下面我们逐步进行介绍。首先给出在非富勒烯体系中常用的 p 型聚合物材料,它们具有高性能、窄带隙、和基于 IDT 结构的受体材料能级匹配较好的特点。



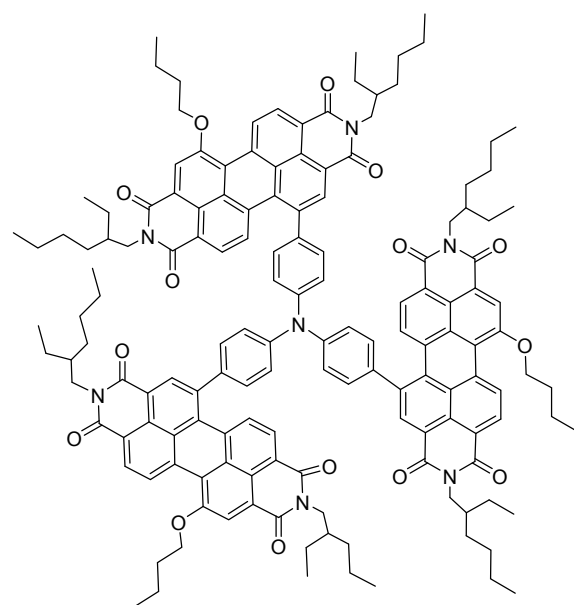


为了实现较好的电子接收性能,在非富勒烯小分子受体的设计上,一般会引入吸电子基团,比如氰基^[85]、酰亚胺^[86]、酰胺^[77b,87]、苯并噻二唑^[88]等。



2007 年, 占肖卫课题组^[89]设计合成了第一个花酰亚胺(perylene diimide, PDI)型非富勒烯受体分子,具有窄带隙、高迁移率、可溶液加工、吸收波长宽的特点。当以聚(2-噻吩乙炔)噻吩作为给体材料时获得了 V_{oc} 为 0.63 V, J_{sc} 为 $4.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF 为 0.39, PCE 为 1.5%。他们^[90]在 2014 年又合成了第一个 PDI 非平面星型以三苯胺(triphenylamine, TPA)为核的大分子。由于这个分子在分子间有弱相互作用,在可见光范围内具有强吸收,给受体能级比较匹配,使得其 V_{oc} 为 0.88 V, J_{sc} 为 $11.92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF 为 0.336, PCE 为 3.32%。

所以要得到比富勒烯衍生物受体更高的效率,应该探索新颖的非富勒烯受体材料。基于此,2014 年和 2015 年占肖卫课题组设计了一系列 IDT 类受体分子。占肖卫



课题组在国际上独创了 IDT 和 IDTT 类稠环电子受体,首次提出了“稠环电子受体”新概念^[91],创造了非富勒烯受体的世界最高效率,目前此类受体是世界上最好的非富勒烯受体体系,其效率与最好的富勒烯太阳能电池相媲美,有可能为有机太阳能电池领域带来新突破、新热点和新希望^[81,92]。

分子 77^[93](即 IEIC)在 500~700 nm 处的强吸收能充分利用太阳能,是因为太阳光在 700 nm 处的光子流密度最大。这个薄膜的吸收边界在 790 nm 处,所以它的光学带隙只有 1.57 eV。以 PTB7-Th 聚合物作为电子给体材料, V_{oc} 达到 0.93 V, J_{sc} 也可以达到 $12.24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,

最终获得 6.31% 的 PCE. 由于分子 **77** 性能表现很好, 颜河等^[83]在 2015 年合成了与之能带匹配良好的 PffT2-FTAZ-2DT 聚合物, 获得了 7.3% 的高效率(表 8).

后来, 占肖卫课题组^[94]将 DPP 共轭单元和 IDT 结合起来, 合成了分子 **78**. **78** 不仅可以用作电子受体[聚-3-己基噻吩(poly(3-hexylthiophene), P3HT)为给体], 也可以作为电子给体(PCBM 作为受体). **78** 分子作为受体和给体得到了较低的 PCE, 分别为 0.83% 和 2.82%, 但有一点值得提及的是, 当其为受体, P3HT 为给体时, V_{oc} 可以高达 1.17 V, 这主要是因为分子 **78** 具有较低的 LUMO 能级(-3.32 eV).

2015 年他们又合成了 **79**(即 ITIC)^[95], 这个分子的推拉电子结构能产生分子内的电荷转移并且扩大吸收光谱范围, 而且四个刚性的己基苯基在 IDT 主平面取代能限制分子平面性、分子间堆积、和本体异质结中大的相分离. 2016 年, 侯剑辉课题组^[6]找到了与分子 **79** 匹配更好的给体分子 PBDB-T, 使其光吸收性能大大提高甚至优于 PC₇₁BM, 最终获得了 11.21% 的 PCE.

2015 年占肖卫组把分子 **79** 中 IDTT 中苯环取代改

为噻吩取代, 得到分子 **80** (ITIC-Th)^[81], 和 **79** 相比它有更低的带隙而且由于硫-硫间相互作用使其具有 $6.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电子迁移率, 是 **79** 分子的 2.3 倍. 最终以 PDB7-T1 为给体获得了 9.6% 的 PCE.

