[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201803272

www.whxb.pku.edu.cn

Fluorination: An Effective Molecular Design Strategy for Efficient Photovoltaic Materials

DENG Dan, ZHOU Erjun *, WEI Zhixiang *

National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, P. R. China.

Abstract: Organic solar cells (OSCs) have received widespread attention for their advantages of cheap, light, flexible characteristics and roll-to-roll printing technology. However, the efficiencies of OSCs are still lower than 50% of the theoretical Shockley-Queisser detailed-balance efficiency limit. Consequently, to further improve device performance, it is significant to develop molecular design strategies to lower the energy loss and enhance the utilization of absorbed photons. From the molecular design aspects, down-shifting energy levels is an effective way to lowering the energy loss in order to obtain a high open circuit voltage, and optimizing

the morphology is an efficient approach to lowering the fill factor and current density loss. Introduction of fluorine atom in molecules is an effective molecular design strategy to realize both above-mentioned requirements. In this review, starting from the characteristics of fluorine atoms, we summarized the fluorination effects on adjusting molecular levels. Whether the fluorine attached to the donor units, acceptor units or π -bridge units, it could efficiently downshift the energy levels. However, fluorinating the molecular backbone affects the energy levels more significantly than fluorinating the side chains of the two-dimensional structures. The introduction of fluorine is also an effective approach to optimize molecular packing and morphology. Generally, whether the fluorine attached to the donor units, acceptor units or π -bridge units, it can effectively increase molecular coherence length, decrease π - π stacking distance, and enhance domain purity. However, there is a saturation of the fluorine on the backbone, further introduction of the fluorine can accelerate molecular aggregation and induce disorder. In addition, the position of fluorination is important. In this review, we also briefly discuss the fluorination strategy for representative and high-efficiency photovoltaic material designs, including small molecule, polymer, and non-fullerene OSCs, mainly focusing on improving efficiency by reducing the efficiency losses. Fluorination is advantageous only for OSCs with high HOMO energy levels or poor molecular packing; otherwise, it can compromise device performance. OSCs based on narrow band-gap non-fullerene acceptors with low energy loss show promise for highly efficient device performance. Fluorination provides an effective means to fine-tune energy levels and form ideal microstructures to further reduce the efficiency loss and achieve a breakthrough in device performance.

Key Words: Fluorination; Energy level; Morphology; Energy loss; Power conversion efficiency

Received: February 23, 2018; Revised: March 22, 2018; Accepted: March 23, 2018; Published online: March 27, 2018.

*Corresponding authors. Email: weizx@nanoctr.cn (W.Z.); zhouej@nanoctr.cn (Z.E.). Tel.: +86-010-82545565.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51603051, 21125420) and the Youth Innovation Promotion Association CAS. 国家自然科学基金(51603051, 21125420)和中国科学院青年创新促进会资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

氟化策略：高效有机光伏材料的设计与应用

邓丹, 周二军*, 魏志祥*

国家纳米科学中心, 北京 100190

摘要: 有机太阳能电池具有成本低廉、质量轻、柔性可折叠以及可以大面积印刷等优点, 受到广泛关注。但与无机太阳能电池相比, 其能量损失较高。在有机光伏分子中引入氟原子是一种有效提高器件性能的分子设计策略。本文从氟原子特点出发, 总结了氟化给体、 π 桥和受体单元对分子能级调控和形貌优化的作用, 阐明了氟原子降低能量损失的内在原因; 并通过代表性分子设计实例, 简要阐述了氟化策略在高效聚合物给体材料、高效可溶性小分子给体材料以及高效非富勒烯受体材料中的应用; 最后, 对氟化策略的应用进行了总结, 并展望了未来的研究方向。

关键词: 氟化; 能级; 形貌; 能量损失; 光电转换效率

中图分类号: O646

1 引言

有机太阳能电池具有成本低廉、质量轻、柔性可折叠以及可以大面积印刷等优点, 成为太阳能光伏技术的研究热点¹⁻⁷。近年来, 通过新材料的设计合成⁸⁻¹²、器件结构的优化、活性层形貌的调控以及工作机制的深入研究, 有机太阳能电池光电转换效率(PCE)得到了大幅度提升。其中文献报导的基于可溶性有机光伏小分子的PCE已经超过11%^{13,14}, 而基于聚合物的PCE已经超过13%⁸。但是, 要实现有机太阳能电池的实际应用, 需要发展更有效的分子设计策略, 开发更高效的光伏材料, 实现器件性能的进一步提升。

2016年, Sinke教授¹⁵等基于Shockley-Queisser模型的效率极限, 总结了不同光伏器件的最佳效率与理论效率(η_{SQ})的差距(图1)。无机半导体单晶太阳能电池(单晶硅, 砷化镓和磷化铟镓)的最高效率可以到达理论效率的75%以上, 多晶硅、薄膜以及钙钛矿太阳能电池的最高效率可达理论效率的50%–75%。然而, 基于有机聚合物和小分子的最高效率只有理论效率的不到50%。相比于无机太阳能电池和钙钛矿, 有机太阳能电池效率与理论极限的差别依然很大, 其中短路电流的损失达到

20%, 开路电压和填充因子的损失超过了50% (图1)¹⁵。因此要设计出突破性的高效率光伏材料的关键因素之一是如何从分子设计的角度提高光子利用率和降低能量损失¹⁵⁻¹⁸。

