

# Review of Organic Solar Cell Active Layer Materials

Mingfu Ye<sup>1,2,3\*</sup>, Bingcai Chen<sup>1</sup>, Biao Wang<sup>1</sup>, Guochang Chen<sup>1</sup>, Lixin Xu<sup>1,2</sup>, Xiangrong Kong<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Hexian Development Institute of Chemical Industry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan Anhui

<sup>2</sup>Ahut Chemical Science & Technology Co., Ltd., Maanshan Anhui

<sup>3</sup>College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan Hubei

<sup>4</sup>Beijing Building Materials Sciences Research Academy, Beijing

Email: \*yemingfu@ahut.edu.cn

Received: Mar. 23<sup>rd</sup>, 2018; accepted: Apr. 18<sup>th</sup>, 2018; published: Apr. 25<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Organic solar cell active layer materials include polymer donor materials and acceptor materials. The donor materials include oligothiophenes, triphenylamines, benzodithiophenes, and pyrrolo-pyrrolediones. And acceptor materials: fullerene and derivative materials and non-fullerene small molecule acceptor materials. This article shows that solar cell active layer materials are rapidly developing with great potential. This article provides a review of organic solar cell active layer materials.

## Keywords

Organic Solar Cell, Active Layer Materials, Donor Materials, Acceptor Materials

---

# 有机太阳能电池活性层材料

叶明富<sup>1,2,3\*</sup>, 陈丙才<sup>1</sup>, 王 标<sup>1</sup>, 陈国昌<sup>1</sup>, 许立信<sup>1,2</sup>, 孔祥荣<sup>4</sup>

<sup>1</sup>安徽工业大学化学与化工学院, 和县化工产业发展研究院, 安徽 马鞍山

<sup>2</sup>安徽工大化工科技有限公司, 安徽 马鞍山

<sup>3</sup>武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉

<sup>4</sup>北京建筑材料科学研究总院有限公司, 北京

Email: \*yemingfu@ahut.edu.cn

收稿日期: 2018年3月23日; 录用日期: 2018年4月18日; 发布日期: 2018年4月25日

---

\*通讯作者。

## 摘要

有机太阳能电池活性层材料包括给体材料和受体材料，其中给体材料有低聚噻吩类、三苯胺类、苯并二噻吩类和吡咯并吡咯二酮类等；而受体材料分富勒烯及衍生物材料类和非富勒烯小分子受体材料类。有机太阳能电池活性层材料正快速发展且具有巨大潜力，本文简述了有机太阳能电池活性层材料研究进展。

## 关键词

有机太阳能电池，活性层材料，给体材料，受体材料

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着全球经济的发展，人类对能源的需求越来越大，但是传统能源如石油、天然气、煤等因为短缺和污染的问题渐渐无法跟上时代的发展。自 21 世纪开始，能源危机就已成为各国关注的焦点，寻找一种新的绿色可再生能源成为各国科研工作者的热门研究方向。太阳能、风能、地热能、生物能等可再生能源均在其列，其中，太阳能以其覆盖范围广、储量丰富、对环境影响小等特点而备受关注。其主要的利用方式包括热效应、光化学效应和光电效应。太阳能电池技术就是利用光电效应或者光化学效应将光能转化成电能的过程[1]。

进入 21 世纪以来，第三代太阳能电池成为主要研究方向。其中，有机太阳能电池因为制作成本低、质量轻、可折叠、适合大面积生产等特点而受到广泛关注。有机太阳能电池一般采用透明电极/光活性层/金属电极的三明治夹心结构。其中，活性层是有机太阳能电池最重要最核心的组成部分，通常由 p-型共轭聚合物给体和 n-型半导体受体材料共混制备。理想的活性层应该形成给体和受体纳米尺度相分离的互穿网络结构。有机太阳能活性层最具代表性的给体材料有低聚噻吩类、三苯胺类、苯并二噻吩类和吡咯并吡咯二酮类等；受体材料可分为富勒烯受体材料以及非富勒烯受体材料，非富勒烯受体材料性能较好，具有发展潜力的非富勒烯受体材料主要包括酰亚胺类和稠环电子受体类。

## 2. 有机太阳能电池活性层给体材料

有机太阳能电池按照活性材料可以分为两类：聚合物太阳能电池和小分子太阳能电池。较理想的材料都要求具有宽吸收光谱、合适的能级结构、高的载流子迁移率、良好的溶解性、较低的 HOMO 和 LUMO 能级等性质。

### 2.1. 聚合物给体材料

聚合物太阳能电池的发展在小分子太阳能电池之前，从上世纪 90 年代就已开始了相关研究，其种类和转换效率都相对较高。

1993 年 Wudl 和 Srdanow 合成出的聚对苯乙烯撑 (PPVs) 类给体材料 MEH-PPV 开启了有机聚合物给体材料高速发展的序幕[2]。PPV 材料因为具有良好的光伏特性，所以在聚合物光电材料中应用广泛。不

过一般需要将 PPVs 进行取代修饰才会有较好的性能。MEH-PPV 就是其中一种,其他还有 MDMO-PPV、CN-PPV 和 M3EH-PPV 等。但是 PPV 材料的吸光性能和空穴传输性能较低,为了弥补这一缺点,研究者找到了聚噻吩类共轭聚合物给体材料 3-己基噻吩(P3HT)。P3HT 具有空穴迁移率高、溶解性好、结构简单等特点。目前已报道的基于 P3HT/IC<sub>70</sub>BA 体系制作的器件效率已经达到了 7.40% [3]。

PPV 衍生物和聚噻吩类给体材料带隙较宽,而太阳光谱大部分能量位于近红外区,所以这两种材料对太阳光的吸收达不到理想状态,能量转换效率很难继续提高。为此,研究者提出了供电子部分(D)和缺电子部分(A)交替共聚的分子机构。这种结构一方面可以提高分子主链的刚性,促进了  $\pi$  电子离域,进而降低材料能隙。另一方面,可以通过供电子部分调节 HOMO 能级,缺电子部分调节 LUMO 能级。

## 2.2. 小分子给体材料

虽然聚合物给体材料发展的时间相对较早,且能量转换效率也很高,但是依然有很多缺陷无法避免,如难以提纯、分子量不确定、低纯度、批次不稳定性等。与之相比,具有明确的分子结构、合成易操控、分子量确定且批次稳定等特点的小分子给体材料就显得很有研究必要了。小分子给体材料一般可分为低聚噻吩小分子、染料小分子、杂并苯小分子及含三苯胺类等[4]。

### 2.2.1. 低聚噻吩类

低聚噻吩类小分子材料有着良好的给电子性、较高的电荷传输性以及高化学稳定性,更重要的是可以通过调整官能团来对它的各种性质进行修饰。一般会在低聚噻吩单元两端连接受体单元,如二氰基乙烯、氰基乙酯、茚二酮等形成 D-A 结构来提高材料的光伏性能。

2011 年,Chen Yongsheng 课题组报道了小分子 DERHD7T,是将绕丹宁加到七连噻吩的两端作受体单元的 A-D-A 型小分子材料,PCE 达到 6%,是当时小分子材料电池的最高转化效率[5]。2015 年,该课题组再次报道了一系列以二氰基绕丹宁为末端 A 受体单元,不同数量联噻吩为中心 D 单元的小分子材料 DRCN4T-DRCN9T (如图 1)。报道中指出材料中噻吩个数为单数的 DRCN5T、DRCN7T、DRCN9T 相对于噻吩个数为偶数的 DRCN4T、DRCN6T、DRCN8T 来说具有更好的光伏性能。其中,基于 DRCN5T/PC<sub>71</sub>BM

