

# 9,9'-联芴烯衍生物在有机光伏电池中的应用

赵玉玲<sup>1</sup>, 李艳梅<sup>2</sup>, 刘潇潇<sup>3</sup>, 俞天智<sup>2</sup>

(1. 兰州交通大学化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

(2. 兰州交通大学 光电技术与智能控制教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

(3. 兰州交通大学机电学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:** 由于具有独特的  $14\pi$  电子芳香结构和扭曲的非平面构型, 9,9'-联芴烯衍生物成为近年来被广泛研究的一类新型有机光伏材料。9,9'-联芴烯衍生物含有两个刚性平面内的联苯单元, 因此具有良好的热稳定性和化学稳定性; 且其具有优良的光电特性, 很容易接受电子, 从而提升自身的最低未占分子轨道(LUMO)能级, 使得其有机光伏器件的开路电压增大。此外, 9,9'-联芴烯有 12 个不同的取代位, 与富勒烯衍生物相比, 其结构更具灵活性。但是, 该类化合物的电子迁移率较低, 使得其光伏电池的光电转化效率过低。如何通过提高该类材料的电子迁移率、拓展其光谱吸收范围和吸收强度来提高光伏器件的光电转换效率, 受到越来越多的关注和研究。阐述了近年来联芴烯衍生物在有机光伏电池中的研究进展, 并对其结构、性能进行了简要的分析。最后, 对联芴烯类材料的发展前景进行了展望。

**关键词:** 芴; 9,9'-联芴烯; 有机小分子受体材料; 有机光伏材料; 有机光伏电池

**中图分类号:** TM914. 4; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)04-0315-10

## 9,9'-Bifluorenylidene Derivatives for Organic Photovoltaic Cells

ZHAO Yuling<sup>1</sup>, LI Yanmei<sup>2</sup>, LIU Xiaoxiao<sup>3</sup>, YU Tianzhi<sup>2</sup>

(1. School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(2. Key Laboratory of Opto-Electronic Technology and Intelligent Control (Ministry of Education),  
Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(3. School of Mechatronic Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** As a new type of organic photovoltaic materials, 9,9'-bifluorenylidene (9,9'-BF) derivatives have attracted much scientific attention due to the aromaticity and twisted structure of the 9,9'-bifluorenylidene core. 9,9'-Bifluorenylidene derivatives contain two rigid coplane biphenyl units which can lead to good thermal and chemical stability of compounds, moreover, they have excellent photoelectric properties. These compounds could easily accept one electron to form  $14-\pi$ -electron system, and thus they have aromaticity and improve the LUMO energy level of materials for increasing the open circuit voltage in organic photovoltaic (OPV) cells. In addition, 9,9'-bifluorenylidene has 12 different substitution positions, they can be easily replaced by suitable groups to synthesize the needed molecules, and its structure is more flexible than fullerene derivatives. However, the bulk heterojunction organic photovoltaic cells based on the reported 9,9'-bifluorenylidene derivatives have lower power conversion efficiency (PCE) because of their lower electron mobility. The key issues for improving their electron mobility and spectral absorption in the UV-vis region have been attractive. In this paper, we review the recent advances on 9,9'-bifluorenylidene derivatives as organic optoelectronic functional materials in organic photovoltaic cells, and the performance of these materials is analyzed from the view of molecular structures. Finally, the prospect of the development of bifluorene-based materials is addressed.

**Key words:** fluorene; 9,9'-bifluorenylidene; organic small-molecular acceptor; organic photovoltaic materials; organic photovoltaic cells

收稿日期: 2019-02-10 修回日期: 2019-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61864005)

第一作者: 赵玉玲, 女, 1966 年生, 高工, 硕士生导师

通讯作者: 俞天智, 男, 1965 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yutzh@mail.lzjtu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201902003

## 1 前言

自 20 世纪 50 年代有机化合物的半导体性质被发现以来, 相关领域的科学家合成了大量具有光、电、热和磁等功能的化合物, 并对它们的性质、器件制备进行了深入研究。有机光电功能材料作为一种具有光电活性的

有机材料,能有效地实现光能与电能之间的转换,被广泛应用于有机太阳能电池(organic solar cell)、有机发光二极管(organic light emitting diode)、有机晶体管(organic transistors)等领域<sup>[1,2]</sup>。与无机光电材料相比,有机光电材料具有明显的优势:质量轻、柔韧性好;易于进行化学结构修饰、裁剪和合成,无资源存量的限制;器件制备工艺简单,可采取印刷、喷墨、打印等溶液加工方法,成本低;易于制作大面积/柔性器件。其在新能源、新型平板显示、固体照明、信息的存储与传输、柔性显示等领域显示出广阔的应用前景。此外,有机光电功能材料具有多样化的结构组成和宽广的性能调节空间,且可以通过分子设计来获得所需的性能,已经成为发光领域以及光伏领域的研究热点和前沿,成为 21 世纪化学及材料科学领域重要的研究方向之一。