从吸收光谱和分子能级的角度考虑, 降低能量损失需要在拓宽吸收光谱(即减小带隙)的同时保持较高的开路电压。但是, 有机太阳能电池中, 保证开路电压降低带隙在很多情况下会导致外量子效率(EQE)的降低。2011年, 埃因霍温科技大学的Janssen教授课题组¹⁹, 基于吡咯并吡咯二酮(DPP)体系合成了一系列材料, 探讨其能量损失($E_{g,loss} = \min(E_{g,acceptor}, E_{g,donor}) - eV_{oc}$; 其中 $E_{g,acceptor}$ 和 $E_{g,donor}$ 指给体材料和受体材料的光学带隙)与EQE的关系, 发现能量损失的增大与EQE提升呈现线性关系。其中能量损失最低的只有0.65 eV, 但其EQE的最高值不到40%, 因而其PCE只有4.7%, 这主要是因为激子分离的驱动力过小(ΔE_{LUMO} , 给体和受体材料两者最低电子未占据轨道能级之差)¹⁹。然而, 随着材料的不断丰富, 研究者们也开发了一系列低能量损失高EQE值的材料体系^{16,20,21}, 即降低能量损失和保证高EQE并不矛盾。在较低的电荷分离驱动力下, 有机光伏材料

周二军, 研究员, 出生于1980年。2007年在中国科学院化学研究所获得博士学位。2007年至2014年先后在日本科学技术振兴机构、日本东京大学、日本理化学研究所从事科学研究工作。2014年3月被聘为国家纳米科学中心研究员。主要从事有机光电材料的设计合成及器件研究。

魏志祥, 研究员, 出生于1975年。2003年在中国科学院化学研究所获得博士学位。2003年至2005年, 先后在德国马普胶体界面研究所和加拿大多伦多大学从事博士后研究; 2006年被聘为国家纳米科学中心研究员。主要研究方向为有机光电材料的自组装和柔性器件。

图1 各光伏材料器件性能的限制因素

Fig. 1 Limiting process in photovoltaic materials.

The figure is extracted from reference 15, copyright Science.

中的激子也可以有效的分离,产生电荷。因此,如何在降低能量损失的同时提高光子的利用率是高效光伏材料设计的关键问题。而氟化策略在调控分子能级的同时可以实现活性层形貌的优化,是解决上述关键问题的有效途径之一²²⁻²⁴。

因此,本文将重点介绍氟原子的特点和功能,通过综述氟原子设计策略在高效聚合物给体材料、高效可溶性小分子给体材料和非富勒烯受体材料中的应用,阐述氟化材料如何降低能量损失的同时提高器件性能(包括高开路电压,填充因子和EQE),为高效光伏材料的设计提供参考。

2 氟原子作用

氟原子是元素周期表中独特的元素,它是电负性最强的原子,鲍林电负性为4.0,远大于氢原

子。但是它的范德华半径很小(0.135 nm),只略比氢原子大(0.12 nm)^{22,24,25}。因此,相比于氰基和羰基等取代物而言,氟原子是最小的吸电子基团。在组成有机光伏分子的典型给体、受体和 π 桥单元中(π 桥大部分由噻吩,苯环组成,因此氟化 π 桥包含在氟化给体单元中),均可以将不同位置的氢原子替换为氟原子(图2)。

本部分将系统介绍氟原子在光伏材料能级调控和形貌调控中的作用。

2.1 氟原子调控能级

氟原子作为最小的吸电子基团,由于其强的电负性,早期在有机光电材料的应用主要是在有机场效应晶体管中。利用氟化可以降低最高电子占据轨道(HOMO)和最低电子未占据轨道(LUMO),降低电子注入的势垒和提高空穴注入的势垒,从而实现从 p 型半导体到双极性半导体再到 n 型半导体的调控,或者提高分子的 n 型性能²⁶⁻²⁸。2017年,王佛松研究员课题组²⁹阐述了氟原子在调控能级中的作用,并通过氟化实现了 p 型材料到 n 型材料的转变。在有机光伏材料的设计中,2009年,加州大学Yang教授课题组³⁰将氟原子引入聚合物给体材料PBDTTT-C的分子骨架中,用氟取代了受体单元辛羰基取代的并噻吩(TT)的氢原子(对应的分子为PBDTTT-CF)。相比于氟化前,聚合物的HOMO能级从-5.12 eV降到了-5.22 eV,开路电压从0.70 V提升到了0.76 V,器件性能提高到了7.7%。2011年,芝加哥大学俞陆平教授^{31,32}基于聚合物PBTF0,在给体单元苯并二噻吩(BDT)的分子

图2 常见氟化的给体单元和受体单元

Fig. 2 Fluorinated donor units and acceptor units.