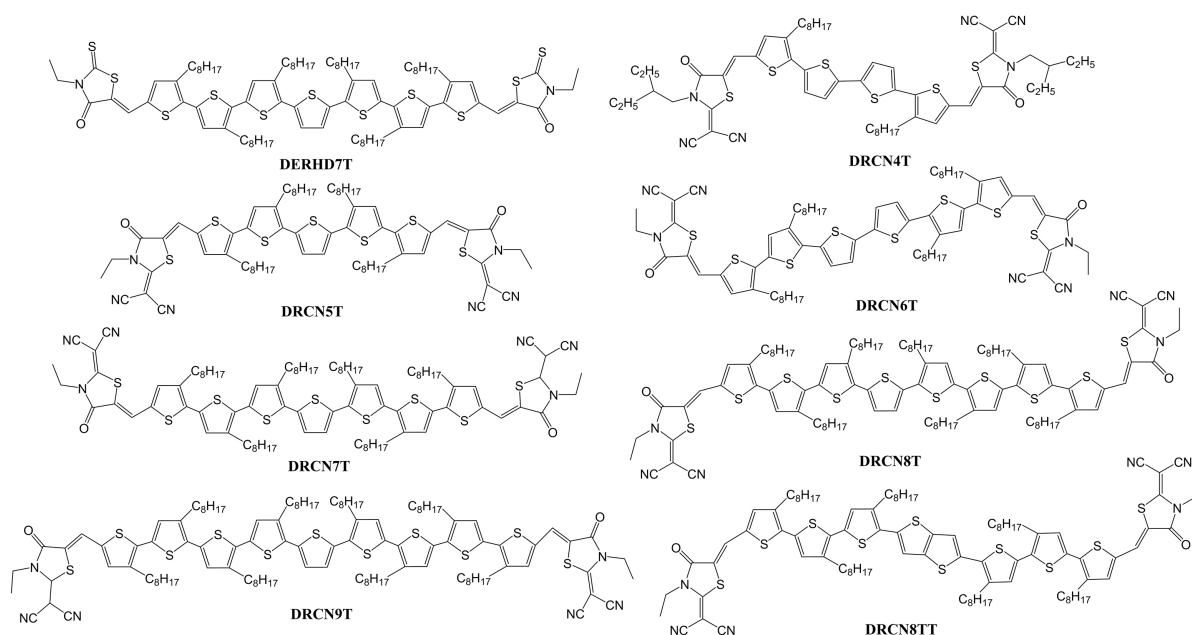


Figure 1. Oligothiophene-based small molecule donor materials

图 1. 基于低聚噻吩的小分子给体材料

制作的器件效率达到 10.08% [6]。同期,在他们的另一篇报道中将 DRCN8T 中间两个噻吩改为并噻吩形成 DRCN8TT,结构与 DRCN7T 相似,效率也达到 8.11%。

### 2.2.2. 三苯胺类

三苯胺(TPA) (如图 2)有着特殊的三维螺旋结构,因而表现出良好的溶解性和空穴传输能力。

同时, TPA 较高的氧化电势可以降低材料的 HOMO 能级从而具有较高的开路电压(Voc)。因此,基于 TPA 制作的材料得到了广泛研究如有机场效应二极管(OFETs),染料敏化太阳能电池(DSSCs)以及有机发光二极管(OLEDs)等[7]。在有机小分子太阳能电池的应用上,主要是通过共轭主链中引入三苯胺给体单元与缺电子单元结合的方法获得基于 D-A 结构的窄带隙材料。Li Yongfang 课题组为三苯胺类有机小分子光伏材料的发展做出了巨大贡献。2006 年, Li Yongfang 等人报道了一种以三苯胺为给体单元,苯并噻二唑为受体单元的 D-A-D 结构小分子给体材料 TPA-BTD-TPA。以 PCBM 为受体材料制作而成的小分子太阳能电池器件能量转换效率为 0.26%。而后,该课题组又陆续报道了一系列以三苯胺为核心的有机太阳能电池器件。直至 2011 年研制出一种以三苯胺为核心的 D-A-D 型有机小分子器件 S (TPA-BT-HTT) (如图 3),并以 PC<sub>71</sub>BM 为受体材料制作的器件能量转换效率达到了 4.3% [8],刷新了三苯胺类小分子太阳能电池的记录。

### 2.2.3. 苯并二噻吩类

苯并二噻吩(BDT)单元具有较大且对称的平面结构,可以通过增大共轭面和共轭长度提高材料的  $\pi$ - $\pi$  堆积,进而提升电荷迁移率。因此研究人员对其在有机小分子太阳能电池领域的应用进行了大量的研究。

2011 年, Chen Yong 课题组报道了一种以 BDT 为中心给体单元,两端以三联噻吩为桥连接末端受体单元氰基辛酸酯制作的小分子材料 SM3 (如图 4),在以 PC<sub>61</sub>BM 为受体材料制作成光伏器件后能量转换效率达到了 5.44% [9] (SM7) (如图 5)。这为后来更多高效率 BDT 类小分子给体材料的大量研究奠定了基础。随后报道的材料一般会在 BDT 的苯环剩余空位添加对称的两个取代基,如烷氧基取代、辛基噻吩取代、以及烷氧基苯取代等。2013 年, Yang Yang 课题组便以辛基噻吩取代的苯并二噻吩为核心作给体制作了器件 SMPV1 (如图 6),单节效率达到了 8.1%,叠层器件效率更是高达 10.1% [10]。2014 年, Chen Yong 等人又以烷硫基作侧链,再经过溶剂退火结合热退火后制成器件 DR3TSBDT,效率高达 9.95%,是当时已报道的 BDT 类小分子光伏材料中的最高效率[11]。

### 2.2.4. 吡咯并吡咯二酮类

吡咯并吡咯(DPP)类材料有着较好的光吸收能力、光化学稳定性以及可以进行化学修饰等特点,自 1974 年 Farnum 等人[12]第一次报道了此类结构之后,DPP 成为有机太阳能电池领域中很重要的一类材料。

2014 年,陈红征课题组报道了一种以咪喃甲酸乙酯为受体单元的小分子材料 DPP(CF)<sub>2</sub> (如图 7),能量转化效率可达 5.37% [13]。

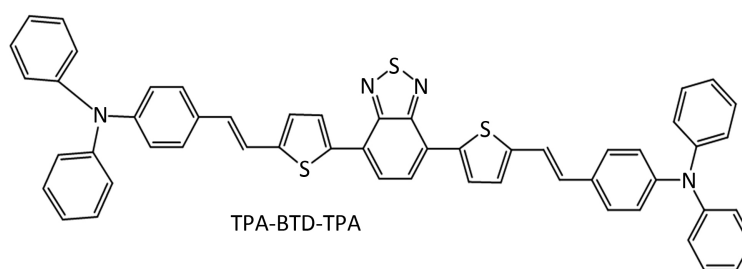
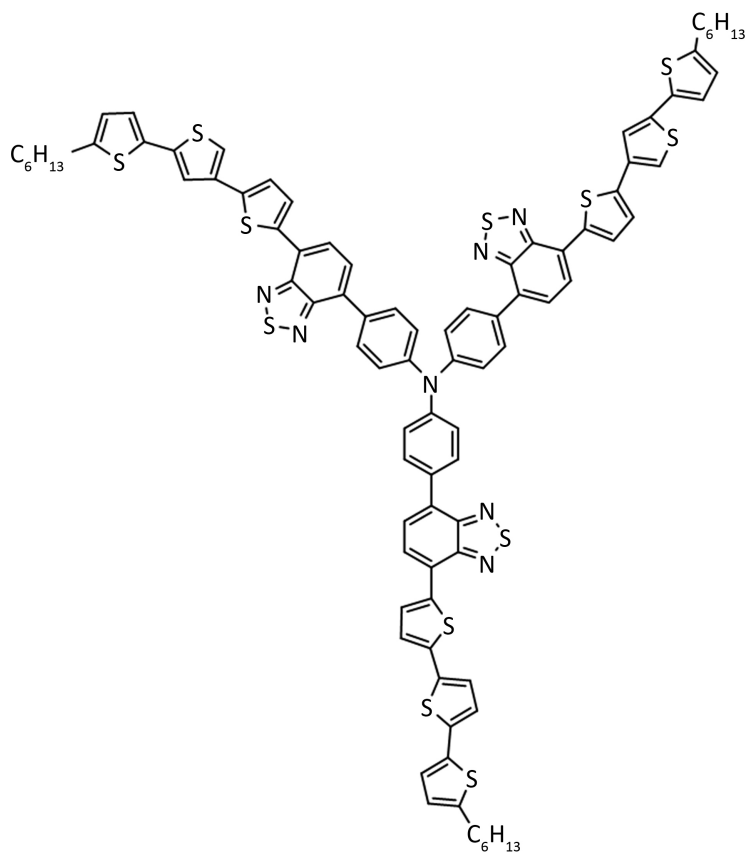
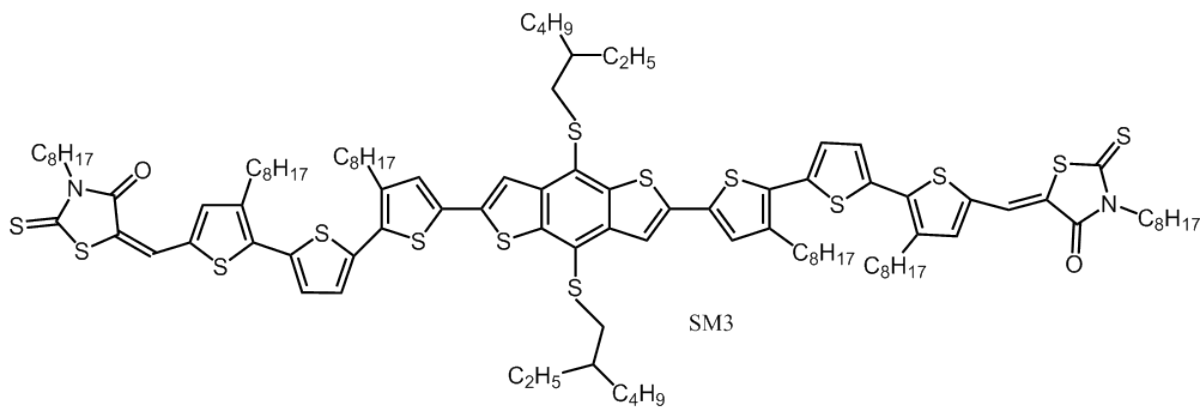


