侧链长度对稠环电子受体光伏性能的影响

朱景帅^{1,2}, 陆恒², 贾博宇², 李振^{1*}, 占肖卫^{2*}

1. 武汉大学化学与分子科学学院, 有机高分子光电功能材料湖北省重点实验室, 武汉 430072

2. 北京大学材料科学与工程学院, 高分子化学与物理教育部重点实验室, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: lizhen@whu.edu.cn; xwzhan@pku.edu.cn

收稿日期: 2021-08-25; 接受日期: 2021-10-09; 网络版发表日期: 2021-12-21

国家自然科学基金(编号: 51761165023, 21734007)资助项目

摘要 本文设计合成了一系列不同侧链长度的稠环电子受体ITIC衍生物, 研究了侧链长度对光伏性能的影响。随着苯基侧链上烷基从C5不断增长到C10, ITIC系列的最高占据分子轨道(HOMO)能级逐渐下降, 最低未占分子轨道(LUMO)能级逐渐升高。溶液中的吸收光谱几乎没有变化, 而薄膜中的吸收光谱逐渐蓝移, 光学带隙增大。电子迁移率逐渐变小。以聚合物J71为电子给体、ITIC系列为电子受体制备的有机太阳能电池器件的开路电压逐渐提高, 短路电流密度逐渐减小, 填充因子在65.4%~68.4%之间, 光电转换效率在9.79%~10.2%之间, 其中, 含C6~C8侧链的受体展现出较高效率。

关键词 有机太阳能电池, 非富勒烯受体, 稠环电子受体, 侧链

1 引言

有机太阳能电池具有重量轻、柔性、半透明、可大面积印刷制备等特点^[1~5], 近年来被研究人员和工业界广泛关注。有机太阳能电池的活性层一般由电子给体和电子受体材料共混制备而成。就电子受体材料而言, 在过去三十年间, 富勒烯衍生物由于具有良好的电荷传输性能, 长期占据着受体材料的主导地位。然而富勒烯衍生物能级难以调控、可见光区吸收弱、易聚集、形貌不稳定、能量损失大等问题限制了有机太阳能电池效率和稳定性的提升, 基于富勒烯受体的有机太阳能电池器件最高效率只有12%左右^[6,7]。因此, 研究人员着眼于非富勒烯受体的开发^[8,9]。

自从2015年占肖卫课题组^[10,11]率先报道了以明星

分子ITIC为代表的稠环电子受体以来, 稠环电子受体材料发展迅猛, 其有机太阳能电池效率不断被刷新, 目前已超过18%^[12~17]。稠环电子受体可以通过模块化的分子设计精确调节材料的能级和带隙, 在近红外区具有很强的吸收, 具有迁移率高、稳定性好、能量损失小等优点, 成为有机太阳能电池领域的研究热点^[18~28]。

在有机太阳能电池给体材料中, 侧链长度对材料的溶解性、吸收、能级、迁移率、活性层形貌等都有影响, 并进一步影响着器件效率^[29~31]。研究人员对稠环电子受体分子的稠核^[32~34]、端基^[35~38]和侧链^[39~45]进行修饰, 以提高其光伏性能, 但对经典的ITIC苯基侧链上烷基长度对材料性能的影响还没有系统性研究。本文报道了6个ITIC同系物(图1a), 其苯基侧链上的烷基从C5增长到C10, 系统研究了烷基链长度对ITIC系

引用格式: Zhu J, Lu H, Jia B, Li Z, Zhan X. Effect of side chain length on photovoltaic performance of fused-ring electron acceptors. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 362–368, doi: 10.1360/SSC-2021-0189

图 1 给受体的化学结构(a), 在薄膜中的吸收光谱(b), 能级图(c) (网络版彩图)

Figure 1 (a) Chemical structures, (b) thin-film absorption spectra, (c) energy levels of donor and acceptors (color online)

列分子的光学和电学等性质的影响, 发现烷基链长度一定程度上影响薄膜吸收光谱、光学带隙、分子轨道能级和电子迁移率. 选取与ITIC系列的吸收和能级相匹配的聚合物J71^[46,47]作给体, 制备了本体异质结有机太阳能电池, 研究了基于ITIC系列分子的器件性能, 发现烷基链长度在一定程度上影响器件的开路电压、短路电流密度、填充因子和光电转换效率, 其中, 含C6~C8侧链的受体展现出较高的器件效率.