骨架给体单元和受体单元TT上分别或者同时引入氟原子(PBTF1、PBTF2和PBTF3),其HOMO能级从 -4.94 eV降到了 -5.48 eV,但是开路电压并没有如期望般增加。尤其对于PBTF1到PBTF3,其开路电压基本维持在 0.70 V,且其器件性能从5%降到了2.7%。这可能是因为处于分子骨架上的氟对电子云密度调控能力过强,从而降低了激子分离的驱动力,同时又对分子的有序堆积产生不利影响导致的。2014年,中国科学院化学研究所侯剑辉研究员课题组³³基于PBT-0F在噻吩取代的苯并二噻吩(TBDT)的二维结构噻吩上(非分子骨架)和TT上引入氟原子(PBT-1F、PBT-2F和PBT-3F),其HOMO能级从 -4.90 eV降低到了 -5.20 eV,其开路电压从 0.56 V提升到了 0.78 V,相应的器件性能从4.5%提高到了8.6%。2015年,四川大学的彭强教授课题组将氟取代的TBDT引入到小分子给体材料DR3TBDTT³⁴,设计并合成了分子DR3TBDTTF。相比于氟化前,其降低了HOMO能级,改进了开路电压和器件性能。综上所述,氟原子不论取代在给体还是受体单元,聚合物还是小分子均可以有效的降低HOMO和LUMO能级,实现整个分子能级下移。但是相对于取代在分子共轭骨架上而言,氟取代在二维结构上对分子能级的调控更加精细可控。本章节所涉及的分子结构见图3,具体器件性能参数见表1。

2.2 氟原子调控形貌

由于氟原子的强电负性,其可通过弱相互作用力提高分子内平面性和分子间的相互作用力,如 $F\cdots H$ 、 $F\cdots S$ 、 $F\cdots \pi$ 等^{22,24,35}。2012年Bazan和Heeger^{5,36}教授课题组将氮原子引入以苯并噻二唑为受体单元的小分子给体材料(DTS(BTTh₂)₂)中合成分子DTS(PTTh₂)₂,使器件性能从0.18%提升到了6.7%。这主要归因于分子聚集的有序性提高,使得其在膜中的吸收光谱红移幅度增大、分子结晶性和迁移率大幅度提高。作者认为这种更有秩序的聚集是由于氮的引入稳定了分子构象提高了偶极矩方向的一致性。后来,他们将氟原子取代氮原子合成分子DTS(FBTTh₂)₂,取得同样的效果,器件性能从6.7%提升到了7.1%³⁷。但是美国西北大学Ratner教授³⁵等计算了常见元素之间的非共价键作用力对分子构象的影响,发现在共轭单元中, $F\cdots H$ 作为分子锁的作用并不如 $O\cdots H$ 和 $N\cdots H$ 。作者解释的是由于氟原子亲核能力不强,而且氟和 π 电子作用力很强,使得其被 π 电子所束缚,导致它很难参与到分子内部的电子离域,所以其分子锁功能并不如 $N\cdots H$ 和 $O\cdots H$ 。相比于 $O\cdots S$ 和 $N\cdots S$, $F\cdots S$ 的分子锁作用也要弱一些。因此,将氟引入分子骨架作为分子锁来稳定分子构象的文献报导远不如氧和氮的多。

氟原子作为吸电子基团,增大了分子的偶极,加强了分子间的静电作用力从而利于分子间的聚集³⁸。2011年,美国北卡罗莱纳大学You教授课

图3 调控分子能级部分中的氟化分子结构

Fig. 3 Fluorinated molecular structures for tuning energy levels.

表 1 基于氟的作用部分所涉及到的材料的具体器件性能参数
Table 1 Detailed parameters of the optimized device referred to fluorination effects.

