

非富勒烯类有机小分子受体材料

刘艳姣^{a,b} 刘菁^{a,b} 张林骅^a 方俊锋^b 张文俊^{*,b} 刘治田^{*,a}^(a) 武汉工程大学材料科学与工程学院 武汉 430073^(b) 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315000

摘要 在本体异质结太阳能电池的研究过程中, 异质结活性层材料的发展一直是最基本最核心的部分, 活性层材料包括给体材料和受体材料, 其中给体材料的研究一直占据着主导地位, 很多课题组报道的器件效率已经超过 8%; 而受体材料的研究却相对单一, 大部分研究都围绕富勒烯及其衍生物. 近年来非富勒烯类的有机小分子受体材料由于其易于合成与纯化、通过分子设计使能级更方便调节等优点引起了人们的广泛关注并且取得了很大进展, 目前以它作为受体材料的电池效率可以达到 4%. 综述了近年来几类非富勒烯类有机小分子受体材料的研究进展, 包括它们的分子设计及其在光伏器件中的应用, 最后我们讨论了提高非富勒烯类的有机小分子受体材料器件性能的关键因素及其研究前景.

关键词 太阳能电池; 本体异质结; 小分子; 非富勒烯; 受体

Non-fullerene Organic Small Molecule Electron-Acceptors

Liu, Yanjiao^{a,b} Liu, Jing^{a,b} Zhang, Linhua^a Fang, Junfeng^bZhang, Wenjun^{*,b} Liu, Zhitian^{*,a}^(a) School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073^(b) Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315000

Abstract To achieve high efficiency organic solar cells (OSCs), the development of donor and acceptor materials for the bulk-heterojunction (BHJ) blend is the most important part and has attracted great interest. So far, the study of donor materials is still dominant and devices with efficiency exceeded 8% are reported by many research groups. On the contrary, the developments of new acceptor materials are relatively limited, and most of them are focused on the derivatives of fullerene. Recently, organic small molecule acceptors (OSMAs), which are potential alternative to fullerene derivatives, have drawn significant interest. Compared to fullerene derivatives, OSMAs are much easier to be synthesized and purified, and the bandgap could be finely adjusted by proper molecule design. Recent reports on OSMAs show great improvement and the efficiency has reached 4%. In this review, several kinds of OSMAs, covering new molecule design and application in device fabrication are comprehensively introduced. Finally, critical challenges that determine photovoltaic performance and prospects for future directions are discussed.

Keywords solar cells; bulk-heterojunction; small-molecules; non-fullerene; acceptors

太阳能是取之不尽、用之不竭的清洁能源. 为了解决世界能源危机, 太阳能的开发和利用引起了人们的极大兴趣^[1~4]. 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. 而有机太阳能电池由于其低成本、轻质、可制备大面积柔性器件而备受关注. 有机太阳能电池典型的器件结构是由 ITO 透明阳极、金属阴极以及夹在它们之间的光活性层组成, 根据光学活性层结构又可分为给体/受体双层太阳能电池和给体/受体

共混的本体异质结太阳能电池. 当太阳光透过透明的 ITO 电极照射到活性层上时, 活性层内的给体和受体材料吸收光子产生激子, 激子扩散到给/受体界面分离为电子和空穴, 电子通过受体材料运输到阴极并被收集, 空穴则通过给体材料传输, 在阳极处被收集, 从而产生了电流^[5,6]. 显然, 给/受体材料的光学性能(吸收波长和吸收系数)、电荷迁移率、能级结构以及薄膜形态对有机太阳能电池的性能起到了重要的作用. 就能级结构来

* E-mail: able.ztliu@gmail.com, zhangwenjun@nimte.ac.cn

Received November 26, 2013; revised January 7, 2014; published online January 22, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51003080), the Youth Science Plan for Light of the Morning Sun of Wuhan City (No. 201271031385), and the Natural Science Foundation of Hubei Province (No. 2012FFB04705).

国家自然科学基金(No. 51003080)、武汉市青年科技晨光计划(No. 201271031385)、湖北省自然科学基金(No. 2012FFB04705)资助项目.

说, 给体材料的 HOMO 和 LUMO 能级要高于受体材料的 HOMO 和 LUMO 能级, 这样在给/受体界面处, 电子才能从给体的 LUMO 能级自发地跃迁到受体的 LUMO 能级上, 空穴也能自发地从受体的 HOMO 能级传递到给体的 HOMO 能级上, 从而实现电荷分离. 近 20 年来, 有机太阳能电池的研究在世界范围内掀起了一股热潮, 到目前为止, 其效率已经达到 8.12%~10.6%^[7~9].

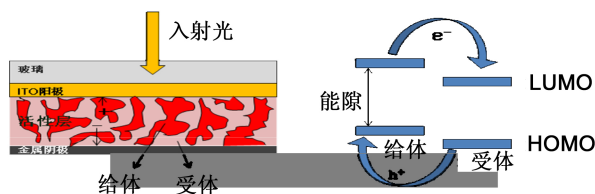


图 1 本体异质结(BHJ)太阳能电池结构示意图

Figure 1 Structure of bulk heterojunction (BHJ) solar cells

自从第一个双层异质结太阳能电池报道以来^[10], 近年来在材料和器件制备等方面都得到迅速发展, 为了制备高效率的太阳能电池, 除了优化有机光伏器件结构, 另一个最基本的方法就是寻找新型的有机光伏材料. 有机光伏材料从分子质量来分有聚合物和小分子两类, 小分子相对于聚合物更易纯化, 溶解性好, 易于化学修饰; 根据传递电荷的种类又可以分为 p 型和 n 型, 也就是给体材料和受体材料. 目前广泛应用给体材料一般是低能隙、具有 D-A 结构的小分子或聚合物^[6,11,12], 受体材料则主要是富勒烯(C60)及其可溶性衍生物 PCBM^[13,14].

富勒烯及其衍生物作为受体材料有它独特的优势, 首先它的球形结构能使电荷实现三维传输, 即使在复合膜中也有高的电子迁移率^[15,16]; 其次它具有较低的 LUMO 能级能快速有效地从给体材料得到电子, 提高载流子的分离, 因此, 目前高效的器件主要是围绕富勒烯衍生物展开^[1,17]. 但是富勒烯类受体材料也存在一些缺点, 比如, 它们在可见光内几乎没有吸收、制备和提纯困难、成本较高、由于能级结构难于调节器件的开路电压受到限制等, 一定程度上限制了有机太阳能电池效率的进一步提高^[18]. 理想的受体材料必须克服这些缺陷, 实现给体受体材料光学吸收互补, 最大程度利用太阳光, 并实现更高的开路电压, 从而获得更好的器件性能, 如高的电池效率、更长的寿命. 非富勒烯类有机小分子受体材料易于化学修饰, 成本较低, 便于大批量生产; 并且它们的吸收峰较宽而且能级易调控, 方便与众多的给体材料匹配, 因此可能取代富勒烯及其衍生物作为新的受体材料而得到广泛研究, 本文介绍了几类目前报道的非富勒烯类的有机小分子受体材料.

1 茱二酰亚胺(PDI)类

茱二酰亚胺类(PDI)衍生物是在太阳能电池中研究得最早最多的非富勒烯类受体材料之一, 这类材料得到广泛研究, 一方面是具有优异的光、热和化学稳定性, 另一方面是具有大的共轭平面结构, 强拉电子的酰胺基团使它们具有高的电子亲和力和迁移率, 是一类典型的 n 型材料. 1986 年 Tang^[10]最先报道的双层异质结太阳能电池就是以 N,N-二苯并咪唑-3,4,9,10-茱四羧酸二酰亚胺(PV, 图 2, 2a)作受体, 酞菁铜(CuPc)作给体 (ITO/CuPc/PV/Ag), 器件的开路电压(V_{oc})=0.45 V, 短路电流(J_{sc})=2.3 mA·cm⁻², 填充因子(FF)=65%, 电池效率(PCE)达到 0.95%, 用 ZnPc 取代 CuPc 后, 效率提高到 1.3%^[19]. 后来, 以 2a 的顺式异构体 2b 作受体, CuPc 作给体的双层异质结器件, 发现 2b 的效率比 2a 略低, 为 0.93% (2a 为 1.1%)^[20].