2 结果与讨论

2.1 分子合成

ITIC系列分子的合成路线如图S1~S4(网络版补充材料)所示, 化合物经过质谱、氢谱(¹H NMR)和碳谱(¹³C NMR)鉴定. ITIC系列分子在常见的有机溶剂如二氯甲烷、三氯甲烷(CHCl₃)、氯苯、邻二氯苯中都有良好的溶解性.

2.2 光学及电化学性质

如图S5a所示, 在CHCl₃溶液中, ITIC系列分子的最大吸收峰都在679 nm, 摩尔消光系数(ϵ)在 $1.2 \times 10^5 \sim 1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 之间(表1). 如图1b所示, 在薄膜中, ITIC系列分子的最大吸收峰相似, 为702~705 nm. 随着烷基链不断增长, ITIC系列分子的吸收边从780 nm逐渐蓝移至772 nm, 光学带隙从1.59 eV增至1.61 eV(表1). 由循环伏安法(图S5b)测得ITIC系列分子的最高占据分子轨道(HOMO)能级在-5.61~-5.72 eV之间(表1), 最低未占分子轨道(LUMO)能级在-3.95~-3.91 eV之间; 随着烷基链不断增长, HOMO能级逐渐下降, 而LUMO能级逐渐升高.

通过空间电荷限制电流(SCLC)法(图S6)测量ITIC系列的电子迁移率在 $2.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \sim 0.76 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 之间, 随着烷基链不断增长, ITIC系列的电子迁移率逐渐降低(表1).

2.3 有机太阳能电池性能研究

聚合物J71的薄膜在450~650 nm处吸收很强(图1b), 吸收与ITIC系列分子互补; J71的HOMO和LUMO能级分别是-5.45和-3.65 eV (图1c), 与ITIC系列分子能级匹配; 因此选用J71作为给体材料。

用J71:ITIC系列共混制备器件, 在无任何后处理的条件下, 对活性层给受体比例进行优化(表S1), 表2总结了优化器件的开路电压(V_{OC})、短路电流密度(J_{SC})、填充因子(FF)和能量转换效率(PCE)。随着烷基链不断增长, 器件的 V_{OC} 从0.937 V逐渐升高到0.961 V; 而 J_{SC} 从16.3 mA cm⁻²逐渐降低到15.4 mA cm⁻²; 器件的FF在65.4%~68.4%之间, 其中, ITIC-C8器件的FF最高, 为68.4%; 器件的PCE在9.79%~10.2%之间, 其中,

含C6~C8侧链的受体展现出较高效率(10.1%~10.2%) (图2a)。图2b是优化器件的外量子效率(EQE)图, ITIC系列的EQE积分电流值在15.8~15.0 mA cm⁻²之间, 与 J - V 测试的结果误差均在5%以内。

通过测量光电流密度(J_{ph})与有效电压(V_{eff})的关系来研究电荷的产生和提取^[48], 如图2c所示, 在 $V_{eff}>2$ V下, J_{ph} 达到饱和值 J_{sat} , 可以通过 J_{ph}/J_{sat} 计算电荷分离效率。J71:ITIC系列的 J_{ph}/J_{sat} 比值分别为0.917、0.991、0.950、0.982、0.970和0.926, 表明所有的器件都能够进行有效的电荷分离和收集, 其中ITIC-C6和ITIC-C8更优。

通过测量不同光强下器件的光电流, 来研究活性层中电荷的复合(图2d), J_{SC} 依赖于入射光强(P_{light}): $J_{SC} \propto P_{light}^{\alpha}$ ^[49], 其中, α 等于1表示双分子复合可以忽

表 1 ITIC系列基本性质

Table 1 Basic properties of the ITIC series

compound	λ_{max} (nm)		ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{edge} (nm)	E_g (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ_e (10 ⁻⁴ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
	solution	film						
ITIC-C5	679	705	1.5×10 ⁵	780	1.59	-5.61	-3.95	2.64
ITIC-C6	679	705	1.6×10 ⁵	778	1.59	-5.65	-3.94	2.45
ITIC-C7	679	705	1.2×10 ⁵	776	1.60	-5.66	-3.94	1.03
ITIC-C8	679	703	1.4×10 ⁵	774	1.60	-5.66	-3.92	0.90
ITIC-C9	679	702	1.5×10 ⁵	773	1.60	-5.71	-3.92	0.83
ITIC-C10	679	703	1.4×10 ⁵	772	1.61	-5.72	-3.91	0.76