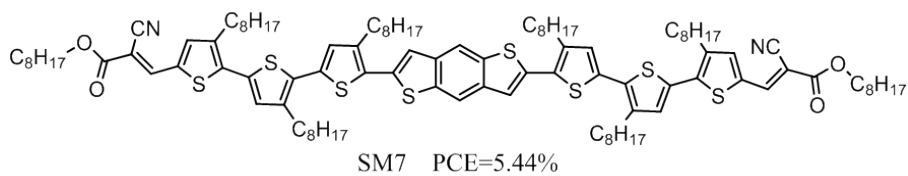
Figure 2. Triphenylamine structure diagram  
图 2. 三苯胺结构图



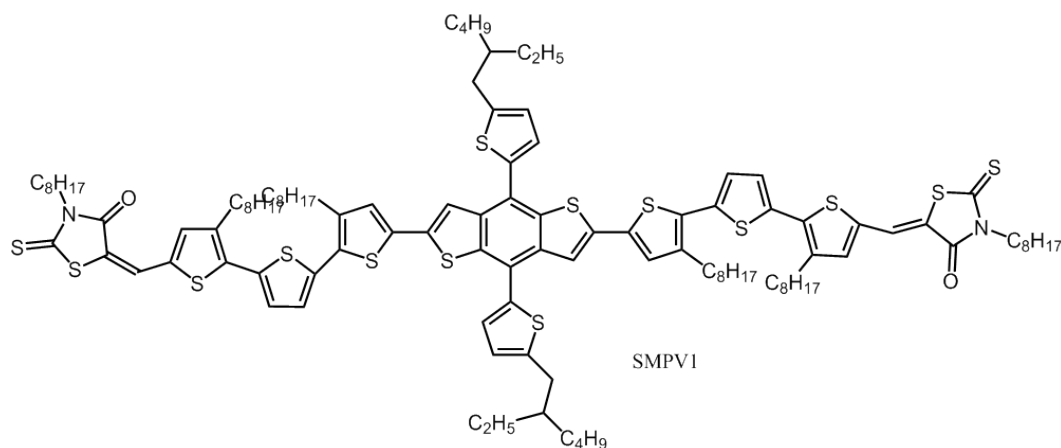
**Figure 3.** Triphenylamine derivatives  
**图 3.** 三苯胺类 TPA-BT-HTT



**Figure 4.** SM3 structure diagram  
**图 4.** SM3 结构图

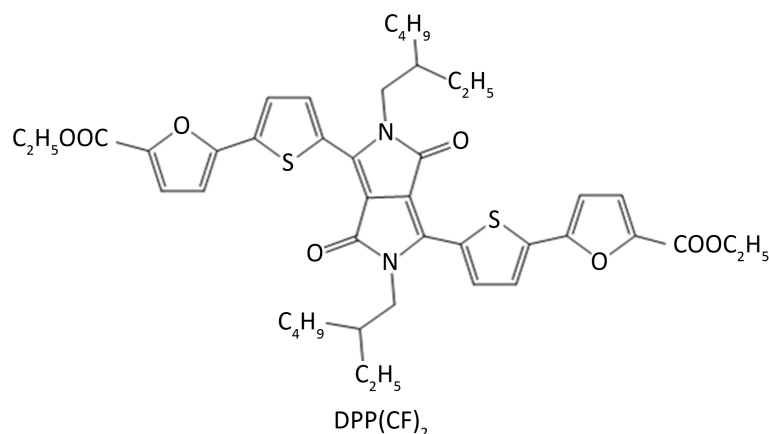


**Figure 5.** SM7 structure diagram  
**图 5.** SM7 结构图



**Figure 6.** SMPV1 structure diagram

**图 6.** SMPV1 结构图



**Figure 7.** DPP(CF)<sub>2</sub> structure diagram

**图 7.** DPP(CF)<sub>2</sub> 结构图

不过, DPP 衍生物一般是作为受体单元构建 D-A-D 型、A-D-A 型等小分子太阳能给体材料。2011 年, Marks 等人第一次将 DPP 作为受体单元, 萘并噻吩作给体单元制作成 A-D-A 结构的给体材料 NDT(TDPP)<sub>2</sub> (如图 8), PC<sub>61</sub>BM 作受体制备光伏器件能量转化效率达到 4.1% [14]。而后, 又有大量的研究以 DPP 为受体单元, 以不同的给体单元如联噻吩、并噻吩、苯并二噻吩和苯等构建的一系列小分子材料, 最高效率也提升到 8.08% [15]。

### 3. 有机太阳能电池受体材料

虽然现在对有机太阳能电池的研究大多集中在给体材料方面, 但是能量转换效率的提升也离不开对受体材料的改进。与给体材料相同, 受体材料一般也需要拥有良好的溶解性、较高的电子迁移率和合适的能级, 此外还需要有较好的电子接受能力。其种类一般分为富勒烯衍生物和近年发展起来的非富勒烯受体材料。

#### 3.1. 富勒烯衍生物受体材料

富勒烯衍生物作受体材料已有 30 年的历史, 其三维共轭的电子结构容易表现出较好的电子接受能力和光电传输性能。自 1995 年, Wudl 等人首次报道了 C<sub>60</sub> 富勒烯衍生物 PC<sub>61</sub>BM 在有机太阳能电池上的应



用后[16], 此类结构便大受欢迎。而后研究人员在此基础上通过修饰, 又研制出一系列类似结构的受体材料, 其中以 Hummelen 等人报道的  $PC_{71}BM$  最为出名。与  $PC_{61}BM$  对比后可以发现,  $PC_{71}BM$  具有更窄的带隙和在光吸收上红移, 制成器件后的转换效率也相应更高[17]。

当然, 除了 PCBM 类结构, 其他一些富勒烯衍生物受体材料也有所发展, 并且表现出了良好的性能。Li Yongfang 课题组就报道了一组基于双茛加成的富勒烯衍生物  $IC_{60}BA$ 、 $IC_{70}BA$  (如图 9), 在以 P3HT 为给体材料制成器件后效率分别达到 6.48% [18]、5.44% [19]。而基于  $PC_{61}BM/P3HT$  制作的电池效率仅有 3.88%。

