用于聚合物太阳能电池的芳香亚胺类阴极修饰材料及其研究进展

邹博森, 张铭, 黄晏绮, 姚嘉, 白阳, 薛灵伟*, 张志国*

北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: xlingwei@mail.buct.edu.cn; zgzhang@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2020-06-05; 接受日期: 2020-07-07; 网络版发表日期: 2020-07-27

摘要 聚合物太阳能电池作为一种新型太阳能电池, 具有质量轻、成本低、易于大面积制备等突出优势, 在学术界和工业界引起了广泛关注. 近年来, 聚合物太阳能电池能量转换效率提高迅速, 单结器件效率值已超过17%. 在器件优化中, 构建高效阴极有机修饰层成为提高光伏器件效率与稳定性的重要策略之一. 芳香亚胺类阴极修饰材料因具有大共轭平面、优异的电子传输性能、丰富的化学修饰位点以及合适的能级等特点近年来备受关注. 本文简单介绍了阴极修饰层材料的功能, 总结和评述了茚酰亚胺和萘酰亚胺类阴极修饰材料的研究进展, 最后结合实际应用的要求展望了这类材料的未来发展趋势与前景.

关键词 聚合太阳能电池, 阴极修饰层, 茚酰亚胺, 萘酰亚胺, 效率与稳定性

1 引言

开发新型清洁且可再生的能源是21世纪学术界与工业界共同面临的主要挑战之一^[1]. 聚合物太阳能电池(polymer solar cells, PSCs)作为一种新型光电转换技术, 具有制作成本低、质量轻、可采用低温溶液加工和易于大面积制备等优点, 以及可制成柔性或半透明器件的独特优势^[2-5], 在功能上与硅基等无机半导体太阳能电池有很强的互补性, 因此受到科学界的广泛关注. 1995年, Yu和Heeger等^[6]基于聚合物给体和富勒烯受体共混薄膜, 报道了一种共混异质结太阳能电池, 实现了激子的高效解离, 开启了聚合物太阳能电池研究的大门. 近年来, 得益于新型非富勒烯受体材料的出现^[7-11]和器件制备工艺上的不断优化^[12-14], 有关聚

合物太阳能电池的研究进展迅速, 最高光电转换效率记录不断被刷新. 目前有关聚合物太阳能电池的研究主要围绕以下方面: 新型活性层材料的设计与合成^[11,15-18]、器件结构与制备工艺的优化^[13,19-22]、活性层与电极间的界面工程^[23-29]等. 目前, 单结聚合物太阳能电池的光电转换效率已超过17%^[14], 其中界面修饰层的研究在提升PSCs的效率和稳定性方面起到了重要的作用. 本文详细汇总了近年来芳香亚胺类阴极修饰层材料在PSCs中的研究进展, 并且对相关的研究进行了评述, 最后展望了这类材料的未来发展前景.

2 聚合物太阳能电池的工作原理与器件结构

聚合物太阳能电池的光电转换过程可分为以下几

引用格式: Zou B, Zhang M, Huang Y, Yao J, Bai Y, Xue L, Zhang ZG. Recent advances on aromatic-diimide based cathode interfacial materials for polymer solar cells. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 900-915, doi: 10.1360/SSC-2020-0098

个步骤: 太阳光透过透明电极(如氧化铟锡, ITO)照射到光活性层, 活性层中的给受体材料吸收能量大于其带隙宽度的光子, 使处于活性层材料最高占据分子轨道(HOMO)的电子跃迁到最低未占据分子轨道(LUMO), 在HOMO能级上留下空穴, 这些电子和空穴被库仑引力所束缚, 形成电子-空穴对, 简称为激子。激子在浓度梯度作用下扩散到给受体界面处, 在给受体能级差的推动下解离成自由的载流子。随后, 自由电子和空穴在器件内建电场(由电极功函数之差决定)作用下分别沿受体和给体材料向阴极和阳极移动, 最终被电极所收集, 形成光电流和光电压。

聚合物太阳能电池中, 根据透明电极是用来收集空穴还是电子的不同, 可以将器件分为正向结构(p-i-n)与反向结构(n-i-p)。如图1所示, 正向器件通常以透明电极ITO作为阳极, 低功函数金属如Al作为阴极, 中间为给受体材料共混组成光活性层。为了提高电荷传输效率与电极对电荷的选择性收集, 通常在电极与活性层间引入界面修饰层。目前, 在正向结构中应用最为广泛的阳极修饰材料是聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙炔磺酸盐)(PEDOT:PSS)^[30], 然而这类材料的水溶液呈强酸性, 极易腐蚀ITO电极。同时, 低功函数金属阴极容易与水或氧发生化学反应, 导致器件在空气中的稳定性下降^[3]。因此, 科学家们将目光聚焦在反向结构器件上。与传统的正向结构器件相比, 反向器件采用在空气中较为稳定的高功函数金属作为阳极(如Ag), 非酸性的过渡金属氧化物作为阳极修饰层。这种器件结构有效避免了PEDOT:PSS所引起的对ITO电极界面的腐蚀和低功函数金属的使用。在反向结构中, 一般选择氧化钼作为阳极修饰层, 阴极修饰层则通常采用氧化锌, 但由于氧化锌表面缺陷态以及无机材料存在着与有机活性层

兼容性差的问题, 导致界面接触势垒以及界面载流子复合的增加, 降低了阴极对电子的提取与收集效率^[31]。因此, 研发新型多功能有机阴极修饰层材料对于提高阴极对电子的选择性收集有重要的意义。

3 阴极修饰层的功能

阴极修饰层的引入从本质上是为了促进活性层与电极间形成良好的欧姆接触, 提高电子的选择性运输, 以及改善阴极对电子的收集过程^[32]。阴极修饰层的功能主要可归纳为以下4点。

(1) 调节电极的功函数。阴极修饰层的引入能够降低阴极材料的功函数^[33], 调节电极与活性层之间的能量势垒, 使得活性层与电极间形成欧姆接触^[34], 从而降低器件的串联电阻, 提高阴极对电子的抽取效率。阴极功函数的降低还能提高器件的内建电场, 促进载流子的传输, 提高器件的开路电压。对于正向结构器件来说, 阴极修饰层的加入使得采用功函数较大的金属(如Ag、Cu等)作为器件的阴极^[28]成为可能, 有利于提高器件在空气中的稳定性。

(2) 提高载流子的选择性运输。一个理想的阴极修饰层材料不仅应具有较高的电子迁移率, 还要有较强的空穴阻挡能力, 避免空穴与电子在电极处发生复合^[35], 提高电池的整流效应, 获得较大的填充因子。这就要求阴极界面材料的LUMO能级与活性层受体材料的LUMO能级相匹配以及具有较低的HOMO能级, 在传递电子的同时兼具阻挡空穴的功能^[36]。

(3) 提高正向器件界面处的稳定性, 保护活性层。对于正向器件, 目前常用的阴极金属蒸镀技术会对活性层造成损伤, 使得活性层材料的性能有所下降^[37]。

图1 聚合物太阳能电池器件结构图。(a) 正向结构器件; (b) 反向结构器件; (c) 聚合物太阳能电池的品质因子(网络版彩图)
Figure 1 The device structures of PSCs. (a) Conventional structure; (b) inverted structure; (c) figures-of-merit in PSCs (color online).