Device	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	Hole mobility/ $(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	Ref.
PBDTTT-C:PC ₇₁ BM	-5.12	-3.35	0.70	14.7	64.1	6.6	2.0×10^{-4}	30
PBDTTT-CF:PC ₇₁ BM	-5.22	-3.45	0.76	15.2	66.9	7.7	7.0×10^{-4}	30
PBTf0:PC ₇₁ BM	-4.94	-3.22	0.58	14.1	62.4	5.1	2.7×10^{-4}	32
PBTf1:PC ₇₁ BM	-5.15	-3.31	0.74	14.1	68.9	7.2	4.1×10^{-4}	32
PBTf2:PC ₇₁ BM	-5.41	-3.60	0.68	11.0	43.4	3.2	1.8×10^{-4}	32
PBTf3:PC ₇₁ BM	-5.48	-3.69	0.75	9.1	39.4	2.7	7.0×10^{-5}	32
PBT-0F:PC ₇₁ BM	-4.90	-3.10	0.56	12.2	66.7	4.5		33
PBT-1F:PC ₇₁ BM	-4.95	-3.12	0.60	14.3	65.7	5.6		33
PBT-2F:PC ₇₁ BM	-5.15	-3.27	0.74	14.4	67.7	7.2		33
PBT-3F:PC ₇₁ BM	-5.20	-3.30	0.78	15.2	72.4	8.6		33
DR3TBDTT:PC ₇₁ BM	-5.13	-2.90	0.90	13.92	73.3	9.18	5.43×10^{-4}	34
DR3TBDTTF:PC ₇₁ BM	-5.23	-2.91	0.93	14.10	74.7	9.80	5.82×10^{-4}	34
DTS(BTTh ₂) ₂ :PC ₇₁ BM	-5.15	-3.57	0.78	0.9	25.4	0.18	0.01 ^a	36
DTS(PTTh ₂) ₂ :PC ₇₁ BM	-5.22	-3.72	0.78	14.4	59.3	6.70	0.20 ^a	36
DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₁ BM	-5.12	-3.34	0.81	12.8	68	7.0		37
PBnDT-HTAZ:PC ₆₁ BM	-5.29	-2.87	0.71	11.28	54.5	4.36	2.94×10^{-4}	39
PBnDT-FTAZ:PC ₆₁ BM	-5.36	-3.05	0.79	12.45	72.2	7.10	1.03×10^{-3}	39
F0:PC ₇₁ BM	-5.38		0.731	11.27	46.6	3.84	1.70×10^{-4}	40
F25:PC ₇₁ BM	-5.45		0.742	12.27	54.3	4.94		40
F50:PC ₇₁ BM	-5.39		0.764	12.44	62.3	5.92		40
F75:PC ₇₁ BM	-5.39		0.780	12.21	64.9	6.18		40
F100:PC ₇₁ BM	-5.45		0.797	12.75	70.6	7.17	1.20×10^{-3}	40
PBnDT-DTBT :PC ₇₁ BM	-5.42		0.78	11.7	47.6	4.53	3.0×10^{-4}	41
PBnDT-DTfBT:PC ₇₁ BM	-5.48		0.85	11.4	50.6	5.28	2.9×10^{-4}	41
PBnDT-DTffBT:PC ₇₁ BM	-5.53		0.90	12.2	62.1	7.16	3.6×10^{-4}	41
PDTQX:PC ₇₁ BM	-5.48	-3.66	0.79	4.67	42	1.56	6.0×10^{-5}	42
PDFDTQX:PC ₇₁ BM	-5.62	-3.75	0.91	10.61	62	6.08	1.2×10^{-3}	42
PNTz4T:PC ₇₁ BM	-5.14	-3.46	0.71	19.4	0.73	10.1	3.4×10^{-3}	43
PNTz4TF2:PC ₇₁ BM	-5.38	-3.53	0.82	19.3	0.67	10.5	1.5×10^{-3}	43
PNTz4TF4:PC ₇₁ BM	-5.49	-3.56	0.93	10.5	0.66	6.5	1.8×10^{-4}	43

^a hole mobility measured by organic field effect transistor methods, the others are measured by space charge limited current methods.

题组³⁹将氟引入苯并三唑(TAZ)，以BDT作为给体单元的聚合物中(PBnDTTAZ)，合成分子PBnDTFTAZ。引入氟后，聚合物的器件性能从4%提升到了7%，这主要源于填充因子从50%提升到了70%。为了深入探讨氟原子的引入如何影响填充因子，他们合成了系列不同比例的氟取代的TAZ(从0、0.25、0.5、0.75到1，对应聚合物分别为F0、F25、F50、F75和F100)⁴⁰，发现随着氟含量的增加，其空穴迁移率依次提高，从 $10^{-4}\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 逐渐提升到 $10^{-3}\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。2012年，他们将一个/两个氟取代的苯并噻二唑(BT)作为聚合物受体单元，以TBDT作为给体单元合成聚合物PBnDT-DTBT、PBnDT-DTfBT和PBnDT-DTffBT，深入探讨氟原子个数对器件性能影响⁴¹。结果表明，氟原子的引入不但提高了开路电压，还

大幅度改进了电流和填充因子。作者通过测试不同光强下的器件性能，发现随着氟原子的增加，双分子复合降低；通过模拟计算，发现从基态到激发态的偶极矩变化随着氟原子的增加而增加，从而降低了激子束缚能，有利于激子分离。而这些表观物理现象最终归因于氟原子对形貌和分子构象的改进。共振软X射线散射(R-SoXs)结果证明氟化增强了材料结晶相的相纯度，掠入射X散射结果(GIWAXS)证明氟化增加了材料堆积的有序长度。但是在这个体系中，氟的引入并没有增加材料在纯相的迁移率。在混合相里由于氟的引入使得给体材料的聚集方式更趋近于face-on排列，从而提高了迁移率。韩国的Kim教授课题组⁴²也将氟引入了受体单元喹喔啉中(QX)，合成聚合物PDFDTQX。氟的引入同样提高了其迁移率，改善

了填充因子。

在给体单元噻吩上引入氟原子同样也可以调控形貌。2016年,日本 Takimiya 教授课题组⁴³探讨了 π 桥上氟的饱和度对器件性能的影响,合成分子 **PNTz4T**、**PNTz4TF2** 和 **PNTz4TF4**。当引入两个氟原子时,其器件性能最好(从 10.1% 提升到 10.5%),这主要归因于其 HOMO 能级的降低,开路电压的增加(从 0.71 V 增加到 0.82 V)。当引入四个氟原子之后由于分子间聚集作用力太强,所以分子堆积没有固定的取向,从而降低了其迁移率,导致其无法通过增加膜厚来增加吸收的光子,使得电流和器件性能低(6.5%)。另外,氟化 π 桥可以有效降低电荷复合、提高电流,在聚合物受体材料的工作中同样也有报导⁴⁴。