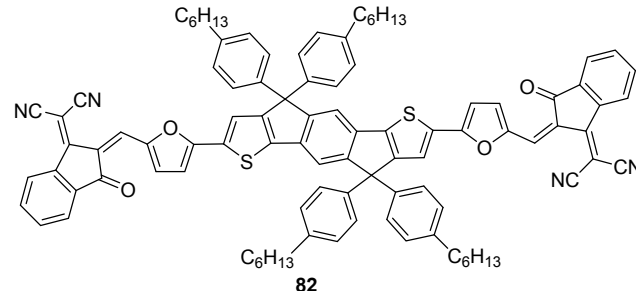
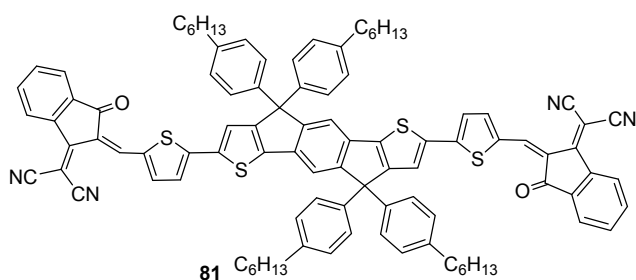
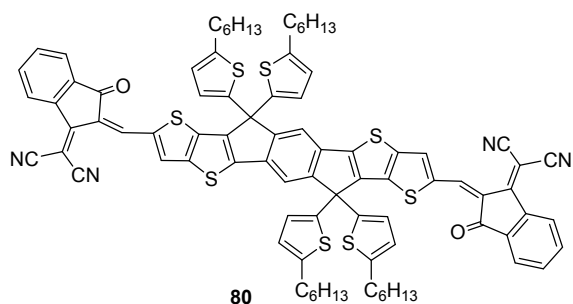
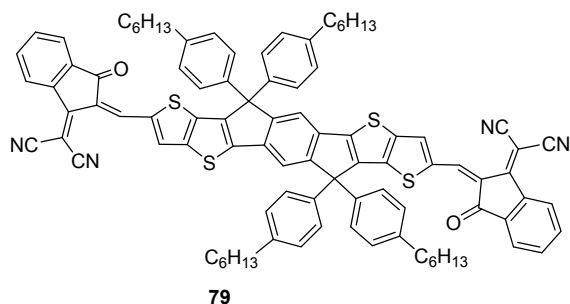
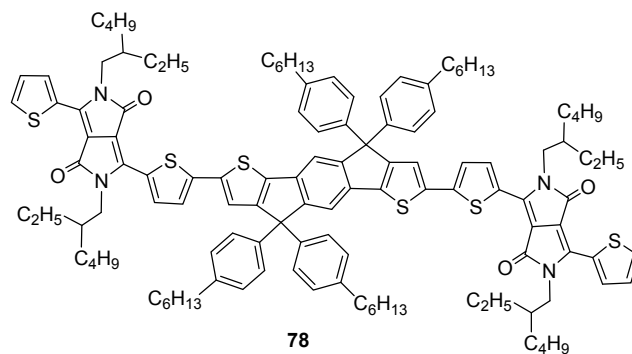
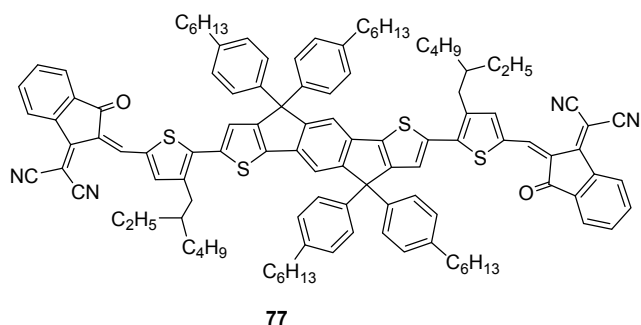
为了对比 **81**^[96]分子中桥联噻吩环中硫原子和氧原子的差别, 他们又合成了以呋喃作为桥联基团分子 **82**^[97]. 由于 **81** 的空穴迁移率和电子迁移率相对于 **82** 有显著降低, 导致其 PCE 比 **81** 低了 42%. 即便做成反式太阳能电池也只有 3.08% 的 PCE. 2016 年李永舫课题组^[98]合成了多种基于苯并三氮唑的聚合物材料 J52, J60 和 J61, 采用 **81** 作为受体分子制备了高效的光伏器件. 其中硫基取代的 J60 和 J61 表现出吸收光谱的红移, HOMO 能级的降低和更好的结晶性能. 在两个硫基取代的聚合物中, 具有线形硫基取代的 J61 具有更强的分子链间的相互作用和更短的 π - π 堆积的距离. 所以 J61 具有 $17.43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 J_{sc} 和 9.53% 的 PCE.

为了比较了 IDTT 和 IDT 来构建该类受体材料的差别, 他们又合成了 **83** 和 **84**^[100]分子. 由于 IDTT 较长的共轭长度, 与 **83** 分子比起来, **84** 分子的吸收光谱表现出

表 8 小分子 **77**~**90** 电池器件的性能

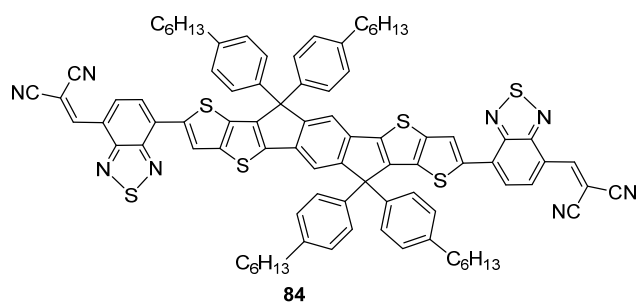
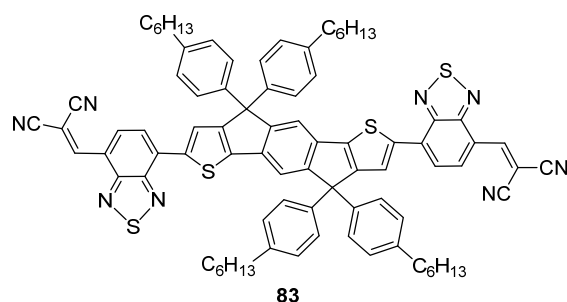
Table 8 Performance of **77**~**90** of organic solar cell

Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	UV-vis λ_{max}/nm		HOMO/eV	LUMO/eV	Bandgap/eV	Mobility(hole)/($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
					In solution	In film				
77 :PTB7-Th	0.93	12.24	48	6.31	668	719	-5.42	-3.82	1.57	4.5×10^{-4} ^[93]
77 :BDT-2DPP	0.90	8.24	54	4.00	668	719	-5.42	-3.82	1.57	4.5×10^{-4} ^[99]
77 :BDTS-2DPP	0.93	9.80	58	5.29	668	719	-5.42	-3.82	1.57	4.5×10^{-4} ^[99]
77 :BDTS-2DPP(反式)	0.94	10.87	59	6.03	668	719	-5.42	-3.82	1.57	4.5×10^{-4} ^[99]
77 :PffT2-FTAZ-2DT	0.998	12.2	59	7.3	668	719	-5.42	-3.82	1.57	4.5×10^{-4} ^[83]
78 :P3HT	1.17	1.43	49.5	0.83	614	642	-5.11	-3.32	1.74	1.58×10^{-3} ^[94]
79 :PTB7	0.81	14.21	59	6.80	668	699	-5.48	-3.83	1.59	4.3×10^{-5} ^[95]
79 :J52	0.73	13.11	58	5.51	668	699	-5.48	-3.83	1.59	4.3×10^{-5} ^[98]
79 :J60	0.91	16.33	60	8.97	668	699	-5.48	-3.83	1.59	4.3×10^{-5} ^[98]
79 :J61	0.89	17.43	61	9.53	668	699	-5.48	-3.83	1.59	4.3×10^{-5} ^[98]
79 :PBDB-T	0.899	16.81	74.2	11.21	668	699	-5.48	-3.83	1.59	4.3×10^{-5} ^[6]
80 :ITIC-Th	0.80	15.95	68.0	8.7	668	706	-5.66	-3.93	1.60	— ^[81]
80 :PDBT-T1	0.88	16.24	67.1	9.6	668	706	-5.66	-3.93	1.60	— ^[81]
81 :PBDTTT-C-T	0.90	8.33	52	3.93	687	718	-5.43	-3.85	1.55	2.0×10^{-3} ^[96]
82 :PBDTTT-C-T	0.94	5.00	48	2.26	702	718	-5.44	-3.88	1.54	1.2×10^{-4} ^[97]
83 :PBDTTT-C-T	0.76	9.81	54	4.26	660	688	-5.6	-3.8	1.60	2.5×10^{-4} ^[100]
84 :PBDTTT-C-T	0.85	9.67	57	4.81	672	668, 714	-5.5	-3.8	1.54	4.1×10^{-4} ^[100]
85 :P3HT	0.84	8.91	68	5.12	638	659	-5.52	-3.69	1.68	2×10^{-4} ^[101]
86a :PTB7-Th	0.83	9.53	40	3.16	646	681	-5.61	-3.88	1.72	2.09×10^{-5} ^[102]
86b :PTB7-Th	0.93	12.75	37	4.38	—	692	-5.42	-3.80	1.57	— ^[103]
86c :PTB7-Th	0.93	3.51	32	1.05	—	701	-5.29	-3.79	1.53	— ^[103]
86a :PDBT-T1	0.92	13.39	60	7.39	646	681	-5.61	-3.88	1.72	2.0×10^{-5} ^[103]
86b :PDBT-T1	1.02	5.28	48	2.58	—	692	-5.42	-3.80	1.57	— ^[103]
87 :PTB7-Th	0.94	14.49	48	6.48	696	721	-5.42	-3.82	1.53	4.54×10^{-5} ^[102]
88 :PDBT-T1	0.89	15.05	65	8.71	669	728	-5.69	-3.91	1.62	5.1×10^{-5} ^[104]
89 :P3HT	1.06	4.85	46	2.36	354,482	356,488	-5.67	-3.68	2.25	1.31×10^{-4} ^[105]
90 :P3HT	0.70	5.58	66.8	2.61	409	538	-5.53	-3.83	1.54	5.0×10^{-4} ^[106]
91 :P3HT	0.682	3.62	62.4	1.54	395, 520, 722	399, 526, 734	-5.65	-3.77	1.52	3.7×10^{-4} ^[107]

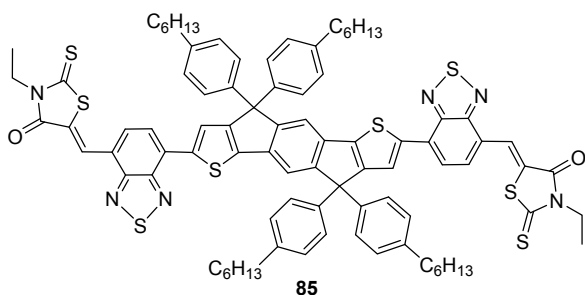


红移. IDT 和 IDTT 高度的平面性和强分子间相互作用导致分子严重地聚集在一起, 并且在共混膜中出现大规模相分离, 从而导致器件性能表现很差. IDT 和 IDTT 单元的苯基能削弱分子间的强堆积而不会降低分子骨架的平面性. 另外, 两个分子具有平面骨架的构型和非平面的苯基取代的基团, 这对在活性层中形成良好的纳米级相分离非常有益, 而且不会形成强堆积的聚集体. 由于 IDTT 的强给电子能级, **83** 分子和 **84** 分子表现出了相似的 LUMO 能级(-3.8 eV)和不同的 HOMO 能级(-5.6 和 -5.5 eV). 由于前者更大的平面结构, 其表现出更高的给电子迁移率. 基于 **83** 分子作为电子受体的器件, 其更高的 PCE 源于更高的迁移率和更优化的形貌. 结果表明, 基于这种强吸电子结构作为端基的分子用作高效非富勒烯有机太阳能电池具有巨大潜力.

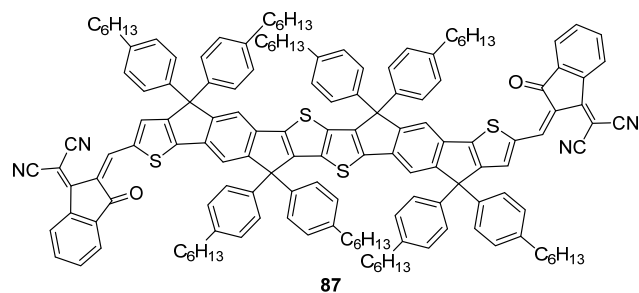
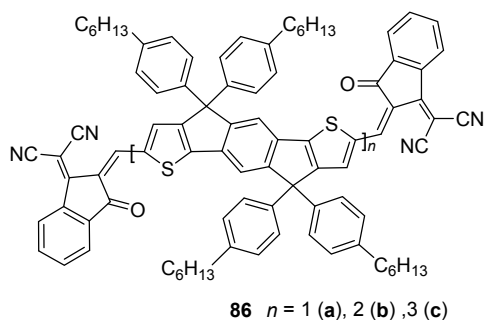
2015 年占肖卫课题组^[101]合成了 IDT 受体分子 **85**, 并在活性层厚度方面有了新的突破. 以 P3HT 为给体, 分子 **85** 为受体的 PCE 达到 5.12%, 比以 PC₆₁BM 作为受体的 3.71% 要高, 这是当时基于 P3HT 的非富勒烯受体所报道的最高效率. 当活性层从 60 nm 改变到 220 nm



时, PCE 只减少了 10%. 这对表征结果的可重复性和卷对卷生产非常重要. 另外, 分子 **85** 的 LUMO 能级(-3.69 eV)比 PC₆₁BM (-3.9 eV)高, 所以其 V_{oc} 更高.



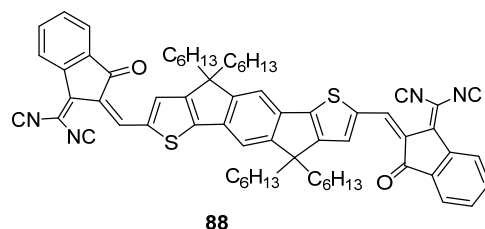
2016 年, 廖良生课题组^[102]合成了基于五元稠合环 IDT 的受体小分子 **86a** 和基于十元稠合环 IDTIDT 结构的受体 **87**. 以 PTB7-Th 为给体, 在保证很高的 PCE 和 EQE 的同时使得能量损失非常小. 对于小分子 **87**, 较高的 V_{oc} 来自于降低激子分离和自由载流子产生时的能量损失(E_{loss}). 在未加任何添加剂的情况下, 器件的 V_{oc} 达到了 0.94 V, 远高于已经报道的基于 PTB7-Th:PC₇₁BM 的 0.76 V. 基于 **87** 的 PCE 达到 6.48%, 远高于基于 **86** 的 3.16%.



