物 理 化 学 学 报
Acta Phys. -Chim. Sin. **2018,** *34* (X), 0001–0009

[Communication] doi: 10.3866/PKU.WHXB201709112 www.whxb.pku.edu.cn

萘酰亚胺-卟啉星型电子受体分子的构筑及其在非富勒烯太阳能电池中的应用

周士超[1,2]，冯贵涛[2]，夏冬冬[2]，李诚[2,*]，武永刚[1,*]，李韦伟[2,*]
[1] 河北大学化学与环境科学学院，河北 保定 071002
[2] 中国科学院化学研究所，有机固体院重点实验室，北京 100190

摘要：非富勒烯太阳能电池目前已经成为有机太阳能电池的研究热点，大量的共轭电子受体分子被开发，并成功应用到高性能光伏器件中。共轭分子作为非富勒烯电子受体，需要综合考虑吸收、能级、电子传输以及结晶性等，其中宽吸收光谱可以提高对太阳光谱的利用，是分子设计中重要因素之一。本工作中，我们设计一种新型电子受体分子，以卟啉为核、萘酰亚胺为端基以及炔为桥连基团。这种新型分子具有近红外的吸收光谱以及合适的能级。将一种具有吸收互补的共轭聚合物为电子给体，星型分子为电子受体应用到电池的活性层中，我们获得了1.8%的能量转换效率，电池的光谱响应为300–900 nm。实验结果证明了这种以卟啉为核的分子设计在实现近红外吸收的电子受体方面具有重要应用前景。

关键词：非富勒烯太阳能电池；卟啉；萘酰亚胺；电子受体；近红外
中图分类号：O646

Star-Shaped Electron Acceptor based on Naphthalenediimide-Porphyrin for Non-Fullerene Organic Solar Cells

ZHOU Shichao[1,2], FENG Guitao[2], XIA Dongdong[2], LI Cheng[2,*], WU Yonggang[1,*], LI Weiwei[2,*]
[1] College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, Hebei Province, P. R. China.
[2] CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China.

Abstract: Non-fullerene organic solar cells are of broad and current interest in the field of organic solar cells, and show promising application in high performance solar cells. When designing conjugated molecules as non-fullerene materials, several parameters, such as absorption, energy levels, charge transport, and crystallinity should be considered. Among them, absorption spectra are an important parameter that determine the efficiency of sun-light harvesting. In this work, we explore a new near-infrared electron acceptor naphthalenediimide-porphyrin (NDI-Por) by using electron-donating porphyrin as the core, and four NDI as end groups with ethynyl as linkers attached to the meso-position of porphyrin. This star-shaped molecule exhibits absorption spectra up to 900 nm. NDI-Por was incorporated into non-fullerene solar cells as an electron acceptor, and together with a wide-band gap polymer donor, an initial power conversion efficiency of 1.80% could be achieved. In particular, the solar cells exhibit a broad photo-response from 300 to 900 nm. Our results demonstrate that it is an efficient strategy to incorporate porphyrin into conjugated molecules to realize non-fullerene materials with near-infrared absorption spectra.

Key Words: Non-fullerene organic solar cells; Porphyrin; Naphthalenediimide; Electron acceptor; Near-infrared

Received: August 11, 2017; Revised: September 6, 2017; Accepted: September 7, 2017; Published online: September 11, 2017.
*Corresponding author. Email: licheng1987@iccas.ac.cn (LI C); wuyonggang@hbu.edu.cn (WU YG); liweiwei@iccas.ac.cn (LI WW).
The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51773207, 21574138, 51603209, 91633301, 21474026) and the Strategic Priority Research Program (XDB12030200) of the Chinese Academy of Sciences.
国家自然科学基金(51773207, 21574138, 51603209, 91633301, 21474026)，中国科学院 B 类战略性先导科技专项(XDB12030200)资助项目
© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

有机太阳能电池具有柔性、轻便以及价格低等特点，受到研究者的广泛关注，具有潜在的应用前景 [1]。有机太阳能电池一般为“三明治”结构，其中活性吸光层承担对光的吸收以及转化为电荷的关键作用。目前，吸光层主要采用给体与受体共混的本体异质结结构。给体包含大量的共轭小分子与聚合物 [2]，而受体中被广泛研究的是富勒烯衍生物 [3]。但是，富勒烯衍生物存在吸收、能级以及形貌稳定性等方面的缺点，极大限制了有机太阳能电池的发展。近年来，涌现了大量低轨道能级的共轭分子，并且被发现可以取代富勒烯，成为新一代的电子受体材料 [4]。基于这些研究，有机太阳能电池被认为进入了新的发展阶段，在能量转换效率以及器件稳定性方面均实现了大的提高 [5]。