综上所述,不论氟原子取代在给体单元还是受体单元均对形貌产生影响,具体表现为增加分子堆积的有序长度、提高相纯度、降低分子在电荷传输方向上堆积距离、在某些体系甚至可以诱导 face-on 的聚集。这些对形貌的调控作用大部分是有利的,比如提高了电荷传输能力、降低了电荷复合,从而提升了电流和填充因子,改进器件性能。同时,在引入氟原子时需要考虑其饱和度的问题,如果氟引入过多,分子间作用力太强,反而使得分子堆积无序。另外,在聚合物中,单氟的引入由于其结构的不对称性容易降低分子的规整性,从而导致分子的无序度增加,降低器件性能。本章节所涉及的分子结构见图4,具体参数见表1。

3 氟化策略在高效有机光伏材料中的应用举例

在上一节系统总结氟原子对分子能级和形貌调控的基础上,本节将重点通过代表性实例介绍

氟化策略在高效光伏材料体系中的应用,具体包括三个方面:高效聚合物给体材料、高效可溶性小分子给体材料以及高效非富勒烯受体材料。

3.1 高效聚合物中的应用

2016年,中科院化学研究所侯剑辉研究员课题组以 **ITIC** 作为受体材料,基于 **TBDT** 为给体单元、喹喔啉为受体单元的聚合物给体材料(**PBQ-0F**),探讨了氟化聚合物的给体单元和受体单元对分子光电性质和器件性能的影响(图5)²¹。两个氟原子引入受体单元喹喔啉对应的聚合物为 **PBQ-QF**,再将两个氟原子引入给体单元 **TBDT** 对应的聚合物为 **PBQ-4F**(图5a)。随着氟原子的引入,聚合物的 HOMO 能级从 -5.18 eV 降到 -5.34 eV 再到 -5.49 eV,其相应的开路电压从 0.69V 提升到 0.83V 再到 0.95V。同时其填充因子从 59.9% 提升到 63% 再到 66%,使得其器件性能从 6.68% 改进到 8.9% 再到 11.3% (图5b-c)。填充因子的提高主要源于氟原子的引入提升了材料结晶相的相纯度(图5d)。能量损失是由给体材料和受体材料间较小的光学带隙减去其开路电压对应的能量。相比于给体材料,受体材料 **ITIC** 具有更小的光学带隙(1.57 eV)。因此 **PBQ-0F**、**PBQ-QF** 和 **PBQ-4F** 对应的能量损失分别为 0.88、0.74 和 0.62 eV。即随着氟原子的增加,其能量损失大幅度降低,其极限效率也大幅度提升。同时,器件性能的光子利用率也提高了(其 EQE 的最高值从 77% 提升到 80% 和 81%),其填充因子和电流均有提升。因此,对于这个体系而言,氟化策略成功地在降低能量损失的同时提高了光子利用率,改进了器件性能。

3.2 可溶性小分子给体材料的应用

2016年,魏志祥研究员课题组设计了一种新型的 π 桥,并以 **TBDT** 作为给体单元,以茚二酮

图4 调控形貌部分中的氟化分子结构

Fig. 4 Molecular structures for tuning morphology.

图 5 氟化在高效聚合物给体材料的应用的实例

Fig. 5 Detailed information for fluorination application in efficient polymers.

a) molecular structure b) energy levels c) parameters of device performance d) the positive relationship between device parameters (FF and J_{sc}) with the crystallinity in π - π stacking direction. The figure is extracted from reference 21, copyright Wiley online library.

为受体端基, 合成分子 **BTID-0F** (图 6)^{13,45}。基于 **PC₇₁BM** 为受体材料, **BTID-0F** 的正向器件性能达到了 10.1%。但是相对而言性能更稳定、寿命更长的反向器件, 其 PCE 只有 8.3%。这主要是因为正

向器件结构和反向器件结构的载流子传输方向是相反的, 因而对活性层在垂直方向上的相形貌要求不一致。而正是这种垂直相形貌的要求不一致导致了正反向器件性能之间的差异。通过氟化卟

图 6 氟化在可溶性小分子给体材料应用的实例

Fig. 6 Detailed information for fluorination application in efficient solution-processable small molecules.

a) molecular structure, b) fluorination effects on surface enrichment, c) device performances, d) ideal morphology of active layer;

the figure is extracted from reference 13, copyright Nature.

二酮受体端基可以轻微降低给体材料的表面张力,调控垂直方向的相形貌,使得其更适应于反向器件结构。在受体端基分别引入一个氟和两个氟,对应的分子为 **BTID-1F** 和 **BTID-2F** (图 6a)。

接触角的结果表明,氟化受体端基确实增大了接触角降低了表面张力,同时氟化也增加了给体小分子和受体材料 PC₇₁BM 表面张力的差异性,即降低了两种材料的共混性,增大了相分离的驱动力。GIWAXS 测试结果表明,氟化受体端基增强了给体材料在电荷传输方向的有序堆积,并且加入受体材料 PC₇₁BM 后,对其有序堆积的影响较小。R-SoXs 的结果表明,氟化受体端基增加了给体材料结晶相的相纯度。并且联合原子力显微镜和透视电子显微镜的结果表明,在活性层中,同时存在利于电荷传输的尺度大的颗粒(大约 100 nm)和利于电荷产生的尺度小的颗粒(大约 20 nm),这种多级次形貌有利于平衡电荷分离和传输。垂直方向上,氟化受体端基提高了表面富集程度,尤其是 **BTID-2F**/PC₇₁BM,在上表面完全富集了一层给体材料,形成电子阻挡层(图 6b);并且在垂直方向上形成给体材料递增的单向性分布,进而改进电荷收集和电荷输运,降低了电荷复合。因此基于 **BTID-2F** 的器件性能达到了 11.3% (图 6c)。针对水平和垂直相形貌,提出了反向器件的理想活性层形貌,即多级次相尺度分布和表面富集给体材料的单向性分布(图 6d)。基于 PC₇₁BM 为受体, **BTID-0F**、**BTID-1F** 和 **BTID-2F** 的能量损失分别为 0.79, 0.77 和 0.75 eV。因为从紫外光电子能谱结果来看,氟化受体端基对 HOMO 能级只有微调,因此这三者的能量损失相差并不大。器件性能的改进主要归因于氟化端基对活性层水平和垂直相形貌的调控。