### 3.2. 非富勒烯小分子受体材料

富勒烯衍生物受体材料虽然发展时间较久, 但是其本身吸收光谱范围较窄、能级不易调节、价格较

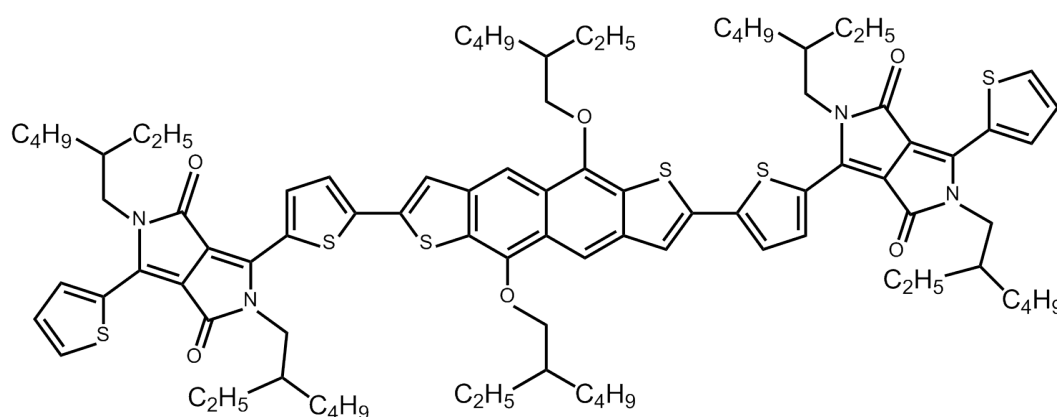


Figure 8. NDT(TDPP)<sub>2</sub> structure diagram

图 8. NDT(TDPP)<sub>2</sub> 结构图

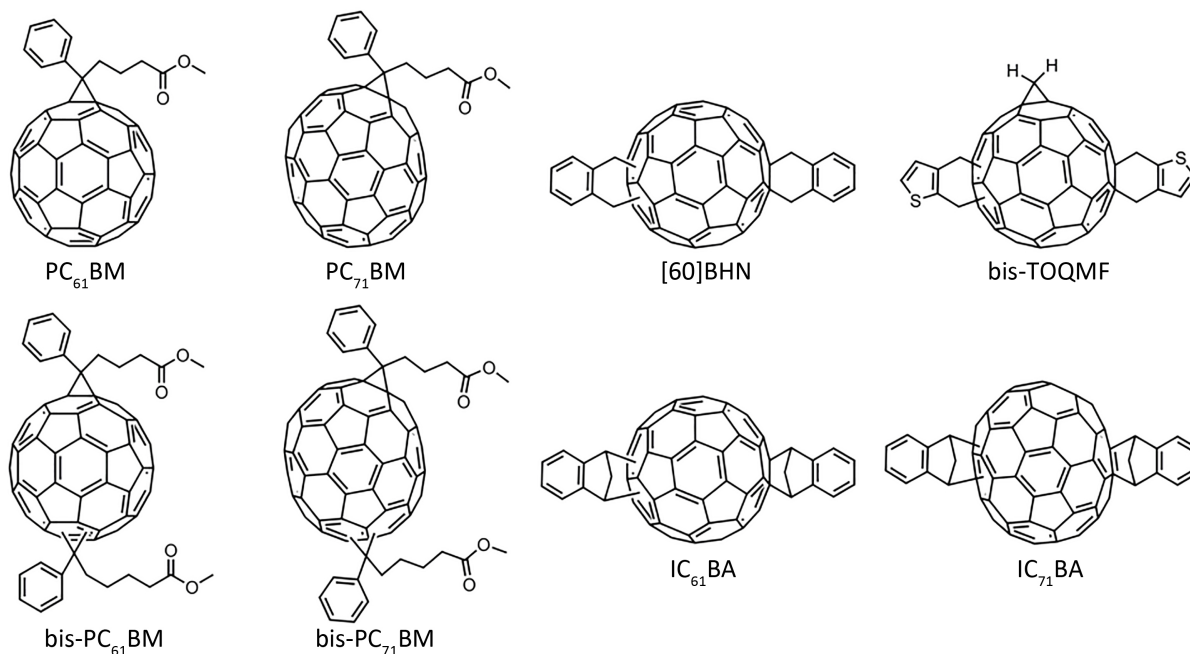


Figure 9. Fullerene derivatives acceptor Material

图 9. 富勒烯衍生物受体材料图

高和形貌稳定性差等缺点限制了其在有机太阳能电池中进一步的发展。近年来,基于小分子制作的非富勒烯受体材料恰恰能够克服这些缺点,且结构更具有多样性,有更多的发展可能。尤其是在近三年,基于非富勒烯受体材料制作的有机太阳能电池效率已经从 6% 提升到 13%。在这之中,发展前景最被看好的几种受体材料包括酰亚胺类、苯并噻二唑类、稠环芳香族类。

### 3.2.1. 酰亚胺类

酰亚胺类受体材料一般包括茈酰亚胺(PDI)和萘酰亚胺(NDI)两种,其中的茈酰亚胺(PDI)在太阳能电池中的应用较为广泛,主要是因为其在可见光区域的吸收较强、光和热稳定性较好,并且材料较大的共轭平面结构使其具有较高的电子迁移率和电子亲和势。早在 1986 年, Tang 等人就报道了以 N,N-二苯并咪唑-3,4,9,10-茈四羧酸二酰亚胺为受体,酞菁铜作给体的器件,转换效率为 0.95% [20]。

但是 PDI 因为有稠环而在有机溶剂中不易溶解,不利于器件的制作,所以需要对其进行修饰,一般是在酰亚胺的 N 原子上引入柔性的烷基链。2013 年, Bazan 课题组便在 PDI 的 N 原子上引入了 3-戊基(如图 10),并以此为受体,聚合物 DTS (FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 为给体制作了相应的光伏器件,转换效率超过了 3% [21]。此外,还有比较常见的就是对稠环进行的修饰。2010 年, Sharm 课题组就尝试在 PDI 中心稠环上引入芳香环,得到了两种分子结构(如图 10, 分子 4a, 4b)。以 P3HT 为给体制作器件后,转换效率分别为 0.91% 和 0.96% [22]。

研究人员又开始 PDI 多聚体分子的尝试,如 2012 年 Rajaram 课题组利用 N-N 单键将两个 PDI 分子连在一起(如图 11, 分子 6a, 6b) [23];

2013 年, Zhao Dahui 课题组尝试用单个的分子桥连 PDI 得到了一系列受体材料(如图 12, 分子 9) [24]; 2014 年, Wang Zhaohui 课题组用一个单键从侧面将两个 PDI 连接起来。这些材料都有效减少了 PDI 分子的自聚,从而提高了相应器件的转化效率(如图 12, 分子 7) [25]。其中, Zhao Dahui 课题组制作的器件中,