阴极修饰层能缓冲电极蒸镀过程中高热的金属原子对活性层的轰击损伤并避免与活性层发生化学反应生成活性较高的化学键, 此外还可以阻挡金属原子的光诱导扩散对活性层造成的污染, 提高器件的稳定性。

(4) 作为光学缓冲层, 调控器件光场分布, 增强活性层的光吸收。光伏器件的光吸收可以通过引入一层光学功能层进行优化调控^[33,38]。在光伏器件中, 通过改变阴极修饰层的折射率和薄膜厚度, 可以调节入射光在各功能层中的光场分布, 使最大光场强度处于活性层吸收范围内, 增强活性层对太阳光的捕获^[39]。

4 芳香亚胺类阴极修饰材料

目前研究最为广泛的芳香亚胺类材料有茱萸亚胺和萘亚胺两类, 分别由茱萸四甲酸酐和萘四甲酸酐原料功能化后获得。在20世纪, 茱萸亚胺衍生物(PDIs)作为一种有机功能性染料被发掘和应用^[40]。近年来, PDIs作为一种n型有机半导体材料在有机光电领域的应用备受瞩目, 如作为非富勒受体材料^[41]和阴极界面修饰层材料^[28]应用在PSCs中。一方面是因为茱萸亚胺衍生物具有优异的化学、热和光稳定性; 另一方面是由于其大稠环共轭结构和亚胺结构所赋予的高电子亲合能、电子迁移率以及合适的LUMO能级(-4.0 eV)^[42]。与茱萸亚胺材料类似, 萘亚胺衍生物(NDIs)作为经典的n型有机半导体材料在有机光电领域也有着广泛的应用, 在PSCs中常作为小分子受体和聚合物受体材料的构筑单元, 例如聚合物受体N2200是萘亚胺在电子受体材料设计中最成功的一次应用典范^[7]。萘亚胺除了被广泛用作电子受体材料外, 近年来也被用于构筑界面修饰层。相比较于PDI类材料, NDI类材料具有较小的芳香稠环, 因而具有较高的光学透明性^[29], 使其更适合作为反向PSCs的阴极修饰层。作为阴极修饰材料, PDI类材料比NDI类材料更早受到关注, 芳香亚胺类修饰层材料又可分为小分子和聚合物两类材料。有机小分子类材料具有易提纯、分子结构明确、无批次差异等固有优势, 而聚合物类修饰层材料则具有成膜性好、抗拉伸的优势。以下将茱萸亚胺和萘亚胺两类材料分为小分子和聚合物两类依次进行了介绍, 并结合器件性能参数(图1(c))对阴极修饰层在器件中的作用进行讨论。

4.1 茱萸亚胺类阴极修饰材料

PDIs由平面共轭的芳香稠环和处于两端的茱萸亚胺基团以及侧链组成, 化学结构如图2所示。合成一种新的PDIs阴极修饰材料主要有两种策略: 一是在茱萸亚胺侧链的位置接入极性侧链; 二是在稠环的湾区(1、6、7、12位)进行反应。以下部分将这类材料分为有机小分子和聚合物两类, 分别进行了介绍。表1和2列举了以茱萸亚胺类材料作为阴极修饰层的聚合物太阳能电池的光伏性能参数。

4.1.1 茱萸亚胺有机小分子阴极修饰材料

得益于较大的 π 共轭体系, 茱萸亚胺材料具有较高的电子迁移率^[28]。研究发现, 极性基团的引入, 会产生自掺杂效应, 致使电荷从极性基团转移到n型骨架, 从而提高材料的导电性, 这对于发展厚度不敏感界面材料至关重要^[43]。自掺杂效应还能避免因第二组分掺杂剂的加入导致的固态掺杂不均匀、掺杂状态不稳定和小分子掺杂剂易挥发等问题。

2011年, Buriak课题组^[44]报道了一种水溶性茱萸亚胺阳离子盐(PTCDI^+I^-) (图3), 并通过静电逐层组装的办法, 制备了具有不同厚度的 $\text{PTCDI}^+:(\text{PEDOT}:\text{PSS})^-$ 复合阴极修饰层, 这是茱萸亚胺作为阴极修饰材料在PSCs中的首次应用。研究发现, 聚合物太阳能电池的光伏性能与阴极修饰层的厚度和组成关系密切, PTCDI^+ 的引入显著提高了阴极修饰层对电极的修饰能力, 使得P3HT:PCBM器件的效率达到2.54%。值得指出的是, 这些器件在空气中放置128天后, 仍能保持70%以上的光电转换效率。2012年, Gregg等^[45]通过离子交换的方法合成了一种水溶性的界面修饰材料 $\text{Petma}^+\text{OH}^-$ (图3), 并且发现该材料经过加热脱水, 会发生n型自掺杂现象。在干燥空气中加热时, 薄膜中的大部分茱萸亚胺分子被还原成阴离子, 电导率提高了约5个数量级。使用 $\text{Petma}^+\text{OH}^-$ 作为阴极修饰层的PSBTBT:PCBM器件效率较使用 Cs_2CO_3 的器件有所提高。然而由于 $\text{Petma}^+\text{OH}^-$ 薄膜的表面较为粗糙, 导致器件的填充因子较低, 限制了其在聚合物太阳能电池中的应用。

2014年, 张志国等^[28]以茱萸亚胺为核, 合成了两种以胺基和氧化胺基为末端取代基的阴极修饰材料PDIN和PDINO, 化学结构与合成路线如图4(b)所示。研究发现, PDIN和PDINO在固态下材料的电导率达到

图 2 茚酰亚胺化学结构式(网络版彩图)

Figure 2 Chemical structure of PDIs (color online).

$\sim 10^{-3} \text{ S/m}$, 从而很好地克服了器件性能对阴极修饰层厚度的依赖性. PDI薄膜和溶液的吸收光谱显示(图4(c)), 在固态薄膜中, 由于分子聚集, PDIN和PDINO的吸收曲线都比在甲醇溶液中更宽, 而PDINO的吸收光谱红移更为明显, 也说明PDINO薄膜具有更低的光学带隙. PDIN和PDINO的循环伏安测试结果表明, PDIN和PDINO的LUMO能级分别为 -3.72 和 -3.36 eV , 与富

勒烯受体PCBM或 PC_{71}BM 的LUMO能级相近, 有利于电子从受体向电极的传输. 而二者的HOMO能级都低于 -6.00 eV , 对空穴的阻挡能力较强(图4(d)). 此外, PDINO能够在电极界面处形成较大的偶极矩, 从而显著降低金属电极的功函数, 使得可以采用高功函数金属作为正向器件的阴极, 有利于提高正向器件在空气中的稳定性. 在以PDINO为阴极修饰层, PTB7-Th:PC₇₀BM为活性层的器件中光电转换效率达到 8.36% , 明显高于以Ca为阴极修饰层的器件(7.52%). PDINO作为性能优异的有机小分子阴极修饰材料在随后的聚合物太阳能电池研究中被国内外多个课题组广泛使用, 在不同活性层体系中都取得了优异的光伏性能, 特别是最近发展起来的非富勒烯光伏器件, 显示了该修饰层材料良好的普适性^[46-49]. 最近也有一些研究将PDINO的应用拓展到叠层器件、半透明器件以及柔性器件中, 同样制备出了高性能的光伏器件^[50-52].

图 3 茚酰亚胺有机小分子阴极修饰材料化学结构式

Figure 3 Chemical structures of cathode interfacial materials based on PDIs based small molecules.

表 1 以PDI小分子为阴极修饰层的光物理参数和器件的光伏性能参数

Table 1 Photophysical and photovoltaic parameters of small molecular PDIs as cathode interlayers

阴极修饰层	HOMO/ LUMO (eV)	电子迁移率 (cm ² /(V s))	导电率 (S/m)	光学带隙 (eV)	器件结构	PCE (%)	文献
PTCDI ⁺ : (PEDOT:PSS) ⁻	—	—	—	—	ITO/PTCDI ⁺ :(PEDOT:PSS ⁻)/P3HT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al	2.54	[44]
Petma ⁺ OH ⁻	—	—	0.2	—	ITO/Petma ⁺ OH ⁻ /P3HT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al	2.52	[45]
					ITO/Petma ⁺ OH ⁻ /PSBTBT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al	2.86	[45]
PDIN	-6.05/-3.72	—	0.8×10 ⁻³	2.33	ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC ₇₁ BM/PDIN/Al	7.68	[28]
					ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC ₇₀ BM/PDINO/Al	8.24	[28]
					ITO/PEDOT:PSS/J71:ITIC/PDINO/Al	11.41	[46]
					ITO/PEDOT:PSS/H11:IDIC/PDINO/Al	9.73	[47]
PDINO	-6.21/-3.63	—	7.6×10 ⁻³	2.58	ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T:IE4F-S/PDINO/Al	13.72	[48]
					ITO/PEDOT:PSS/PTQ10:IE4F-S/PDINO/Al	12.2	[48]
					ITO/PEDOT:PSS/PBQ7:Y6/PDINO/Al	13.45	[49]
					ITO/PEDOT:PSS/PBQ10:Y6/PDINO/Al	16.34	[49]
PDI-N3I	-6.11/-4.09	—	2×10 ⁻⁴	2.02	ITO/PEDOT: PSS/PBTI3T:PC ₇₁ BM/PDI-N3I/Al	7	[53]
CDIN	-6.0/-3.8	6.8×10 ⁻³	—	2.2	ITO/CDIN/r-PTB7:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	10.62	[54]
					ITO/CDIN/r-PTB7:ITIC/MoO ₃ /Ag	8.95	[54]
PDI-Z	-6.08/-4.05	4.91×10 ⁻⁵	3.89×10 ⁻⁴	2.03	ITO/PEDOT: PSS/PBDB-T:IT-M/PDI-Z/Al	11.23	[55]
POF-OH	-5.81/-3.86	—	—	1.95	ITO/PEDOT: PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/POF-OH/Ag	10.06	[42]
P3P-NBr	-5.88/-3.75	—	—	2.13	ITO/PEDOT: PSS/J71:ITIC/P3P-NBr/Al	10.46	[56]
PIP-NO	-5.9/-3.72	—	—	2.18	ITO/PEDOT: PSS/J71:ITIC/PIP-NO/Al	11.56	[56]
PDINN	-6.02/-3.78	—	0.05	2.24	ITO/PEDOT: PSS/PM6:Y6/PDINN/Ag	17.23	[61]