为了增加 PDI 的溶解性, 人们在酰亚胺的 N 原子上引入柔性烷基链得到可溶的茱受体, 例如, 用乙基丙基取代的茱二酰亚胺 3a, 与不同的给体材料通过旋涂法制备有机光伏器件, 3a: 聚(2-甲氧基-5-乙基己氧基)-1,4 苯乙烯撑(MEH-PPV)为 7:3 混合, 混合膜的最大外量子效率只有 0.71% (492 nm 处), AFM 结果表明, 茱形成了微米尺寸的结晶^[21]; 当 3a 和 P3HT 混合时(20%), 经过退火外量子效率增加到 11% (495 nm 处), PCE 达到 0.19%; 当给体替代为聚吡咯时, PCE 提高到 0.63% (J_{sc} =0.26 mA·cm⁻², V_{oc} =0.71 V, FF=37%)^[22], 原因是 3a 与聚吡咯的能级更匹配, 在 300~600 nm 光谱区域内都有强的吸收. 尽管如此, 3a 和聚合物混合形成结晶区域的趋势限制了以 3a 为受体的器件的效率, 因为结晶区域形成了电子陷阱, 降低了光电流. 然而, 3a 的高结晶率在和盘状液晶六苯并蔻(图 1, 6)混合时却能发挥它的优势^[23~25], 因为给受体不同的溶解度和堆叠结构, 分离形成了垂直的棒状结构, 有利于电子的传输, 当 5a: 3a 为 60:40 的比例混合, 在 490 nm 处最高外量子效率 EQE=34%, PCE 接近 2%^[24]. 除了在酰亚胺上连接戊烷基, 研究者们也合成了用其他取代基连接在酰亚胺上的茱二酰亚胺(3b~3h)^[19,26~28], 当它们和 P3HT, CuPc 或者 ZnPc 混合时, 最高效率达到 0.3%, 它是 ZnPc 和 3f 混合的双层器件, 因为 ZnPc 和 3f 上的螯合吡啶基团促进了光诱导载流子在体系中的收集^[26].

以茱二酰亚胺为受体的有机太阳能电池的效率一直比较低, 一般在 2%以下, 较大的突破是 Sharma 等^[29~31]在茱二酰亚胺的 1,7 位引入叔丁基苯氧基, 通过改变酰亚胺上的取代基团, 合成了一系列高电池性能

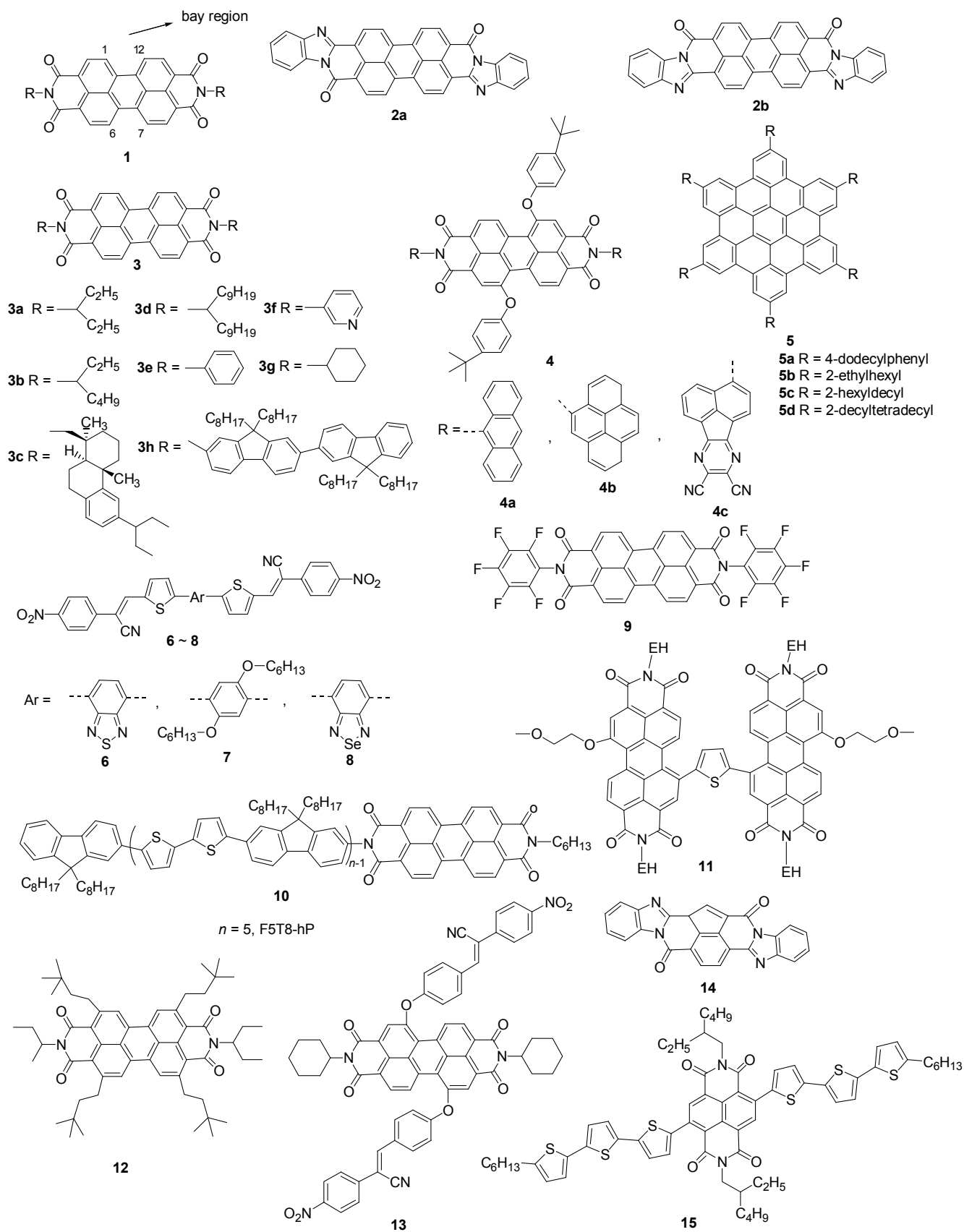


图2 茈二酰亚胺(PDI)类受体

Figure 2 Perylene tetracarboxylic diimide (PDI) derivative acceptors

的受体 **4**. 含葱取代基的 **4a** 和 p 型低聚物 **6** 混合, 器件效率达到 2.85% ($V_{oc}=0.92$ V, $J_{sc}=6.6$ mA·cm⁻², FF=47%)^[29]. 类似的, **4b** 和 **7** 混合, 电池效率等于 1.87%, 通过在活性层和阴极间加一层 ZnO, 并在 100 °C 下退火 5 min, 效率可以达到 3.17%. ZnO 层不仅提高了电子传输速率, 还增强了活性层的光吸收^[30]. 一个效率更高的电池是用包含甲基苊并[1,2-*b*]吡嗪-8,9-二甲腈的受体 **4c** 与给体 **8** 混合, 器件效率达到 3.88%, 是目前报道的效率最高的不含富勒烯的本体异质结太阳能电池之一^[31], 高的效率主要归功于活性层宽的吸收光谱(400~800 nm). 陈红征等^[32]设计合成了茱萸全氟代亚胺 **9** 克服了柔性链段降低载流子迁移率的问题, 这种分子既减少了柔性链段又提高了溶解性. 耿延候课题组^[33]在 2009 年合成了只取代一边的酞亚胺 PDI 小分子 **10**, 用这个单分子作活性层, *N,N'*-二(1-乙基丙基)-3,4,9,10-茱萸二酞亚胺作电子传输层, 调节分子中茱萸和噻吩的个数可以获得给-受体薄层状的纳米结构, 能够得到 1.5% 的效率, 是当时报道的以 PDI 为受体的电池最高效率的 3 倍. 最近, 詹传郎等^[34]将两个 PDI 分子用一个噻吩相连, 合成了 **11**, 当它与吸收范围在 500~800 nm 的给体 PBDTTT-C-T 混合时, 活性层吸收光谱可以达到 800 nm, 在添加了 5% 的共混溶剂 1,8-二碘辛烷(DIO)后, 大大减少了 PDI 分子的聚集, 器件效率可以达到 4.03%, 这是目前效率最高的非富勒烯受体材料之一.

除了在酞亚胺的 N 原子上改变取代基, 科学家们也研究了在茱萸二酞亚胺的“bay”位上接入环胺或氰基等官能团对膜形态和器件性能的影响^[27,35]. Laquai 等^[35]认为在 PDI 的核周边修饰烷基链 **12** 能提高 PDI 与 P3HT 混合膜的特性, 烷基取代能影响 PDI 的膜堆叠从而增加膜聚集, 通过优化 P3HT (**12**)为活性层的器件, 得到电池效率等于 0.5% ($J_{sc}=1.74$ mA·cm⁻², $V_{oc}=0.75$ V, FF=38%). 虽然引入吸电子的氰基等取代基能够降低分子 LUMO 能级, 从而影响器件的 V_{oc} , 但实际上在茱萸二酞亚胺的“bay”位引入环胺或氰基, 得到的器件效率都很低, 而且低于以非“bay”位取代的 PDI 制作的器件^[27]. 最近, Sharma 等有了新的突破, 他们将 **4** 的“bay”位取代基作了改变, 合成了分子 **13**^[36], 它的带隙很低, 只有 1.72 eV, 在以 P3HT 作给体的电池里, 能达到 1.56% 的光电转换效率, 当用 1,8-二碘辛烷作添加剂时, 电池效率增加到 2.78%, 在这个基础上经过热退火, 电池效率可以达到 3.17%, 电池效率的增加是因为 P3HT 结晶尺度的增大以及混合膜表面粗糙度的增加, 从而提高了空穴迁移率和载流子收集速率.