非富勒烯共轭分子的设计需要同时考虑吸收、能级以及电荷迁移率等因素。例如，强吸电子苝酰亚胺基团可以实现低的轨道能级，其能量转换效率达到 10%左右 [6]。但是这类分子的吸收一般低于 700 nm，降低了对太阳光谱的利用。另外一类非富勒烯电子受体由占肖卫等报道，是一种中心为螺环、端基为强吸电子茚酮的分子 ITIC 及其衍生物 [4a,4h,7]，具有合适的能级以及近红外吸收光谱。这类分子可以与大量的给体聚合物匹配 [8]，实现能量转换效率达到 13%[5]，为当前有机太阳能电池的最高性能。ITIC 及其衍生物的成功，说明设计近红外共轭分子电子受体具有重要的研究意义。

我们在前期研究中，开发了一种基于卟啉为核、苝酰亚胺为端基的星型受体分子 [9]。得益于卟啉的强给电子能力，这种新型分子具有近红外的吸收光谱，并且表现了优异的电子迁移率。将分子应用到有机太阳能电池中，获得了从 300 nm 到 850 nm 的宽光谱响应以及 7.4%的能量转换效率。研究结果促使我们开发新型的卟啉类电子受体。在本工作中，我们设想将萘酰亚胺作为端基引入到卟啉的 *meso* 位上，合成了新型的电子受体分子 NDI-Por (图 1a)。期望的到的新分子具有更宽的吸收光谱(到 900 nm)和合适的能级。并且将此类新型受体分子应用于有机太阳能电池中获得理想的能量转换效率。

2 结果与讨论

2.1 NDI-Por 的合成及结构表征

含萘酰亚胺-卟啉的星型受体分子 NDI-Por 的

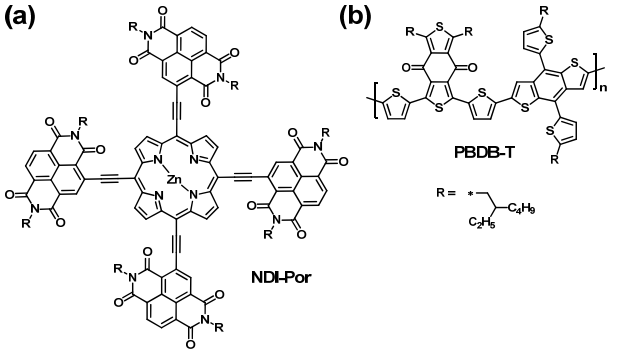

图 1 (a)基于萘酰亚胺-卟啉的星型分子 NDI-Por，(b)给体聚合物 PBDB-T 的化学结构

Fig.1 The chemical structures (a) naphthalenebisimide – porphyrin based star-shaped electron acceptor NDI-Por and (b) the donor polymer PBDB-T.

合成路线见示意图 S1 (Supporting Information)。其中，起始化合物四炔卟啉 [10] 和单溴的萘酰亚胺分子 [11] 参考文献报道的方法合成。这两个前体采用 Sonagashia 偶联方法，得到目标分子 NDI-Por，收率为 52.9%。NDI-Por 的结构表征可以通过核磁与质谱的方法得到。有意思的是，尽管在高温(100 °C)的条件下对 NDI-Por 进行核磁测试，我们依然难以得到清晰的核磁谱图(图 S4)，这说明 NDI-Por 在溶液中具有强烈的聚集倾向。所以，NDI-Por 的结构根据质谱来确定(图 S5 和图 S6)。

2.2 NDI-Por 的吸收光谱与能级

NDI-Por 在溶液和薄膜中的吸收光谱见图 2a。NDI-Por 在溶液与薄膜中都具有三个典型的吸收带，其中 400–500 nm 的吸收带可以归结为卟啉的 Sort 带吸收，而 550–700 nm 为卟啉的 *Q* 带吸收。第三个带为 700–900 nm，可以归结为萘酰亚胺与卟啉之间分子内电荷转移得到的光谱。NDI-Por 在薄膜中的吸收有略微红移，说明 NDI-Por 在薄膜中进一步聚集。给体聚合物 PBDB-T 在薄膜中的吸收也列于图 2a 中，给体与受体具有互补的吸收光谱，这也为实现太阳光谱的宽覆盖，获得高性能光伏器件提供基础。