2016年, 杨小牛等^[53]对PDIN分子进行季胺化, 设计合成了一种水溶性的阴极修饰材料PDI-N3I (图3), 该材料具有高电导率和较强的电子提取能力, 能有效降低界面处电荷积累和复合带来的效率损耗. PDI-N3I作为阴极修饰层的PBTI3T:PC₇₁BM器件效率可达7%, 明显高于LiF为阴极修饰层时的器件的效率(6.54%). 2017年, 任广禹等^[54]通过在PDI核的湾区进行稠合, 合成了一种醇溶性盘状芳香亚胺阴极修饰材料CDIN (图3), 并应用于反向器件中. 研究表明, CDIN自身盘状的共轭结构使其在固态下具有强烈的 π - π 堆积, 赋予了CDIN厚度不敏感的特性. 除此之外, CDIN与活性层材料有良好的相容性, 能够在促进界面处电荷转移和传输的同时, 优化活性层的形貌, 提升器件的光伏性能. 使用CDIN作阴极修饰层的反向光伏器件在富勒烯体系中取得了10.62%的PCE值, 在非富勒烯体系中取得了8.95%的PCE值. 2018年, 方俊峰等^[55]

通过将PDIN与丙烷磺内酯反应, 报道了一种水/醇溶性的茚酮亚胺类两性离子PDI-Z (图3). PDI-Z作为阴极修饰层应用于非富勒烯正向器件中, 取得了74.17%的高填充因子和11.23%的高效率, 且当PDI-Z层的厚度在5~22 nm范围内变化时, 器件仍能表现出较为理想的光伏性能. 此外, PDI-Z还可以有效修饰高功函金属电极, 使得以Ag为阴极材料的PBDB-T:IT-M器件的效率达到9.38%.

2017年, 黄飞、解增旗等^[42]对PDI核的湾区和酰亚胺末端采用不同基团进行取代和修饰, 合成了一系列n型自掺杂的PDI类阴极修饰材料(图3). 研究发现, 在PDI的湾区采用不同电负性取代基进行取代, 能起到调节材料LUMO能级的作用; 以季胺盐为末端侧链的PDI较以叔胺基为末端侧链的PDI展现出更好的降低电极功函数的能力, 为阴极修饰层设计提供了有益的参考. 在这些材料中POF-OH在PSCs器件中的表现

图4 (a) PSCs器件的结构; (b) PDIN和PDINO的化学结构与合成路径; (c) PDI的薄膜光吸收谱图, 插图为PDI分子溶液的光吸收谱图; (d) PDIs的循环伏安图^[28] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Device structure of the PSCs; (b) chemical structures and synthetic route towards PDIN and PDINO; (c) film absorption spectra of PDI-interlayers (10^5 cm^{-1}), inset shows the solution absorption; (d) cyclic voltammograms of the PDIs ^[28] (color online).

最好, 基于PTB7-Th:PC₇₁BM器件实现了10.06%的效率, 这是当时该体系器件的最高光电转换效率之一。2019年, 李振课题组^[56]开发了一系列湾区采用不同芳基取代且侧链带有不同端基的茚酮亚胺衍生物作为阴极修饰材料, 用于正向J71:ITIC体系。研究发现, 随着PDI湾区取代基的体积不断增大, 分子间的 π - π 堆积受到阻碍, 从而起到调节PDIs材料聚集状态、优化薄膜形貌的作用。在PDI-NBr系列中, 湾区带有间三联苯取代基的P3P-NBr (图3)表现出较高的电子迁移率, 相应器件效率也最佳(10.46%), 与无侧基的PDI-NBr相比(7.14%), 提高了46%。此外, 研究发现, 在PDINO的湾区引入苯环(图3)能显著提高其电子迁移率和薄膜表面平整度, 使器件效率进一步提升到11.56%, 且器件的稳定性也有所增强。该研究表明, 通过调整分子构型可以达到改变有机界面材料分子堆积的效果, 为改善太阳能电池的器件性能开辟了一条新的途径。2019年, 秦元成等^[57]通过取代反应将叔胺基引入到PDI湾区的1,7位, 将所得材料PDIN17作为阴极界面材料用于反向光伏器件中, 发现PDIN17中的N原子通过与ITO中的O原子作用, 降低了ITO的功函, 增加了器件的内建电势, 并且该材料在器件制备过程中不会被活性层溶剂侵蚀。在基于P3HT:PC₇₁BM反向器件中, 以PDIN17

为修饰层的效率较ZnO有所提高, 达到了2.1%。

构建有机小分子阴极修饰材料时, 通常在分子结构中引入高极性基团来增加材料的偶极矩, 从而达到降低金属电极功函的作用。然而含有强极性基团的阴极修饰材料自身的表面能较大, 会导致层间界面相容性差、接触不良, 从而降低器件的效率^[58-60]。最近, 本课题组^[61]通过一步反应合成了一种具有氢键作用的茚酮亚胺衍生物PDINN (图3), 发现PDINN作为阴极修饰材料既能有效降低高功函金属电极(如Ag或Cu)的功函数, 而且其侧链带有的仲胺能与活性层材料形成分子间氢键, 优化了活性层与阴极修饰层间的界面接触, 从而提高器件的填充因子。与目前广泛应用的有机小分子阴极修饰材料PDINO相比, PDINN展现出更好的热稳定性、电导率和降电极功函能力, 使得以高功函金属Ag为电极, PM6:Y6为活性层体系的正向器件, 取得了17.23%的光电转换效率(认证效率为16.8%, 美国国家可再生能源实验室), 是目前单结PSCs的最高光电转换效率之一。PDINN在其他活性层体系如PTQ10:IT-4F、J11:m-ITTC等同样能有效提升器件效率, 具有很好的普适性, 有望成为新一代高性能非富勒烯PSCs阴极修饰材料。另外, 目前报道的修饰层大部分是通过复杂的多步反应制备得到的, 并且一次只能得到毫克级别量。值得注意的是, 在实验室内一次反应即可以制得64 g PDINN, 且制备过程简单高效、环境污染小、成本低。因此, PDINN是一种可以宏量制备、适合大规模应用的修饰层; 同时, 基于PDINN的修饰层研究, 也有有力地证明了基于分子间相互作用的界面调控是一种有效提高光伏器件效率的方法。

茚酮亚胺小分子除了单独作为阴极修饰层外, 还可以作为n型金属氧化物(如ZnO)的掺杂剂或表面改性剂, 起到提高无机材料电导率和优化界面性能的作用, 在此方面华南理工大学解增旗等^[62]做了系统深入的工作, 相关结果列于表2。2015年, 解增旗和马於光等^[63]开发了一种茚酮亚胺湾区取代衍生物PBI-H (图3), 通过对ZnO进行掺杂, 构建了一种高性能有机-无机复合光电阴极修饰层。尽管PBI-H对可见光有一定的吸收, 但相对于纯ZnO薄膜, 复合薄膜的透光率只在525~610 nm内下降了1%~2%, 对活性层的光吸收造成影响可忽略不计。对复合薄膜性质的研究发现, PBI-H掺杂提高了ZnO薄膜的电子迁移率, 降低了其功函数。在光照下, ZnO:PBI-H的电导率提高到 $4.5 \times 10^{-3} \text{ S/m}$,

表 2 基于PDIs掺杂的氧化锌和PDIs聚合物为阴极修饰层材料的光物理参数和器件的光伏性能参数

Table 2 Photophysical and photovoltaic parameters of cathode interlayers base on PDIs doped ZnO and PDIs based polymers