与 PDI 为基础的分子相比, 较小的含萘酞亚胺 (NDI)稠环的衍生物作为受体材料在太阳能电池中的应

用就没那么成功了, 因为它们的能隙更宽, 在可见光区的吸收较弱(一般低于 400 nm). 例如, 以 ZnPc (**14**)为活性层的双层太阳能电池, 效率只有 0.54%^[37], 明显低于 **14** 的同系物 **2a** (1.3%), 最近, Jenekhe 等^[38]报道了一种新的非富勒烯受体 **15**, 它以 NDI 为核, 低聚噻吩为支链. 以 P3HT 为给体, **15** 为受体的太阳能电池在 100 °C 下退火 10 min, 以 0.2% 的二碘辛烷为添加剂, 优化后的器件效率达到 1.5%.

尽管 PDI 在可见光区有一定的吸收和高的电子迁移率, 但是用它作受体制备的电池的光电转换效率还是比不上富勒烯及其衍生物, 可能是因为 PDI 是一维堆积, 而富勒烯是球形, 三维结构更有利于电子的传输; 而且传统的 PDI 衍生物拥有很强的聚集能力, 导致混合膜中大的结晶区域的形成, 结晶区强的电子陷阱的存在限制了激子的扩散和分离, 影响了电池效率的进一步提高. 今后关于茱萸二酞亚胺受体材料的研究可以集中在以下两个方面: (1)茱萸二酞亚胺的吸收光谱主要集中在 500~600 nm, 吸收范围还不够宽, 我们可以通过修饰“bay”位, 一般是引入一些分子量较大的基团增加整个分子的平面性, 拓宽茱萸二酞亚胺的吸收光谱, 提高对太阳能的利用率. (2)由于茱萸二酞亚胺溶解性差, 易形成大的结晶, 造成相分离, 影响器件的成膜性, 导致器件效率不高. 因此, 要改善其溶解性和成膜性, 一方面可以在酞胺基团和“bay”位引入取代基, 改善溶解性和结晶性; 另一方面, 选择不同溶剂和添加剂(DIO、氯苯等), 合适的退火条件等也可以有效控制结晶区的形貌和尺寸, 增大给受体接触面, 从而提高载流子迁移率, 提高器件效率.

2 Vinazene 类

最近, 一种含缺电子基团 2-乙基-4,5-二氰基的咪唑衍生物, 即 Vinazene 在太阳能电池中作为受体材料引起了人们的广泛关注^[39~43], 二氰基咪唑通常在肥料和阻燃剂中存在, 它包含一个缺电子的咪唑环和两个吸电子的氰基, 一般是由烷基化的 Vinazene 与 2 位或 3 位取代的卤代芳烃通过 Heck 反应偶联^[39,40], 这类材料稳定, 有强的吸光团, 制备相对简单, 通过改变中间的芳香核可以调节材料的 LUMO 能级, 从而调节器件的 V_{oc} , 而芳香环或者咪唑 N 原子上的取代基可以调节材料的溶解性和成膜性^[44].

这些以 Vinazene 为基础的系列分子的 LUMO 能级范围很宽(-2.76~-3.6 eV), 通过调节芳香环, 可以更好地与众多的给体匹配. 在合成的系列分子 **16**~**17**^[39,40]中, 含苯并噻二唑(BT)基团的低聚物 **16j** 与 P3HT 混合制备的电池效率最高, 器件结构 ITO/PEDOT:

PSS/P3HT (**48a**)为 1 : 1/Ca/Ag, PCE 为 0.25% ($J_{sc}=1.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.69 \text{ V}$, FF=31%)^[41]. Kietzke 等发现, **16j** 的电池性能很大程度上依赖给受体的混合比例和退火条件, 当在 140 °C 退火后, 混合膜在 AFM 下可以观察到蠕虫状的微结晶, FF (31%) 和 J_{sc} ($1.79 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 都有提高, PCE 也随之提高到 0.45%^[41,45]. 同样是以 P3HT 为给体, **16j** 为受体, Zeng 等^[46,47]用纳米压印光刻技术增加给受体的接触面, 使电池效率增加了一倍. Woo 等^[42]将 **16j** 中可溶性的烷基链由己基换成 2-乙基己基得到 **18**, 溶解性得到明显改善, 器件的退火温度变得更温和(80 °C), 电池效率也增加到 1.1%, 同时他们还发现用辛基苯取代的聚噻吩(POPT)与 **18** 混合, 可以得到 1.4% 的电池效率, 其中 $V_{oc}=0.62 \text{ V}$, $J_{sc}=5.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF=40%. 他们认为, POPT 中吊坠样的苯环结构可以在聚合物分子链平面外扭曲从而增加了聚合物和受体分子间的距离, 导致 π 电子云半径变大, 激发态的电子空穴对结合能更低, 更容易解离成空穴和电子, 因此能获得更高的 PCE. **18** 和一些传统的给体材料混合做成本体异质结太

阳能电池, 也获得了不错的效率. Ooi 等^[43]将 **18** (LUMO -3.6 eV) 和 HOMO 能级较低(-5.6 eV)的聚吡唑混合做成电池, 电池结构 ITO/PEDOT : PSS/PCz:**15** (3 : 7)/Ca/Ag, 在 80 °C 下退火, 开路电压可以提高到 1.3 V, 电池效率 0.75%, 效率较低的原因是 **18** 和聚吡唑的 HOMO 能级相差太小(0.4 eV), 分离的载流子容易复合^[47]. Walker 等^[48]将 **16j** 和 **18** 作受体, 分别与吡咯并吡咯二酮(DPP)的衍生物混合制备太阳能电池, 最高的 V_{oc} 可以达到 1.25 V, PCE 为 1.1%.

这类材料原料便宜, 合成简单, 产率高, 吸收光谱、HOMO-LUMO 能级可以通过选择合适的芳香核基团调节, 因此可以利用其能级、结构多变的特性, 与不同的给体材料混合, 得到能级匹配, 具有合适相分离尺寸的活性层, 进而得到高效率低成本的器件.