另外,对于 **BTID-2F**,由于其垂直相形貌利于反向器件结构,因此其正向器件性能比反向低。通过提高其基底甩膜温度,弱化垂直相分布,可以实现开路电压损失的降低,改进器件性能⁴⁵。

3.3 高效非富勒烯受体的应用

相比于富勒烯而言,非富勒烯受体材料可以大幅度红移吸收光谱和增加吸光系数,并且其光电性能容易通过化学修饰调控,受到研究者的青睐。其中最为成功的是大稠环结构为给体单元的,二氰基取代的茚二酮作为受体端基的 A (acceptor)-D (donor)-A (acceptor)型小分子。2017 年,中国科学院化学研究所的侯剑辉研究员和北京大学的占肖卫教授先后氟化了二氰基取代的茚二酮的受体端基^{8,46},均取得不错的器件性能。在

本小节中,我们具体以占肖卫教授课题组的 INIC 系列工作为例进行介绍。以 IBDT 为给体单元,以不同的氟化位置或氟化饱和度的二氰基取代的茚二酮作为受体端基,对应的分子分别为 **INIC**、**INIC1**、**INIC2** 和 **INIC3** (图 7a)。基于聚合物 **FTAZ** 作为给体材料,这四个受体材料相应的器件分别获得 7.7%、10.1%、10.8% 和 11.5% 的光电转换效率。随着氟原子个数的增加器件性能的提高主要来源于电流和填充因子的提高。氟化受体依然降低了 HOMO 和 LUMO 能级,尤其是 LUMO 能级从 -3.88 eV 降到了 -4.03 eV。由于开路电压一般情况下与 $(E_{\text{LUMO acceptor}} - E_{\text{HOMO donor}})$ 成正相关,随着受体材料的 LUMO 的下降,其开路电压下降。因此基于 **FTAZ** 作为给体材料,随着氟原子个数的增加,开路电压从 0.953 V 降到了 0.857 V (图 7b-c)。氟化 INIC 增加了受体单元强度,同时也红移了吸收光谱,降低了带隙。降低的开路电压恰好跟减小的带隙所补偿,所以基于 **INIC**、**INIC1**、**INIC2** 和 **INIC3** 这四者的能量损失基本没变化,对应的值分别为 0.61、0.63、0.62 和 0.62 eV。针对电流和填充因子提高的原因,作者认为氟化不仅诱导了 face-on 排列(图 7d),而且增强了分子结晶性能,同时也使得给受体材料排列的更紧密;在提高电子迁移率同时也增加了电荷产生的界面,从而降低了复合。因此,其外量子效率的最高值从大约 60% 提升到了大约 80%,填充因子从 57.9% 提升到 67.4%。但部分原因也可能是激子分离的驱动力增加(ΔHOMO , 给受体的最高电子占据轨道能级差)。

值得一提的是,中国科学院化学研究所侯剑辉研究员课题组和北京交通大学张福俊教授课题组^{47,48}先后将吸收光谱在近红外的 IEICO-4F(氟化的非富勒烯受体材料)应用到三元器件中,提高了电流,获得了不错的器件性能。

在这一章节里面,我们简要的通过实例探讨了氟化策略对高效聚合物给体材料、高效可溶性小分子给体材料以及高效非富勒烯受体材料的光电性质和器件性能的改进。这些实例有代表性,但并不全面。这三个实例当中,氟化聚合物大幅度降低能量损失的同时提高了光子利用率。氟化可溶性小分子的实例重点是调控垂直相分布和活性层水平形貌从而减少了电荷复合,改进反向器件性能。氟化非富勒烯受体材料降低了 LUMO 能级,因而其开路电压降低,但是氟化提高了电子迁移率和光子利用率,进而改进了器件性能。因此在氟化非富勒烯受体的时候对能级需要特别注意,不

图 7 氟化在非富勒烯受体材料应用的实例

Fig. 7 Detailed information for fluorination application in non-fullerene materials.

a) molecular structure, b) energy levels, c) device performances, d) fluorination effects on microstructures.

The figure is extracted from reference 46, copyright American Chemical Society.

