基于给体-受体-给体型稠环模块的小分子光伏材料的研究进展

戴学新^{*,a,b} 成晓东^a 阚志鹏^b 肖泽云^b
段泰男^b 胡超^{*,b} 陆仕荣^{*,b}^(a) 黔南民族师范学院化学化工学院 贵州都匀 558000)^(b) 中国科学院重庆绿色智能技术研究院有机半导体研究中心 重庆 400714)

摘要 给体-受体-给体(Donor-Acceptor-Donor, D-A-D)型稠环及其衍生物因具有共轭平面结构大、载流子迁移率高、吸光性能优异和光热稳定性等优点,被应用于太阳能电池中,并获得了优异的光伏性能。概述了基于 D-A-D 型稠环的小分子光伏材料的最新研究进展,总结了该类材料分子结构与其光伏性能之间的关系。

关键词 稠环; 太阳能电池; 小分子; 有机光伏材料

Research Progress on Small-Molecule Photovoltaic Materials
Based on Donor-Acceptor-Donor Type
Polycyclic Aromatic HydrocarbonsDai, Xuexin^{*,a,b} Cheng, Xiaodong^a Kan, Zhipeng^b Xiao, Zeyun^b
Duan, Tainan^b Hu, Chao^{*,b} Lu, Shirong^{*,b}^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun, Guizhou 558000)^(b) Organic Semiconductor Research Center, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology,
Chinese Academy of Science, Chongqing 400714)

Abstract Donor-acceptor-donor (D-A-D) type polycyclic aromatic hydrocarbon and its derivatives have been widely used in the design of photovoltaic materials and have made great breakthrough in recent years, due to their advantages of unique large planar structure, high charge mobility, excellent light absorption performance, thermal and light stability. The latest research progress of small-molecule photovoltaic materials based on D-A-D type polycyclic aromatic hydrocarbons is reviewed. The relationships between photovoltaic properties and the molecular structures are analyzed systematically.

Keywords polycyclic aromatic hydrocarbon; solar cell; small-molecule; organic photovoltaic material

太阳能是一种安全、洁净、可再生能源,它的开发及其应用被认为是解决当前人类面临的能源危机和环境污染两大严峻问题的重要手段。太阳能电池可以将太阳能直接转换为电能,是太阳能利用的最有效途径。近年来,染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized solar cells, DSSCs)、有机太阳能电池(Organic solar cells, OSCs)和钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)等因性能易于调控、可溶液加工成本低廉、可进行大规模生产等的优势,在科学研究和工业发展上具有较大潜力,引起

了人们的广泛研究。

相对于纯粹由富电子体系构成的大面积共轭稠环,给体-受体-给体(Donor-Acceptor-Donor, D-A-D)型稠环模块不仅具有大而刚性的平面共轭结构,而且模块内存在的推-拉电子体系,有利于 π 电荷的离域,提高了载流子传输速率,有利于摩尔消光系数的提升和吸光范围的拓宽,是近年来发展起来的一类光伏材料构建单元。根据给体-受体-给体(Donor-Acceptor-Donor, D-A-D)型稠环结构的特点,可以通过改变中间吸电子单元和两

* Corresponding authors. E-mail: daixuexin@sgmtu.edu.cn; huchao@cigit.ac.cn; lushirong@cigit.ac.cn

Received May 10, 2020; revised July 28, 2020; published online September 15, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21762036), the Science and Technology Foundation of Guizhou Province (No. LH[2015]7706) and the Education Department of Guizhou Province (No. KY[2018]422).

国家自然科学基金(No. 21762036)、贵州省科技厅(No. LH[2015]7706)和贵州省教育厅(No. KY[2018]422)资助项目。

侧给电子杂环等方式进行修饰和衍生, 从而对相应材料的光物理、电化学和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. D-A-D 型稠环自诞生以来就受到了光伏材料研究者的关注, Michinobu 等^[1]和周二军等^[2]分别总结了若干 D-A-D 型稠环模块在聚合物太阳能电池中的应用. 近年来, 基于二噻吩并喹啉(DTQ)和二(噻吩并吡咯)并苯并噻二唑(DTPBT)等多种 D-A-D 型稠环模块的小分子光伏材料已经被报道(图 1), 基于它们的器件也取得了显著的进展. 其中, 含 DTQ 单元的有机 DSSCs 的光电转换效率(PCE)也达到了 8.65%^[3]; 以 DTPFT 为核心的小分子受体材料的 OSCs 的 PCE 已经接近 18%^[4]; 基于 BTTI 的空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池的 PCE 已高于 21%^[5]. D-A-D 型稠环及其衍生结构已经成为了一类极为重要的有机小分子光伏材料构建单元. 本文将介绍基于 D-A-D 型稠环的小分子在 DSSCs、OSCs 等方面等领域中的应用, 并讨论该类材料分子结构与其光伏性能之间的联系.

1 常见 D-A-D 型稠环的合成策略

目前常见的 D-A-D 型稠环的合成策略可以归纳成

图 1 小分子光伏材料中常见的 D-A-D 稠环核心结构式及其缩写

Figure 1 Common D-A-D fused ring core structure formula and its abbreviation in small molecule photovoltaic materials

图式 1 DTPBT^[6]与 DTBF^[7]的制备路线

Scheme 1 Synthetic routes of DTPBT^[6] and DTBF^[7]

以下两类: (1)以缺电子中心向外扩大共轭平面形成 D-A-D 型稠环^[6], 如 DTPBT、DTBT 和 DTTPTQ 等都是通过这一方式得到; (2)向富电子的原料引入吸电子基团并通过适当的反应形成多种稠环^[7], 如 DTBF、DTQ 和 BTTI 等都可利用这一策略获得(Scheme 1).

2 基于 D-A-D 型稠环的有机敏化染料

DSSCs 因廉价高效、光电转化率可观、制备工艺简单和材料来源丰富等优点自诞生以来就吸引了大量学术机构和商业公司的关注和研究^[8-15]. 通常情况下, DSSCs 由透明的导电玻璃基片、多孔纳米晶二氧化钛薄膜光阳极、染料敏化剂、电解质溶液和对电极 5 个部分组成^[7]. 其中, 染料敏化剂是整个 DSSCs 系统的核心部分, 负责吸收太阳光子生成电子并将电子传输至光阳极, 对 DSSCs 的光电转换效率(PCE)有着直接影响.

有机光敏染料材料来源丰富, 结构多种多样, 易于设计合成和调节. 同时可以设计成不同颜色和透明度的电池, 增加产品的美观度和趣味性^[10-14]. 给体- π 桥-受体(D- π -A)结构是当前有机敏化染料的主要形式, π 桥可以有效拓宽染料光响应范围并提高摩尔消光系数, 有利

于 PCE 的提高. D-A-D 型稠环具有大平面共轭结构及合适的前线轨道能级, 是一类非常优异的 π 桥.