3 并五苯类

并五苯在有机光伏器件中被认为是一类有潜力的

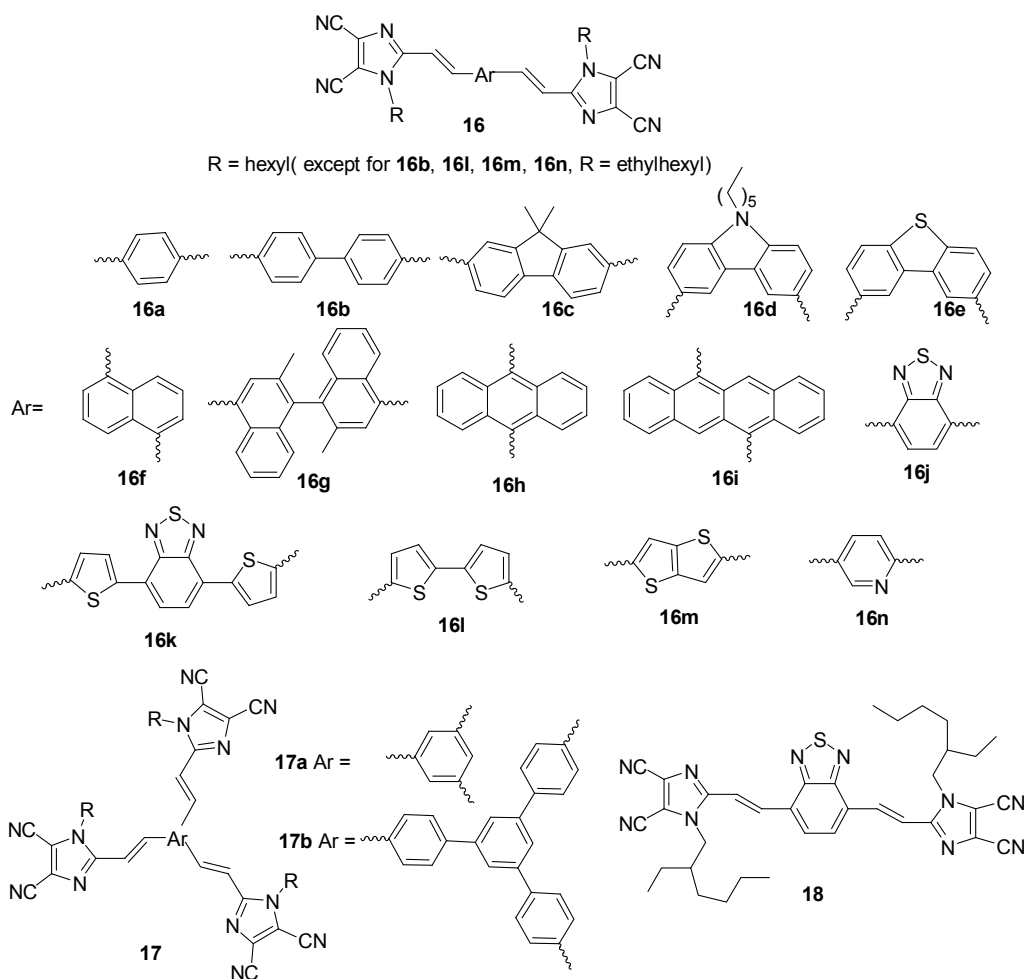


图 3 Vinazene 类受体
Figure 3 Vinazene acceptors

给体材料,因为它们有很高的空穴传输率(超过 $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),但是 Anthony 课题组^[49,50]在并五苯上添加了吸电子的氰基后,降低了分子能级而将它变成了传电子的受体材料.他们组合成了一系列含不同三烷基硅烷的氰基并五苯 **19**~**24**,通过改变氰基的数目来调节材料的 HOMO 和 LUMO 能级,每增加一个氰基, HOMO 和 LUMO 能级相应降低约 0.14 eV.改变硅上的烷基,将对材料的结晶形态产生巨大的影响,他们发现,一种特殊的一维晶体排列——三明治-人字图案的器件有最高的光电流.将它们分别与 P3HT 混合制作太阳能电池,发现,2,3-二氰基-6,13-三环戊基甲基硅烷乙炔并五苯

(**21**)在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, AM 1.5 的模拟太阳光条件下具有最佳的光电转换效率 0.43%^[49] ($V_{\text{oc}}=0.54 \text{ V}$, $J_{\text{sc}}=1.93 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{FF}=41\%$).后期用不同溶剂优化器件后发现只有一个氰基的 **24** 比有两个氰基的 **21** 性能更加优越, **24** 的器件参数 $V_{\text{oc}}=0.84 \text{ eV}$, $J_{\text{sc}}=3.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{FF}=41\%$, PCE 高达 1.29%^[50].在这些工作的基础上,该组又合成了一系列含缺电子基团的并五苯受体材料 **25**,改变吸电子基团的位置和吸电子基团本身,都能够调节开路电压 V_{oc} ,光电流在很大程度上与并五苯的结晶图案有关,具有一维三明治-人字形结晶的材料比具有二维砖形结晶的材料性能好,他们推测材料中一维 π 堆积相

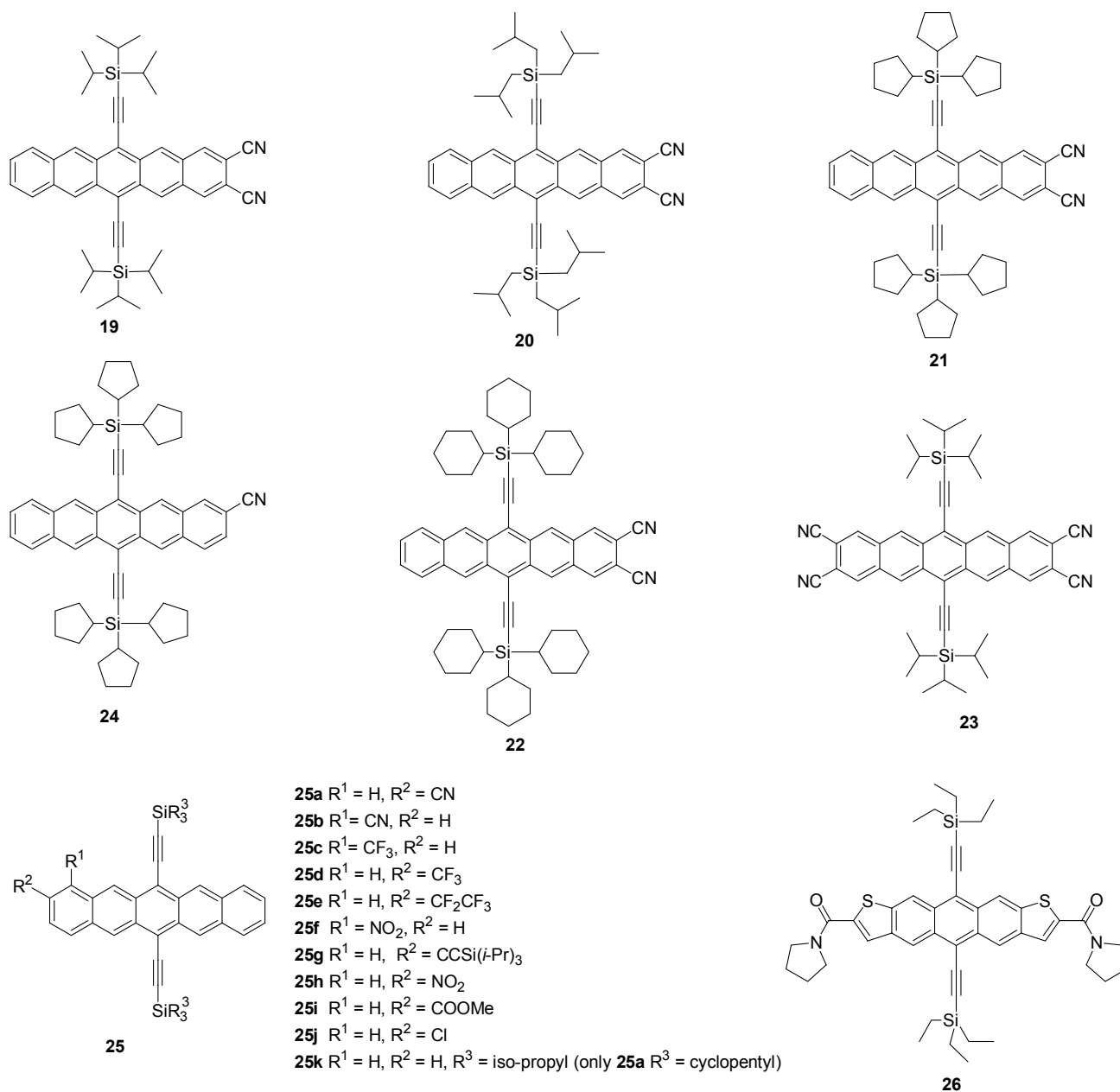


图4 并五苯类受体

Figure 4 Pentacene acceptors

互作用更弱, 可以形成更好的膜形态从而提高了激子的分离效率. 这些材料中效率最高的是 **25a**, PCE 达到 1.27%^[50].

与 **25** 结构类似的双噻吩蒽通过引入酰胺基团也被转化成了受体材料^[51], 双噻吩蒽衍生物 **26** 被认为是顺式和反式两种同分异构体的混合物, 因为要得到纯的异构体非常困难, 酰胺基团的引入造成了顺式和反式异构体不同的自组装, 从而方便了这两种异构体的分离和性能检测. Anthony 等^[51]鉴定了这两种纯异构体和它们的混合物在 P3HT 作给体的本体异质结光伏电池中的性能, 结果发现, **26** 的顺式异构体的效率(0.8%)比反式异构体(0.08%)和它们的混合物在 120 °C 时退火 1 min 后的效率(0.08%)高得多. 在反式异构体与聚噻吩的混合膜中观察到了大范围的分子聚集, 而在顺式的异构体和 P3HT 的混合膜中可以观察到像谷粒样的更均一的条纹, 混合膜形态的不同是导致器件性能差异的最重要原因.

并五苯类受体材料共轭程度高, 在可见光区吸收宽, 它们的 LUMO 较低, 带隙窄, 并五苯上的取代基(CN、三氟甲基、氯原子)的种类和数量都能调节器件的 LUMO 和光电压, 但 LUMO 值并不是越低越好; 同时通过硅取代基上的烷基可以优化混合膜的晶体排列, 从而提高器件的光电流.