阴极修饰层	HOMO/ LUMO (eV)	电子迁移率 (cm ² /(V s))	导电率 (S/m)	光学带隙 (eV)	器件结构	PCE (%)	文献
ZnO:PBI-H	-5.58/-3.59	2.02×10 ⁻³	4.5×10 ⁻³ a)	1.99	ITO/ZnO:PBI-H/PTB7:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	9.09	[63]
					ITO/ZnO:PBI-H/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	10.59	[63]
ZnO:PBI-H	-5.58/-3.59	—	—	1.99	ITO/ZnO:PBI-H/PTB7:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	9.43	[64]
					ITO/ZnO:PBI-H/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	10.31	[64]
ZnO:PBI-Py	—	4.32×10 ⁻³ a)	6×10 ⁻³ a)	—	ITO/ZnO: PBI-Py/FBT-Th ₄ (1,4):PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	10.8	[65]
ZnO:HO-PBI-iC7	—	—	—	—	ITO/ZnO:HO-PBI-iC7/PBDB-T-2F:Y6/MoO ₃ /Al	15.95	[66]
					ITO/ZnO:HO-PBI-iC7/PBDB-T-2Cl:IT4F/MoO ₃ /Al	13.30	[66]
ZnO:PBI-COOH	-5.87/-3.94	9.5×10 ⁻⁴ b)	—	1.93	ITO/ZnO:PBI-COOH/J71:ITIC/MoO ₃ /Al	11.68	[67]
					ITO/ZnO:PBI-COOH/PBDB-T-2Cl:IT4F/MoO ₃ /Al	13.48	[67]
ZnO:PBI-SO ₃ H	—	6.8×10 ⁻⁴	5×10 ⁻³ a)	—	ITO/ZnO:PBI-SO ₃ H/PBDB-T-2Cl:ITIC-4F/MoO ₃ /Al	13.6	[68]
					ITO/ZnO:PBI-SO ₃ H/PM6:Y6/MoO ₃ /Al	15.4	[68]
ZnO:PMI-TPP	—	—	—	—	ITO/ZnO/PMI-TPP/PBDB-T:ITIC/MoO _x /Ag	10.42	[69]
ZnO:PMI-TMOPP	—	—	—	—	ITO/ZnO/PMI-TMOPP/PBDB-T:ITIC/MoO _x /Ag	9.87	[69]
Cl ₄ PSi ₂	-7/-4.5	—	—	2.5	ITO/ Cl ₄ PSi ₂ /P3HT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al	1	[70]
Cl ₄ PSi ₂ :F8BT	—	—	—	—	ITO/Cl ₄ PSi ₂ :F8BT/P3HT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al	1.8	[70]
PDI-Cz	-5.46/-3.94	—	—	1.52	ITO/PDI-Cz/PCDTBT:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	4.15	[71]
PF-PDIN	-5.51/-3.83	—	—	1.68	ITO/PF-PDIN/P3HT:PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Ag	3.54	[72]
PPDI-Ac	—	4.76×10 ⁻⁴	—	—	ITO/PEDOT:PSS/PfBT4T-2OD:PC ₇₁ BM/ PPDI-Ac/Ag	9.63	[73]
PDI-PZ	-5.79/-3.77	3.45×10 ⁻⁷	—	2.02	ITP/PEDOT: PSS/PBDTT-TT:PC ₇₁ BM/PDI-PZ/Ag	7.37	[74]
PDI-50	-6.35/-4.53	—	0.21	1.82	ITO/PEDOT: PSS/PBDTT-TT:PC ₇₁ BM/PDI-50/Ag	10.64	[75]

a) 光照条件下; b) 热退火

这是因为在光诱导下, PBI-H分子和ZnO间存在电子转移现象(图5)。采用ZnO:PBI-H作为复合阴极修饰层, PTB7-Th:PC₇₁BM作为活性层的反向器件的光电转换效率较采用纯ZnO的器件提高了2.14%, 而且当阴极修饰层的厚度从30 nm增加到60 nm的过程中, PCE值仅下降了1.8%, 展现了良好的膜厚不敏感性。在另一项研究中^[64], 他们将PBI-H作为ZnO的表面改性剂, 制备了ZnO/PBI-H双层阴极修饰材料。结果表明, PBI-H对ZnO表面的修饰有效降低了其功函数, 而且在热退火过程中, ZnO与PBI-H间形成的N-Zn键增强界面处的结合的同时, 还促进了电荷的传输, 使得基于PTB7:PC₇₁BM活性层的器件取得了9.43%的高效率。基于染料分子掺杂ZnO的光电导阴极界面的研究与发展在提升PSCs器件的光电转换效率与稳定性方面起到了重大的推动作用, 为可印刷制备的厚膜、高性能阴极修

饰材料的开发提供实验与理论指导。

随后, 解增旗等^[65]将一种吡啶基功能化的花酰亚胺衍生物PBI-Py(图3)掺杂到ZnO中, 制备了一个可水溶液加工的复合阴极修饰材料。由于这种阴极修饰材料自身的高电导率(6×10⁻³ S/m), 当基于ITO/ZnO:PBI-Py/PBT-Th₄(1,4):PC₇₁BM/MoO₃/Al结构的反向器件的活性层和阴极修饰层厚度分别达到300和100 nm时, 器件仍能保持超过10%的PCE值。值得一提的是, 该研究发现PBI-Py使ZnO的功函数降低的机理与常见的界面偶极机理有所不同, 而是因为光诱导的电子转移过程使ZnO功函数的发生变化, 为新一代阴极修饰材料提供了一个独特的设计思路。在上述工作的基础上, 解增旗等^[66]通过在花酰亚胺分子结构中引入能够与金属原子Zn形成较强配位作用的羟基(PBI-OH, 图3), 有效提高了有机分子在ZnO薄膜中的单分子分散性, 并

图5 器件结构图以及基于PBI-H掺杂的ZnO (ZnO:PBI-H)的阴极界面修饰层的示意图。修饰层中PBI-H通过化学键与ZnO相连,在光照下加速了电子的传输,产生了高导电性^[63](网络版彩图)

Figure 5 Device configuration and cathode interlayer indicates PBI-H-doped ZnO (ZnO:PBI-H) where PBI-H molecules are chemically bound to ZnO, which accelerates electron transfer between them upon illumination, resulting in high photoconductivity ^[63] (color online).

将这种复合材料(ZnO:PBI-OH)用于非富勒烯太阳能电池器件(活性层为PBDB-T-2F:Y6),获得了接近16%的能量转换效率。

制作柔性光伏器件是有机光伏产业的重要发展方向。柔性器件所采用的基底材料需要具备较好的柔韧性和透光性,然而常用的柔性塑料基底普遍存在不耐高温的缺陷,这对器件制备过程的退火温度造成了一定的限制。2019年,解增旗等^[67]合成了一种新型有机染料分子掺杂剂PBI-COOH (图3),用于增强ZnO在低温退火下的结晶度与电子传输能力。研究发现,相较于纯ZnO薄膜,ZnO:PBI-COOH复合薄膜在130℃的低退火温度下具有更光滑的表面,而且ZnO内部氧空位造成的结构缺陷也明显减少,这是由于ZnO结晶度的提高和与PBI-COOH形成了较好的Zn-O纤维矿结构。此外,与PBI-H相似,在光的诱导下,电子很容易从PBI-COOH转移到ZnO,提高了复合阴极修饰层的导电率,使得以J71:ITIC为活性层的柔性器件的光电转换效率达到9.63%,弯曲100次后仍能保持9.15%的高效率,展现了PBI-COOH在柔性器件中的应用潜力。最近,该课题组^[68]又设计合成一种水溶性染料分子PBI-SO₃H (图3)用于优化ZnO的性能。PBI-SO₃H与ZnO间形成的离子键,有利于单分散掺杂体系的建立。值得一提的是,ZnO:PBI-SO₃H复合薄膜具有较强的空穴阻挡能力,提高了载流子在阴极修饰层中的选择性运输。这类复合阴极修饰材料在不同活性层体系的器件中都取得了较

高的光伏性能,而且研究发现,ZnO:PBI-SO₃H薄膜的最佳退火温度为150℃,也能够满足柔性器件制备的要求。2020年,秦瑞平等^[69]设计合成了两种茈萘单酰亚胺基溴化磷盐PMI-TPP和PMI-TMOPP (图3),并作为ZnO的表面改性剂,应用于以PBDB-T:ITIC为活性层的正反向构器件中。结果表明,在活性层与ZnO间插入一层PMI-TPP,能有效阻挡空穴向阴极传输。与此同时,在光照下,ZnO/PMI-TPP的导电性较纯ZnO也有所增强,最终使得反向器件效率从9.49%提升到10.42%。此外,PMI-TPP/PMI-TMOPP还能诱导给受体发生相分离。能量色散光谱显示PMI-TPP会微量掺杂到活性层中,促进电子从光活性层向界面层进行转移。