表 2 优化器件的性能参数(平均数据由15个器件得出, 括号内是最高性能器件参数)

Table 2 Photovoltaic performance of the optimized OSCs based on J71: acceptors (average data are obtained from 15 devices, best data in brackets)

blend	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	calculated J_{SC} (mA cm ⁻²)
J71:ITIC-C5	0.936±0.004 (0.937)	16.1±0.2 (16.3)	63.7±1.1 (65.4)	9.60±0.2 (9.99)	15.8
J71:ITIC-C6	0.939±0.005 (0.943)	15.9±0.4 (16.2)	67.1±1.3 (66.6)	10.0±0.4 (10.2)	15.5
J71:ITIC-C7	0.940±0.003 (0.945)	15.7±0.5 (16.1)	65.5±0.7 (66.4)	9.66±0.3 (10.1)	15.3
J71:ITIC-C8	0.950±0.007 (0.954)	15.6±0.2 (15.7)	66.9±0.8 (68.4)	9.92±0.3 (10.2)	15.3
J71:ITIC-C9	0.957±0.006 (0.961)	15.4±0.4 (15.7)	65.1±1.4 (66.1)	9.69±0.3 (9.97)	15.2
J71:ITIC-C10	0.960±0.005 (0.961)	15.2±0.6 (15.4)	64.6±1.0 (66.2)	9.43±0.3 (9.79)	15.0

图 2 J71:ITIC 系列器件的 J - V 曲线(a), EQE 图(b), J_{ph} 与 V_{eff} 曲线(c), 电流随光强变化曲线(d) (网络版彩图)

Figure 2 (a) J - V curves, (b) EQE spectra, (c) J_{ph} versus V_{eff} characteristics, J_{sc} versus light intensity (d) of optimized devices based on J71:ITIC series (color online)

略, 而 α 小于 1 表示在电荷传输过程中发生了一定程度的双分子复合. J71:ITIC 系列的 α 值分别是 0.989、0.988、0.998、0.985、0.978 和 0.996, 表明短路情况下, 所有器件的双分子复合都很少.

用 SCLC 法(图 S7)测量 J71:ITIC 系列共混膜的空穴迁移率(μ_h)和电子迁移率(μ_e), μ_h 在 $6.5 \times 10^{-5} \sim 13.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 之间, μ_e 在 $4.6 \times 10^{-5} \sim 8.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 之间, μ_h/μ_e 值在 0.77~2.6 之间(表 S2), 其中, J71:ITIC-C8 共混膜的 μ_h/μ_e 最接近 1, 说明其电荷传输最平衡, 与其最高的 FF 相一致.

2.4 共混薄膜形貌

采用原子力显微镜(AFM)和透射电子显微镜(TEM)对 J71:ITIC 系列共混膜的形貌进行了研究. 在 AFM 高度图(图 3)中, 所有共混膜都较平滑, 其粗糙度(R_q)在 1.59~2.18 nm 之间. 从 TEM 图像(图 S8)可以看出,

所有的共混膜都呈现出致密连续的微结构.

3 结论

本文合成了侧链长度不同的 ITIC 系列分子, 苯基侧链上的烷基从 C5 增长到 C10, 并系统研究了烷基长度对稠环电子受体光电性质和器件性能的影响. 随着烷基侧链的不断增长, ITIC 系列分子带隙逐渐变宽, 薄膜中的吸收光谱逐渐蓝移; HOMO 能级逐渐下降, LUMO 能级逐渐升高, 电子迁移率逐渐变小. 选用聚合物 J71 作给体与 ITIC 系列共混, 制备有机太阳能电池器件. 随着 ITIC 系列分子烷基侧链的不断增长, 器件的 V_{oc} 逐渐提高, J_{sc} 逐渐变小, FF 在 65.4%~68.4% 之间, 器件效率在 9.79%~10.2% 之间, 其中, ITIC-C6 和 ITIC-C8 都达到了 10.2%. 结果表明, C6~C8 实现了相对较高的器件效率, 而 C10 的效率下降明显, 这为稠环电子受体侧链长度的选择提供了指导.

图 3 J71:ITIC 系列共混膜的AFM高度图(网络版彩图)

Figure 3 AFM height images of J71:ITIC series blended films (color online).