4 低聚噻吩-S,S-二氧化物类

和并五苯一样, 低聚噻吩由于它的 P 型特性和良好的空穴传输性能也被广泛的应用于光伏器件的给体材料^[52,53], 将噻吩环氧化成对应的噻吩基-S,S-二氧化物后, 从根本上改变了分子共轭骨架的 π - π^* 轨道, 引起噻吩环的脱芳构化, 在很大程度上增加了它的电子亲和性, 使其成功应用于受体材料^[54-57]. Barbarella 等^[54-57]合成了一系列线性和枝状的包含噻吩基-S,S-二氧化物的低聚噻吩(图 5), 并将其作为有机光伏器件的受体材料与 P3HT 为 1:1 混合旋涂到 ITO 上, 制备的器件效率很低(从 0.002%~0.06%), 用扫描显微镜观察混合膜形态, 可以看到两个化合物中间有明显的相分离, 受体分子和无定形的 P3HT 矩阵形成了微米尺寸结晶, 线性的低聚噻吩容易结晶聚集, 减少了给受体界面, 导致 PCE 降低^[58]. 为了抑制结晶, 噻吩基-S,S-二氧化物部分被苯并噻吩基-S,S-二氧化物取代, 合成了 **30a** 和 **30b** 这种 V 字形结构的分子. 这类低聚物表现出优异的溶解性, 当与 P3HT 混合时, 用扫描电镜观察没有发现相分离, 在真空 50 °C 下退火 40 min 后, **30a** 的器件短路电流增加了 3 倍, 从 0.14 提高到 0.48 mA·cm⁻², PCE 可以达到 0.3%^[56].

V 字形的低聚噻吩类受体材料具有优异的溶解性,

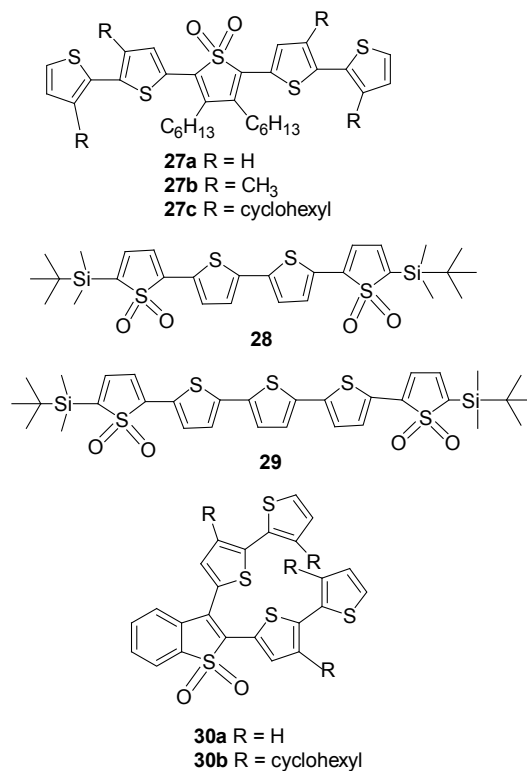


图 5 低聚噻吩-S,S-二氧化物类受体
Figure 5 Oligothiophene S,S-dioxides acceptors

不易形成分子间聚集, 与 P3HT 混合时能形成平整的混合膜, 没有明显的相分离. 但是它们的吸收峰一般都低于 600 nm, 光电流太低和填充因子都较低, 导致最终效率也很可以通过增加共轭链以增加分子的平面性, 从而提高电荷迁移率, 增加光电流.

5 联苸烯类

联苸烯中最有代表性的是 9,9'-联苸烯(99'BF) **31**^[59], 99'BF 可以看作是苸被 9 和 9'碳原子用双键连接形成的四苯并富瓦烯, 当它处于基态时, 99'BF 因为有共轭双键, 被迫处于共平面的状态, 但是 H(1)—H(1')和 H(8)—H(8')原子之间的排斥力使二聚体的结构发生了扭曲. 当在 C(9)—C(9')键中增加一个电子后, 扭曲阻力得到释放, 增加了体系的芳香性^[60]. 99'BF 的另一个优势是, 它在特定的条件下是稳定的, 理论上它有 12 个不同的取代官能团位点, 可以通过取代反应添加官能团, 而富勒烯的官能化只能通过加成反应来实现, 因此 99'BF 是比富勒烯更灵活的支架材料^[61,62]. 联苸烯的 LUMO 能级能够很容易地通过芳香环的外围基团来调节, 为了减少联苸烯和给体材料的 LUMO 差, 从而减少太阳能电池的能量损失, Wudl 等^[63,64]合成了 9,9'-联苸烯衍生物 **32**~**33**, 其中以 12-(3,6-二甲氧基-苸-9-亚甲基)-12H-二苯并苸(D99'BF, **33**)最为特别, 它与 P3HT 的

LUMO 差只有 0.12 eV, 但是却能和 P3HT 匹配制备太阳能电池, 活性层用 P3HT : D99'BF 为 1 : 1.5 混合, 分别用 Al, Ba 和 *t*-Bu-PBD-SO₃Na/Al 作阴极, 研究发现用 Ba 作阴极时, V_{oc} 可以达到 1.1 V, 其中 $J_{sc}=3.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF=40%, PCE=1.7%, 证明给受体之间宽的 LUMO 差并不是激子分离所必须的, 用 P3HT : D99'BF 为 1 : 1.5 混合做成的电池中, 最高的 V_{oc} 达到 1.2 V, 这个值与理论值接近, 说明在本体异质结太阳能电池中 V_{oc} 值接近聚合物半导体的理论电压是可能的^[64].

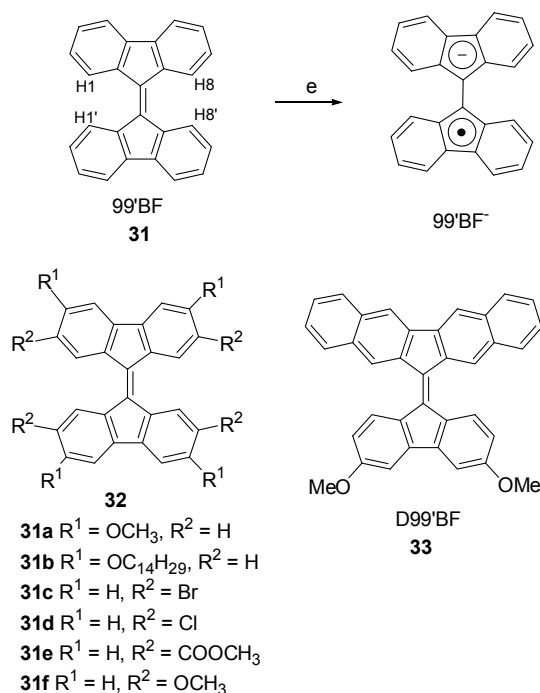


图 6 联苧烯类受体

Figure 6 Bifluorenylidene derivative acceptors

联苧烯类受体材料合成容易、产率高, 具有与富勒烯类似的结构, 是一类潜在的理想受体材料. 以联苧烯类衍生物为受体材料制作的器件, 其开路电压都比较高, 但是光电流偏低, 因此后续工作可以通过增加联苧烯的共轭体系和引入其它官能团等手段, 增加联苧烯衍生物在可见光区的吸收, 提高器件短路电流, 得到高效率的器件.

6 吡咯并吡咯二酮(DPP)类

DPP 也是一类有前景的给体材料^[65,66], 由于 DPP 本身 LUMO 和 HOMO 能级都比较低, 吸电子基团(以三氟甲基苯基和三氟苯基官能团较常见)的引入可以进一步增强它的电子亲和性, 因此它也可以用作受体材料.

Sonar 等^[67]合成了 4 种以 DPP 为核心的受体材料(34~37), 由于富电子的苯基-噻吩基和吸电子的 DPP 核之间的电荷转移, 这些材料的能隙都较窄(1.81~1.94

eV), 用 P3HT 作给体与它们混合制作电池, 器件效率最高的是 35, PCE=1.0%, 其中 $V_{oc}=0.81 \text{ V}$, $J_{sc}=2.36 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF=52%. 另外, 不同的溶剂对器件性能也有影响: 对 34 和 35, 甲苯作溶剂时性能较好; 对 36 和 37, 用氯仿作溶剂比较合适. 类似的, Karsten 等^[68]在 DPP 的尾端引入了吸电子的醛基, 合成了 38 和 39, 发现醛基的加入使低聚物的 LUMO 能级降低了约 0.4 V, 他们认为芳香基团表面的基团越稠密, 越会抑制混合膜的电子传输, 所以导致光电流和填充因子的降低, 因此电池效率普遍较低, 其中效率最好的是 38, 其与 P3HT 以 1 : 1 混合, 80 °C 下退火 5 min 的器件, $V_{oc}=0.52 \text{ V}$, $J_{sc}=1.93 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF=31%, PCE=0.31%. 占肖卫课题组在这方面也有很多研究, 2012 年他们^[69]用三苯胺为给体单元、DPP 为受体单元, 合成了一个三维的星型小分子 S (TPA-DPP) 40, 与 P3HT 混合制备太阳能电池, 由于 LUMO 能级较高(-3.26 eV), 电池 V_{oc} 达到 1.18 V, 效率 1.2%, 2013 年他们^[70]又合成了一个线性分子 41, 这个分子在可见光内有强和宽的吸收, 而且能很好地和 P3HT 的能级匹配, 以 P3HT/DBS-2DPP 为活性层的电池效率可以达到 2.05%.