NDI-Por 的前线轨道能级可以通过循环伏安法测试得到，见图 2b。NDI-Por 的最高占有轨道(HOMO)以及最低非占有轨道(LUMO)能级分别为−5.37 和−3.94 eV，而给体聚合物 PBDB-T 的 HOMO 与 LUMO 能级分别为−5.33 和−3.53 eV [9]。所以，给受体之间的 LUMO 能级差大于 0.30 eV，但是 HOMO 能级差非常小，可能会影响到电池中的电荷分离过程。

2.3 基于 PBDB-T:NDI-Por 的光伏器件性能

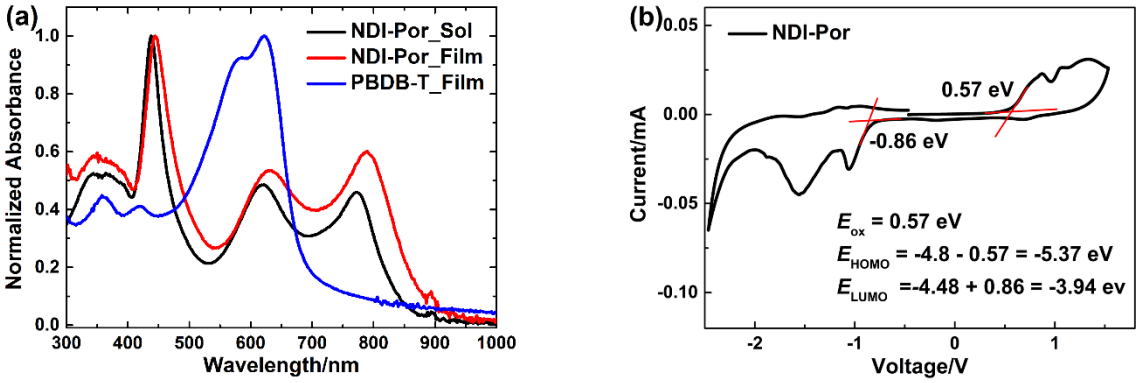

图 2 (a) NDI-Por、PBDB-T 在溶液和薄膜中的吸收光谱，(b) NDI-Por 的循环伏安测试曲线

Fig.2 (a) Absorption spectra of NDI-Por in $CHCl_3$ solution and in a thin film, PBDB-T in a thin film, (b) cyclic voltammogram of the NDI-Por thin film.

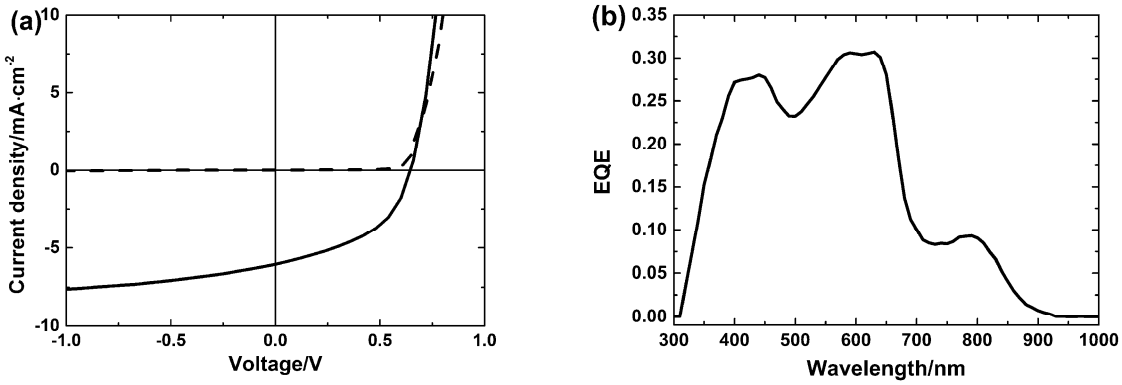

图 3 基于 PBDB-T:NDI-Por 的太阳电池在 AM1.5G 光谱下的(a)电流–电压曲线，(b)外量子效率

Fig.3 (a) *J–V* characteristics in the dark (dashed line) and under illumination with white light (solid line), (b) EQE of the optimized PBDB-T:NDI-Por solar cells.