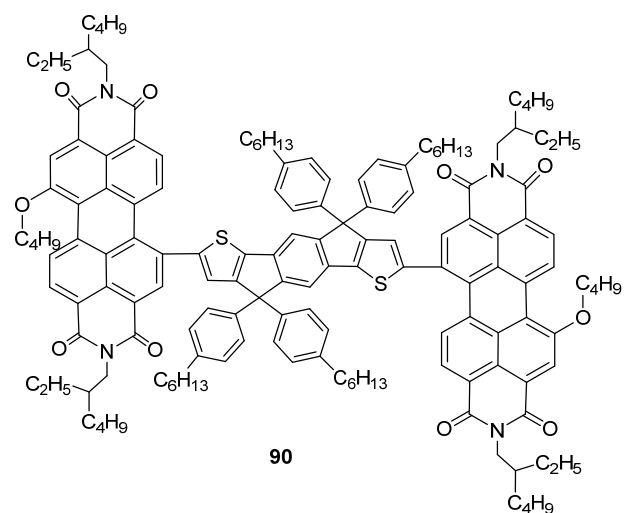
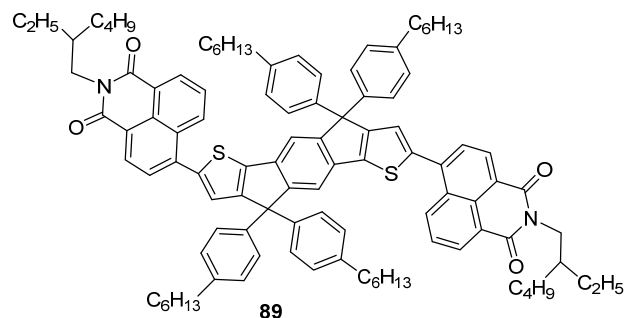
为了探究 IDT 基团个数对材料光伏性能的影响, 2016 年占肖卫课题组^[103]合成了具有不同 IDT 基团数目的化合物 **86a**~**86c**, 虽然 LUMO 能级相似, 但是随着 IDT 结构数目增加 HOMO 能级从 -5.91 eV 提高到 -5.29 eV, 而且吸收光谱红移. 另外和 **86b** 和 **86c** 相比, **86a** 主链有平面性、结晶性和 π - π 电子堆积更好, 所以获得了最优的光伏性能.

2016 年占肖卫课题组^[104]改变了小分子 **86** 中的支链, 得到了稠环电子受体 **88**. 受体在 500~800 nm 光的范围内表现出很强的吸收光谱. 通过采用孙艳明课题组

设计的 p 型聚合物 PDBT-T1 作为电子给体, 两种材料具有互补的光吸收, 使得其 J_{sc} 能达到 $15.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 最终实现 8.71% 的 PCE. **86** 和 **88** 分子在光伏性能上存在较大的差异, 一方面说明溶解支链对于材料性能有较大的影响, 另一方面也证实了给体聚合物选择的重要性.

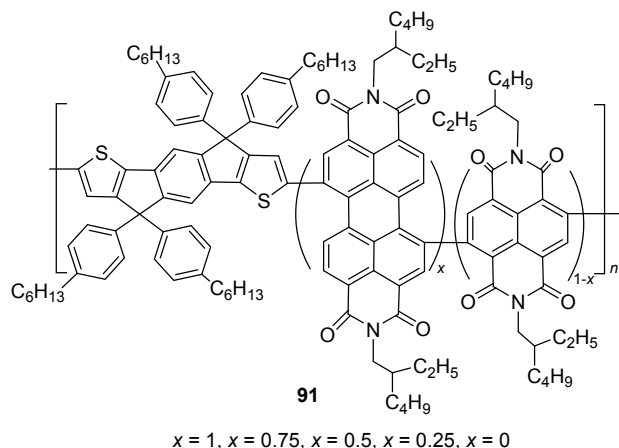


同年占肖卫课题组通过裁剪 PDI, 在其中插入 IDT 基团得到 **89**^[105]和 **90**^[106]两个非富勒烯受体分子. **89** 和 **90** 比较吸收光谱出现蓝移, 所以尽管通过裁剪 PDI 使其平面性降低, 但是导致光吸收性能下降, 而且空穴迁移率和电子迁移率也出现了一定程度的下降, 所以最终 PCE 相对 **90** 稍低. **90** 的 V_{oc} 明显下降的原因是由于其 LUMO 较低.



为了丰富有机太阳能电池领域材料的多样性, 占肖卫课题组在 2015 和 2016 年分别制备了全高分子太阳能电池^[107]和全小分子太阳能电池^[99], 其中的受体材料分别是 **91** 和 **77**. 在分子骨架上提高 NDI 占有的比率可

以使 LUMO 能级从 -3.90 eV 提高到 -3.77 eV , 同时 V_{oc} 可以从 0.621 V 提升到 0.706 V , 另外还可以增强光谱吸收强度, 获得适度的聚集尺寸和平衡的电荷迁移率, 当 NDI 比率为 75% 时可达到最高的 J_{sc} 和 PCE, 分别为 3.62 和 1.54%.



在全小分子太阳能电池中, 占肖卫课题组主要探究了以 **78** 为分子为受体时不同结构的给体分子对于电池器件光伏性能的影响. 在溶液加工过程中, 分子的侧链的不同给分子堆积带来不同的影响, 进而影响材料的形貌. 线形硫基取代的 BDTS-2DPP 比枝链烷基取代的 BDT (benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, 苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2DPP 分子间的堆积更强, 相分离的尺寸较小, 使得高结晶度和小尺寸相分离在混合薄膜中能够共存, 获得了更规则的结构和更高的空穴迁移率. 而且由于 BDTS-2DPP 的 HOMO 较低, 使得以其为给体的太阳能电池器件的 V_{oc} 更高而且最后获得了 5.29% 的 PCE, 特别在反式太阳能电池中, 其 PCE 更高达到 6.03%.