DPP 类受体材料在可见光区有宽而且强的吸收, 与 P3HT 能级匹配, 电子迁移率适中, 它与 P3HT 的混合膜能形成纳米尺寸连续网络, 器件具有较高的能量转化效率. 但是, 目前报道的 DPP 类受体材料为了增加在可见光区的吸收, 常需要与一些电子给体材料组合得到具有 D-A 结构的分子, 这会不同程度的提高材料的 LUMO 能级, 降低了这类受体材料的普适性. 因此, 如何在保证 DPP 类受体材料优异的吸光性能的同时, 降低这类材料的 LUMO, 丰富与其它给体材料的组合可能是一个很好的突破口.

7 其他的小分子受体

7.1 金属酞菁和亚酞菁

金属酞菁作为 P 型半导体被人们熟知^[71,72], 较早将其用作受体的是 Chen 等^[73], 以酞菁铜(CuPc)作受体, 4,4',4''-三(2-甲基苯基苯胺)三苯胺作给体组成器件, PCE 可以达到 1.03%. 在芳香环的边缘引入 F 原子能增加金属酞菁的 n 型特征, 例如, 十六氟酞菁铜 42 在场效应晶体管(OFET)中的电子迁移率达到 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[74], 当 42 与对六联苯制备成双层异质结电池^[75]时, PCE 达到 0.18%, 用亚酞菁代替对六联苯后, PCE 提高到 0.56%^[76]. Torres 等^[77]制备了一系列氟化硼取代的亚酞菁, 在以这些材料为受体制成的器件中, 43 为受体、亚酞菁为给体做成器件效率最高, 达到 0.96%, 其中 $J_{sc}=2.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.94 \text{ V}$, FF=49%. 然而,

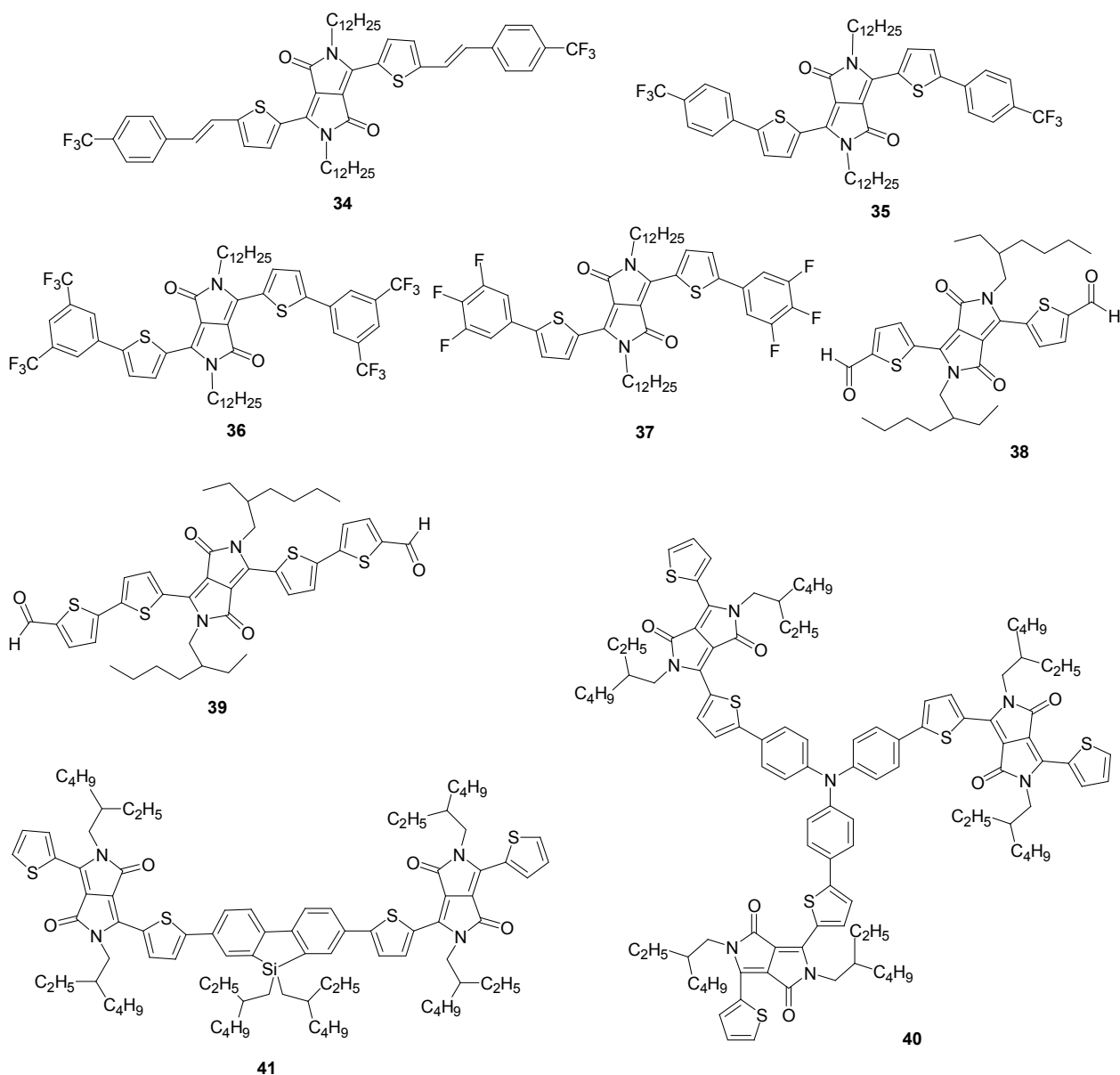


图 7 吡咯并吡咯二酮(DPP)类受体

Figure 7 Diketopyrrolopyrrole (DPP) derivate acceptors

这个效率仍然比富勒烯为受体的器件效率差, 效率不高的原因是无定形的亚酞菁中电子迁移率较低, 同时活性层中串联电阻的存在也会影响效率的提高. Jones 等^[78]发现, 将 **43** 中的 F 换成氯(**44**)可以提高效率, 以 **44** 为受体、亚酞菁为给体构成的器件效率可达 2.68%, 它的开路电压相当高, 有 1.31 V. 在通过卤化调节亚酞菁的能级后, **43** 提供了适当的界面 HOMO 和 LUMO 能级差促使激子分离, 同时使界面的能隙最大化. Verreet 等^[79]报道了两种同分异构体的混合的氟代亚酞菁 **45**, 它的吸收峰强而且与给体亚酞菁的吸收峰互补, 优化的亚酞菁 **45** 双层器件显示出很高的效率(4%), 其中 $J_{sc}=7.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.95 \text{ V}$, $\text{FF}=54\%$, 这也是报道的最高效率的非富勒烯为受体的双层光伏器件之一.

7.2 含 CN 基小分子

前面已经介绍过, CN 基是较好的吸电子基团, 很多给体材料都可以经过 CN 修饰后转化成受体材料. **46**^[80]是含两个取代氰基(DCV)的咪唑, 它的吸收范围很宽, 达到 600 nm, 通过控制给受体混合比、溶剂和退火条件, 得到优化的 P3HT **46** 器件的 PCE 只有 0.14%, 导致效率低是由于受体的电子迁移率很低, 只有 $1.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 王悦和康博南等^[81]合成了 DCV 取代的喹吖啶酮衍生物作为有机光伏电池的受体 **47**, 它在 650~700 nm 范围内都有吸收, **47** 与 P3HT 混合制备的光伏器件参数: $V_{oc}=0.48 \text{ V}$, $J_{sc}=5.72 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{FF}=57\%$, $\text{PCE}=1.57\%$, **47** 较低的 LUMO 能级导致开路电压有明显的