4.1.2 茈萘亚胺类聚合物阴极修饰材料

聚合物界面修饰层与有机小分子界面修饰层相比,具有易成膜、机械强度高优点^[43]。构筑此类材料的化学策略主要有如下三种:茈萘亚胺单体自身在特定条件下的自交联、与其他芳香稠环偶联以及柔性侧链的季胺化反应。图6列出了提到的茈萘亚胺类聚合物阴极修饰材料的化学结构式,相关结果列于表2。

为了避免阴极修饰材料在器件制造过程中受到活性层溶剂的侵蚀,2011年,Gregg等^[70]设计合成了以三甲氧基硅烷作为交联基团的PDI分子Cl₄PSi₂ (分子结构见图6)。通过浸泡成膜热退火后处理的方法制备成交联的阴极修饰层直接修饰ITO电极。由于Cl₄PSi₂分子间相互交联的作用,使得材料不溶于活性层溶剂。尽管器件效率较低,但这项研究为避免器件制备中的界面溶剂侵蚀提供了一种新思路。2013年,解增旗和马於光等^[71]设计合成了一种含有4个咪唑基团的PDI分子(PDI-Cz,化学结构如图6所示)。利用咪唑基团在较低的电位下可进行电化学偶联反应的特性,在溶液中通过电化学交联的方法在ITO电极表面制备了具有交联结构的聚合物薄膜,这种交联薄膜不溶于任何溶剂,有利于后续采用溶液加工的方法制备活性层薄膜。将这种交联薄膜用于反向光伏器件,使以PCDTBT:PC₇₁BM为活性层的反向器件获得了4.15%的能量转换效率。电化学交联茈萘亚胺薄膜作为阴极界面使得在制备活性层的过程中能获得更平整的表面形貌,是优化器件层间形貌的有效策略之一。2015年,阳仁强等^[72]合成了一种可溶于水/醇类溶剂的共轭聚合物PF-PDIN (图6),并作为阴极修饰层用于反向光伏器件中。

图6 茚酰亚胺类聚合物阴极修饰材料的化学结构式

Figure 6 Chemical structures of cathode interfacial materials based on PDIs polymer.

这种新型聚合物材料具有成膜均匀、耐溶剂性好和电子提取能力强等优势。在以P3HT:PCBM为活性层的聚合物太阳能电池中获得了3.54%的能量转换效率。

2017年, 黄飞等^[73]通过原位聚合的方法合成了一系列在水/醇类溶剂中具有良好溶解性的聚电解质材料PPDI-X (图6)。研究发现, 改变与聚电解质主链结合的阴离子种类, 可以起到调节材料的掺杂和沉积膜自组装行为的作用, 从而改善材料的电荷传输性能, 同时还可以对膜形貌进行微调。这种聚电解质材料也表现出厚度不敏感的特性, 基于PffBT4T-2OD:PC₇₁BM的光伏器件在PPDI-Ac阴极修饰层厚度达50 nm时, 仍能保持超过70%的填充因子和8%的高PCE值, 显示了这类聚电解质材料在卷对卷印刷大面积制备光伏器件中的应用潜力。2018年, 刘瑶等^[74]通过将PDI与一种双-磺内酯进行开环逐步聚合, 合成了一种新型的PDI类聚合物两性离子阴极修饰材料PDI-PZ (图6), 应用于PBDTT-TT:PC₇₁BM器件中得到了7.37%的最高效率。进一步研究发现, PDI-PZ可以有效增强发生在金属电极和有机半导体界面的电子注入和提取过程。随后, 他们将PDI单元和阳离子聚电解质掺杂剂进行共聚, 通过控制PDI单元和聚电解质单元的摩尔比, 制得了PDI-10、PDI-50、PDI-100三种自掺杂的PDI基离子聚合物(图6)^[75]。研究表明, 随着聚合物中PDI单元的含量增加, 其聚集性增强, 能够形成纤维状结构以提供电子传输通道。PDI单元与聚电解质单元摩尔比为1:1时合成的PDI-50表现最为优异。PDI-50作为阴极修饰层,

在以PBDTT-TT:PC₇₁BM和PBDB-T:ITIC为活性层的富勒烯和非富勒烯体系中, 分别得到了10.64%和10.59%的最高效率, 而且当阴极修饰层厚度增加到40 nm时, 两种体系器件的PCE值仍能超过9%, 表现出PDI-50具有良好的普适性与膜厚不敏感性。

4.2 萘酰亚胺类阴极修饰材料

NDIs由平面共轭的萘环和处于两端的酰亚胺基团以及侧链组成, 化学结构如图7所示。我们同样将萘酰亚胺类阴极修饰材料分为有机小分子和聚合物两类进行总结与归纳。表3总结了以萘酰亚胺类材料作为阴极修饰层的光伏器件性能参数。

4.2.1 萘酰亚胺类有机小分子阴极修饰材料

萘酰亚胺类有机小分子修饰层材料的发展比较晚, 目前的种类也相对较少。2015年, 孙明亮与侯剑辉等^[36]报道了一种氧化胺基取代的水溶性萘酰亚胺衍生物NDIO (图8), 并且将其作为阴极修饰材料应用在反向结构器件中。研究发现, NDIO阴极修饰层有效降低了ITO的功函数(从-4.49 eV降低到-3.96 eV)和表面

图7 萘酰亚胺化学结构式

Figure7 Chemical structure of NDIs.

表 3 NDI类阴极修饰层材料的光物理参数和器件的光伏性能

Table 3 The photophysical and photovoltaic parameters of NDIs as cathode interlayers

阴极修饰层	HOMO/ LUMO (eV)	电子迁移率 (cm ² /(V s))	导电率 (S/m)	光学带隙 (eV)	器件结构	PCE (%)	文献
NDIO	-7.00/-3.98	—	—	3.02	ITO/NDIO/PBDT-TS1:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	9.51	[36]
					ITO/NDIO/PBDTTT-EFT:N2200/MoO ₃ /Al	5.77	[36]
NDI-N	-6.93/-3.98	—	—	2.95	ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T-2F:IT-4F/NDI-N/Al	13.9	[29]
					ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T:ITIC/NDI-N/Al	10.9	[29]
					ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T:IT-M/NDI-N/Al	11.3	[29]
					ITO/PEDOT:PSS/DRTB-T:IDIC/NDI-N/Al	9.1	[29]
x-PNDI-1Th(15%)	—	—	4.04×10 ⁻³	—	ITO/x-PNDI-1Th(15%)/P3HT:PC ₆₁ BM/PEDOT:PSS/Ag	3.42	[77]
PT ₂ NDISB	-5.46/-3.88	2×10 ⁻⁶	—	1.58	ITO/PEDOT:PSS/PBDTTT-TT:PC ₇₁ BM/PT ₂ NDISB/Ag	10.19	[33]
PNDIT-F3N	-5.55/-3.91	2.5×10 ⁻⁴	—	1.64	ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/PNDIT-F3N/Ag	9.04	[43]
PNDIT-F3N-Br	-5.47/-4.18	2.6×10 ⁻⁴	—	1.29	ITO/PEDOT:PSS/PfBT4T-20D:PC ₇₁ BM/PNDIT-F3N-Br/Ag	10.11	[43]
ZnO:PNDIT-F3N-Br	—	—	1.1×10 ⁻³	—	ITO/ZnO:PNDIT-F3N-Br/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	10.04	[78]
P1	-5.96/-3.92	2.98×10 ⁻⁴	—	2.04	ITO/P1/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	8.93	[79]
					ITO/PEDOT:PSS/NT812:PC ₇₁ BM/P1/Al	10.09	[79]
PNDIT10N	-6.37/-4.14	—	—	2.23	ITO/PNDIT10N/TQ1:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	6.7	[80]
					ITO/PNDIT10N/PTNT:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	5.7	[80]
					ITO/PNDIT10N/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	7.0	[80]
PFN-2TNDI	-5.55/-3.91	—	—	1.64	ITO/PEDOT:PSS/PBDT-T:ITIC/PFN-2TNDI/Al	11.1	[81]

粗糙度(从3.33 nm降低到2.09 nm),促进了活性层与电极间形成欧姆接触,降低了接触电阻. NDIO较低的HOMO能级(-7.00 eV)还能有效阻挡空穴向阴极传输,抑制了电极界面处的电荷复合.与此同时,透射光谱显示NDIO薄膜在可见光区域透光率高达97%,不会对活性层的光吸收造成影响.该研究还将NDIO与目前常见的阴极修饰材料ZnO和聚乙氧基乙烯亚胺(PEIE)的性能进行了比较,数据表明在基于PBDT-TS1:PC₇₁BM体系的反向器件中,使用NDIO作为阴极界面层的器件效率为9.51%,与使用ZnO阴极界面层的器件效率(9.67%)相当,略高于使用PEIE阴极界面层的器件(9.32%).值得指出的是,NDIO在全聚合物PBDTTT-EFT:N2200体系器件中也表现出色,将器件的效率从无修饰层的3.23%提高到5.77%,这表明NDIO在全聚合物太阳能电池中也有很大的应用潜力.但实验发现膜厚对NDIO性能的影响较大,膜厚度过大会明显阻

碍活性层对光的吸收,并且降低电极对电子的抽取与收集效率.随后的研究中,宋波、周祎等^[76]将萘酰亚胺衍生物NDIN分子(分子结构见图8)通过化学接枝的方法连接到ITO基底上,同样起到了降低ITO的功函数的作用,并且解决了修饰层与活性层间溶剂正交的问题,使得基于PTB7-Th:PC₇₁BM体系的反向器件光电转换效率达到5.87%.