为了向应用方面进一步拓展, 占肖卫课题组在 2015 年^[108]和 2016 年^[109]对基于 IDT 受体小分子的大面积有机太阳能电池做进一步探究. 2015 年他们以 **83** 为受体分子, 以 PBDTTT-C-T 为给体分子, 通过辊涂工艺并且用氯苯和热退火处理获得了混合均匀, 表面光滑的薄膜, 相对于以 PC₇₁BM 为受体的器件, 其 J_{sc} 和 PCE 很低分别为 3.086% 和 1.019%, 而后者分别为 7.026% 和 2.088%. 后来在 2016 年他们以 **77** 为受体分子, 以 PTB7-TH 为给体分子获得了 2.26% 的 PCE, 接近于以 PC₆₁BM 为受体所获得的 2.42% 的 PCE, 是大面积非富勒烯太阳能电池的一个很大的进步, 而且非富勒烯受体器件在避光储存稳定性方面比富勒烯更具优势.

综上所述, 随着越来越多的 IDT 类及其他光伏受体小分子的合成, 以及新型的给体聚合物的引入, 我们相信, 不含富勒烯光伏电池的能量转换效率能够迅速达到并超过富勒烯体系.

3 结论与展望

通过对基于 IDT 结构的聚合物和小分子进行分析, 可以看出分子结构的设计对其光电性能有着根本的影响, 具体说来包括分子结构中的给体-受体吸电子能力、取代基大小及位置、聚合物分子量及分散度、聚合物和小分子的纯度等. 基于 IDT 的 p 型聚合物具有较低的 HOMO 能级, 较好的空穴传输性能, 进一步的优化在于在改善吸收光谱的同时, 保持较高的开路电压和填充因子. 对于 IDT 小分子受体来说, 在最近 3 年取得了极大的进展, PCE 已经超过了 10%. 然而, 在 p 型聚合物给体的选择上, 依然尝试为主, 没有太多的理论指导. 为了进一步提升该类材料的光伏性能, 需要在总结所报道的分子结构特点与光电性能关系的基础上, 去进一步设计合成新型 IDT 小分子受体材料. 同时, 对于光伏器件机理方面也需要进一步深入研究, 包括活性层材料的结晶性和共混性、两相的纯度、电荷分离、传输与收集等. 最后, 理解 p 型聚合物材料在该类不含富勒烯光伏电池中所需要的特殊的性质, 对于光伏性能的提升以及新材料的设计都具有重要的意义.

References

- [1] (a) Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salbeck, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3.
(b) Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévesque, P.; Heiser, T.; Retailleau, P.; Rihn, S.; Mirloup, A.; Ziessel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17404.
(c) Chen, J.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709.
(d) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
(e) Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 723.
(f) Li, Y.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1684.
(g) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
(h) Wen, Y.; Liu, Y.; Guo, Y.; Yu, G.; Hu, W. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3358.
- [2] (a) Blankenburg, L.; Schultheis, K.; Schache, H.; Sensfuss, S.; Schrödner, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 476.
(b) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 686.
(c) Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 465.
(d) Krebs, F. C.; Gevorgyan, S. A.; Alstrup, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5442.
- [3] (a) Bronstein, H.; Ashraf, R. S.; Kim, Y.; White, A. J. P.; Anthopoulos, T.; Song, K.; James, D.; Zhang, W.; McCulloch, I. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1664.
(b) Chen, K.-S.; Zhang, Y.; Yip, H.-L.; Sun, Y.; Davies, J. A.; Ting, C.; Chen, C.-P.; Jen, A. K. Y. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 794.
(c) McCulloch, I.; Ashraf, R. S.; Biniek, L.; Bronstein, H.; Combe, C.; Donaghey, J. E.; James, D. I.; Nielsen, C. B.; Schroeder, B. C.; Zhang, W. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 714.
(d) Schroeder, B. C.; Huang, Z.; Ashraf, R. S.; Smith, J.; D'Angelo, P.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1663.
(e) Sun, Y.; Chien, S.-C.; Yip, H.-L.; Zhang, Y.; Chen, K.-S.; Zei-