我们将 PBDB-T 作为电子给体、NDI-Por 作为电子受体应用到非富勒烯太阳能电池中，以 ITO/ZnO 和 MoO_3/Ag 为电极。活性层采用溶液旋涂的方法得到，溶液的选择以及给受体比例等都经过了详细优化，见表 S2。器件的最优 *J–V* 如图 3a 所示。PBDB-T:NDI-Por(1:1)在氯苯为旋涂溶剂、1.5% DIO 为添加剂的条件下，得到最优的能量转换效率 1.80%，其中短路电流密度(J_{sc})为 6.05 mA·cm^{-2}，开路电压(V_{oc})为 0.65 V 和填充因子(FF)为 0.46。器件的短路电流可以通过外量子效率(EQE)来体现，见图 3b。器件在 300−900 nm 之间表现出光谱响应，并且在可见光区域的 EQE 达到 0.3。但是，器件在近红外区域的光电响应比较差，EQE 最高仅为 0.1。这也是为什么器件性能比较低的原因。

相比于以苝酰亚胺为端基的电子受体 PBI-Por [9]，NDI-Por 表现出较低的器件性能，从电流、电压以及填充因子方面均有体现。我们尝试从活性层形貌寻找原因，见图 4 的原子力显微镜图(AFM)。PBDB-T:NDI-Por 活性层表现出较好的形貌，粗糙度为 1.4 nm，与 PBDB-T:PBI-Por 的形貌相似(图 S2)。所以我们猜测，器件性能低的原因可能有以下三个方面：(1)萘酰亚胺的聚集性以及分子尺寸都比苝酰亚胺要小，这可能影响到 NDI-Por 的电子传输性能，导致自由电荷传输效率低下；(2) PBDB-T 与 NDI-Por 的 HOMO 能级接近，

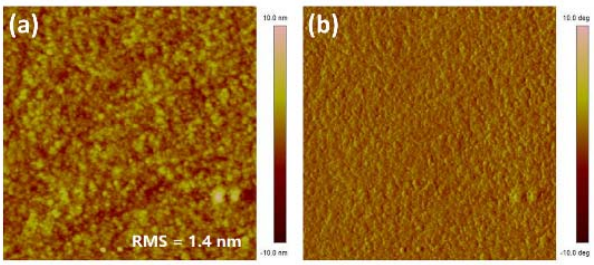

图 4 PBDB-T:NDI-Por 共混薄膜的高度图(a)和相图(b)

Fig.4 AFM height image (a) and phase image (b) of PBDB-T:NDI-Por blend film.

导致激子分离存在问题。相关原因需要更深入的研究。(3)通过空间电荷限制电流(SCLC)测试(图 S3)发现 NDI-Por 的电子迁移率偏低，只有 1.5 × 10^{-8} $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。

3 结论

一种基于萘酰亚胺-卟啉的新型星型分子 NDI-Por 被合成并且应用到非富勒烯太阳能电池中。NDI-Por 具有宽吸收光谱以及合适的能级，可以作为电子受体与宽带隙共轭聚合物给体匹配。我们获得了 1.8%的能量转换效率以及 300–900 nm 的宽光谱响应，表明这类分子在近红外电荷受体中的重要应用潜力。

Supporting Information: available free of charge *via* the internet at http://www.whxb.pku.edu.cn.

References

(1) (a) Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2012,** *45*, 723. doi: 10.1021/ar2002446
(b) Zhao, Y. F.; Zou, W. J.; Li, H.; Lu, K.; Yan, W.; Wei, Z. X. *Chin. J. Polym. Sci.* **2017,** *35*, 261. doi: 10.1007/s10118-017-1875-z
(c) Krebs, F. C.; Espinosa, N.; Hösel, M.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M. *Adv. Mater.* **2014,** *26*, 29. doi: 10.1002/adma.201302031

(2) Lu, L.; Zheng, T.; Wu, Q.; Schneider, A. M.; Zhao, D.; Yu, L. *Chem. Rev.* **2015,** *115*, 12666. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00098

(3) (a) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995,** *270*, 1789. doi: 10.1126/science.270.5243.1789
(b) Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003,** *42*, 3371. doi: 10.1002/anie.2003516547