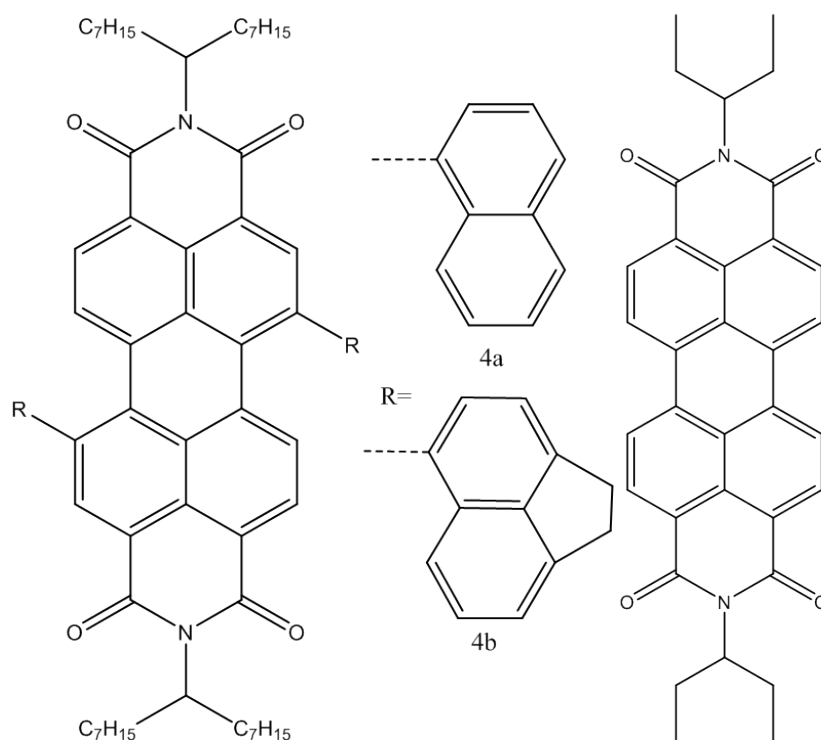


Figure 10. PDI derivatives structure diagram  
图 10. PDI 衍生物结构图



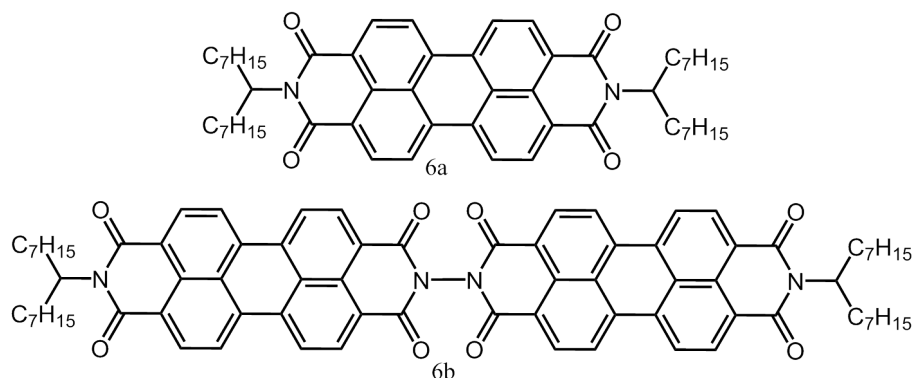


Figure 11. PDI Bimolecular connection structure diagram

图 11. PDI 双分子连接结构图

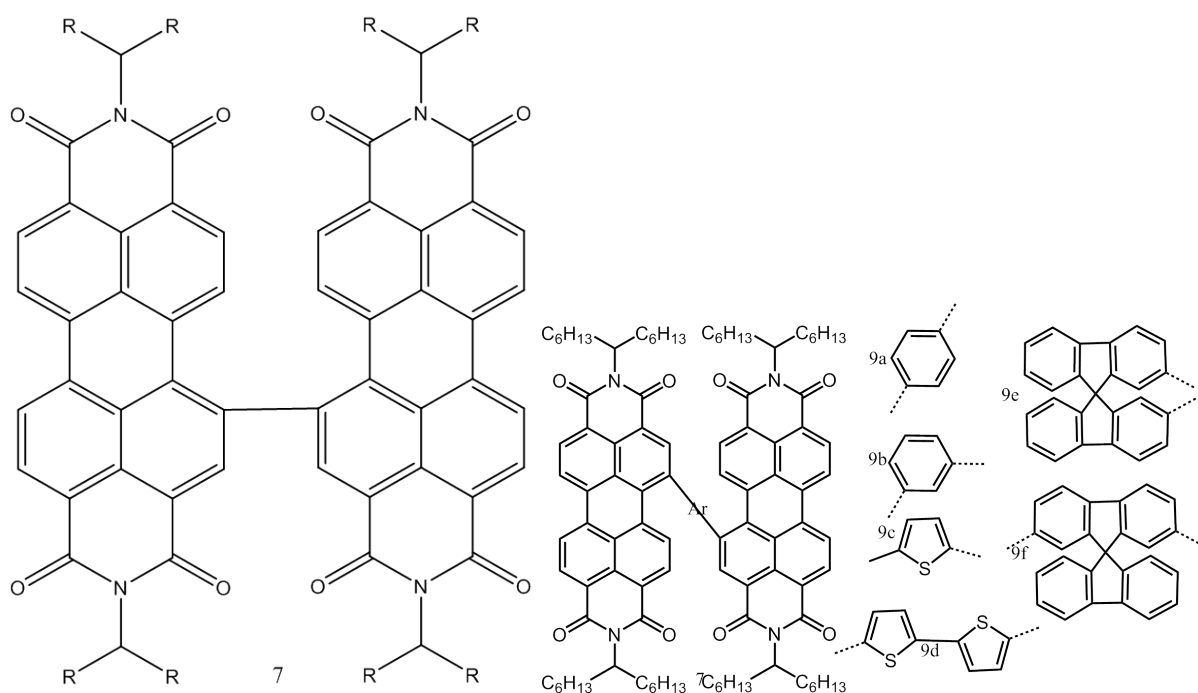


Figure 12. Single molecule bridge and aromatic ring connection structure diagram

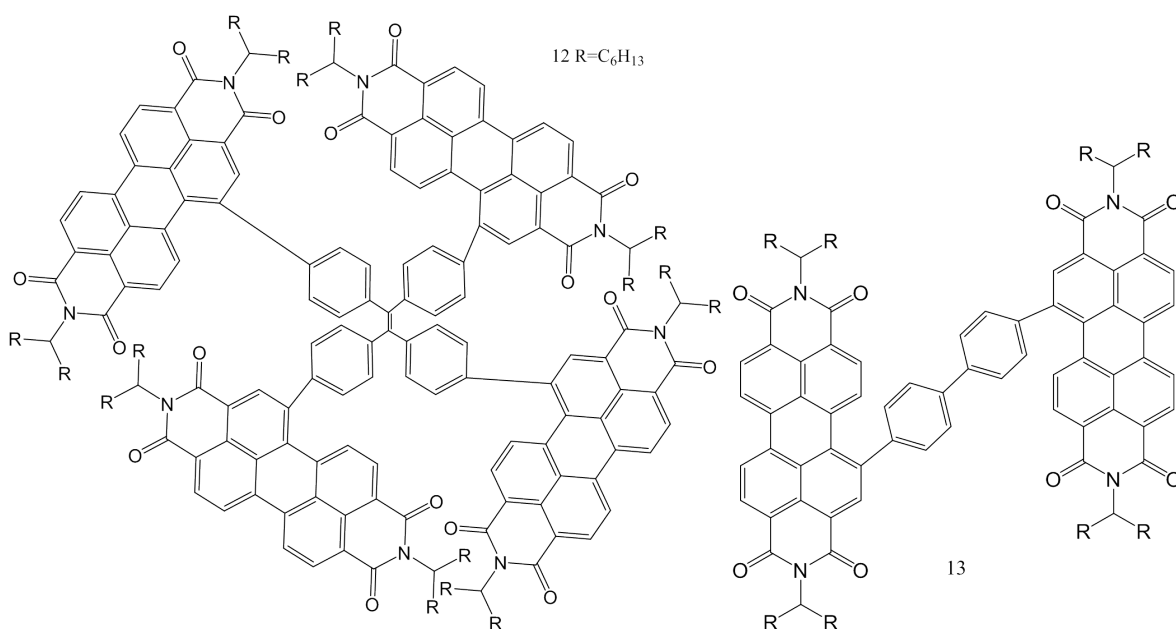
图 12. PDI 单个分子桥及单键连接结构图

9e, 9f 的桥连分子螺芴具有 3D 结构, 减弱了分子内的自聚。这两种器件的性能均好于其他, 这激发了研究人员制作更多的以 3D 分子为核的受体材料的兴趣。

2014 年, Yan 等人以四苯基乙烯为核心连接了四个 PDI 分子, 形成 3D 结构(如图 13, 分子 12) [26]。后以 PBDTT-F-TT 为给体材料制作了光伏器件, 效率达到 5.53%。而同样以 PBDTT-F-TT 为给体材料, 以 2D 结构的分子(如图 13, 分子 13)为受体制作的器件效率仅有 3.13%。这种转换效率的提升表明 3D 结构确实对受体材料的优化起到了重要的作用。

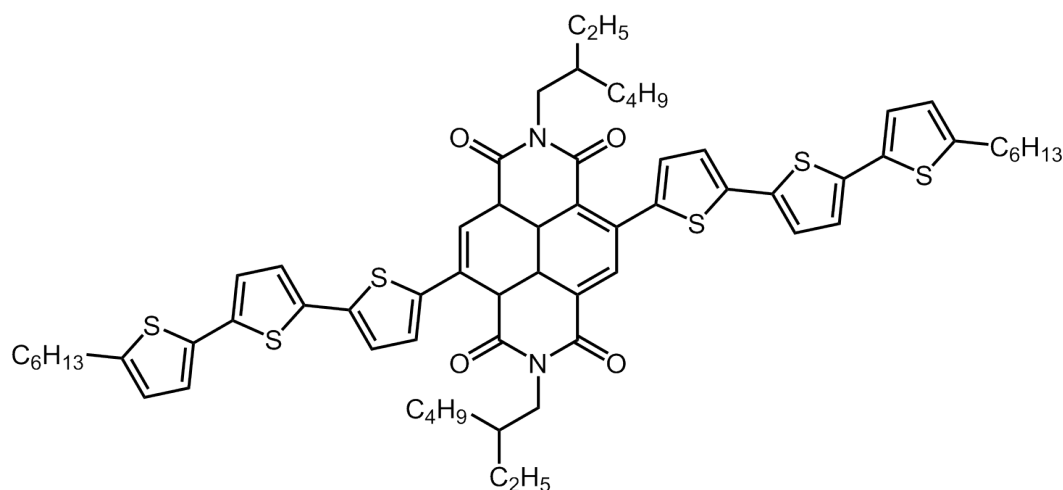
与 PDI 结构相似的萘酰亚胺同样也受到了研究人员的关注, 不过因为其能隙较宽, 对可见光的吸收较少, 所以一般也会对 NDI 进行修饰[27]。

2011 年, Jenekhe 等人就以 NDI 为核, 三联噻吩为支链合成了受体材料, 并以 P3HT 为给体制作了器件, 转换效率达到 1.5% (如图 14, 分子 15) [28]。



**Figure 13.** Multiple molecules 2D and 3D structure diagram

**图 13.** PDI 多分子形成 2D 及 3D 结构图



**Figure 14.** NDI connected thiophene structure diagram

**图 14.** NDI 连接三联噻吩结构图

同样的, 研究者也尝试制作 NDI 多聚体。2015 年, Russell 等人用一个碳碳双键连接两个 NDI 分子, 以 PTB7 为给体共混制作了光伏器件后转换效率为 2.41% (如图 15, 分子 23) [29]。2014 年, Zhan 课题组分别以噻吩和苯并二噻吩为桥连分子连接 NDI 得到两种受体材料, 以 PBDTTT-C-T 为给体制作了光伏器件, 转换效率分别达到 1.31% 和 1.24% (如图 15, 分子 22) [30]。

### 3.2.2. 苯并噻二唑类

苯并噻二唑(BT)是一种具有强吸电子性质的含氮杂环, 合成较为简单, 通常是与其它分子连接后形成 B-A-B 形式的受体材料。下面简单介绍几种苯并噻二唑类的受体材料。