9,9'-联芴烯(9,9'-BF)由于其独特的  $14\pi(4n+2)$  电子芳香结构,成为了近年来被研究与开发的一类新型有机光伏材料。从结构上看,芴及其衍生物由于含有一个刚性的平面内联苯单元,因而热稳定性和化学稳定性都很好。而 9,9'-联芴烯可以看作是在两个芴的 C9 与 C9'之间由双键连接形成的四苯并富瓦烯,该结构很容易接受一个电子,使其中一个芴环成为 14 个  $\pi$  电子的芳香环。此外,9,9'-联芴烯有 12 个不同的取代位,与富勒烯相比,其结构更具灵活性。自 2010 年 Wudl 等<sup>[3,4]</sup>首次将 9,9'-联芴烯衍生物应用于有机光伏器件以来,新型 9,9'-联芴烯衍生物光电功能材料的开发及应用受到广泛重视。本文介绍了近年来 9,9'-联芴烯衍生物光电功能材料的研究进展。

## 2 联芴烯类有机光电功能材料

### 2.1 芴单体与 9,9'-联芴烯的结构与性能

芴环具有特殊的刚性平面联苯结构(如图 1 所示),其结构中两个苯环通过一个 C—C 单键和一个桥连的亚甲基连接。两个苯环与一个亚甲基几乎在同一个平面上<sup>[5,6]</sup>,增加了整个芳香体系的轨道重叠和共轭程度。芴的双苯环结构使得芴具有更强的刚性和热稳定性,以及更加明显的光致发光和电致发光现象(与苯环相比)<sup>[7-9]</sup>。芴分子中,9 位  $sp^3$  杂化结构碳原子上的质子具有显著的酸性,可以被碱(如氢氧化钠)脱去生成橙黄色具有芳香性的阴离子,形成含有 14 个电子的芳香体系。因此可以把亚甲基看作是芴的化学活性位点,用于合成芴的功能性衍生物。固态芴的荧光量子效率高达 60%~80%,带隙能大于 2.90 eV。其 2 位、7 位以及 9 位碳上易于进行结构修饰引入多种官能团。芴的这些特殊结构使其衍生物在诸如光电、生物、医药等领域具有潜在的应用价值,近些年来

得到了广泛的研究与开发。在光电材料领域,芴类衍生物如高分子聚芴材料作为有机光电材料,已成为一种非常重要并被许多学者认为最有希望商业化的蓝光材料<sup>[10-12]</sup>。

以芴为原料,经过各种氧化法可制备出 9-芴酮(结构如图 1)。常见的制备方法有:氧化剂氧化法<sup>[13]</sup>、空气液相氧化法<sup>[14]</sup>和空气气相氧化法<sup>[15,16]</sup>。9-芴酮是在芴的 9 位上存在一个羰基,由于分子内羰基插在两个苯环中间,促使整个分子的  $\pi$  共轭体系延伸,并且增加了它的稳定性。9-芴酮是一种重要的有机合成原料,广泛应用于光学材料、有机染料、农药、塑料添加剂等领域<sup>[17-20]</sup>。

9,9'-联芴烯(结构如图 1)是典型的双三环芳烯(bis-tricyclic aromatic ene),具有中心五元环的结构,该化合物是富勒烯的一个片段,且是制备巴克球(Buckyball)的起始原料。在基态时,9 和 9'位 C 原子双键连接作用,使得 9,9'-联芴烯结构趋于共平面性。但由于 H1-H1'和 H8-H8'的相互排斥作用,导致 9,9'-联芴烯以扭曲构象形式存在,上下两个芴环平面间的扭角为  $32^\circ$ <sup>[21]</sup>。

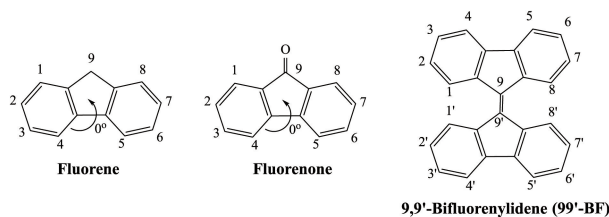


图 1 芴、9-芴酮及 9,9'-联芴烯的分子结构

Fig. 1 Structures of fluorene, 9-fluorenone and 9,9'-bifluorenylidene

9,9'-联芴烯具有以下特点:① 9,9'-联芴烯可以看成是芴被 9 和 9'位碳原子用双键连接形成的四苯并富瓦烯,其含有一个刚性的平面内联苯单元,因此具有良好的热稳定性和化学稳定性;② 9,9'-联芴烯具有灵活的支架结构,理论上有 12 个不同的取代位点,可将合适的官能团引入 9,9'-联芴烯骨架上来合成所需要的功能分子;③ 9 和 9'位的两个碳原子是以  $sp^2$  杂化形式存在,并且提供了一个平面离域结构,很容易接受一个电子,使其中一个芴环成为具有 14 个  $\pi$  电子的芳香环。因此,9,9'-联芴烯很容易接受电子,从而提升该类材料的最低未占分子轨道(LUMO)能级,使得器件的开路电压增大<sup>[3]</sup>。