通过打印技术制备大面积器件是未来光伏产业的生产趋势,这就要求活性层和修饰层材料都能通过印刷技术进行加工.2019年,侯剑辉、许博等为^[29]将NDI-N作为阴极修饰层应用于较大面积的光伏器件中,将基于PBDB-T-2F:IT-4F体系的1 cm²器件的光电转换效率提高到13.2%,这也是当时较大面积器件的最高效率之一.并且当刮涂叶片涂层中NDI-N的浓度从0.1 mg/mL增加到1 mg/mL时,器件的PCE值仍保持在10%以上,展现出了优异的膜厚不敏感性.研究结果

图8 萘酰亚胺类阴极修饰材料化学结构式

Figure 8 Chemical structures of cathode interfacial materials based on NDIs.

表明NDI-N兼顾了高结晶度和良好成膜性的优点。高结晶度和紧密的分子堆积改善了NDI-N层的电子传输性能, 而良好的成膜性使得该材料可用印刷方式进行加工。后续的研究发现NDI-N/IT-4F在界面处存在n掺杂现象, 这可归因于NDI-N分子本身的叔胺基团具有较强的路易斯碱性, 使得电子更容易从NDI-N转移到IT-4F中, 形成界面偶极子层, 促进阴极对电子的抽取(图9(a))。此外, NDI-N较低的LUMO能级还使其能充当电子受体的角色(图9(b)), 促进给体/NDI-N界面处的激子解离, 提高器件的 J_{SC} 。

4.2.2 萘酰亚胺类聚合物阴极修饰材料

除了NDI类小分子外, NDI聚合物体系作为阴极修饰材料的研究也有报道。2011年, 任广禹等^[77]通过在不含有极性基团的聚合物PNDI-1Th中加入交联剂Bis(PFBA)和n型掺杂剂N-DMBI, 报道了一种基于原位n掺杂的交联聚合物阴极修饰材料。研究显示, 交联剂的加入使得聚合物薄膜表面更加光滑, 而且具有更好的抗溶剂性。随着n型掺杂剂在x-PNDI-1Th薄膜中的比例从0上升到15 wt%, 基于P₃HT:PC₆₁BM的方向器件PCE值从0.69%上升到3.42%, 器件性能的改善可归因于阴极修饰层电导率和电子提取效率的提高。该研究为制备聚合物阴极修饰体系提供了一种有效的方

图9 (a) IT-4F与NDI-N掺杂形成的界面偶极子示意图; (b) 激子在供体/NDI-N界面解离的示意图^[29] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Schematic illustration of interfacial dipole formed by the doping between IT-4F and NDI-N; (b) schematic illustration of exciton dissociation at the donor/NDI-N interface ^[29] (color online).

法。2015年, 刘瑶等^[33]通过Suzuki等反应合成了以硫代甜菜碱为侧基, 主链含有NDI的两性共轭聚合物分子PT₂NDISB(图8)。与主链不含NDI的参比共轭聚合物相比, PT₂NDISB显示出更优异的光电性能。PT₂NDISB具有较高的电子迁移率($2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 能够显著降低金属电极功函数(将Ag电极的功函数从-4.45 eV降低到-3.8 eV), 并且可作为光学缓冲层, 调节活性层中的光场分布, 从而增加活性层对光的吸收。以PBDTT-TT:PC₇₁BM为活性层的正向器件, 光电转换效率由没有阴极修饰层的3.17%显著提高到阴极修饰后的10.19%。得益于PT₂NDISB本身的高电子迁移率, 修

饰层膜厚超过20 nm的器件, 仍能保持较高的PCE值. 该研究表明以NDI为构筑单元的聚合物体系在阴极修饰层中有良好的应用前景.

除了针对聚合物主链的研究外, 侧链中的极性基团对修饰层材料的性能也有着显著的影响. 2016年, 华南理工大学黄飞和叶轩立等^[43]报道了两种侧基带有中性叔胺或季胺盐, 主链为NDI单元的n型聚合物类阴极修饰材料PNDIT-F3N和PNDIT-F3N-Br (图8). 开尔文探针测试表明, 相较于PNDIT-F3N, 侧基带有季胺盐的PNDIT-F3N-Br对金属电极的修饰能力更强, 能在电极处形成更大的界面偶极层, 显著降低电极功函数. 其中, PNDIT-F3N在光诱导下会发生分子内胺基向共轭主链的电子转移, 从而提高电导率; PNDIT-F3N-Br中的Br离子则能自发地向NDI单元发生电子转移, 形成自掺杂效应, 提高其电导率(图10). 值得一提的是, 得益于PNDIT-F3N-Br的高电子迁移率, 随着阴极修饰层膜厚的增加, 其调整阴极功函数的能力并未受到影响. 当基于PffBT4T-OD:PC₇₁BM活性层的器件的PNDIT-F3N-Br层厚度增加到100 nm时, 器件仍能保持较为理想的光电转换效率. 随后该课题组将PNDIT-F3N-Br与ZnO结合, 开发了一种有机-无机复合阴极修饰材料^[78], 扩大了PNDIT-F3N-Br的使用范围. 研究发现, 在ZnO中掺入少量PNDIT-F3N-Br, 尽管会在600~700 nm范围内造成少量的光吸收, 但该策略可将ZnO的电导率提高到 1.1×10^{-3} S/m, 并且能够显著降低电荷复合带来的损失. 这种复合阴极修饰材料, 将基于PTB7-Th:PC₇₁BM体系的器件效率从8.52%提升到10.04%. 值得注意的是, 当复合修饰层的厚度为80 nm时, 依然能使器件有较为理想的效率值(8.81%), 从而有望通过打印的方式应用于大面积电池的制备中.

2017年, 黄飞课题组^[79]通过合成一系列以茚和萘酰亚胺作为主链的共轭聚合物, 系统地研究了侧基种类、数量以及主链连接方式对NDI类共轭聚合物的性质以及光伏性能的影响. 研究发现, 随着侧基给电子能力下降或位阻不断增大, 材料的电子迁移率、界面修饰能力和溶解性都显著下降. 而在主链引入刚性乙炔间隔基的P1 (图8), 则可通过增加聚合物的共平面性, 有效提高材料的电子传输性能, 使得NT812:PC₇₁BM体系的器件在阴极修饰层厚度从10 nm增加100 nm时, 器件效率只从10.09%下降到8.03%. 该研究表明增加聚合物骨架刚性是提高这类阴极修饰层材料性能的一个

图10 基于PNDIT-F3N (a)和PNDIT-F3N-Br (b)的肖特基结构器件在暗态和光照下的 J - V 特性曲线^[43] (网络版彩图)

Figure 10 Dark/illuminated J - V characteristics of Schottky-junction devices based on PNDIT-F3N (a) and PNDIT-F3N-Br (b) ^[43] (color online).

有效策略. Andersson等^[80]将NDIN通过Stille偶联反应聚合成共轭聚合物PNDIT10N (图8), 将其应用到基于TQ1:PC₇₁BM、PTNT:PC₇₁BM和PTB7-Th:PC₇₁BM体系的反向器件, 分别取得了6.7%、5.7%和7%的效率值, 其中前两者刷新了当时报道的基于两体系的最高光电转换效率记录, 而PNDI10N在PTB7-Th:PC₇₁BM体系器件中性能表现接近ZnO, 表现出了较好的普遍适用性.