2010 年, Sellinger 等人以苯并噻二唑为核心, 两侧分别连接一个二氰基咪唑合成了受体材料, 后以

P3HT 为给体材料制作了光伏器件, 效率达到 1.1% (如图 16, 分子 K1) [31]。紧跟着, 该课题组又将二氰基咪唑替换成萘酰亚胺和苯酰亚胺等分子, 效率也有显著提升。其中以萘酰亚胺/苯并噻二唑为受体材料, P3HT 为给体制作的器件效率达到 2.54% (如图 16, 分子 K2) [32]。2015 年, Holliday 等人以芴为核心, 用两个 BT 分子作桥连基团连接吸电子基团 3-乙基绕丹宁。这种结构增强了 BT 的吸电子能力, 同时有比富勒烯衍生物 PC<sub>61</sub>BM 更高的 LUMO 能级, 在与 P3HT 共混后制成光伏器件, 转换效率达到 4.11% (如图 16, 分子 K4) [33]。

### 3.2.3. 稠环芳香族类

稠环化合物一般具有较高的空穴迁移率和较好的溶解性, 且合成方法简单, 近年来受到很多研究者的关注。稠环分子受体一般是 A-D-A 结构, 即以稠环为核心, 两侧接两个吸电子单元。这种结构可以有效

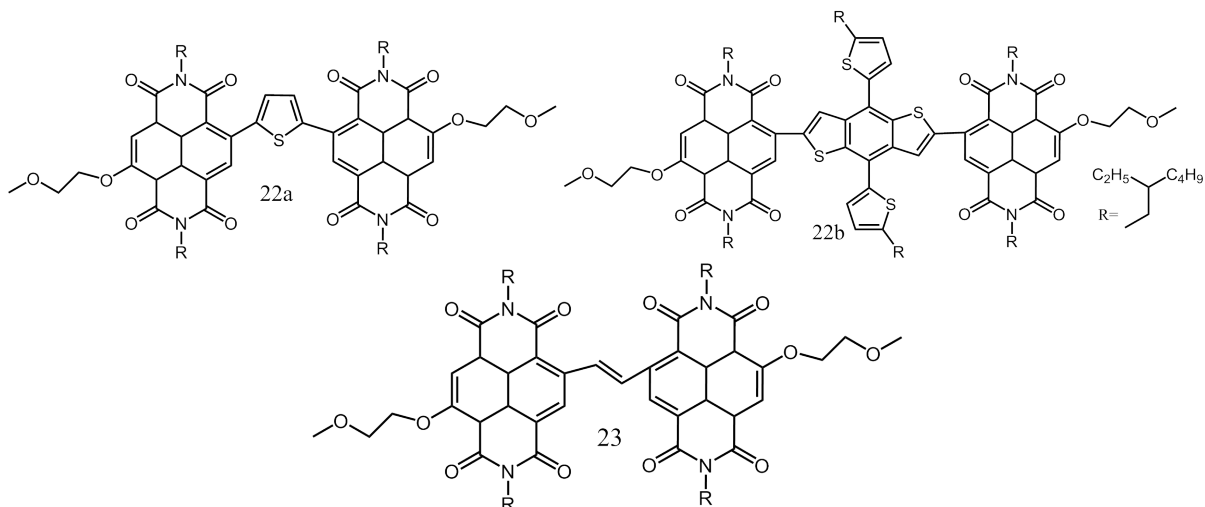


Figure 15. NDI bimolecular connection structure diagram

图 15. NDI 双分子连接结构图

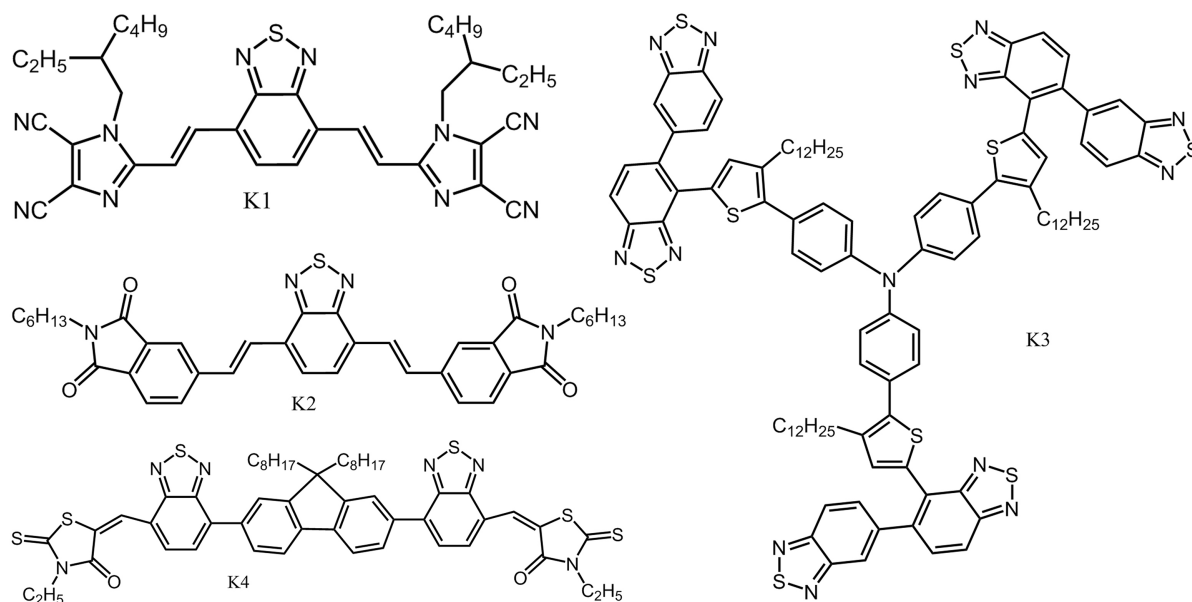


Figure 16. Benzothiadiazole derivatives structure diagram

图 16. 苯并噻二唑衍生物结构图

降低材料的 LUMO/HOMO 能级, 提高分子内电荷转移, 拓宽吸收光谱, 从而提高材料的能量转换效率。

2014 年, Chen 等人报道了一种以芴为核心, 吡咯酮为受体单元的受体材料, 与 P3HT 共混后制成器件, 效率达到 3.17% [34] (如图 17)。2015 年, Zhan Xingwei 课题组从稠环核、侧链和端基三个方向对稠环分子的能级和吸收光谱进行了调控[35]。其中, 在稠环核的研究中, 以六并稠环受体 IHIC (如图 18)为受体材料, 聚合物 PTB7-Th 为给体材料制作的器件效率为 9.77%, 创造了半透明有机光伏器件的记录[36]。目前, 基于稠环芳香族类受体和聚合物给体的器件效率可达 13%~14%, 基于稠环芳香族类受体和小分子给体的器件效率可达 9%~10%。

#### 4. 总结与展望

本文从给体材料和受体材料 2 个方面综述了有机聚合物太阳能电池活性层材料的研究进展。经过近几年的发展, 许多给体-受体聚合物被合成, 而且其中有很大部分含非富勒烯有机小分子受体的聚合物表现了非常好的光伏性能。在聚合物太阳能电池领域受到了广泛的关注。从以上对近年来有机太阳能电池活性层材料的给体材料和受体材料的系统总结分析, 可知不仅有机小分子给体材料具有较好的光伏性能, 而且非富勒烯小分子受体比富勒烯作为受体材料各方面性能较优越, 其不仅发展快速且发展潜力较大。