要将 LUMO 拉的太低，导致开路电压大幅降低。

4 总结与展望

本文从氟原子特点出发，从下移分子能级和调控形貌两个方面，综述了氟化在有机光伏材料设计中的独特作用。通过典型实例，进一步阐述了氟化作用在高效光伏材料设计中的应用。氟化材料通过下移给体材料的能级提高了开路电压，通过增强材料的结晶性能和相纯度等形貌调控提高光子利用率，改进了器件性能。值得注意的是，氟化策略在很多体系均有效，但不是所有的体系都适合氟化。比如下列两类材料就不适合氟化：一类是材料的结晶性很好，给体材料和受体材料的共混性和相分离尺度合适的光伏材料；另一类是能级不适合再下移的光伏材料，尤其是部分非富勒烯受体材料，氟化会拉低LUMO能级，降低开路电压。如果体系适合氟化，还需要考虑氟化位置和饱和度。否则氟化过度，同样会出现相分离尺度过大或者能级不匹配，导致电荷产生效率不高器件性能大幅度下降或者器件不工作。

窄带隙低能量损失的非富勒烯受体体系的成功，使得有机太阳能电池效率实现了从11%到13%的突破。该类材料在拓宽吸收光谱的同时，在较低的驱动力下激子就能进行有效的分离，实现了开路电压和光子利用率的同时提高，提高了有机太

阳能电池的效率。同时，为有机太阳能电池机理研究和形貌调控提出了新的挑战和要求。具体包括：(1) 窄带隙活性层材料的设计(大约1.4 eV)：不仅包括窄带隙非富勒烯和宽带隙给体材料，也包括宽带系非富勒烯或者富勒烯受体材料和窄带隙给体材料。(2) 低驱动力下激子有效分离的机理研究，并能反馈到分子设计原则上。虽然已经发现多个低驱动力激子有效分离的体系，但是对于大多数体系而言，这种低驱动力下电荷分离并不是很有效。对于如何将分子材料与低驱动力工作机制关联起来，并进一步指导分子的设计合成具有一定挑战。(3) 形貌的调控。基于富勒烯体系的材料对于形貌调控基本成熟，但是，基于非富勒烯体系，除了给体/受体材料的相纯度和结晶行为，给体/受体材料的共混性需要进一步深入研究。特别是，相比于富勒烯电子三维传输而言，非富勒烯是二维传输，因此对于形貌的要求更苛刻。基于窄带隙非富勒烯体系，氟化策略提供了一种进一步降低能量损失和调控精细形貌的手段，在未来更高效的材料设计中将成为一种有效的分子设计方法。

References

- (1) Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.