以富勒烯衍生物作为受体材料的聚合物太阳能电池在过去的20年里被广泛研究, 然而由于富勒烯受体的诸多缺点限制了其效率的进一步提升, 此外富勒烯的制备成本较高也限制了其未来的应用前景. 因此, 近年来科学家们将研究重点放在了非富勒烯受体的设计与合成. 构建高性能非富勒聚合物太阳能器件不仅需要发展新型高效受体材料, 还需要开发能与非富勒器件相匹配的界面修饰材料, 从而提高器件的效率与稳定性. 2017年, 黄飞、叶轩立等^[81]将一种以NDI为基本构成单元的窄带隙共轭聚合物PFN-2TNDI (PNDIT-F3N)作为阴极修饰层, 应用于非富勒烯PSCs, 实现了超过11%的高效率. 研究发现, 非富勒烯器件性能的提升并不是因为PFN-2TNDI与受体材料间的掺杂作用, 而是因为给体材料与阴极修饰层存在电荷转移现象, 激子的分离产生了额外的光电流, 且PFN-2TNDI与受体间的能级匹配度好(图11). 该研究提出, 阴极修饰层可以作为器件的“第三组分”, 通过与活性层接触构建一种新型“三元器件”, 为非富勒光伏器件中阴极修饰层的设计提供了一个崭新的思路. 另外, 他们结合两种材料的能级解释了p型材料和n型材料作为修饰层时, 只有n型材料才可以在厚膜条件下工作良好的现象, 从而为厚膜修饰层材料的设计提供了理论指导.

图 11 (a) PFN-2TNDI和PFN的化学结构式; (b) 在体异质结内的激子扩散与传输, 以及给体/PFN-2TNDI界面处发生的电荷转移示意图; (c) 基于PTB7-Th:N2200体异质结和薄/厚阴极修饰层的能级排布及电荷传输示意图^[81] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Chemical structures of PFN-2TNDI and PFN; (b) schematic illustration of the exciton separation and transport in BHJ, and the charge transfer states at the donor/WSCP interface; (c) energy level diagrams of PTB7-Th:N2200 BHJ with thin or thick interface layer ^[81] (color online).

图8列出了上述提到的萘酰亚胺类阴极修饰材料的化学结构式。

5 总结与展望

在近10年里, 芳香亚胺类阴极界面修饰材料发展迅速, 在提升聚合物太阳能电池能量转换效率和稳定性上都起到了重要的作用。中国科研工作者在推动这类材料的发展与创新方面, 作出了一系列有特色的研究工作。随着人们对这类材料结构与性能关系的不断深入, 更多高性能阴极修饰材料不断被研发出来, 而且相关研究已经开始向大面积印刷器件制备靠拢, 在材料方面为未来的有机光伏产业化提供了良好的支撑。本文总结了芳香亚胺类阴极界面修饰材料的研究进展, 结合未来的阴极修饰层在实际应用中的需要, 今后可在以下4个方面做进一步的深入研究。

(1) 目前芳香亚胺有机小分子界面修饰材料因为合成简单且成本较低成为研究的热点。从化学结构上看, 侧链的多功能化和芳香稠环的共平面性是提高这

类材料性能的研究重点。而且有研究表明阴极修饰层能够担当“电子受体”的角色, 提高激子的解离效率, 这也是未来进一步提高器件性能的一条有效途径。此外, 基于该类材料构建有机-无机复合阴极界面体系, 克服自身在导电和吸收上的缺陷, 也是实现光伏器件柔性功能的一个重要研究方向。

(2) 非富勒烯体系替代富勒烯体系是光伏材料发展的趋势。目前非富勒烯体系高效体系的获得大多是基于正向器件, 这主要是由于非富勒烯体系中给受体的表面能相差不大, 不像富勒烯体系中存在的富勒烯受体会在衬底附近富集的问题。因而在正向器件中使用萘酰亚胺类修饰层可以在一定程度上克服其在500 nm波长处附近有一定光吸收的缺点。另外还可以通过调控萘酰亚胺类界面修饰层的折射率, 调节器件中的光场分布, 提高活性层对光的吸收, 以实现更高的器件效率。

(3) 阴极修饰材料的化学稳定性与功函调节能力同样是材料开发过程中需要考虑的重要因素。这就要求研究者在材料的分子设计中采用更为稳定的结构,

来提高材料自身的热分解温度与化学稳定性, 从而改善PSCs器件的整体稳定性. 另外, 还需要进一步提升阴极修饰材料对金属电极功函数的降低能力, 以便选用高功函数金属作正向电池器件的顶部电极, 提升器件在空气中的稳定性.

(4) 开发能与实际应用相兼容的阴极修饰材料.

除了要求材料能在大面积厚膜的情况下仍然能保持较高的导电性能外, 还要求材料在活性层上的沉积不局限于实验室小面积加工中使用的工艺, 要能够与喷墨打印或者刮涂工艺相兼容. 另外修饰层材料还必须能够降低封装过程中封装胶的渗透对活性层造成的影响.

参考文献

- Li X, Zhang W, Usman K, Fang J. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702730
- Li Y. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 723–733
- Li Y, Peng Y. *Sci Sin-Chim*, 2017, 47: 532–553
- Li G, Chang WH, Yang Y. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17043
- Cheng P, Li G, Zhan X, Yang Y. *Nat Photon*, 2018, 12: 131–142
- Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- Yan H, Chen Z, Zheng Y, Newman C, Quinn JR, Dötz F, Kastler M, Facchetti A. *Nature*, 2009, 457: 679–686
- Lin Y, Wang J, Zhang ZG, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2015, 27: 1170–1174
- Zhao W, Li S, Yao H, Zhang S, Zhang Y, Yang B, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7148–7151
- Zhang ZG, Yang Y, Yao J, Xue L, Chen S, Li X, Morrison W, Yang C, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13503–13507
- Yuan J, Zhang Y, Zhou L, Zhang G, Yip HL, Lau TK, Lu X, Zhu C, Peng H, Johnson PA, Leclerc M, Cao Y, Ulanski J, Li Y, Zou Y. *Joule*, 2019, 3: 1140–1151
- Li G, Shrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y. *Nat Mater*, 2005, 4: 864–868
- Peet J, Kim JY, Coates NE, Ma WL, Moses D, Heeger AJ, Bazan GC. *Nat Mater*, 2007, 6: 497–500
- Liu L, Kan Y, Gao K, Wang J, Zhao M, Chen H, Zhao C, Jiu T, Jen A, Li Y. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907604
- He Y, Chen HY, Hou J, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1377–1382
- Liao SH, Jhuo HJ, Cheng YS, Chen SA. *Adv Mater*, 2013, 25: 4766–4771
- Zhang M, Guo X, Ma W, Ade H, Hou J. *Adv Mater*, 2015, 27: 4655–4660
- Liu Q, Jiang Y, Jin K, Qin J, Xu J, Li W, Xiong J, Liu J, Xiao Z, Sun K, Yang S, Zhang X, Ding L. *Sci Bull*, 2020, 65: 272–275
- Jørgensen M, Norrman K, Krebs FC. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 686–714
- Dong S, Zhang K, Xie B, Xiao J, Yip HL, Yan H, Huang F, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1802832
- Sun L, Zeng W, Xie C, Hu L, Dong X, Qin F, Wang W, Liu T, Jiang X, Jiang Y, Zhou Y. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907840
- Hashemi SA, Ramakrishna S, Aberle AG. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 685–743
- Brabec CJ, Shaheen SE, Winder C, Sariciftci NS, Denk P. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 1288–1290
- Roy A, Park SH, Cowan S, Tong MH, Cho S, Lee K, Heeger AJ. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 013302
- He Z, Zhong C, Huang X, Wong WY, Wu H, Chen L, Su S, Cao Y. *Adv Mater*, 2011, 23: 4636–4643
- Yang T, Wang M, Duan C, Hu X, Huang L, Peng J, Huang F, Gong X. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8208
- Li S, Lei M, Lv M, Watkins SE, Tan Z, Zhu J, Hou J, Chen X, Li Y. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 1569–1574
- Zhang ZG, Qi B, Jin Z, Chi D, Qi Z, Li Y, Wang J. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1966
- Kang Q, Ye L, Xu B, An C, Stuard SJ, Zhang S, Yao H, Ade H, Hou J. *Joule*, 2019, 3: 227–239
- Kim Y, Ballantyne A, Nelson J, Bradley D. *Org Electron*, 2009, 10: 205–209
- Zhao F, Jiang L, Wang C. *Sci Sin-Chim*, 2016, 46: 961–972
- Chen LM, Xu Z, Hong Z, Yang Y. *J Mater Chem*, 2010, 20: 2575–2598
- Liu Y, Page ZA, Russell TP, Emrick T. *Angew Chem*, 2015, 127: 11647–11651
- Gu C, Chen Y, Zhang Z, Xue S, Sun S, Zhong C, Zhang H, Lv Y, Li F, Huang F, Ma Y. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301771
- Kumar A, Lakhwani G, Elmaleh E, Huck WTS, Rao A, Greenham NC, Friend RH. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2227–2231