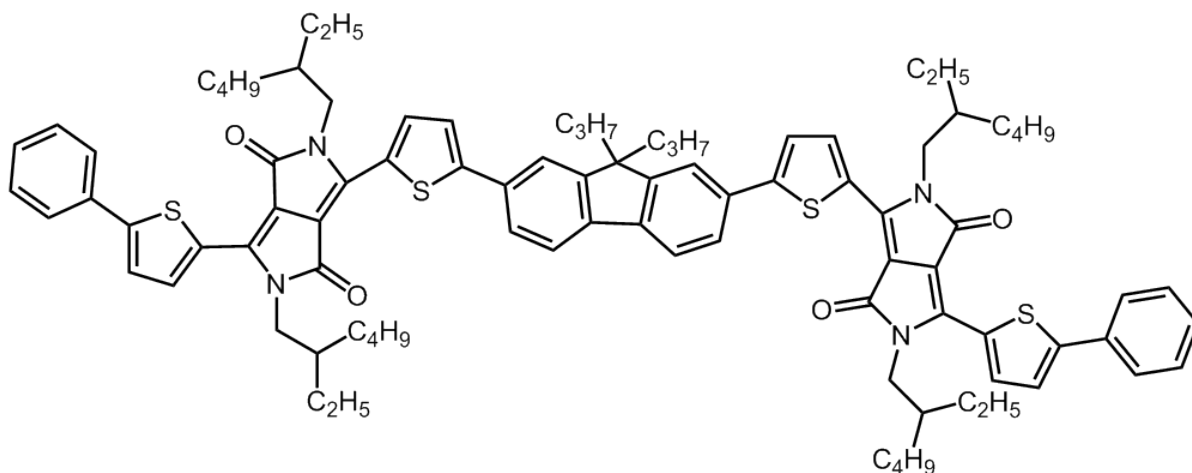


Figure 17. Pyrrolone derivatives structure diagram  
图 17. 吡咯酮衍生物结构图

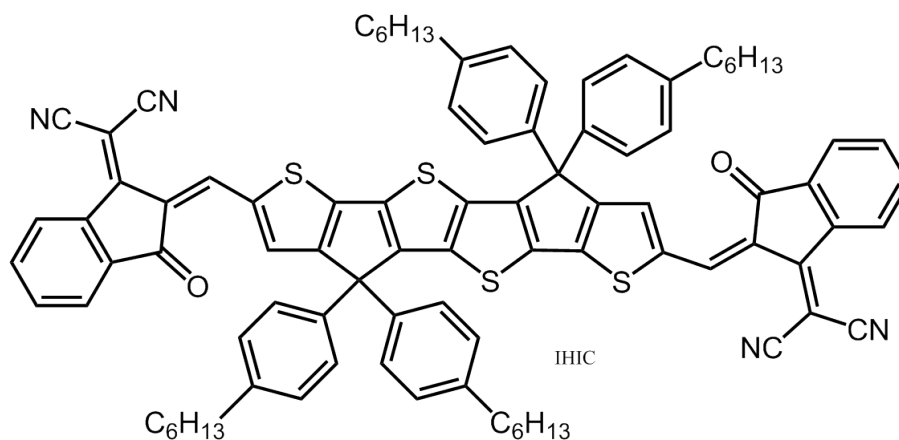


Figure 18. IHIC structure diagram  
图 18. IHIC 结构图

目前,国内外关于非富勒烯有机太阳能电池的工作开展得如火如荼,有机太阳能电池从此进入非富勒烯时代。而在今后,非富勒烯小分子受体中发展新型稠环芳香族类,是有机聚合物光伏受体材料的重要研究方向之一。主要分为以下几个方面:

1) 在过去的两年中,溶液加工的富勒烯有机太阳能电池产生的 PCE 接近 7%,而非富勒烯有机太阳能电池产生的 PCE 超过 8%。这些结果表明,非富勒烯受体将促进有机太阳能电池领域的进一步发展。迄今为止,使用缺电子基团修饰扩展稠环是非富勒烯受体分子设计的最成功策略,因为它可以满足理想电子受体的要求: i) 推拉结构扩展光吸收以匹配太阳光谱并捕获足够的太阳能; ii) 通过改变缺电子基团的性质和数量,可以很容易地调整 LUMO/HOMO 能级,以便与现有的供体材料相匹配,实现较大的  $V_{oc}$  和更小的能量损失,以及激子解离的下降能量偏移; 和 iii) 扩展的  $\pi$ - $\pi$  共轭芳香族稠环可以确保有效的电子传输,减少电荷重组和串联电阻。

2) 稠环基受体的进一步改进仍然存在一些挑战,因此应该更多地致力于这个前沿领域。大部分稠环(如萘乙烯和并五苯)具有高平面性和强的自聚集能力,导致形成大的结晶区域,这有利于其纯膜中的电荷传输。除了溶液处理的器件以外,这些稠环系统对于有机太阳能电池更有利,因为大环结构域的稠环材料薄膜中的材料容易导致较大的相分离,降低激子扩散/分离效率,并最终降低有机太阳能的 PCE。

3) 卤化亚酞菁和次酞菁体系表现出真空沉积的平面异质富勒烯装置的记录光伏性能(>8%PCE),但在溶液处理的有机太阳能电池中很少使用亚酞菁基分子。可溶液加工的有机太阳能电池适用于经济的卷到卷大面积生产。

4) 亚胺官能化的聚苯乙烯已广泛用于溶液加工的太阳能电池装置,通过不断努力化学发展和器件优化, PCE 的初始值从<0.5%提高到>6%。大多数高性能小分子亚甲基二酞亚胺/二酞亚胺都具有扭曲的结构和降低的平面度以减少共混膜中的相分离,并且这些扭曲的结构通常对电荷传输有害,因此限制了器件性能的进一步提高。相对于扭曲的小分子,基于萘嵌苯二酞亚胺的共聚物显示出更高的电子迁移率。此外,聚合物/聚合物共混物在控制溶液粘度方面提供了卓越的灵活性,这是通过溶液法大规模生产的重要因素。因此,萘嵌苯二酞亚胺类聚合物受体值得更多注意。

5) 用缺电子基团封端的线性稠环作为可溶解加工的电子受体变得越来越重要。例如,基于 PTB7-TH: PC<sub>70</sub>BM 混合物的有机太阳能电池显示出 6.8% 的前所未有的 PCE,甚至高于基于 PC<sub>61</sub>BM 的控制设备。这些令对于这些线性系统,化学结构设计有巨大的机会因为丰富的线性稠环核心和缺电子端基可用于分子结构。然而,在过去一年中,由缺电子基团改性的稠环表现出与富勒烯体系与典型聚合物供体混合时的电子受体性质,可以看出稠环基电子受体可能是有机太阳能电池富勒烯的很好替代物。

未来开发与探索预计主要为: 1) 需要开发和越来越多的具有高电子迁移率的新型高效电子缺陷构件,用于有机太阳能电池非富勒烯受体。2) 减少  $E_{loss}$  是另一个具有挑战性的问题。目前,有许多成功的非富勒烯受体的 PCE 结果高于 8.0%。但是对于其中的大多数来说,  $E_{loss}$  仍然高于 0.7 eV,这会影晌器件的  $V_{oc}$  值。因此,越来越多的具有高 PCE 和  $V_{oc}$  值以及低  $E_{loss}$  的非富勒烯受体应该被开发。3) 仍然需要制备更有效的供体聚合物或小分子。

过去几年中非富勒烯受体的快速发展部分归因于在过去十年中对给体材料的深入研究的积累,这为提供各种有效的给体材料和宝贵的经验来测试新开发的受体的光伏特性。例如,采用不同的供体, PTB7-Th, 106 J6129 和 PBDB-T, ITIC 的光伏性能已经从 6.8% 逐步增加到 9.2% 到 10.7%。尤其是非富勒烯受体新材料的开发具有极大潜力。具有一个中等带隙和一个低带隙非富勒烯受体的大带隙聚合物能够完全覆盖可见光区域,这将很有可能将效率提高到一个新的水平。然而,由于这些非富勒烯受体的高结晶度,严重相分离的趋势阻碍了施主/受主界面处的有效激子分离。这个缺点可以通过合理的设计和优化来解决的加工条件。最近在有机太阳能电池中重要的基于多种供体(聚合物/聚合物, 聚合物/染料, 聚合



物/小分子)或多受体(富勒烯/富勒烯, 富勒烯/非富勒烯和非富勒烯/非富勒烯)报告。随着更好的材料设计和形态控制, 多供体或多受体系统将显示出巨大的潜力, 将有机太阳能电池的 PCE 提高到 15% 以上。随着对含有机小分子的给体和非富勒烯有机小分子的研究将会合成出性能更加优越的有机聚合物太阳能电池活性层材料。

总之, 本文首先讨论了有机太阳能电池中不同的供体材料以及受体材料。其次, 总结了一些新的非富勒烯受体的设计和合成的指导方针。同时, 也提出了这一领域的挑战。预计将开发出更有效的新型非富勒烯受体, 并且在不久的将来将获得更高的 PCE 值。此外, 非富勒烯材料已用于光电探测器或钙钛矿太阳能电池, 这表明非富勒烯材料可能具有很大的潜在应用在有机光电子器件中。

## 基金项目

安徽省自然科学基金项目(1608085QF156); 国家自然科学基金项目(21376005); 高校优秀中青年骨干人才国内外访学研修重点项目(gxfxZD2016053); 安徽工业大学研究生创新研究基金和安徽工业大学质量工程项目。