2014 年, 曹德榕课题组^[16]报道了以 DTPBT 为 π 桥的四个 D- π -A 染料分子 **1~4**, 其中化合物 **1~3** 以吩噻嗪为电子给体, 而 **4** 以三苯胺为电子给体. 从紫外-可见吸收光谱可知吩噻嗪的给电子能力较三苯胺强, 故相对于染料 **4**, 化合物 **1~3** 的光响应范围更广, 最大系数波长红移且摩尔消光系数较高. 电化学测试也印证了上述观点, 化合物 **1~3** 的前线轨道能级基本相同, 它们的最高占有轨道(HOMO)能级在 -5.05 eV 左右而最低空有轨道(LUMO)能级在 -2.85 eV 左右; 而化合物 **4** 的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 -5.19 和 -2.96 eV. 但是, 螺旋桨形的三苯胺较吩噻嗪有更强的抑制聚集能力, 有利于开路电压(V_{oc})的提高. 加入 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的鹅去氧胆酸(CDCA)为共吸附剂后, 上述染料敏化的太阳能电池的短路电流(J_{sc})均有较大的提升, 其中 **4** 敏化的太阳能电池获得了 $16.95\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的 J_{sc} , PCE 可达 7.55%.

相对于苯并噻二唑, 苯并三氮唑可引入烷基链以提高抗聚集能力. 进一步地, 曹德榕课题^[17]组将 DTBT 引入有机染料中. 得益于 DTBT 的大共轭结构, 化合物

5~8 均拥有较高的摩尔消光系数及较宽的可见光与近红外光响应范围. 由于结构比较类似, 这些化合物的带隙基本一致. 化合物 **8** 敏化的太阳能电池的 V_{oc} 达 0.723 V, PCE 可达 8.05%. 当使用 CDCA 作为共吸附剂时, 该物质敏化的电池 PCE 反而下降, 这说明在 DTBT 环上引入异辛基, 能够较好地抑制 H-聚集.

2014 年, 林建村课题组^[18]报道了以 DTBF 为辅助受体的 D- π -A'- π -A 型有机染料 **9~12**, 并讨论了不同给体对染料的光物理、电化学及光伏性能的影响. 这些染料在可见光的最大吸收峰在 462 到 464 nm 之间, 但是摩尔消光系数有明显差异(最低 $1.70 \times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 最高 $4.37 \times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). 它们的光学带隙相差极小, 但前线轨道能级差异较大. 因此, 组成敏化太阳能电池之后, PCE 的差异也较大(1.42% ~ 6.18%). 值得注意的是, 未加入 CDCA 作为共吸附剂时, 化合物 **9** 的 PCE 最高; 但是加入 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CDCA 作为共吸附剂时, 化合物 **12** 的 V_{oc} 、 J_{sc} 、填充因子(Fill Factor, FF)均有一定的提升, PCE 由 5.98% 跃升至 7.33% .

DTQ 具有喹喔啉核心, 可以较为方便地引入烷基链或烷基苯等基团以达到抑制聚集和提高溶解度的目的. Reynolds^[19-20]、曹德榕^[21]和林建村^[22-23]等课题组分别对这一类物质应用于 DSSCs 做了详细的研究.

2014 年, Reynolds 课题组^[19-20]设计了一些含 DTQ 结构的 D₂A 染料 **13**~**22**, 但是这些染料敏化的器件效率都不超过 2%.

2015 年, 曹德榕课题组^[21]报道了 5 个基于 DTQ 的有机染料 **23**~**27**, 并对电子给体和共轭结构对最终的光伏表现的影响做了探讨. 化合物 **25** 中引入了富电子的 3,4-二氧乙烯基噻吩, 吸光范围最广, 但过高的

HOMO 能级和较低电子寿命使得器件的 V_{oc} 较低, 最终敏化的电池 PCE 不理想. 化合物 **26** 和 **27** 属于典型的 D-A'- π -A 型有机染料, 苯并噻二唑作为辅助电子受体起到了延长共轭并控制 HOMO 能级的作用, 因此化合物 **26** 和 **27** 敏化的器件仍然能够较好地工作; 吡啶给电子能力较三苯胺更强, 故化合物 **27** 吸光范围较 **26** 更广, 从而获得了更高的 J_{sc} .

林建村课题组^[22-23]重点考察了 DTQ 核上芳基侧链结构对染料性能的影响. 他们认为在 DTQ 核上侧链引入苯基侧链可以抑制 H 聚集, 然而固体紫外和光伏测试均表明染料 **28**~**32** 在 TiO₂ 膜上均有一定程度的聚集^[22].

将苯基侧链换成对己氧基苯之后, 染料的吸收蓝移了 12 nm, 这是由于给电子的己氧基苯侧链降低了 DTQ 核的吸电子能力, 分子内电荷转移强度降低. 在对电子给体和共轭结构进行优化并添加共吸附剂之后, 最终染料

31 敏化的电池 V_{oc} 为 0.754 V, J_{sc} 为 15.48 mA/cm², FF 为 72%, PCE 为 8.41%, 超过了经典染料 N719. 为获得抑制 H 聚集能力更优秀的染料, 他们^[23]基于模拟计算的结果将侧链换成了噻吩衍生物, 设计合成了 4 种新的染料

33~36. 密度泛函理论(DFT)计算显示, 较之于对己氧基苯侧链, 噻吩衍生物侧链与 DTQ 核的二面角明显增大; 紫外-可见光吸收光谱测试也表明这些染料产生聚集的浓度普遍较化合物 **30** 高. 这些都预示着化合物 **33~36** 有着不错的抑制聚集能力. 在未使用 CDCA 的情况下, 组装成 DSSCs 器件后, 它们的 V_{oc} 都比化合物 **30** 敏化的电池高; 其中化合物 **34** 获得了 0.788 V 的 V_{oc} , PCE 为 8.27%, 优化电解液组成之后, PCE 升至 8.57%.

Demadrille 等^[3]合成了系列含有噻啉结构的 D- π -A'- π -A 型有机染料, 虽然化合物 **37** 的光响应范围不是最宽的, 但得益于 D-A-D 型稠环共轭体系, 材料摩尔消光系数高, 器件的光生电子寿命较长, 所敏化的器

件获得了 8.65% 的 PCE.