(4) (a) Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z. G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2015,** *27*, 1170. doi: 10.1002/adma.201404317
(b) Jiang, W.; Ye, L.; Li, X.; Xiao, C.; Tan, F.; Zhao, W.; Hou, J.; Wang, Z. *Chem. Commun.* **2014,** *50*, 1024. doi: 10.1039/C3CC47204C
(c) Nielsen, C. B.; Holliday, S.; Chen, H. Y.; Cryer, S. J.; McCulloch, I. *Acc. Chem. Res.* **2015,** *48*, 2803. doi: 10.1021/acs.accounts.5b00199
(d) Zhang, S. Q.; Hou, J. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017,** *33*, 2327. [张少青, 侯剑辉. 物理化学学报, **2017,** *33*, 2327.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201706161
(e) Yang, F.; Li, C.; Feng, G.; Jiang, X.; Zhang, A.; Li, W. *Chin. J. Polym. Sci.* **2017,** *35*, 239. doi: 10.1007/s10118-017-1870-4
(f) Zhao, R. Y.; Dou, C. D.; Liu, J.; Wang, L. X. *Chin. J. Polym. Sci.* **2017,** *35*, 198. doi: 10.1007/s10118-017-1878-9
(g) Shao, R.; Yang, X. B.; Yin, S. W.; Wang, W. L. *Acta Chim. Sin.* **2016,** *74*, 676. [邵绒, 杨鑫博, 尹世伟, 王文亮. 化学学报 **2016,** *74*, 676.] doi: 10.6023/a16050268
(h) Liu, Y.; Zhang, Z.; Feng, S.; Li, M.; Wu, L.; Hou, R.; Xu, X.; Chen, X.; Bo, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017,** *139*, 3356. doi: 10.1021/jacs.7b00566

(5) Zhao, W.; Li, S.; Yao, H.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Yang, B.; Hou, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017,** *139*, 7148. doi: 10.1021/jacs.7b02677

(6) (a) Liu, J.; Chen, S.; Qian, D.; Gautam, B.; Yang, G.; Zhao, J.; Bergqvist, J.; Zhang, F.; Ma, W.; Ade, H.; Inganäs, O.; Gundogdu, K.; Gao, F.; Yan, H. *Nat. Energy* **2016,** *1*, 16089. doi: 10.1038/nenergy.2016.89
(b) Meng, D.; Sun, D.; Zhong, C.; Liu, T.; Fan, B.; Huo, L.; Li, Y.; Jiang, W.; Choi, H.; Kim, T.; Kim, J. Y.; Sun, Y.; Wang, Z.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016,** *138*, 375. doi: 10.1021/jacs.5b11149
(c) Jiang, X.; Xu, Y.; Wang, X.; Yang, F.; Zhang, A.; Li, C.; Ma, W.; Li, W. *Polym. Chem.* **2017,** *8*, 3300. doi: 10.1039/C7PY00444C

(7) (a) Lin, Y.; He, Q.; Zhao, F.; Huo, L.; Mai, J.; Lu, X.; Su, C. J.; Li, T.; Wang, J.; Zhu, J.; Sun, Y.; Wang, C.; Zhan, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2016,** *138*, 2973. doi: 10.1021/jacs.6b00853
(b) Cheng, P.; Zhang, M.; Lau, T. K.; Wu, Y.; Jia, B.; Wang, J.; Yan, C.; Qin, M.; Lu, X.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2017,** *29*, 1605216. doi: 10.1002/adma.201605216
(c) Yang, F.; Li, C.; Lai, W.; Zhang, A.; Huang, H.; Li, W. *Mater. Chem. Front.* **2017,** *1*, 1389. doi: 10.1039/C7QM00025A
(d) Yang, Y.; Zhang, Z. G.; Bin, H.; Chen, S.; Gao, L.; Xue, L.; Yang, C.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016,** *138*, 15011. doi: 10.1021/jacs.6b09110

(8) Lin, Y.; Zhao, F.; Wu, Y.; Chen, K.; Xia, Y.; Li, G.; Prasad, S. K. K.; Zhu, J.; Huo, L.; Bin, H.; Zhang, Z. G.; Guo, X.; Zhang, M.; Sun, Y.; Gao, F.; Wei, Z.; Ma, W.; Wang, C.; Hodgkiss, J.; Bo, Z.; Inganäs, O.; Li, Y.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2017,** *29*, 1604155. doi: 10.1002/adma.201604155

(9) Zhang, A.; Li, C.; Yang, F.; Zhang, J.; Wang, Z.; Wei, Z.; Li, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017,** *56*, 2694. doi: 10.1002/anie.201612090

(10) (a) Yen, W. N.; Lo, S. S.; Kuo, M. C.; Mai, C. L.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; Yeh, C. Y. *Org. Lett.* **2006,** *8*, 4239. doi: 10.1021/ol061478w
(b) Guo, Y.; Zhang, A.; Li, C.; Li, W.; Zhu, D. *Chin. Chem. Lett.* **2017**. doi: 10.1016/j.cclet.2017.08.006

(11) Liu, Y.; Zhang, L.; Lee, H.; Wang, H. W.; Santala, A.; Liu, F.; Diao, Y.; Briseno, A. L.; Russell, T. P. *Adv. Energy Mater.* **2015,** *5*, 1500195. doi: 10.1002/aenm.201500195