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Li Y. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 723–733
- Lu L, Zheng T, Wu Q, Schneider AM, Zhao D, Yu L. *Chem Rev*, 2015, 115: 12666–12731
- Heeger AJ. *Adv Mater*, 2014, 26: 10–28
- Li T, Zhan X. *Acta Chim Sin*, 2021, 79: 257–283 (in Chinese) [李腾飞, 占肖卫. 化学学报, 2021, 79: 257–283]
- Krebs FC, Espinosa N, Hösel M, Søndergaard RR, Jørgensen M. *Adv Mater*, 2014, 26: 29–39
- Zhao J, Li Y, Yang G, Jiang K, Lin H, Ade H, Ma W, Yan H. *Nat Energy*, 2016, 1: 15027
- Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- Yan C, Barlow S, Wang Z, Yan H, Jen AKY, Marder SR, Zhan X. *Nat Rev Mater*, 2018, 3: 18003
- Cheng P, Li G, Zhan X, Yang Y. *Nat Photon*, 2018, 12: 131–142
- Lin Y, Wang J, Zhang ZG, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2015, 27: 1170–1174
- Lin Y, Zhang ZG, Bai H, Wang J, Yao Y, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 610–616
- 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
- Lin Y, Nugraha MI, Firdaus Y, Scaccabarozzi AD, Aniés F, Emwas AH, Yengel E, Zheng X, Liu J, Wahyudi W, Yarali E, Faber H, Bakr OM, Tsetseris L, Heeney M, Anthopoulos TD. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 3663–3671
- Yuan J, Zhang H, Zhang R, Wang Y, Hou J, Leclerc M, Zhan X, Huang F, Gao F, Zou Y, Li Y. *Chem*, 2020, 6: 2147–2161
- Li C, Zhou J, Song J, Xu J, Zhang H, Zhang X, Guo J, Zhu L, Wei D, Han G, Min J, Zhang Y, Xie Z, Yi Y, Yan H, Gao F, Liu F, Sun Y. *Nat Energy*, 2021, 6: 605–613
- Bi P, Zhang S, Chen Z, Xu Y, Cui Y, Zhang T, Ren J, Qin J, Hong L, Hao X, Hou J. *Joule*, 2021, 5: 2408–2419
- Chen Z, Song W, Yu K, Ge J, Zhang J, Xie L, Peng R, Ge Z. *Joule*, 2021, 5: 2395–2407