含 D-A-D 型稠环单元的有机染料一般摩尔消光系数都比较高, 它们组成的光太阳能电池大多获得了较好的光电转换效率, 表 1 总结了本文涉及的染料敏化的太

表 1 染料 **1~37** 电池器件的性能
Table 1 Performance of dyes **1~37** sensitized solar cells

Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	Ref.
1	0.664 (0.642) ^a	12.54 (14.79) ^a	60 (57) ^a	5.02 (5.42) ^a	[16]
2	0.599 (0.577) ^a	9.86 (11.87) ^a	60 (59) ^a	3.54 (4.07) ^a	[16]
3	0.622 (0.673) ^a	11.15 (12.76) ^a	63 (62) ^a	4.39 (5.31) ^a	[16]
4	0.726 (0.694) ^a	15.30 (16.95) ^a	62 (64) ^a	6.86 (7.55) ^a	[16]
5	0.696 (0.735) ^a	11.20 (15.03) ^a	64 (68) ^a	5.01 (7.50) ^a	[17]
6	0.656 (0.700) ^a	12.19 (16.06) ^a	66 (65) ^a	5.27 (7.32) ^a	[17]
7	0.694 (0.689) ^a	12.81 (13.85) ^a	66 (68) ^a	5.86 (6.47) ^a	[17]
8	0.723 (0.705) ^a	16.35 (15.95) ^a	68 (65) ^a	8.05 (7.34) ^a	[17]
9	0.700 (0.720) ^a	12.60 (12.86) ^a	71 (72) ^a	6.18 (6.65) ^a	[18]
10	0.600 (0.630) ^a	3.23 (4.36) ^a	72 (69) ^a	1.42 (1.91) ^a	[18]
11	0.690 (0.710) ^a	10.92 (11.44) ^a	70 (69) ^a	5.27 (5.60) ^a	[18]
12	0.680 (0.700) ^a	12.43 (14.29) ^a	72 (73) ^a	5.98 (7.33) ^a	[18]
13	0.520	2.24	62	0.73	[19]
14	0.490	2.61	53	0.66	[19]
15	0.430	2.23	54	0.53	[19]
16	0.440	2.81	53	0.66	[19]
17	0.440	2.12	58	0.55	[20]
18	0.470	2.78	53	0.70	[20]
19	0.520	4.97	62	1.60	[20]
20	0.470	2.18	66	0.68	[20]
21	0.500	4.05	63	1.27	[20]
22	0.520	6.01	57	1.78	[20]
23	0.741 (0.707) ^a	13.11 (11.71) ^a	65 (69) ^a	6.37 (5.75) ^a	[21]
24	0.662 (0.619) ^a	9.31 (6.68) ^a	65 (71) ^a	4.03 (2.94) ^a	[21]
25	0.655 (0.615) ^a	9.01 (6.46) ^a	68 (67) ^a	4.01 (2.66) ^a	[21]
26	0.721 (0.698) ^a	14.51 (12.63) ^a	68 (66) ^a	6.78 (5.80) ^a	[21]
27	0.685 (0.648) ^a	17.61 (12.89) ^a	59 (68) ^a	7.12 (5.71) ^a	[21]
28	0.734 (0.729) ^a	13.89 (13.76) ^a	69 (73) ^a	7.06 (7.36) ^a	[22]
29	0.726 (0.740) ^a	11.67 (13.29) ^a	72 (71) ^a	6.11 (6.97) ^a	[22]
30	0.736 (0.746) ^a	13.36 (13.84) ^a	73 (75) ^a	7.19 (7.73) ^a	[22]
31	0.732 (0.754) ^a	14.93 (15.48) ^a	69 (72) ^a	7.59 (8.41) ^a	[22]
32	0.747 (0.758) ^a	13.36 (14.93) ^a	70 (71) ^a	7.03 (8.08) ^a	[22]
33	0.748	12.12	75	6.78	[23]
34	0.788	14.42	73	8.27	[23]
35	0.773	13.32	74	7.60	[23]
36	0.763	15.08	70	8.10	[23]
37	0.828	14.11	74	8.65	[3]

^a Co-sensitized with CDCA.

太阳能电池的光伏性能数据. 然而受制于 DSSCs 理论极限效率偏低, OSCs、PSCs 发展迅猛等因素, 近两年 D-A-D 型稠环在这方面的应用报道较为少见.

3 基于 D-A-D 型稠环的小分子受体材料

“稠环电子受体(FREAs)”^[24-27]是近年来 OSCs 领域的新突破, 并已成为了小分子光伏材料领域^[28-29]的研究热点, 是当前世界上最高效的非富勒烯受体体系. D-A-D 型稠环中存在的吸电子单元可能有利于降低电压损失; 较小分子受体材料中常见的引达省并二噻吩(indacenodithiophene, IDT)^[30]类单元平面性更好, 有利于形成有序的 π - π 堆积和载流子的传输, 因此用于 FREAs 时有其独特的优势^[31].

邹应萍课题组与李永舫团队^[32]合作 2017 年首次将 D-A-D 型稠环引入 FREAs 中, 以 BZTP 为核心, 合成了化合物 **38**. 这一化合物热稳定性高, 溶解性好, 易溶于氯仿、二氯甲烷和邻二氯苯等溶剂; 在 550 到 900 nm 范围内均有较强的吸收, 成膜之后起始吸收波长(λ_{onset})达 857 nm, 且消光系数高达 $1.57 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; 循环伏安法测得 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为: -5.42 和 -3.88 eV. 研究表明, 加入体积分数为 0.25% 的氯萘及 120 °C 热退火组装的太阳能电池器件的空穴传输速率和电子传输速率分别为: 1.15×10^{-4} 和 $1.11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 较未优化的器件提高了一个数量级, 且二者更加趋于平衡; 原子力显微镜(AFM)与透射电镜(TEM)的检测结果表明, 后处理对给受体的互穿网络结构产生了较大影响, 导致粗糙度和晶区尺寸发生显著改变. 最终经过优化的太阳电池 V_{oc} 为 0.84 V, J_{sc} 为 12.67 mA/cm^2 , FF 为 59%, PCE 为 6.3%.

上述器件较低的外量子效率值(external quantum efficiency, EQE)和 FF 限制了光电转换效率的提高. 邹应萍课题组与李永舫团队^[31]将 D-A-D 结构中的“D”由噻吩换成噻吩并[3,2-*b*]噻吩来扩大共轭使得吸收红移, 得到了化合物 **39** 和 **40**. 它们的薄膜的最大吸收峰比溶液中红移超过了 60 nm, 说明了这两种化合物在薄膜状态下存在较强的堆积. 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. 与商品化的聚合物给体 PBDB-T 组成器件之后, 均可以获得超过 22 mA/cm^2 的短路电流密度, 填充因子可达 70%, PCE 均大于 13%. 数据表明, 封端基团的不同使得两者在开路电压上有一定的差异, 并较大地影响了器件的空穴和电子传输速率. 该课题组对噻吩并[3,2-*b*]噻吩上烷基链的种类及受体分子的封端基团等做了进一步细致探讨.