- gler, D. F.; Chen, F.-C.; Lin, B.; Jen, A. K. Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13247.
- (f) Wang, X.; Luo, H.; Sun, Y.; Zhang, M.; Li, X.; Yu, G.; Liu, Y.; Li, Y.; Wang, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 371.
- (g) Zhang, L.; Pei, K.; Zhao, H.; Wu, S.; Wang, Y.; Gao, J. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *543*, 199.
- (h) Zhang, M.; Guo, X.; Wang, X.; Wang, H.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4264.
- (i) Zhang, Y.; Zou, J.; Yip, H.-L.; Chen, K.-S.; Zeigler, D. F.; Sun, Y.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2289.
- (j) Zhou, J.; Wan, X.; Liu, Y.; Long, G.; Wang, F.; Li, Z.; Zuo, Y.; Li, C.; Chen, Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4666.
- [4] (a) Intemann, J. J.; Yao, K.; Li, Y.-X.; Yip, H.-L.; Xu, Y.-X.; Liang, P.-W.; Chueh, C.-C.; Ding, F.-Z.; Yang, X.; Li, X.; Chen, Y.; Jen, A. K. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1465.
- (b) Dang, D.; Chen, W.; Himmelberger, S.; Tao, Q.; Lundin, A.; Yang, R.; Zhu, W.; Salleo, A.; Müller, C.; Wang, E. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 1400680.
- [5] Wang, J.-L.; Xiao, F.; Yan, J.; Wu, Z.; Liu, K.-K.; Chang, Z.-F.; Zhang, R.-B.; Chen, H.; Wu, H.-B.; Cao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 1803.
- [6] Zhao, W.; Qian, D.; Zhang, S.; Li, S.; Inganäs, O.; Gao, F.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4734.
- [7] Shen, S.; Jiang, P.; He, C.; Zhang, J.; Shen, P.; Zhang, Y.; Yi, Y.; Zhang, Z.; Li, Z.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2274.
- [8] Huang, J.; Zhan, C.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Lu, Z.; Jia, H.; Jiang, B.; Ye, J.; Zhang, S.; Tang, A.; Liu, Y.; Pei, Q.; Yao, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2033.
- [9] Wang, M.; Hu, X.; Liu, L.; Duan, C.; Liu, P.; Ying, L.; Huang, F.; Cao, Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3950.
- [10] Chen, C.-P.; Chan, S.-H.; Chao, T.-C.; Ting, C.; Ko, B.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12828.
- [11] Chan, S.-H.; Chen, C.-P.; Chao, T.-C.; Ting, C.; Lin, C.-S.; Ko, B.-T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5519.
- [12] Hou, Y.; Long, G.; Sui, D.; Cai, Y.; Wan, X.; Yu, A.; Chen, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10401.
- [13] Liu, D.; Sun, L.; Du, Z.; Xiao, M.; Gu, C.; Wang, T.; Wen, S.; Sun, M.; Yang, R. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37934.
- [14] Chen, S. S.; Lee, K. C.; Zhang, Z. G.; Kim, D. S.; Li, Y. F.; Yang, C. D. *Macromolecules* **2016**, *49*, 527.
- [15] Dang, D.; Chen, W.; Himmelberger, S.; Tao, Q.; Lundin, A.; Yang, R.; Zhu, W.; Salleo, A.; Müller, C.; Wang, E. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 1400680.
- [16] Yu, C.-Y.; Chen, C.-P.; Chan, S.-H.; Hwang, G.-W.; Ting, C. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3262.
- [17] Sun, Y.; Zhang, C.; Huang, Q.; Dai, B.; Lin, B.; Yang, H.; Zhang, X.; Guo, L.; Liu, Y. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7669.
- [18] He, R.; Yu, L.; Cai, P.; Peng, F.; Xu, J.; Ying, L.; Chen, J.; Yang, W.; Cao, Y. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2921.
- [19] Liao, C.-Y.; Chen, C.-P.; Chang, C.-C.; Hwang, G.-W.; Chou, H.-H.; Cheng, C.-H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *109*, 111.
- [20] (a) Huang, Y.; Guo, X.; Liu, F.; Huo, L.; Chen, Y.; Russell, T. P.; Han, C. C.; Li, Y.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3383.
- (b) Tang, Z.-M.; Lei, T.; Wang, J.-L.; Ma, Y.; Pei, J. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3644.
- (c) Wang, E.; Wang, M.; Wang, L.; Duan, C.; Zhang, J.; Cai, W.; He, C.; Wu, H.; Cao, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4410.
- [21] (a) Duan, C.; Chen, K.-S.; Huang, F.; Yip, H.-L.; Liu, S.; Zhang, J.; Jen, A. K. Y.; Cao, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6444.
- (b) Peng, Q.; Liu, X.; Su, D.; Fu, G.; Xu, J.; Dai, L. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4554.
- [22] Mei, J.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 604.
- [23] (a) Li, Z.; Lu, J.; Tse, S.-C.; Zhou, J.; Du, X.; Tao, Y.; Ding, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3226.
- (b) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792.
- (c) Price, S. C.; Stuart, A. C.; Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4625.
- (d) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 305.
- [24] Chen, C.-P.; Chen, Y.-C.; Yu, C.-Y. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1161.
- [25] Huang, Y.; Zhang, M.; Ye, L.; Guo, X.; Han, C. C.; Li, Y.; Hou, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5700.
- [26] (a) Albrecht, S.; Janietz, S.; Schindler, W.; Frisch, J.; Kurpiers, J.; Kniepert, J.; Inal, S.; Pingel, P.; Postiropoulos, K.; Koch, N.; Neher, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14932.
- (b) Dang, D.; Chen, W.; Yang, R.; Zhu, W.; Mammo, W.; Wang, E. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9335.
- [27] (a) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954.
- (b) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- [28] Bronstein, H.; Leem, D. S.; Hamilton, R.; Woebkenberg, P.; King, S.; Zhang, W.; Ashraf, R. S.; Heeney, M.; Anthopoulos, T. D.; Mello, J. d.; McCulloch, I. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6649.
- [29] Zhang, W.; Smith, J.; Watkins, S. E.; Gysel, R.; McGehee, M.; Salleo, A.; Kirkpatrick, J.; Ashraf, S.; Anthopoulos, T.; Heeney, M.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11437.
- [30] Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 209.
- [31] (a) Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Chen, R. I.; Yang, Y.; Wu, Y.; Li, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15586.
- (b) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135.
- (c) Su, M.-S.; Kuo, C.-Y.; Yuan, M.-C.; Jeng, U. S.; Su, C.-J.; Wei, K.-H. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3315.
- (d) Wang, E.; Hou, L.; Wang, Z.; Hellström, S.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5240.
- (e) Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupré, S.; Réda Aïch, B.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330.
- [32] Zhang, Y.; Chien, S.-C.; Chen, K.-S.; Yip, H.-L.; Sun, Y.; Davies, J. A.; Chen, F.-C.; Jen, A. K. Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11026.
- [33] Ashraf, R. S.; Schroeder, B. C.; Bronstein, H. A.; Huang, Z.; Thomas, S.; Kline, R. J.; Brabec, C. J.; Rannou, P.; Anthopoulos, T. D.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2029.
- [34] (a) Baek, N. S.; Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Acton, O.; Chen, K.-S.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5734.
- (b) Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Shakya Tuladhar, P.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Sirringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3272.
- (c) McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328.
- [35] Xu, Y.-X.; Chueh, C.-C.; Yip, H.-L.; Ding, F.-Z.; Li, Y.-X.; Li, C.-Z.; Li, X.; Chen, W.-C.; Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6356.
- [36] Xu, Y.-X.; Chueh, C.-C.; Yip, H.-L.; Chang, C.-Y.; Liang, P.-W.; Intemann, J. J.; Chen, W.-C.; Jen, A. K. Y. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5220.
- [37] (a) Cheng, Y.-J.; Cheng, S.-W.; Chang, C.-Y.; Kao, W.-S.; Liao, M.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3203.