- 18 Wang J, Zhan X. *Acc Chem Res*, 2021, 54: 132–143
- 19 Dai S, Zhan X. *Acta Polym Sin*, 2017: 1706–1714 (in Chinese) [代水星, 占肖卫. 高分子学报, 2017: 1706–1714]
- 20 Li T, Wu Y, Zhou J, Li M, Wu J, Hu Q, Jia B, Pan X, Zhang M, Tang Z, Xie Z, Russell TP, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 20124–20133
- 21 Jia B, Wang J, Wu Y, Zhang M, Jiang Y, Tang Z, Russell TP, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19023–19031
- 22 Wang J, Zhang J, Xiao Y, Xiao T, Zhu R, Yan C, Fu Y, Lu G, Lu X, Marder SR, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9140–9147
- 23 Ma Y, Cai D, Wan S, Wang P, Wang J, Zheng Q. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 21627–21633
- 24 Zhu J, Ke Z, Zhang Q, Wang J, Dai S, Wu Y, Xu Y, Lin Y, Ma W, You W, Zhan X. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704713
- 25 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
- 26 Lin Y, He Q, Zhao F, Huo L, Mai J, Lu X, Su CJ, Li T, Wang J, Zhu J, Sun Y, Wang C, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2973–2976
- 27 Wang W, Yan C, Lau TK, Wang J, Liu K, Fan Y, Lu X, Zhan X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701308
- 28 Li T, Dai S, Ke Z, Yang L, Wang J, Yan C, Ma W, Zhan X. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705969
- 29 Deng D, Zhang Y, Yuan L, He C, Lu K, Wei Z. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1400538
- 30 Mei J, Bao Z. *Chem Mater*, 2013, 26: 604–615
- 31 Min J, Luponosov YN, Gerl A, Polinskaya MS, Peregodova SM, Dmitryakov PV, Bakirov AV, Shcherbina MA, Chvalun SN, Grigorian S, Kaush-Busies N, Ponomarenko SA, Ameri T, Brabec CJ. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301234
- 32 Dai S, Li T, Wang W, Xiao Y, Lau TK, Li Z, Liu K, Lu X, Zhan X. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706571
- 33 Dai S, Zhao F, Zhang Q, Lau TK, Li T, Liu K, Ling Q, Wang C, Lu X, You W, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1336–1343
- 34 Kan B, Feng H, Wan X, Liu F, Ke X, Wang Y, Wang Y, Zhang H, Li C, Hou J, Chen Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4929–4934
- 35 Zhao W, Li S, Yao H, Zhang S, Zhang Y, Yang B, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7148–7151
- 36 Li S, Ye L, Zhao W, Zhang S, Mukherjee S, Ade H, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28: 9423–9429
- 37 Xie D, Liu T, Gao W, Zhong C, Huo L, Luo Z, Wu K, Xiong W, Liu F, Sun Y, Yang C. *Sol RRL*, 2017, 1: 1700044
- 38 Aldrich TJ, Matta M, Zhu W, Swick SM, Stern CL, Schatz GC, Facchetti A, Melkonyan FS, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 3274–3287
- 39 Lin Y, Zhao F, He Q, Huo L, Wu Y, Parker TC, Ma W, Sun Y, Wang C, Zhu D, Heeger AJ, Marder SR, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4955–4961
- 40 Aldrich TJ, Swick SM, Melkonyan FS, Marks TJ. *Chem Mater*, 2017, 29: 10294–10298
- 41 Yang Y, Zhang ZG, Bin H, Chen S, Gao L, Xue L, Yang C, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15011–15018
- 42 Dai S, Zhou J, Chandrabose S, Shi Y, Han G, Chen K, Xin J, Liu K, Chen Z, Xie Z, Ma W, Yi Y, Jiang L, Hodgkiss JM, Zhan X. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000645
- 43 Wang J, Wang W, Wang X, Wu Y, Zhang Q, Yan C, Ma W, You W, Zhan X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702125
- 44 Zhao F, He D, Xin J, Dai S, Xue H, Jiang L, Wei Z, Ma W, Zhan X, Li Y, Wang C. *Sci China Chem*, 2019, 62: 790–796
- 45 Dai S, Zhou J, Lau TK, Rech JJ, Liu K, Xue P, Xie Z, Lu X, You W, Zhan X. *Small Struct*, 2020, 1: 2000006
- 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 Zhang ZG, Bai Y, Li Y. *Chin J Polym Sci*, 2021, 39: 1–13
- 48 Faist MA, Shoaee S, Tuladhar S, Dibb GFA, Foster S, Gong W, Kirchartz T, Bradley DDC, Durrant JR, Nelson J. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 744–752
- 49 Riedel I, Parisi J, Dyakonov V, Lutsen L, Vanderzande D, Hummelen J. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 38–44

Effect of side chain length on photovoltaic performance of fused-ring electron acceptors

Jingshuai Zhu^{1,2}, Heng Lu², Boyu Jia², Zhen Li^{1*}, Xiaowei Zhan^{2*}

¹ Hubei Key Lab on Organic and Polymeric, Opto-Electronic Materials, Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China

² Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding authors (email: lizhen@whu.edu.cn, xwzhan@pku.edu.cn)

Abstract: A series of ITIC analogues with various alkyl groups on the phenyl side chains were synthesized, and the effects of the alkyl length on the photovoltaic performance of the ITIC series were studied. Increasing alkyl length from pentyl to decyl slightly down-shifts highest occupied molecular orbital energy level and up-shifts lowest unoccupied molecular orbital energy level. In the solution, the absorption spectra of these six molecules are almost the same, but those in the films are slightly blue-shift with increasing the alkyl length. Electron mobility of the ITIC series gradually decreases with increasing the alkyl length. Organic solar cells based on J71:ITIC series blends were fabricated. With increasing the alkyl length of the ITIC series, open-circuit voltage slightly increases, short-circuit current density gradually decreases, fill factors are 65.4%–68.4%, power conversion efficiencies are 9.79%–10.2%, and the ITIC derivatives with C6, C7 and C8 side chains yield higher values of 10.1%–10.2%.

Keywords: organic solar cells, nonfullerene acceptor, fused-ring electron acceptor, side chain

doi: [10.1360/SSC-2021-0189](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0189)