当噻吩并[3,2-*b*]噻吩 3 号位被十一烷基取代时(**41**), 化合物 **41** 在溶液中的最大吸收峰为 720 nm, 较化合物 **2** 蓝移 18 nm, 但成膜之后最大吸收峰反而较 **39** 红移^[33], 得益于给电子的烷基链, **41** 光学带隙变窄为 1.36 eV; 与 PBDB-T 组成器件之后再退火处理能够大幅提升器件的 J_{sc} 和 FF , 加入体积分数为 0.5% 的氯萘及 110 °C 热退火优化器件可以获得 23.28 mA/cm^2 的 J_{sc} , FF 为 63%, PCE 为 13.26%. 邹应萍课题组与合作者^[34]将 3 号位的十一烷基换成正己基以增强结晶性, 得到了化合物 **42**. **42** 与 PBDB-T 组成的器件 V_{oc} 为 0.91 V, PCE 为 13.00%. 当加入质量分数为 15% 的另一小分子受体组成三元器件时, 提高了光电电池的短路电流密度, PCE 提升至 14.11%. 这预示了这类分子在多组分有机太阳能电池中也有很好的应用前景.

研究表明, 采用氟代氰基茚酮封端基团可以有效降低受体分子的 LUMO 能级, 使得吸收红移并提高电子

迁移率^[35]。受此研究的启发,近年来许多研究者在封端基团上引入卤素以对材料的带隙进行精细调节,使得吸收红移,进一步的研究表明卤素对分子的结晶性亦有较大影响。**43**是在**41**的基础上将封端基团由氰基茚满二酮换成二氯代氰基茚满二酮^[36],其在600到1000 nm范围内均有较强的吸收,成膜之后 λ_{onset} 达949 nm,光学带隙进一步变窄为1.36 eV;与PM-6组成的未经优化的器件的PCE达11.54%。加入添加剂1,8-二碘辛烷(DIO)及热退火后器件的FF从59.62%提高至68.49%,PCE提升至14.13%。当封端基团被换成二氟代氰基茚满二酮时,受体**44**与PM-6组成的太阳能电池的非辐射损失仅为0.17 eV,获得了16.54%的PCE(认证效率为15.89%)^[37]。

相较于苯并三氮唑,苯并噻二唑具有更好的结晶性及吸电子能力,邹应萍课题组与李永舫团队^[38]合作将D-A-D结构中的“A”换成苯并噻二唑得到了系列化合物**45**和**46**。化合物**45**在氯仿中的最大吸收峰为718 nm,旋涂成膜之后的最大吸收峰比溶液中红移65 nm,在600到900 nm范围内有很强的吸收,消光系数为 $1.24 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$;电子传输速率为 $2.11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,掠入射广角X射线散射(GIWAXS)测试显示,**45**纯膜中分子以垂直于基底的形式排布,有利于载流子传输。其HOMO能级和LUMO能级分别为-5.5和-3.87 eV,光学带隙为1.38 eV,是一种典型的窄带隙n型受体。在与三种中等带隙聚合物给体(J61、TTFQx-T1和PBDB-T)组成电池之后,优化的器件的 J_{sc} 均高于20 mA/cm²。将**45**中噻吩并[3,2-*b*]噻吩单元的3号位用十一烷基取代,他们^[39]合成了化合物**46**。化合物**46**在氯仿中的最大吸收峰为731 nm,成膜之后 λ_{onset} 为931 nm,GIWAXS结果表明**46**纯膜中分子也以垂直于基底的形式排布;相较于**45**,化合物**46**的LUMO能级变为-4.10 eV。**46**与PM-6组成的器件无需优化PCE就超过了15%。在加入体积分数为0.5%的氯萘及110 °C热退火后器件的FF接近75%, J_{sc} 超过25 mA/cm²,PCE提升至15.72%(第三方认证效率也达到了14.90%的PCE)。同时,这一体系对厚度不敏感,当活性层厚度达300 nm时,仍然能够获得12.63%的PCE,显示了良好的应用前景。

45: $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^2 = \text{C}_4\text{H}_9$

46: $R^1 = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$, $R^2 = \text{F}$, $R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^4 = \text{C}_4\text{H}_9$

46 优异的光伏表现吸引了许多课题组兴趣。陆仕荣课题组^[40]发现**46**和经典的小分子给体BTR搭配能够获得较高的效率,通过优化给体分子的结构成功提高了全分子有机太阳能电池(ASM OSCs)的效率;朱晓张课题组^[41]也报道了类似的研究。

曹镛和黄飞团队^[42]采用他们课题组开发的聚合物给体P2F-EHp与**46**组成OSCs,获得了0.81 V的 V_{oc} 和26.68 mA/cm²的 J_{sc} ,FF为74.11%,PCE超过了16%。同时,他们还比较了D-A-D核心单元共轭面积大小对光伏表现的影响。将3-十一烷基噻吩并[3,2-*b*]噻吩换成噻吩时,所得化合物**47**的光吸收范围较**46**蓝移100 nm;GIWAXS结果表明,P2F-EHp与**46**组成的共混膜以典型的垂直于基底的形式排布,而P2F-EHp与**47**组成的共混膜更多以平行于基底的形式排布。AFM测试表明,相较于化合物**47**,P2F-EHp与**46**组成的共混膜的粗糙度更小,聚集不明显;最终化合物**47**与P2F-EHp组成的器件仅仅获得了1.09%的PCE。

47

候剑辉课题组^[43]采用端基工程将**46**的封端基团由二氯代氰基茚满二酮换成二氟代氰基茚满二酮得到化合物**48**。相较于**46**,受体**48**的吸收红移了20 nm,LUMO能级降低了0.1 eV。一般地,受体LUMO能级降低将导致器件 V_{oc} 降低,但**48**的非辐射损失小于**46**,反而使得基于**48**的器件 V_{oc} 更高。采用PM-6(原文中缩写为PBDB-TF)与化合物组成的器件的 V_{oc} 为0.867 V, J_{sc} 为25.4 mA/cm²,PCE为16.5%。

48: $R^1 = C_{11}H_{23}$, $R^2 = Cl$, $R^3 = C_2H_5$, $R^4 = C_4H_9$

49: $R^1 = C_{11}H_{23}$, $R^2 = Br$, $R^3 = C_2H_5$, $R^4 = C_4H_9$

何凤课题组^[44]将系列溴代氰基茚满二酮作为封端基团用于 D-A-D 核心的小分子受体 **49**~**51**, 器件测试表明含单溴代氰基茚满二酮封端的受体 **51** 表现最优. 这与该分子有着更高的摩尔消光系数和更高的 LUMO 能级, 有利于获得较高的 J_{sc} 和 V_{oc} 以及相分离更为优异有关. 彭强课题组^[45]通过将 **46** 封端换成噻吩衍生物, 得到受体分子 **52**, 其 LUMO 能级比 **46** 高了 0.2 eV, 有利于提高器件光电压. 采用聚合物 PBDT-ST 为给体时, 基于 **52** 的光电池的电压达 0.915 V (同等条件下基于 **46** 的器件仅为 0.763 V); 当加入结晶性更强的 PNDT-ST 为第三组分时, 能够获得 16.57% 的 PCE. 詹传郎课题组与合作者^[46]报道了一个由氯代噻吩衍生物为封端的受体 **53**, 其与给体 HOMO 能级差值仅仅 0.02 eV 仍旧能够获得超过 15% 的 PCE. 通过添加第三组份调节空穴传输速率与抑制电荷复合, 进一步提高了器件的 FF 使得电池效率超过了 16%.