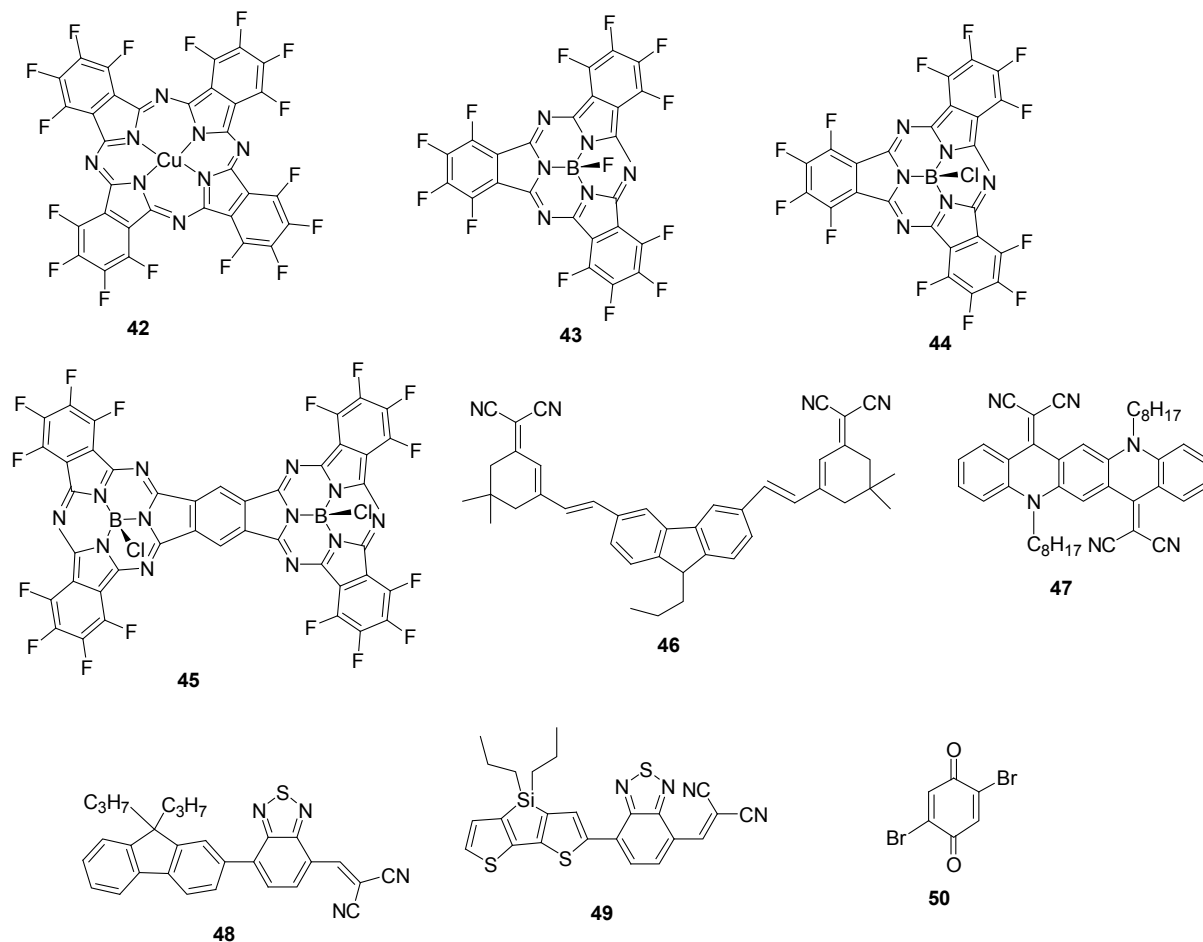


图8 金属酞菁和亚酞菁受体
Figure 8 Metal phthalocyanine and subphthalocyanine acceptors

损失. Meredith 等^[82]将吸电子的芴、苯并噻二唑和二氰基结合在一起合成了一种新的受体材料 **48**, 它可以真空蒸镀也可以溶液制备得到无定形膜, 在温和的温度下退火可以使膜形态更规整, 加强了载流子传输, P3HT (**48**)混合旋涂制备的器件, 效率只有 0.04%, 但是在 65 °C 下退火 20 min 后, PCE 提高到 0.73%. 最近, 他们^[83]将 **48** 中的芴换成噻咯单元, 得到分子 **49**, 这个分子的能隙很低, 只有 1.7 eV, 当它与 P3HT 以 1:1 共混时, 可以得到 1.43% 的电池效率.

7.3 醌类

芳香醌是一类非常熟悉的电子受体, 较多的应用在感光材料和生物电子传输中. 最近很多关于它的研究是应用在太阳能电池中, 以 MEH-PPV 为给体材料, 苯醌和蒽醌作受体, 这类材料显示出很强的收集能量的潜能, 电池的 V_{oc} 可以高达 1.25 V, 但是它们的光电流都很低, 电池效率很难超过 0.01%, 报道的最高效率是曹镛课题组^[84]合成的 2,5-二溴-对苯醌(**50**), 在波长为 500 nm 的光照射下, PCE 为 0.028%.

8 结论与展望

在本篇论文里, 我们总结了几类在有机光伏器件中作受体的非富勒烯类的小分子材料, 通过氰基、氟等官能团的引入从而调节材料能级、拓宽吸收范围以及增加材料的光稳定性, 但是大部分材料的光电转换效率都很低, 尽管通过热退火或溶剂退火等方法可以适当调节给受体尺寸, 但是这些小分子受体材料产生的形貌与现在的富勒烯类受体材料相比仍然相差甚远. PCE 仅仅是一个器件参数而不是材料的性能参数, 高的效率是材料特性和器件优化相结合获得的, 在设计小分子受体材料的过程中, 有一些指导原则可供参考: (1)窄带隙和高的消光系数以增加光的吸收. (2)长的激子扩散距离, 使更多的激子迁移到给受体界面. (3)在激子能够分离的能级差下, 受体拥有较高的 LUMO 能级, 能减少电压损失, 达到更高的 V_{oc} . (4)高的电子迁移率, 有稠环单元的分子一般具有高的迁移率. 薄膜中的结晶形态和 π - π 堆积是决定材料迁移率的关键因素, 另外, 给体和受体的迁移率匹配也有利于得到高的 FF 和 PCE.

表1 具有代表性的有机小分子受体材料器件性能参数

Table 1 Representative parameters of devices utilizing organic small molecule acceptors

Acceptor	Donor	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%	Ref.
2a	CuPc	2.3	0.45	65	0.95	[10]
2a	ZnPc	4.9	0.48	56	1.3	[19]
2b	CuPc	3.66	—	—	0.93	[20]
4a	6	6.8	0.88	47	2.85	[29]
4b	7	6.3	0.95	53	3.17	[30]
4c	8	8.3	0.90	52	3.88	[31]
11	PBDTTT-C-T	8.86	0.85	54	4.03	[34]
12	5a	0.03	0.69	40	1.95	[35]
13	P3HT	7.4	0.78	55	3.17	[36]
14	ZnPc	2.11	0.50	51	0.54	[37]
15	P3HT	3.51	0.82	52	1.50	[38]
16j	PCz	1.14	1.36	49	0.75	[40]
18	P3HT	3.00	0.76	48	1.10	[43]
18	POPO	5.50	0.62	40	1.40	[43]
21	P3HT	0.54	1.93	41	0.43	[49]
25a	P3HT	3.72	0.84	41	1.29	[50]
26	P3HT	1.05	1.93	39	0.80	[51]
30a	P3HT	0.24	0.93	21	0.06	[55]
30b	P3HT	0.48	1.04	32	0.3~0.4	[56]
33	P3HT	3.9	1.1	40	1.7	[64]
35	P3HT	2.36	0.71	52	1.00	[67]
38	P3HT	1.93	0.52	31	0.31	[68]
40	P3HT	2.68	1.18	37.9	1.2	[69]
41	P3HT	4.91	0.97	43	2.05	[70]
42	p-6P	0.96	0.42	—	0.18	[75]
42	SubPc	2.54	0.40	55	0.56	[76]
43	SubPc	2.1	0.94	49	0.96	[77]
44	SubPc	3.53	1.31	58	2.68	[78]
45	SubPc	7.8	0.95	54	4.0	[79]
46	P3HT	0.66	0.78	27	0.14	[80]
47	P3HT	5.72	0.48	57	1.57	[81]
48	P3HT	2.36	0.62	50	0.73	[82]
49	P3HT	4.85	0.54	54	1.43	[83]
50	MEHPPV	0.023	1.25	22	0.028	[84]

给受体材料间有紧密的联系,特别是在混合体系里,给受体材料的混合形貌对器件效率起了决定性的作用,除此之外,未来的小分子受体还必须是容易制备,低成本,化学稳定,可溶而且可以辊对辊印刷。对于双层异质结 OPV,活性层的高结晶度可以提高器件效率,但是对于本体异质结,活性层材料形成双连续的网状结构也是至关重要的,这种结构有利于构造两种不同的高速通道传输载流子。适当的结晶能提高载流子迁移率,但是高度结晶将导致大面积的相分离,因此调节这类受体材料在活性层中的聚集形态至关重要,可通过改变烷基链和给受体材料的比例调节。在合成新的非富勒烯类小分子受体时,要始终将分子结构和性能紧密结合,微观的分子结构除了能调节光谱吸收范围,还深刻影响着器件的电荷传输和膜形态,用结构指导分子设计,这样

才能在合成具有高效率的太阳能电池受体材料的道路上走得更快更远。

References

- [1] Wienk, M. M.; Turbiez, M.; Gilot, J.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2556.
- [2] Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792.
- [3] Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839.
- [4] Lee, J.; Han, A. R.; Kim, J.; Kim, Y.; Oh, J. H.; Yang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20713.
- [5] Tang, W.; Hai, J.; Dai, Y.; Huang, Z.; Lu, B.; Yuan, F.; Tang, J.; Zhang, F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1963.
- [6] Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020.
- [7] Li, W.; Furlan, A.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5529.
- [8] Zhou, J.; Zuo, Y.; Wan, X.; Long, G.; Zhang, Q.; Ni, W.; Liu, Y.; Li,