## 参考文献

- [1] 张玲. A-D-A 型有机小分子光伏材料的制备及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [2] Wudl, F., Hoger, S. and Zhang, C. (1993) Conjugated Polymers For Organic Leds-Poly[2,5-Bis(-3a-5-Beta-Cholestanoxyl)-Phenylenevinylene] (Bcha-Ppv), a Processable, Yellow Light Emitter. *American Chemical Society national meeting*, **205**, 426.
- [3] Zhang, X., Richter, L.J., De Longchamp, D.M., *et al.* (2011) Molecular Packing of High-Mobility Diketo Pyrrolo-Pyrrole Polymer Semiconductors with Branched Alkyl Side Chains. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 15073-15084. <https://doi.org/10.1021/ja204515s>
- [4] 李好好. 基于苯并噻二唑与苯并二噻吩的有机光伏材料的合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.
- [5] Li, Z., He, G., Wan, X., *et al.* (2012) Solution Processable Rhodanine-Based Small Molecule Organic Photovoltaic Cells with a Power Conversion Efficiency of 6.1%. *Advanced Energy Materials*, **2**, 74-77. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100572>
- [6] Kan, B., Li, M., Zhang, Q., *et al.* (2015) A Series of Simple Oligomer-Like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 3886-3893. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00305>
- [7] Shen, P., Sang, G., Lu, J., *et al.* (2008) Effect of 3D  $\pi$ - $\pi$  Stacking on Photovoltaic and Electroluminescent Properties in Triphenylamine-Containing Poly(p-Phenylenevinylene) Derivatives. *Macromolecules*, **41**, 5716-5722. <https://doi.org/10.1021/ma800847f>
- [8] Shang, H., Fan, H., Liu, Y., *et al.* (2011) A Solution-Processable Star-Shaped Molecule for High-Performance Organic Solar Cells. *Advanced Materials*, **23**, 1554-1557. <https://doi.org/10.1002/adma.201004445>
- [9] Liu, Y., Wan, X., Wang, F., *et al.* (2011) High-Performance Solar Cells Using a Solution-Processed Small Molecule Containing Benzodithiophene Unit. *Advanced Materials*, **23**, 5387-5391. <https://doi.org/10.1002/adma.201102790>
- [10] Liu, Y., Chen, C., Hong, Z., *et al.* (2013) Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells: Breaking the 10% Power Conversion Efficiency. *Scientific Reports*, **3**, 3356. <https://doi.org/10.1038/srep03356>
- [11] Kan, B., Zhang, Q., Li, M., *et al.* (2014) Solution-Processed Organic Solar Cells Based on Dialkylthiol-Substituted Benzodithiophene Unit with Efficiency near 10%. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 15529-15532. <https://doi.org/10.1021/ja509703k>
- [12] Farnum, D.G., Mehta, G., Moore, G.G.I., *et al.* (1974) ChemInform Abstract: Attempted Reformatskii Reaction of Benzonitrile, 1,4-Diketo-3,6-Diphenylpyrrolo(3,4-C)-Pyrrole, a Lactam Analogue of Pentalene. *Tetrahedron Letters*, **15**, 2549-2552. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)93202-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)93202-2)
- [13] Fu, L., Fu, W., Cheng, P., *et al.* (2014) A Diketopyrrolopyrrole Molecule End-Capped with Furan-2-Carboxylate Moiety: Planarity of Molecular Geometry and Photovoltaic Property. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 6589-6597. <https://doi.org/10.1039/c3ta13534a>
- [14] Loser, S., Bruns, C.J., Miyauchi, H., *et al.* (2011) A Naphthodithiophene-Diketopyrrolopyrrole Donor Molecule for



- Efficient Solution-Processed Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 8142-8145. <https://doi.org/10.1021/ja202791n>
- [15] Gao, K., Li, L., Lai, T., *et al.* (2015) Deep Absorbing Porphyrin Small Molecule for High-Performance Organic Solar Cells with Very Low Energy Losses. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 7282-7285. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03740>
- [16] Hummelen, J.C., Knight, B.W., LePeq, F., *et al.* (1995) Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *Journal of Organic Chemistry*, **60**, 532-538. <https://doi.org/10.1021/jo00108a012>
- [17] Hal, P.A.V., Wienk, M.M., Kroon, J.M., *et al.* (2003) Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Response of a MDMO-PPV: TiO<sub>2</sub> Bulk-Heterojunction. *Advanced Materials*, **15**, 118-121. <https://doi.org/10.1002/adma.200390022>
- [18] He, Y., Chen, H., Zhao, G., *et al.* (2011) Biindene-C<sub>60</sub> Adducts for the Application as Acceptor in Polymer Solar Cells with Higher Open-Circuit-Voltage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, 899-903. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.016>
- [19] He, Y., Zhao, G., Peng, B. and Li, Y. (2010) High-Yield Synthesis and Electrochemical and Photovoltaic Properties of Indene-C<sub>70</sub> Bisadduct. *Advanced Functional Materials*, **20**, 3383-3389. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001122>
- [20] Tang, C.W. (1986) Two-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Applied Physics Letters*, **48**, 183-185. <https://doi.org/10.1063/1.96937>
- [21] Sharenko, A., Proctor, C.M., Poll, T.S., *et al.* (2013) A High-Performing Solution-Processed Small Molecule: Perylene Diimide Bulk Heterojunction Solar Cell. *Advanced Materials*, **25**, 4403-4406. <https://doi.org/10.1002/adma.201301167>
- [22] Mikroyannidis, J.A., Suresh, P. and Sharma, G.D. (2010) Synthesis of a Perylene Bisimide with Acetonaphthopyrazine Dicarbonitrile Terminal Moieties for Photovoltaic Applications. *Synthetic Metals*, **160**, 932-938. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.02.003>
- [23] Rajaram, S., Shivanna, R., Kandappa, S. and Narayan, K.S. (2012) Nonplanar Perylene Diimides as Potential Alternatives to Fullerenes in Organic Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**, 2405-2408. <https://doi.org/10.1021/jz301047d>
- [24] Yan, Q., Zhou, Y., Zheng, Y., *et al.* (2013) Towards Rational Design of Organic Electron Acceptors for Photovoltaics: A Study Based on Perylenediimide Derivatives. *Chemical Science*, **4**, 4389-4394. <https://doi.org/10.1039/c3sc51841h>
- [25] Jiang, W., Ye, L., Li, X., *et al.* (2014) Bay-Linked Perylene Bisimides as Promising Non-Fullerene Acceptors for Organic Solar Cells. *Chemical Communications*, **50**, 1024-1026. <https://doi.org/10.1039/C3CC47204C>
- [26] Liu, Y., Mu, C., Jiang, K., *et al.* (2015) A Tetraphenylethylene Core-Based 3D Structure Small Molecular Acceptor Enabling Efficient Non-Fullerene Organic Solar Cells. *Advanced Materials*, **27**, 1015-1020. <https://doi.org/10.1002/adma.201404152>
- [27] 陈志才. 吡咯并吡咯二酮给-受体的设计合成及应用[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 杭州师范大学, 2016.
- [28] Ren, G., Ahmed, E. and Jenekhe, S.A. (2011) Non-Fullerene Acceptor-Based Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells: Engineering the Nanomorphology via Processing Additives. *Advanced Energy Materials*, **1**, 946-953. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100285>
- [29] Lin, Y. and Zhan, X. (2015) Designing Efficient Non-Fullerene Acceptors by Tailoring Extended Fused-Rings with Electron-Deficient Groups. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article ID: 1501063. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501063>
- [30] Wang, X., Huang, J., Niu, Z., *et al.* (2014) Dimeric Naphthalene Diimide Based Small Molecule Acceptors: Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties. *Tetrahedron*, **70**, 4726-4731. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.05.058>
- [31] Woo, C.H., Holcombe, T.W., Unruh, D.A., *et al.* (2010) Phenyl vs Alkyl Polythiophene: A Solar Cell Comparison Using a Vinazene Derivative as Acceptor. *Chemistry of Materials*, **22**, 1673-1679. <https://doi.org/10.1021/cm903067a>
- [32] Bloking, J.T., Han, X., Higgs, A.T., *et al.* (2011) Solution-Processed Organic Solar Cells with Power Conversion Efficiencies of 2.5% Using Benzothiadiazole/Imide-Based Acceptors. *Chemistry of Materials*, **23**, 5484-5490. <https://doi.org/10.1021/cm203111k>
- [33] Holliday, S., Ashraf, R., Nielsen, C.B., *et al.* (2015) A Rhodanine Flanked Nonfullerene Acceptor for Solution-Processed Organic Photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 898-904. <https://doi.org/10.1021/ja5110602>
- [34] Kim, Y., Song, C., Moon, S. and Lim, E. (2014) Rhodanine Dye-Based Small Molecule Acceptors for Organic Photovoltaic Cells. *Chemical Communications*, **50**, 8235-8238. <https://doi.org/10.1039/C4CC01695E>
- [35] 代水星, 占肖卫. 稠环电子受体光伏材料[J]. 高分子学报, 2017(11): 1706-1714.
- [36] Lin, Y., Li, T., Zhao, F., *et al.* (2016) Structure Evolution of Oligomer Fused-Ring Electron Acceptors toward High Efficiency of As-Cast Polymer Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article ID: 1600854. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600854>

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)