50: $R^1 = C_{11}H_{23}$, $R^2 = Br$, $R^3 = C_4H_9$, $R^4 = C_6H_{13}$

51

52: $R = H$
53: $R = Cl$

侧链工程是一种常见的提高有机太阳能电池材料性能的设计策略. 颜河课题组与邹应萍课题组^[47]合作对 **46** 的侧链进行了优化. 他们通过对 N 上的烷基链和噻吩环上的侧链的筛选(**54**~**56**), 实现了溶解性与聚集性的平衡. 当 N 上的取代基为 3-乙基庚基时(**55**), 获得了比 **46** 更加优异的光伏性能. 在保持主体系给受体质量比不变的情况下, 额外掺入 PC₇₁BM 作为形貌调节剂, 制备出了第三方认证效率为 16.42% 的三元有机光伏器件. 杨楚罗课题组与合作者^[48]报道了与前述研究中结构一样的两个受体分子(**55**, **56**), 他们重点研究了 N 上的取代基对这类受体材料的吸光范围、电子传输速率及堆积方式的影响. 候剑辉课题组^[49]运用侧链工程这一策略, 获得了小分子受体 **57** 和 **58**, 其中 **57** 较 **48** 的光伏性能更加优秀. 以旋涂法制备的基于 **57** 的小面积电池 (0.09 cm²) 实现了高达 17% 的能量转换效率, 且当使用刮刀涂布法制备 1 cm² 的大面积电池时, PCE 仍然能够达到 15.5%. 最近, 该课题组^[4]将 **46** 结构中 N 上的取代基和噻吩环上的侧链变为 2-丁基辛基链和正壬基, 同时采用二氯代氰基茚满二酮封端得到了 **59**, 在小面积电池中实现了接近 18% 的能量转换效率.

54

55

57: $R^1 = C_{11}H_{23}$, $R^2 = Cl$, $R^3 = C_4H_9$, $R^4 = C_6H_{13}$
58: $R^1 = C_{11}H_{23}$, $R^2 = Cl$, $R^3 = C_6H_{13}$, $R^4 = C_8H_{17}$
59: $R^1 = C_9H_{19}$, $R^2 = Cl$, $R^3 = C_4H_9$, $R^4 = C_6H_{13}$

詹传郎课题组^[50]通过对噻吩环上的侧链进行优化得到了化合物 **60** 和 **61**, 当噻吩环上为大位阻的 4-己基苯基(**61**)时, 侧链不仅抑制了末端基团的旋转而且可以使分子 LUMO 能级提高, 从而增强分子堆积性, 增加电子迁移率, 有效抑制电荷复合, 最终导致器件的 J_{sc} 、 FF 和 V_{oc} 都得以提升, 获得了 16.7% 的 PCE.

朱晓张课题组^[51]则采用了核心工程的策略将 **46** 的 D-A-D 结构中的“A”换成噻喔啉得到了两个新的小分子受体 **62** 和 **63**. 化合物 **62** 的过强的结晶性可能是导致器

件双分子复合更为严重的原因, 使得光电池的 J_{sc} 和 FF 都明显低于以化合物 **63** 为受体的器件. 以化合物 **63** 和聚合物给体 PM-6(原文中缩写为 PBDB-TF)组成的 20 片太阳电池的统计结果如下: V_{oc} 为 (0.86 ± 0.01) V, J_{sc} 为 (25.16 ± 0.45) mA/cm², FF 为 $(75.80 \pm 1.03)\%$, PCE 为 $(16.43 \pm 0.14)\%$.

不对称结构是近年来兴起的一类小分子受体, 研究者们将这一策略应用到了基于 D-A-D 稠环的受体分子中. 杨楚罗课题组与张福俊课题组^[52]合作, 首次报道了一个基于不对称 D-A-D 核心的小分子受体材料 **64**. 该化合物与聚合物给体 PBDB-T-2Cl 组成的器件的 PCE 值可达 14.62%; 当加入第三组分时, 以卷对卷工艺制备的厚度为 300 nm 的大面积三元有机太阳能电池亦能获得 15.57% 的效率. 何凤课题组与合作者^[53]合成了含两个不同封端基团的不对称受体 **65**. 这一化合物较大的偶极矩有利于分子间的电荷迁移, 进而有利于得到高的 J_{sc} . 颜河课题组与合作者^[54]通过封端基团的调控实现了 V_{oc} 与 J_{sc} 提升的平衡, 不对称受体 **66** 所制备的电池获得了比相应的对称型受体更高的效率.

前述研究的器件中给体都是基于苯并二噻吩的聚合物或者小分子, 最近研究表明在非苯并二噻吩衍生物给体体系中, D-A-D 稠环为核心的受体小分子也有优异的表现. 李永舫团队与合作者^[55]使用他们开发的含噻吩和氟代喹啉的低成本 D-A 共聚物与化合物 **51** 组成器件, 通过优化聚合物结构, 获得了 16.32% 的 PCE. 侯剑辉课题组与张少青、叶龙等^[56]新近报道了一种不含氰基的受体分子 **67**, 氰基的去除不仅明显降低了与聚(3-

己基噻吩)(P3HT)的混溶性, 而且使得 LUMO 能级上移实现了 V_{oc} 的提升. 最终所获得的光电池实现了近 10% 的 PCE, 这是目前基于 P3HT 的 OSCs 的最高记录.

得益于基于 D-A-D 核心的小分子受体材料的开发, 在过去的一年里, 多个基于聚合物给体的 PCE 值超过 16% 的研究被报道, 表 2 中列出了本文涉及的小分子受体所组成的二元有机太阳能电池的光伏性能数据, 目前

表 2 受体 **38~67** 电池器件的性能(与表不一致?)