- Z.; He, G.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8484.
- [9] You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446.
- [10] Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [11] Chen, J.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709.
- [12] Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 456.
- [13] Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371.
- [14] Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 58.
- [15] Liu, T.; Troisi, A. *Adv. Mater.* **2012**, *25*, 1038.
- [16] He, Y.; Li, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1970.
- [17] Lenes, M.; Shelton, S. W.; Sieval, A. B.; Kronholm, D. F.; Hummelen, J. C. K.; Blom, P. W. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3002.
- [18] Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- [19] Erten, S.; Meghdadi, F.; Gunes, S.; Koeppe, R.; Sariciftci, N.; Icli, S. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2006**, *36*, 225.
- [20] Rim, S.-B.; Fink, R. F.; Schoneboom, J. C.; Erk, P.; Peumans, P. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 173504.
- [21] Dittmer, J.; Lazzaroni, R.; Leclerc, P.; Moretti, P.; Granström, M.; Petritsch, K.; Marseglia, E.; Friend, R.; Bredas, J.; Rost, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 53.
- [22] Li, J.; Dierschke, F.; Wu, J.; Grimsdale, A. C.; Mullen, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 96.
- [23] Wu, D.; Zhi, L.; Bodwell, G. J.; Cui, G.; Tsao, N.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5417.
- [24] Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119.
- [25] De Luca, G.; Liscio, A.; Melucci, M.; Schnitzler, T.; Pisula, W.; Clark, C. G.; Scolaro, L. M.; Palermo, V.; Müllen, K.; Samori, P. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 71.
- [26] Susarova, D. K.; Troshin, P. A.; Höglinger, D.; Koeppe, R.; Babenko, S. D.; Lyubovskaya, R. N.; Razumov, V. F.; Serdar Sariciftci, N. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 803.
- [27] Shin, W. S.; Jeong, H.-H.; Kim, M.-K.; Jin, S.-H.; Kim, M.-R.; Lee, J.-K.; Lee, J. W.; Gal, Y.-S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 384.
- [28] Lu, Y.; Chen, H.; Qiao, F.; Hu, X.; Ng, S.-C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 2036.
- [29] Sharma, G. D.; Balraju, P.; Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 2025.
- [30] Sharma, G. D.; Suresh, P.; Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 561.
- [31] Mikroyannidis, J. A.; Suresh, P.; Sharma, G. D. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 932.
- [32] Shi, M.-M.; Chen, H.-Z.; Sun, J.-Z.; Ye, J.; Wang, M. *Chem. Commun.* **2003**, 1710.
- [33] Bu, L.; Guo, X.; Yu, B.; Qu, Y.; Xie, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13242.
- [34] Zhang, X.; Lu, Z.; Ye, L.; Zhan, C.; Hou, J.; Zhang, S.; Jiang, B.; Zhao, Y.; Huang, J.; Zhang, S. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5791.
- [35] Kamm, V.; Battagliarin, G.; Howard, I. A.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Li, C.; Müllen, K.; Laquai, F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 297.
- [36] Sharma, G. D.; Roy, M. S.; Mikroyannidis, J. A.; Justin Thomas, K. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 3118.
- [37] Erten, S.; Icli, S. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 595.
- [38] Ren, G.; Ahmed, E.; Jenekhe, S. A. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 946.
- [39] Shin, R. Y. C.; Kietzke, T.; Sudhakar, S.; Dodabalapur, A.; Chen, Z.-K.; Sellinger, A. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1892.
- [40] Shin, R. Y. C.; Sonar, P.; Siew, P. S.; Chen, Z.-K.; Sellinger, A. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3293.
- [41] Kietzke, T.; Shin, R. Y. C.; Egbe, D. A. M.; Chen, Z.-K.; Sellinger, A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4424.
- [42] Woo, C. H.; Holcombe, T. W.; Unruh, D. A.; Sellinger, A.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1673.
- [43] Ooi, Z. E.; Tam, T. L.; Shin, R. Y. C.; Chen, Z. K.; Kietzke, T.; Sellinger, A.; Baumgarten, M.; Mullen, K.; deMello, J. C. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4619.
- [44] Anthony, J. E. *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 583.
- [45] Inal, S.; Schubert, M.; Sellinger, A.; Neher, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 982.
- [46] Zeng, W.; Chong, K. S. L.; Low, H. Y.; Williams, E. L.; Tam, T. L.; Sellinger, A. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 6833.
- [47] Ooi, Z.; Tam, T.; Sellinger, A.; deMello, J. C. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 300.
- [48] Walker, B.; Han, X.; Kim, C.; Sellinger, A.; Nguyen, T.-Q. *ACS Appl. Mater. Int.* **2012**, *4*, 244.
- [49] Lim, Y.-F.; Shu, Y.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E.; Malliaras, G. G. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3049.
- [50] 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.
- [51] Li, Z.; Lim, Y.-F.; Kim, J. B.; Parkin, S. R.; Loo, Y.-L.; Malliaras, G. G.; Anthony, J. E. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7617.
- [52] Sakai, J.; Taima, T.; Saito, K. *Org. Electron.* **2008**, *9*, 582.
- [53] Sakai, J.; Taima, T.; Yamanari, T.; Saito, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1149.
- [54] Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Zambianchi, M.; Antolini, L.; Pudova, O.; Bongini, A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5497.
- [55] Camaioni, N.; Ridolfi, G.; Fattori, V.; Favaretto, L.; Barbarella, G. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1901.
- [56] Camaioni, N.; Ridolfi, G.; Fattori, V.; Favaretto, L.; Barbarella, G. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2220.
- [57] Barbarella, G.; Favaretto, L.; Zanelli, A.; Gigli, G.; Mazzeo, M.; Anni, M.; Bongini, A. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 664.
- [58] Ridolfi, G.; Camaioni, N.; Samori, P.; Gazzano, M.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Favaretto, L.; Barbarella, G. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 895.
- [59] Biedermann, P. U.; Stezowski, J.; Agranat, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 15.
- [60] Cohen, Y.; Klein, J.; Rabinovitz, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *14*, 1071.
- [61] Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes*, Wiley-VCH, **2006**.
- [62] Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.
- [63] Brunetti, F. G.; Gong, X.; Tong, M.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 532.
- [64] Gong, X.; Tong, M.; Brunetti, F. G.; Seo, J.; Sun, Y.; Moses, D.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2272.
- [65] Tieke, B.; Rabindranath, A. R.; Zhang, K.; Zhu, Y. *Beil. J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 830.
- [66] Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X.-D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwivat, M.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063.
- [67] Sonar, P.; Ng, G.-M.; Lin, T. T.; Dodabalapur, A.; Chen, Z.-K. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3626.
- [68] Karsten, B. P.; Bijleveld, J. C.; Janssen, R. A. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1554.
- [69] Lin, Y.; Cheng, P.; Li, Y.; Zhan, X. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4773.
- [70] Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1166.

- [71] Martínez-Díaz, M. V.; de la Torre, G.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7090.
- [72] Bottari, G.; de la Torre, G.; Guldi, D. M.; Torres, T. S. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6768.
- [73] Chen, L. L.; Li, W. L.; Wei, H. Z.; Chu, B.; Li, B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90, 1788.
- [74] Singh, S. P.; Sellinger, A.; Dodabalapur, A. *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 044509.
- [75] Jiang, X.; Dai, J.; Wang, H.; Geng, Y.; Yan, D. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 446, 329.
- [76] Yang, J.; Schumann, S.; Hatton, R. A.; Jones, T. *Org. Electron.* **2010**, 11, 1399.
- [77] Gommans, H.; Aernouts, T.; Verreert, B.; Heremans, P.; Medina, A.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3435.
- [78] Sullivan, P.; Duraud, A.; Beaumont, N.; Mirri, G.; Tucker, J. H.; Hatton, R. A.; Shipman, M.; Jones, T. S. *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 352.
- [79] Verreert, B.; Rand, B. P.; Cheyns, D.; Hadipour, A.; Aernouts, T.; Heremans, P.; Medina, A.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 565.
- [80] Zhou, Y.; Pei, J.; Dong, Q.; Sun, X.; Liu, Y.; Tian, W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 7882.
- [81] Zhou, T.; Jia, T.; Kang, B.; Li, F.; Fahlman, M.; Wang, Y. *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 431.
- [82] Schwenn, P. E.; Gui, K.; Nardes, A. M.; Krueger, K. B.; Lee, K. H.; Mutkins, K.; Rubinstein-Dunlop, H.; Shaw, P. E.; Kopidakis, N.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 73.
- [83] Fang, Y.; Pandey, A. K.; Nardes, A. M.; Kopidakis, N.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 54.
- [84] Deng, X.; Zheng, L.; Yang, C.; Li, Y.; Yu, G.; Cao, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 3451.

(Qin, X.)