- 36 Zhao K, Ye L, Zhao W, Zhang S, Yao H, Xu B, Sun M, Hou J. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 9565–9571
- 37 Suh Y, Park S, Lee T, Chung W, Kim K, Kim M. *Microsc Microanal*, 2010, 16: 1378–1379
- 38 Gilot J, Barbu I, Wienk MM, Janssen RAJ. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 113520
- 39 Kim J, Kim S, Lee HH, Lee K, Ma W, Gong X, Heeger A. *Adv Mater*, 2006, 18: 572–576
- 40 Huang C, Barlow S, Marder SR. *J Org Chem*, 2011, 76: 2386–2407
- 41 Guo Y, Li Y, Awartani O, Zhao J, Han H, Ade H, Zhao D, Yan H. *Adv Mater*, 2016, 28: 8483–8489
- 42 Wang Z, Zheng N, Zhang W, Yan H, Xie Z, Ma Y, Huang F, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700232
- 43 Wu Z, Sun C, Dong S, Jiang XF, Wu S, Wu H, Yip HL, Huang F, Cao Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2004–2013
- 44 Chen Q, Worfolk BJ, Hauger TC, Al-Atar U, Harris KD, Buriak JM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 3962–3970
- 45 Reilly TH III, Hains AW, Chen HY, Gregg BA. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 455–460
- 46 Bin H, Gao L, Zhang ZG, Yang Y, Zhang Y, Zhang C, Chen S, Xue L, Yang C, Xiao M, Li Y. *Nat Commun*, 2016, 7: 13651
- 47 Bin H, Yang Y, Zhang ZG, Ye L, Ghasemi M, Chen S, Zhang Y, Zhang C, Sun C, Xue L, Yang C, Ade H, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5085–5094
- 48 Zou Y, Dong Y, Sun C, Wu Y, Yang H, Cui C, Li Y. *Chem Mater*, 2019, 31: 4222–4227
- 49 Sun C, Pan F, Qiu B, Qin S, Chen S, Shang Z, Meng L, Yang C, Li Y. *Chem Mater*, 2020, 32: 3254–3261
- 50 Zhang Y, Kan B, Sun Y, Wang Y, Xia R, Ke X, Yi YQ, Li C, Yip HL, Wan X, Cao Y, Chen Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707508
- 51 Zhang N, Chen G, Xu Y, Xu X, Yu L. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 6060–6070
- 52 Tang H, Feng H, Wang H, Wan X, Liang J, Chen Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 25330–25337
- 53 Li Z, Yang D, Zhao X, Li Z, Zhang T, Wu F, Yang X. *RSC Adv*, 2016, 6: 101645
- 54 Yu J, Xi Y, Chueh CC, Xu JQ, Zhong H, Lin F, Jo SB, Pozzo LD, Tang W, Jen AKY. *Nano Energy*, 2017, 39: 454–460
- 55 Song C, Liu X, Li X, Wang YC, Wan L, Sun X, Zhang W, Fang J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 14986–14992
- 56 Li Y, Han M, Yang W, Guo J, Chang K, Wang J, Min J, Li Q, Li Z. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 1840–1848
- 57 Luo Y, Yang H, Li W, Qin Y. *ACS Omega*, 2019, 4: 21178–21186
- 58 Page ZA, Liu Y, Duzhko VV, Russell TP, Emrick T. *Science*, 2014, 346: 441–444
- 59 Duan C, Zhang K, Zhong C, Huang F, Cao Y. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 9071
- 60 Liu Y, Sheri M, Cole MD, Yu DM, Emrick T, Russell TP. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 5677–5681
- 61 Yao J, Qiu B, Zhang ZG, Xue L, Wang R, Zhang C, Chen S, Zhou Q, Sun C, Yang C, Xiao M, Meng L, Li Y. *Nat Commun*, 2020, 11: 2726
- 62 Xie Z, Würthner F. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602573
- 63 Nian L, Zhang W, Zhu N, Liu L, Xie Z, Wu H, Würthner F, Ma Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6995–6998
- 64 Nian L, Zhang W, Wu S, Qin L, Liu L, Xie Z, Wu H, Ma Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 25821–25827
- 65 Nian L, Chen Z, Herbst S, Li Q, Yu C, Jiang X, Dong H, Li F, Liu L, Würthner F, Chen J, Xie Z, Ma Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 7521–7526
- 66 Wen X, Nowak-Król A, Nagler O, Kraus F, Zhu N, Zheng N, Müller M, Schmidt D, Xie Z, Würthner F. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 13051–13055
- 67 Wen X, Fang S, Xu Y, Zheng N, Liu L, Xie Z, Würthner F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 34151–34157
- 68 Luo Y, Fang S, Zheng N, Liu L, Würthner F, Xie Z. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 1694–1701
- 69 Qin R, Guo D, Hu L, Liu Z, Yang J, Liu H, Jiang L, Jiang Y. *Energy Technol*, 2020, 8: 2000072
- 70 Hains AW, Chen HY, Reilly TH, Gregg BA. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 4381–4387
- 71 Feng T, Xiao B, Lv Y, Xie Z, Wu H, Ma Y. *Chem Commun*, 2013, 49: 6283–6285
- 72 Zhao Z, He J, Wang J, Chen W, Wang N, Zhang Y, Yang R. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 4515–4521
- 73 Hu Z, Xu R, Dong S, Lin K, Liu J, Huang F, Cao Y. *Mater Horiz*, 2017, 4: 88–97
- 74 Liu Y, Sheri M, Cole MD, Emrick T, Russell TP. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9675–9678
- 75 Liu Y, Cole MD, Jiang Y, Kim PY, Nordlund D, Emrick T, Russell TP. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705976
- 76 Li Z, Liu Y, Zhang K, Wang Z, Huang P, Li D, Zhou Y, Song B. *Langmuir*, 2017, 33: 8679–8685
- 77 Cho N, Yip HL, Davies JA, Kazarinoff PD, Zeigler DF, Durban MM, Segawa Y, O'Malley KM, Luscombe CK, Jen AKY. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1148–1153
- 78 Dong S, Zhang K, Liu X, Yin Q, Yip HL, Huang F, Cao Y. *Sci China Chem*, 2018, 62: 67–73

- 79 Jia T, Sun C, Xu R, Chen Z, Yin Q, Jin Y, Yip HL, Huang F, Cao Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 36070–36081
- 80 Bjuggren JM, Sharma A, Gedefaw D, Elmas S, Pan C, Kirk B, Zhao X, Andersson G, Andersson MR. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 7130–7139
- 81 Sun C, Wu Z, Hu Z, Xiao J, Zhao W, Li HW, Li QY, Tsang SW, Xu YX, Zhang K, Yip HL, Hou J, Huang F, Cao Y. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1784–1791

Recent advances on aromatic-diimide based cathode interfacial materials for polymer solar cells

Bosen Zou, Ming Zhang, Yanqi Huang, Jia Yao, Yang Bai, Lingwei Xue^{*}, Zhi-Guo Zhang^{*}

School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

**Corresponding authors (email: xlingwei@mail.buct.edu.cn; zgzhang@mail.buct.edu.cn)*

Abstract: As an emerging photovoltaic technology, polymer solar cells (PSCs) have attracted broad interest for both academic and industry communities due to their outstanding advantages, such as lightweight, low cost and easy to process in large areas. In recent years, the power conversion efficiency of PSCs has been improved rapidly, exceeding 17% for the state-of-the-art devices. For device optimization, it has been demonstrated that the efficiency and stability can be significantly improved by constructing efficient organic cathode interfacial materials. Specially, aromatic-diimide based cathode interfacial materials have attracted much attention due to their advantages of excellent electron transport, easily chemical modification and suitable energy levels. In this review, along with the briefly introduction on the basic functions of cathode interlayer, recent progress of cathode interlayer based on perylene diimides and naphthalene diimides was summarized. At last, the perspective and challenge were proposed according to the requirements of practical application.

Keywords: polymer solar cells, cathode interlayer, perylene diimides, naphthalene diimides, efficiency and stability

doi: [10.1360/SSC-2020-0098](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0098)