Table 2 Performance of organic solar cells based on acceptors of **38~67**

Compd.	Donor	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	Ref.
38	HFQx-T	0.84	12.67	59	6.3	[32]
39	PBDB-T	0.87	22.44	69.1	13.42	[31]
40	PBDB-T	0.82	23.56	69.4	13.40	[31]
41	PBDB-T	0.90	23.28	63	13.26	[33]
42	PBDB-T	0.914	21.33	66.69	13.00	[34]
43	PM-6	0.867	23.79	68.49	14.13	[36]
44	PM-6	0.832	26.74	74.33	16.54	[37]
45	J-61	0.90	21.1	58.3	11.0	[38]
45	TTFQx-1	0.89	21.2	69.6	13.1	[38]
45	PBDB-T	0.88	22.8	70.2	14.1	[38]
46	PM-6	0.82	25.2	76.1	15.7	[39]
46	PM-6 (PBDB-TF)	0.834	24.9	75.3	15.6	[43]
46	PM-6	0.841	25.19	77.3	16.37	[54]
46	BTR	0.85	22.25	56.4	10.67	[40]
46	RTR-Cl	0.86	24.17	65.5	13.61	[40]
46	BSFTR	0.85	23.16	69.66	13.69	[41]
46	P2F-EHp	0.81	26.68	74.11	16.02	[42]
	PBDT-ST	0.763	23.62	71.0	12.79	[45]
47	P2F-EHp	0.78	3.20	43.78	1.09	[42]
48	PM-6 (PBDB-TF)	0.867	25.4	75.0	16.5	[43]
48	P3HT	0.50	5.16	0.39	1.01	[56]
49	PM-6 (PBDB-TF)	0.87	20.65	41.76	7.51	[44]
50	PM-6 (PBDB-TF)	0.86	24.06	67.84	14.03	[44]
51	PM-6 (PBDB-TF)	0.88	25.03	73.13	16.11	[44]
51	PTQ10	0.92	17.25	58.2	9.24	[55]
51	PTQ11	0.88	24.79	74.8	16.32	[55]
52	PBDT-ST	0.915	22.56	69.5	14.35	[45]
	PM-6	0.877	24.4	70.4	15.1	[46]
53	PM-6	0.885	23.46	69.8	14.49	[54]
54	PM-6	0.852	21.47	70.6	12.91	[47]
55	PM-6	0.837	25.81	73.9	15.98	[47]
55	PM-6	0.860	25.11	73.6	15.89	[48]

续表

Compd.	Donor	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	$FF/\%$	$PCE/\%$	Ref.
56	PM-6	0.819	25.01	69.9	14.31	[47]
56	PM-6	0.852	24.07	67.4	13.76	[48]
57	PM-6	0.858	25.6	77.6	17.0	[49]
58	PM-6 (PBDB-TF)	0.862	24.2	74.8	15.6	[49]
59	PM-6 (PBDB-TF)	0.839	26.2	81.1	17.8	[4]
60	PM-6	0.839	24.3	76.2	15.5	[50]
61	PM-6	0.865	25.0	77.0	16.7	[50]
62	PM-6 (PBDB-TF)	0.89	22.18	67.14	13.31	[51]
63	PM-6 (PBDB-TF)	0.86	25.38	76.25	16.64	[51]
64	PBDB-T-2Cl	0.88	21.73	76.74	14.62	[52]
65	PM-6 (PBDB-TF)	0.86	24.60	72.67	15.43	[53]
66	PM-6	0.869	25.38	77.4	17.06	[54]
67	P3HT	0.88	16.49	0.65	9.46	[56]

全小分子有机太阳电池和三元有机太阳电池的光电转换效率也在迅猛攀升。值得注意的是,这类材料在与低成本的聚合物给体组成器件时也能获得优异的性能,有望推动 OSCs 早日产业化。

4 基于 D-A-D 型稠环的空穴传输材料

近年来,有机-无机钙钛矿太阳能电池(PSCs)发展迅速,在短短十年里其光电转化效率从 3.8%迅速发展到目前 25.2%的认证效率^[57],成为最有希望替代无机硅电池的太阳能电池技术之一。在 PSCs 中,空穴传输材料(hole-transport materials, HTM)在提升钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性方面扮演着很重要的角色。迄今为止,使用和研究最普遍的有机小分子 HTM 是 2,2',7,7'-四(*N,N*-二对甲氧基苯基胺)-9,9'-螺-二芴(Spiro-OMeTAD),但是它的合成路线复杂,价格高昂,限制了 PSCs 的商业化应用。D-A-D 型稠环具有大平面共轭结构,有利于获得较高的空穴传输速率,其衍生物可以被用作 HTM 以制备高效的钙钛矿太阳能电池。

黄祖胜课题组^[58]合成了三种以 DTPBT 为核心的 HTM (**68**~**70**), 他们与王鸣魁课题组合作将这些材料应用于 PSCs 中。化合物 **70** 以 *N*-正辛基吩噻嗪为芳胺基, 空间限流法(SCLC)测试表明其空穴传输速率在这三种材料中最高, 达 $4.80 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。以之为空穴传输层的器件取得了与经典 HTM spiro-OMeTAD 相媲美的 PCE, 并且在未封装、相对湿度为 20% 的条件下可以稳定工作超过 280 h。受这一结果的激励, 他们^[59]合成了含有 DTBT 的 HTM (**71**, **72**)。其中, 化合物 **71** 在不掺杂双(三氟甲磺酰基)胺锂盐(Li-TFSI)和 4-叔丁基吡啶(TPB)为添加剂的情况下, 超过了以 spiro-OMeTAD 为 HTM 的 PCE; 在使用添加剂的情况下, 基于化合物 **72** 的器件获得了 15.77% 的 PCE ($J_{\text{sc}} = 22.82 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 1.00 \text{ V}$, $FF = 0.69$)。

郭旭岗课题组与合作者^[5,60]开发了基于 BTI 和 BTTI 为核心的 HTM (**73**~**76**)。较之 BTI, BTTI 具有更大的共

轭结构, 因此化合物 **74** 比化合物 **73** 的空穴传输速率高了一个数量级。在无掺杂的条件下, 化合物 **74** 获得了 1.12 V 的 V_{oc} , 超过 $23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 J_{sc} , FF 大于 80%, PCE 高于 21%, 高于氧化镍等许多常见材料为 HTM 的器件^[3]。基于化合物 **74** 的器件在在相对湿度为 20%、暗态下, 保存 60 d 之后, 仍能保持初始 PCE 的 90%; 而在 25 °C 相对湿度为 30%~40% 条件下的持续辐照实验中, 器件工作约 500 h 后依旧能够保持初始 PCE 的 90%。他

们在氧化锡为电子传输材料的 PSCs 中, 详细研究了 BTTI 核心上烷基侧链的长度对器件效率的影响, 烷基侧链对空穴传输速率、成膜性能及器件性能有着极大的影响, 其中正己基侧链获得了最佳的 PCE^[60].

目前, 基于 D-A-D 型稠环的 HTM 报道不多, 表 3 总结了本文涉及的 HTM 组成的 PSCs 的性能参数, 基于这类材料的 PSCs 均显示了良好的稳定性, 尤其在免掺杂 PSCs 上显示出良好的应用前景, 有望成为 HTM 材料开发的新热点.