- doi: 10.1038/ncomms6293
- (2) Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (5), 723. doi: 10.1021/ar2002446
- (3) Coughlin, J. E.; Henson, Z. B.; Welch, G. C.; Bazan, G. C. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (1), 257. doi: 10.1021/ar400136b
- (4) Chen, J.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1709. doi: 10.1021/ar900061z
- (5) Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (1), 44. doi: 10.1038/nmat3160
- (6) Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1719. doi: 10.1021/ar900041b
- (7) Zhang, J.; Deng, D.; He, C.; He, Y.; Zhang, M.; Zhang, Z. G.; Zhang, Z.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *23* (3), 817. doi: 10.1021/cm102077j
- (8) Zhao, W.; Li, S.; Yao, H.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Yang, B.; Hou, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (21), 7148. doi: 10.1021/jacs.7b02677
- (9) Yang, L.; Zhang, S.; He, C.; Zhang, J.; Yao, H.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Zhao, W.; Hou, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (5), 1958. doi: 10.1021/jacs.6b11612
- (10) Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z. G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (7), 1170. doi: 10.1002/adma.201404317
- (11) Yang, Y.; Zhang, Z. G.; Bin, H.; Chen, S.; Gao, L.; Xue, L.; Yang, C.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (45), 15011. doi: 10.1021/jacs.6b09110
- (12) Hou, J.; Inganäs, O.; Friend, R. H.; Gao, F. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 119. doi: 10.1038/nmat5063
- (13) Deng, D.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Wang, Z.; Zhu, L.; Fang, J.; Xia, B.; Wang, Z.; Lu, K.; Ma, W.; *et al.* *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13740. doi: 10.1038/ncomms13740
- (14) Wan, J.; Xu, X.; Zhang, G.; Li, Y.; Feng, K.; Peng, Q. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (8), 1739. doi: 10.1039/C7EE00805H
- (15) Polman, A.; Knight, M.; Garnett, E. C.; Ehrler, B.; Sinke, W. C. *Science* **2016**, *352* (6283). doi: 10.1126/science.aad4424
- (16) Kawashima, K.; Tamai, Y.; Ohkita, H.; Osaka, I.; Takimiya, K. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10085. doi: 10.1038/ncomms10085
- (17) Zhang, J.; Zhu, L.; Wei, Z. *Small Methods* **2017**, *1* (12), 1700258. doi: 10.1002/smtd.201700258
- (18) Liu, J.; Chen, S.; Qian, D.; Gautam, B.; Yang, G.; Zhao, J.; Bergqvist, J.; Zhang, F.; Ma, W.; Ade, H.; *et al.* *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16089. doi: 10.1038/nenergy.2016.89
- (19) Li, W.; Roelofs, W. S. C.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (33), 13787. doi: 10.1021/ja305358z
- (20) Bin, H.; Zhang, Z. G.; Gao, L.; Chen, S.; Zhong, L.; Xue, L.; Yang, C.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (13), 4657. doi: 10.1021/jacs.6b01744
- (21) Zheng, Z.; Awartani, O. M.; Gautam, B.; Liu, D.; Qin, Y.; Li, W.; Bataller, A.; Gundogdu, K.; Ade, H.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (5), 1604241. doi: 10.1002/adma.201604241
- (22) Xu, X. P.; Li, Y.; Luo, M. M.; Peng, Q. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27* (8), 1241. doi: 10.1016/j.ccl.2016.05.006
- (23) Meyer, F. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *47*, 70. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.04.007
- (24) Zhang, Q.; Kelly, M. A.; Bauer, N.; You, W. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (9), 2401. doi: 10.1021/acs.accounts.7b00326
- (25) Kohlhepp, S. V.; Gulder, T. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (22), 6270. doi: 10.1039/C6CS00361C
- (26) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (4), 1296. doi: 10.1021/cr0501543
- (27) Delgado, M. C. R.; Pigg, K. R.; da Silva Filho, D. A.; Gruhn, N. E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Osuna, R. M.; Casado, J.; Hernández, V.; Navarrete, J. T. L.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (4), 1502. doi: 10.1021/ja807528w
- (28) Tang, M. L.; Reichardt, A. D.; Wei, P.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (14), 5264. doi: 10.1021/ja809659b
- (29) Gao, Y.; Deng, Y.; Tian, H.; Zhang, J.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (13), 1606217. doi: 10.1002/adma.201606217
- (30) Chen, H. Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 649. doi: 10.1038/nphoton.2009.192
- (31) Rolczynski, B. S.; Szarko, J. M.; Son, H. J.; Liang, Y.; Yu, L.; Chen, L. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (9), 4142. doi: 10.1021/ja209003y
- (32) Son, H. J.; Wang, W.; Xu, T.; Liang, Y.; Wu, Y.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (6), 1885. doi: 10.1021/ja108601g
- (33) Zhang, M.; Guo, X.; Zhang, S.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (7), 1118. doi: 10.1002/adma.201304427
- (34) Wang, Z.; Xu, X.; Li, Z.; Feng, K.; Li, K.; Li, Y.; Peng, Q. *Adv. Electron Mater.* **2016**, *2* (6), 1600061. doi: 10.1002/aelm.201600061
- (35) Jackson, N. E.; Savoie, B. M.; Kohlstedt, K. L.; Olvera de la Cruz, M.; Schatz, G. C.; Chen, L. X.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (28), doi: 10475. 10.1021/ja403667s
- (36) Takacs, C. J.; Sun, Y.; Welch, G. C.; Perez, L. A.; Liu, X.; Wen, W.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (40), 16597. doi: 10.1021/ja3050713
- (37) van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T. Q.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (27), 3646. doi: 10.1002/adma.201201127
- (38) Ying, L.; Hsu, B. B. Y.; Zhan, H.; Welch, G. C.; Zalar, P.; Perez, L. A.; Kramer, E. J.; Nguyen, T. Q.; Heeger, A. J.; Wong, W. Y.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (46), 18538. doi: 10.1021/ja207543g
- (39) Price, S. C.; Stuart, A. C.; Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (12), 4625. doi: 10.1021/ja1112595
- (40) Li, W.; Albrecht, S.; Yang, L.; Roland, S.; Tumbleston, J. R.; McAfee, T.; Yan, L.; Kelly, M. A.; Ade, H.; Neher, D.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15566. doi: 10.1021/ja5067724

-
- (41) Stuart, A. C.; Tumbleston, J. R.; Zhou, H.; Li, W.; Liu, S.; Ade, H.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (5), 1806. doi: 10.1021/ja309289u
- (42) Kim, J. H.; Song, C. E.; Kim, H. U.; Grimsdale, A. C.; Moon, S. J.; Shin, W. S.; Choi, S. K.; Hwang, D. H. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (13), 2722. doi: 10.1021/cm401527b
- (43) Kawashima, K.; Fukuhara, T.; Suda, Y.; Suzuki, Y.; Koganezawa, T.; Yoshida, H.; Ohkita, H.; Osaka, I.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (32), 10265. doi: 10.1021/jacs.6b05418
- (44) Uddin, M. A.; Kim, Y.; Younts, R.; Lee, W.; Gautam, B.; Choi, J.; Wang, C.; Gundogdu, K.; Kim, B. J.; Woo, H. Y. *Macromolecules* **2016**, *49* (17), 6374. doi: 10.1021/acs.macromol.6b01414
- (45) Zhang, Y.; Deng, D.; Wang, Z.; Wang, Y.; Zhang, J.; Fang, J.; Yang, Y.; Lu, G.; Ma, W.; Wei, Z. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (22), 1701548. doi: 10.1002/aenm.201701548
- (46) Dai, S.; Zhao, F.; Zhang, Q.; Lau, T. K.; Li, T.; Liu, K.; Ling, Q.; Wang, C.; Lu, X.; You, W.; Zhan, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (3), 1336. doi: 10.1021/jacs.6b12755
- (47) Yao, H.; Cui, Y.; Yu, R.; Gao, B.; Zhang, H.; Hou, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (11), 3045. doi:10.1002/anie.201610944
- (48) Ma, X.; Mi, Y.; Zhang, F.; An, Q.; Zhang, M.; Hu, Z.; Liu, X.; Zhang, J.; Tang, W. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (1), 1702854. doi: 10.1002/aenm.201702854