- (b) Subramanian, G.; von Ragué Schleyer, P.; Jiao, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2638.
- [38] Wang, X.; Sun, Y.; Chen, S.; Guo, X.; Zhang, M.; Li, X.; Li, Y.; Wang, H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1208.
- [39] Xu, X.; Cai, P.; Lu, Y.; Choon, N. S.; Chen, J.; Ong, B. S.; Hu, X. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 681.
- [40] Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Birau, M.; Pan, H.; Ong, B. S. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3029.
- [41] Xu, X.; Li, Z.; Backe, O.; Bini, K.; James, D. I.; Olsson, E.; Andersson, M. R.; Wang, E. J. *Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18988.
- [42] (a) Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 657.
(b) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J.; Toney, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312.
(c) Schilinsky, P.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Biele, M.; Brabec, C. J. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2175.
- [43] (a) Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R.; Zhou, J.; Najari, A.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2345.
(b) Osaka, I.; Saito, M.; Mori, H.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 425.
- [44] (a) Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Labban, A. E.; Tassone, C. J.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J.; Beaujuge, P. M.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 1301733.
(b) Li, W.; Yang, L.; Tumbleston, J. R.; Yan, L.; Ade, H.; You, W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4456.
- [45] (a) Müller, C.; Wang, E.; Andersson, L. M.; Tvingstedt, K.; Zhou, Y.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2124.
(b) Wakim, S.; Beaupre, S.; Blouin, N.; Aich, B.-R.; Rodman, S.; Gaudiana, R.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5351.
- [46] Gasparini, N.; Katsouras, A.; Prodromidis, M. I.; Avgeropoulos, A.; Baran, D.; Salvador, M.; Fladischer, S.; Spiecker, E.; Chochos, C. L.; Ameri, T.; Brabec, C. J. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 4898.
- [47] Li, Y.; Yao, K.; Yip, H.-L.; Ding, F.-Z.; Xu, Y.-X.; Li, X.; Chen, Y.; Jen, A. K. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3631.
- [48] Shiroudi, A.; Zahedi, E. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 2249.
- [49] (a) Patra, A.; Bendikov, M. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 422.
(b) Zade, S. S.; Zamoshchik, N.; Bendikov, M. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 8613.
- [50] Kang, I.; An, T. K.; Hong, J.-A.; Yun, H.-J.; Kim, R.; Chung, D. S.; Park, C. E.; Kim, Y.-H.; Kwon, S.-K. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 524.
- [51] Intemann, J. J.; Yao, K.; Yip, H.-L.; Xu, Y.-X.; Li, Y.-X.; Liang, P.-W.; Ding, F.-Z.; Li, X.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3188.
- [52] (a) Eisenmenger, N. D.; Su, G. M.; Welch, G. C.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Kramer, E. J.; Chabinc, M. L. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1688.
(b) van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3646.
- [53] (a) Chen, Y.; Wan, X.; Long, G. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2645.
(b) Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245.
- [54] (a) Fitzner, R.; Mena-Osteritz, E.; Mishra, A.; Schulz, G.; Reinold, E.; Weil, M.; Körner, C.; Ziehle, H.; Elschner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Pfeiffer, M.; Uhrich, C.; Bäuerle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11064.
(b) Guo, X.; Zhou, N.; Lou, S. J.; Smith, J.; Tice, D. B.; Hennek, J. W.; Ortiz, R. P.; Navarrete, J. T. L.; Li, S.; Strzalka, J.; Chen, L. X.; Chang, R. P. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 825.
(c) Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020.
(d) Zhou, J.; Zuo, Y.; Wan, X.; Long, G.; Zhang, Q.; Ni, W.; Liu, Y.; Li, Z.; He, G.; Li, C.; Kan, B.; Li, M.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8484.
- [55] Yuan, J.; Zhai, Z.; Dong, H.; Li, J.; Jiang, Z.; Li, Y.; Ma, W. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 885.
- [56] Liu, X.; Li, Q.; Li, Y.; Gong, X.; Su, S.-J.; Cao, Y. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4004.
- [57] Liu, D.; Xiao, M.; Du, Z.; Yan, Y.; Han, L.; Roy, V. A. L.; Sun, M.; Zhu, W.; Lee, C. S.; Yang, R. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7523.
- [58] Intemann, J. J.; Yao, K.; Ding, F.; Xu, Y.; Xin, X.; Li, X.; Jen, A. K. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 4889.
- [59] Bai, H.; Wang, Y.; Cheng, P.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8426.
- [60] Zhou, Y.; Xiao, M.; Liu, D.; Du, Z.; Chen, W.; Ouyang, D.; Han, L.; Wan, X.; Yang, R. *Org. Electron.* **2015**, *17*, 355.
- [61] Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 594.
- [62] (a) Leong, W. L.; Welch, G. C.; Seifter, J.; Seo, J. H.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 356.
(b) Love, J. A.; Proctor, C. M.; Liu, J.; Takacs, C. J.; Sharenko, A.; van der Poll, T. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5019.
- [63] Li, Y.; Zou, J.; Yip, H.-L.; Li, C.-Z.; Zhang, Y.; Chueh, C.-C.; Intemann, J.; Xu, Y.; Liang, P.-W.; Chen, Y.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5497.
- [64] Potscavage, W. J.; Sharma, A.; Kippelen, B. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1758.
- [65] (a) Ma, H.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Jen, A. K. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1371.
(b) Qi, B.; Wang, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24315.
- [66] (a) Hulea, I. N.; Brom, H. B.; Houtepen, A. J.; Vanmaekelbergh, D.; Kelly, J. J.; Meulenkaamp, E. A. *Physiol. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 166601.
(b) Sueyoshi, T.; Fukagawa, H.; Ono, M.; Kera, S.; Ueno, N. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 183303.
(c) Tal, O.; Rosenwaks, Y.; Preezant, Y.; Tessler, N.; Chan, C. K.; Kahn, A. *Physiol. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 256405.
- [67] (a) Koster, L. J. A.; Shaheen, S. E.; Hummelen, J. C. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1246.
(b) Yang, B.; Yuan, Y.; Sharma, P.; Poddar, S.; Korlacki, R.; Ducharme, S.; Gruverman, A.; Saraf, R.; Huang, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1455.
- [68] (a) Graham, K. R.; Erwin, P.; Nordlund, D.; Vandewal, K.; Li, R.; Ngongang Ndjawa, G. O.; Hoke, E. T.; Salleo, A.; Thompson, M. E.; McGehee, M. D.; Amassian, A. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6076.
(b) Ko, S.; Hoke, E. T.; Pandey, L.; Hong, S.; Mondal, R.; Risko, C.; Yi, Y.; Noriega, R.; McGehee, M. D.; Brédas, J.-L.; Salleo, A.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5222.
(c) Schlenker, C. W.; Thompson, M. E. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3702.
- [69] Blakesley, J. C.; Neher, D. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 075210.
- [70] (a) Insuasty, A.; Ortiz, A.; Tigreros, A.; Solarte, E.; Insuasty, B.; Martin, N. *Dyes Pigm.* **2011**, *88*, 385.
(b) Pushkara Rao, V.; K.-Y. Jen, A.; Caldwell, J. B. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3849.
(c) Ray, J.; Panja, N.; Nandi, P. K.; Martin, J. J.; Jones Jr, W. E. *J. Mol. Struct.* **2008**, *874*, 121.
- [71] (a) He, G.; Li, Z.; Wan, X.; Liu, Y.; Zhou, J.; Long, G.; Zhang, M.; Chen, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9173.
(b) Mao, J.; He, N.; Ning, Z.; Zhang, Q.; Guo, F.; Chen, L.; Wu, W.; Hua, J.; Tian, H. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10011.
- [72] Lin, Y.; Zhang, Z.-G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhan, X. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9655.
- [73] Tang, W.; Huang, D.; He, C.; Yi, Y.; Zhang, J.; Di, C.; Zhang, Z.; Li, Y. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1155.