表 3 基于空穴传输材料 68~76 的钙钛矿电池器件的性能
Table 3 Performance of perovskite solar cells based on HTMs of 68~76

Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	Ref.
68	0.829 ^a	18.30 ^a	46 ^a	7.0 ^a	[58]
69	0.921 ^a	19.44 ^a	57 ^a	10.2 ^a	[58]
70	1.026 ^a	20.43 ^a	68 ^a	14.2 ^a	[58]
71	0.950	19.78	57	10.73	[59]
72	0.990 (1.00) ^a	20.72 (22.82) ^a	64 (69) ^a	13.22 (15.77) ^a	[59]
73	1.090	21.58	73.7	17.20	[5]
74	1.120	23.23	81.4	21.17	[5]
	1.030	24.26	69.91	17.49	[60]
75	1.100	24.00	74.6	19.69	[60]
76	1.090	24.10	71.4	18.89	[60]

^a Dopanted by Li-TFSI and TPB.

5 结论与展望

综上所述, 通过对基于 D-A-D 型稠环模块的小分子光伏材料进行分析, 可以看出 D-A-D 型稠环结构的设计对其光电性能有着显著的影响, 具体说来包括稠环结构中的给体部分的给电子能力、受体部分的吸电子能力和取代基结构及位置等. D-A-D 型稠环衍生物具有较合适的 HOMO 能级和较好的载流子传输性能, 已经成为了在小分子受体及空穴传输材料等领域的研究热点. 由于这类材料的开发, 当前转换效率超过 16% 的 OSCs 越来越多, 免掺杂的 PSCs 的效率也突破了 21%, 屡屡刷新着各自领域的最高记录, 显示了该类稠环砌块极为诱人的应用前景. 未来基于 D-A-D 型稠环的光伏材料的研究主要有以下几个方面: (1) 尚未有超过 10% 的 D-A-D 型稠环染料敏化的太阳电池被报道, 为了进一步提升该类材料的光伏性能, 需要在已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 D-A-D 型稠环染料以提高器件的电压与电流, 并积极尝试将之应用于准固态或固态染料敏化太阳电池中. (2) 在过去的一年多时间里, 以 D-A-D 型稠环为核心的小分子受体材料取得了非常瞩目的进展, 然而这类材料的

开发以尝试为主, 期待材料物理学家的进一步努力以对此类材料的工作机制做更为深入的研究以便形成理论指导; 同时, 将此类材料用于叠层有机太阳能电池或者杂化太阳能电池的研究有望推动有机太阳能电池的大规模应用; 另一方面, 积极尝试合成基于已报道的 D-A-D 型稠环核心的不对称受体或者基于新型 D-A-D 型稠环模块的小分子受体, 实现能隙和结晶性的精细调控或吸光范围的进一步拓宽, 有望推动小分子太阳能电池的光伏性能的进一步提升. (3) 载流子迁移率高是 D-A-D 型稠环作为免掺杂空穴传输材料的一大优势, 然而这方面的研究尚不多见, 有待材料化学家合成更多的基于这类模块的空穴传输材料, 以期获得光热稳定性更好的、光伏性能更优异的 PSCs 器件, 同时对于器件机理方面也需要进一步深入研究, 包括载流子的分离、传输与收集等. 此外, 设计合成新型 D-A-D 型稠环、发展高效快捷的 D-A-D 型稠环的合成方法以降低此类材料的合成难度与使用成本也是未来研究努力的方向.

References

- [1] Wang, Y.; Michinobu, T. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6200.
- [2] Geng, Y.; Tang, A.; Tajima, K.; Zeng, Q.; Zhou, E. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 64.
- [3] Godfroy, M.; Aumaitre, C.; Caffy, F.; Kervella, Y.; Cabau, L.; Pellejà, L.; Maldivi, P.; Narbey, S.; Oswald, F.; Palomares, E.; Joly, D.; Demadrille, R. *Dyes Pigm.* **2017**, *146*, 352.
- [4] Cui, Y.; Yao, H.; Zhang, J.; Xian, K.; Zhang, T.; Hong, L.; Wang, Y.; Xu, Y.; Ma, K.; An, C.; He, C.; Wei, Z.; Gao, F.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1908205.
- [5] Wang, Y.; Chen, W.; Wang, L.; Tu, B.; Chen, T.; Liu, B.; Yang, K.; Koh, C.; Zhang, X.; Sun, H.; Chen, G.; Feng, X.; Woo, H.; Djurišić, A.; He, Z.; Guo, X. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902781.
- [6] Cheng, Y.; Chen, C.; Ho, Y.; Chang, S.; Witek, H.; Hsu, C. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5484.
- [7] Arroyave, F.; Richard, C.; Reynolds, J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6138.
- [8] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [9] Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
- [10] Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788.
- [11] Ooyama, Y.; Harima, Y. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 4032.
- [12] Qu, S.; Hua, J.; Tian, H. *Sci. China: Chem.* **2012**, *42*, 567.
- [13] Luo, J.; Wan, Z.; Jia, C. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1304.
- [14] Huang, Z.; Meier, H.; Cao, D. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2404.
- [15] Tian, Y.; Cai, N.; Chen, Y.; Qian, S.; Huo, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1085 (in Chinese).
(田亚娟, 蔡宁, 陈亚通, 钱赛男, 霍延平, 有机化学, **2018**, *38*, 1085.)
- [16] Huang, Z.; Feng, H.; Zang, X.; Iqbal, Z.; Zeng, H.; Kuang, D.; Wang, L.; Meier, H.; Cao, D. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15365.
- [17] Huang, Z.; Hua, T.; Tian, J.; Wang, L.; Meier, H.; Cao, D. *Dyes Pigm.* **2016**, *125*, 229.
- [18] Ni, J.; You, J.; Hung, W.; Kao, W.; Chou, H.; Lin, J. *ACS Appl. Mater. Int.* **2014**, *6*, 22612.
- [19] Richard, C.; Pan, Z.; Hsu, H.; Cekli, S.; Schanze, K.; Reynolds, J. *ACS Appl. Mater. Int.* **2014**, *6*, 5221.
- [20] Richard, C.; Pan, Z.; Parthasarathy, A.; Arroyave, F.; Estrada, L.; Schanze, K.; Reynolds, J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9866.
- [21] Huang, Z.; Zang, X.; Hua, T.; Wang, L.; Meier, H.; Cao, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 20418.
- [22] Ni, J.; Kao, W.; Chou, H.; Lin, J. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2932.
- [23] Ni, J.; Chiu, T.; Kao, W.; Chou, H.; Su, C.; Lin, J. *ACS Appl. Mater.*

- Int.* **2016**, *8*, 23066.
- [24] Lin, Y.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1501063.
- [25] Dai, S.; Zhan, X. *Acta Polym. Sinica* **2017**, 1706 (in Chinese). (代水星, 占肖卫, 高分子学报, **2017**, 1706.)
- [26] Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1170.
- [27] Yan, C.; Barlow, S.; Wang, Z.; Yan, H.; Jen, A.; Marder, S.; Zhan, X. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18003.
- [28] Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245.
- [29] Lin, Y.; Zhan, X. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 175.
- [30] Lin, Y.; Zhang, Z.; Bai, H.; Wang, J.; Yao, Y.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 610.
- [31] Yuan, J.; Huang, T.; Cheng, P.; Zou, Y.; Zhang, H.; Yang, J.; Chang, S.; Zhang, Z.; Huang, W.; Wang, R.; Meng, D.; Gao, F.; Yang, Y. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 570.
- [32] Feng, L.; Yuan, J.; Zhang, Z.; Peng, H.; Zhang, Z.; Xu, S.; Liu, Y.; Li, Y.; Zou, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 31985.
- [33] Luo, M.; Zhou, L.; Yuan, J.; Zhu, C.; Cai, F.; Hai, J.; Zou, Y. *J. Energy Chem.* **2020**, *42*, 169.
- [34] Ma, X.; Luo, M.; Gao, W.; Yuan, J.; An, Q.; Zhang, M.; Hu, Z.; Gao, J.; Wang, J.; Zou, Y.; Yang, C.; Zhang, F. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 7843.
- [35] Dai, S.; Zhao, F.; Zhang, Q.; Lau, T.; Li, T.; Liu, K.; Ling, Q.; Wang, C.; Lu, X.; You, W.; Zhan, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1336.
- [36] Luo, M.; Zhu, C.; Yuan, J.; Zhou, L.; Keshtov, M.; Godovsky, D.; Zou, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 2343.
- [37] Liu, S.; Yuan, J.; Deng, W.; Luo, M.; Xie, Y.; Liang, Q.; Zou, Y.; He, Z.; Wu, H.; Cao, Y. *Nat. Photonics* **2020**, *14*, 300.
- [38] Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, C.; Lau, T.; Zhang, G.; Lu, X.; Yip, H.; So, S.; Beaupré, S.; Mainville, M.; Johnson, P.; Leclerc, M.; Chen, H.; Peng, H.; Li, Y.; Zou, Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807577.
- [39] Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.; Lau, T.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P.; Leclerc, M.; Cao, Y.; Ulanski, J.; Li, Y.; Zou, Y. *Joule* **2019**, *3*, 1140.
- [40] Chen, H.; Hu, D.; Yang, Q.; Gao, J.; Fu, J.; Yang, K.; He, H.; Chen, S.; Kan, Z.; Duan, T.; Yang, C.; Ouyang, J.; Xiao, Z.; Sun, K.; Lu, S. *Joule* **2019**, *3*, 3034.
- [41] Yue, Q.; Wu, H.; Zhou, Z.; Zhang, M.; Liu, F.; Zhu, X. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1904283.
- [42] Fan, B.; Zhang, D.; Li, M.; Zhong, W.; Zeng, Z.; Ying, L.; Huang, F.; Cao, Y. *Sci. China: Chem.* **2019**, *62*, 746.
- [43] Cui, Y.; Yao, H.; Zhang, J.; Zhang, T.; Wang, Y.; Hong, L.; Xian, K.; Xu, B.; Zhang, S.; Peng, J.; Wei, Z.; Gao, F.; Hou, J. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2515.
- [44] Wang, H.; Liu, T.; Zhou, J.; Mo, D.; Han, L.; Lai, H.; Chen, H.; Zheng, N.; Zhu, Y.; Xie, Z.; He, F. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1903784.
- [45] Xu, X.; Feng, K.; Lee, Y.; Woo, H.; Zhang, G.; Peng, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1907570.
- [46] Li, X.; Pan, M.; Lau, T.; Liu, W.; Li, K.; Yao, N.; Shen, F.; Huo, S.; Zhang, F.; Wu, Y.; Li, X.; Lu, X.; Yan, H.; Zhan, C. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 5182.
- [47] Jiang, K.; Wei, Q.; Lai, J.; Peng, Z.; Kim, H.; Yuan, J.; Ye, L.; Ade, H.; Zou, Y.; Yan, H. *Joule* **2019**, *3*, 3020.
- [48] Luo, Z.; Sun, R.; Zhong, C.; Liu, T.; Zhang, G.; Zou, Y.; Jiao, X.; Min, J.; Yang, C. *Sci. China: Chem.* **2020**, *63*, 361.
- [49] Cui, Y.; Yao, H.; Hong, L.; Zhang, T.; Tang, Y.; Lin, B.; Xian, K.; Gao, B.; An, C.; Bi, P.; Ma, W.; Hou, J. *Nat. Sci. Rev.* **2019**, nzw200.
- [50] Chai, G.; Chang, Y.; Peng, Z.; Jia, Y.; Zou, X.; Yu, D.; Yu, H.; Chen, Y.; Chow, P.; Wong, K.; Zhang, J.; Ade, H.; Yang, L.; Zhan, C. *Nano Energy* **2020**, *76*, 105087.
- [51] Zhou, Z.; Liu, W.; Zhou, G.; Zhang, M.; Qian, D.; Zhang, J.; Chen, S.; Xu, S.; Yang, C.; Gao, F.; Zhu, H.; Liu, F.; Zhu, X. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906324.
- [52] Gao, J.; Gao, W.; Ma, X.; Hu, Z.; Xu, C.; Wang, X.; An, Q.; Yang, C.; Zhang, X.; Zhang, F. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 958.
- [53] Lai, H.; Chen, H.; Zhu, Y.; Chen, L.; Huang, H.; He, F. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 96706.
- [54] Luo, Z.; Ma, R.; Liu, T.; Yu, J.; Xiao, Y.; Sun, R.; Xie, G.; Yuan, Y.; Chen, Y.; Chen, K.; Chai, G.; Sun, H.; Min, J.; Zhang, J.; Zou, Y.; Yang, C.; Lu, X.; Gao, F.; Yan, H. *Joule* **2020**, *4*, 1236.
- [55] Sun, C.; Qin, S.; Wang, R.; Chen, S.; Pan, F.; Qiu, B.; Shang, Z.; Meng, L.; Zhang, C.; Xiao, M.; Yang, C.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1465.
- [56] Yang, C.; Zhang, S.; Ren, J.; Gao, M.; Bi, P.; Ye, L.; Hou, J. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 2864.
- [57] Best Research-Cell Efficiency Chart, [2020-03-11] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [58] Zhao, X.; Quan, Y.; Pan, H.; Li, Q.; Shen, Y.; Huang, Z.; Wang, M. *J. Energy Chem.* **2019**, *32*, 85.
- [59] Ye, X.; Zhao, X.; Li, Q.; Ma, Y.; Song, W.; Quan, Y.; Wang, Z.; Wang, M.; Huang, Z. *Dyes Pigm.* **2019**, *164*, 407.
- [60] Tu, B.; Wang, Y.; Chen, W.; Liu, B.; Feng, X.; Zhu, Y.; Yang, K.; Zhang, Z.; Shi, Y.; Guo, X.; Li, H.; Tang, Z.; Djurišić, A.; He, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 48556.

(Zhao, C.)