- [74] Wang, J.-L.; Yin, Q.-R.; Miao, J.-S.; Wu, Z.; Chang, Z.-F.; Cao, Y.; Zhang, R.-B.; Wang, J.-Y.; Wu, H.-B.; Cao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 3514.
- [75] Yin, Q.-R.; Miao, J.-S.; Wu, Z.; Chang, Z.-F.; Wang, J.-L.; Wu, H.-B.; Cao, Y. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 11575.
- [76] Bronstein, H.; Frost, J. M.; Hadipour, A.; Kim, Y.; Nielsen, C. B.; Ashraf, R. S.; Rand, B. P.; Watkins, S.; McCulloch, I. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 277.
- [77] (a) Carsten, B.; Szarko, J. M.; Lu, L.; Son, H. J.; He, F.; Botros, Y. Y.; Chen, L. X.; Yu, L. *Macromolecules* **2012**, 45, 6390.
(b) Li, W.; Roelofs, W. S. C.; Turbiez, M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3304.
(c) Zhang, Z.; Zhan, X.; Zhang, X.; Zhang, S.; Huang, J.; Li, A. D.; Yao, J. *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 12305.
- [78] Wang, J.-L.; Wu, Z.; Miao, J.-S.; Liu, K.-K.; Chang, Z.-F.; Zhang, R.-B.; Wu, H.-B.; Cao, Y. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 4338.
- [79] Sun, B.; Hong, W.; Yan, Z.; Aziz, H.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2636.
- [80] Wang, J.-L.; Xiao, F.; Yan, J.; Liu, K.-K.; Chang, Z.-F.; Zhang, R.-B.; Wu, H.-B.; Cao, Y. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 2252.
- [81] Lin, Y.; Zhao, F.; He, Q.; Huo, L.; Wu, Y.; Parker, T. C.; Ma, W.; Sun, Y.; Wang, C.; Zhu, D.; Heeger, A. J.; Marder, S. R.; Zhan, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4955.
- [82] Lin, Y.; Zhan, X. *Mater. Horiz.* **2014**, 1, 470.
- [83] Lin, H.; Chen, S.; Li, Z.; Lai, J. Y. L.; Yang, G.; McAfee, T.; Jiang, K.; Li, Y.; Liu, Y.; Hu, H.; Zhao, J.; Ma, W.; Ade, H.; Yan, H. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 7299.
- [84] Lin, Y.; Zhan, X. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 175.
- [85] (a) Granstrom, M.; Petritsch, K.; Arias, A. C.; Lux, A.; Andersson, M. R.; Friend, R. H. *Nature* **1998**, 395, 257.
(b) 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.
(c) Zhou, T.; Jia, T.; Kang, B.; Li, F.; Fahlman, M.; Wang, Y. *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 431.
- [86] (a) Zheng, Y.-Q.; Dai, Y.-Z.; Zhou, Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1591.
(b) Zhou, Y.; Dai, Y.-Z.; Zheng, Y.-Q.; Wang, X.-Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5802.
(c) Zhou, Y.; Ding, L.; Shi, K.; Dai, Y.-Z.; Ai, N.; Wang, J.; Pei, J. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 957.
- [87] (a) Lin, Y.; Cheng, P.; Li, Y.; Zhan, X. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4773.
(b) Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 724.
- [88] (a) Fang, Y.; Pandey, A. K.; Nardes, A. M.; Kopidakis, N.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 54.
(b) Meager, I.; Ashraf, R. S.; Mollinger, S.; Schroeder, B. C.; Bronstein, H.; Beatrup, D.; Vezie, M. S.; Kirchartz, T.; Salleo, A.; Nelson, J.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11537.
- (c) Mishra, A.; Uhrich, C.; Reinold, E.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 265.
- [89] 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, 7246.
- [90] Lin, Y.; Wang, Y.; Wang, J.; Hou, J.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5137.
- [91] Lin, Y.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 201501063.
- [92] Huang, F.; Cao, Y. *Acta Phys. Sin.* **2016**, (4), 399 (in Chinese). (黄飞; 曹镭, 高分子学报, **2016**, (4), 399.)
- [93] Lin, Y.; Zhang, Z.-G.; Bai, H.; Wang, J.; Yao, Y.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 610.
- [94] Bai, H.; Cheng, P.; Wang, Y.; Ma, L.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 778.
- [95] Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z.-G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1170.
- [96] Bai, H.; Wang, Y.; Cheng, P.; Wang, J.; Wu, Y.; Hou, J.; Zhan, X. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 1910.
- [97] Wang, Y.; Bai, H.; Zhan, X. *J. Energy Chem.* **2015**, 24, 744.
- [98] Bin, H.; Zhang, Z.-G.; Gao, L.; Chen, S.; Zhong, L.; Xue, L.; Yang, C.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4657.
- [99] Lin, Y.; Wang, J.; Li, T.; Wu, Y.; Wang, C.; Han, L.; Yao, Y.; Ma, W.; Zhan, X. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 1486.
- [100] Bai, H.; Wu, Y.; Wang, Y.; Wu, Y.; Li, R.; Cheng, P.; Zhang, M.; Wang, J.; Ma, W.; Zhan, X. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 20758.
- [101] Wu, Y.; Bai, H.; Wang, Z.; Cheng, P.; Zhu, S.; Wang, Y.; Ma, W.; Zhan, X. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 3215.
- [102] Li, Y.; Liu, X.; Wu, F.-P.; Zhou, Y.; Jiang, Z.-Q.; Song, B.; Xia, Y.; Zhang, Z.-G.; Gao, F.; Inganäs, O.; Li, Y.; Liao, L.-S. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 5890.
- [103] 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**, DOI: 10.1002/aenm.201600854.
- [104] 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, 2973.
- [105] He, Q.; Li, T.; Yan, C.; Liu, Y.; Wang, J.; Wang, M.; Lin, Y.; Zhan, X. *Dyes Pigm.* **2016**, 128, 226.
- [106] Lin, Y.; Wang, J.; Dai, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1400420.
- [107] Dai, S.; Cheng, P.; Lin, Y.; Wang, Y.; Ma, L.; Ling, Q.; Zhan, X. *Polym. Chem.* **2015**, 6, 5254.
- [108] Cheng, P.; Bai, H.; Zawacka, N. K.; Andersen, T. R.; Liu, W.; Bundgaard, E.; Jørgensen, M.; Chen, H.; Krebs, F. C.; Zhan, X. *Adv. Sci.* **2015**, 2, 1500096.
- [109] Liu, K.; Larsen-Olsen, T. T.; Lin, Y.; Beliatas, M.; Bundgaard, E.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C.; Zhan, X. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 1044.

(Li, L.)