### 2.2 联芴烯的合成方法

早在 1875 年,Harpe 等<sup>[22]</sup>首次报道了在氧化铝中通过蒸馏芴来制备 9,9'-联芴烯的方法。此后所报道的联芴烯衍生物的合成方法,是以芴酮衍生物为原料来合成各种联芴烯衍生物<sup>[23-27]</sup>。根据现有的文献报道,可将联芴烯衍生物的合成方法归结为两种:① 一锅反应法(one-pot reaction method),② Barton 双挤出重氮-硫酮偶联法(Barton's double extrusion diazo-thione coupling method)。

### 2.2.1 一锅反应法

一锅反应法是在 Lawesson (LR) 试剂的作用下, 将茱酮衍生物在甲苯中回流, 即可直接合成出 9,9'-联茱烯衍生物。可能的反应机理如图 2 所示。

对于一锅反应法合成 9,9'-联茱烯衍生物, Agranat 等<sup>[24]</sup>认为该反应经历了以下过程: 由茱酮衍生物生成茱硫酮中间体 I, 然后中间体 I 脱硫变成卡宾 II, 再二聚成目标产物; 也有可能中间体 I 先生成 2,4-二(亚苄基)-

1,3-二硫醚 III, 然后脱硫变成卡宾 II, 再二聚成目标产物。而 Steliou 等<sup>[25]</sup>认为该反应过程可能是茱硫酮中间体 I 先变成 3,4-二(亚苄基)-1,2-二硫醚中间体 IV, 然后将双原子硫脱掉后形成 C=C 键, 得到目标产物。

一锅反应法合成 9,9'-联茱烯衍生物具有简单、快捷和易处理等特点, 但该方法只适用于合成上下三环结构相同(即对称结构)的目标化合物, 一些对称结构 9,9'-联茱烯衍生物的分子结构如图 3 所示。

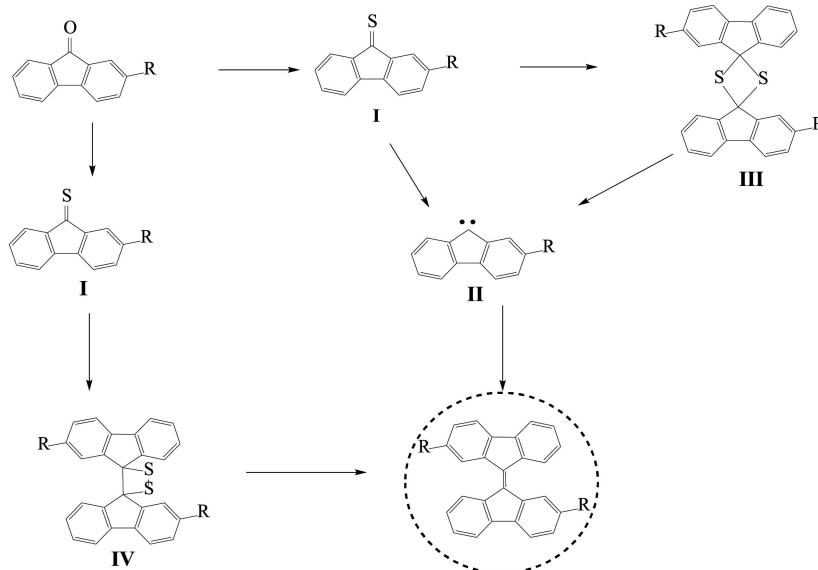


图 2 一锅反应法合成 9,9'-联茱烯衍生物可能的反应机理

Fig. 2 Possible reaction mechanism for the synthesis of 9,9'-bifluorenylidene derivatives by one-pot reaction method

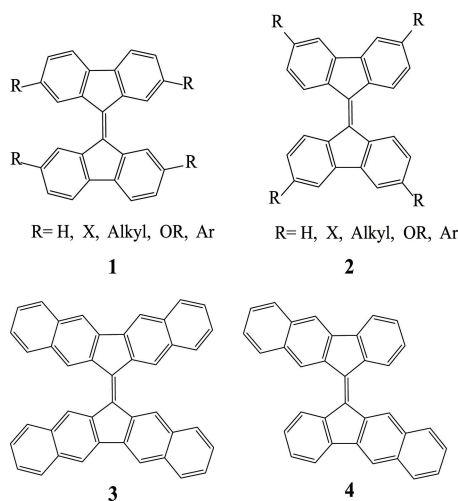


图 3 一些对称结构 9,9'-联茱烯衍生物的分子结构

Fig. 3 Structures of some symmetrical 9,9'-bifluorenylidene derivatives

### 2.2.2 Barton 双挤出重氮-硫酮偶联法

对于不对称结构 9,9'-联茱烯衍生物(如图 4 所示)的合成,最有效的方法是 Barton 双挤出重氮-硫酮偶联法。该方法一般是将一种茱酮衍生物在 LR 试剂作用下制成

茱硫酮中间体, 而将另一种茱酮衍生物先制成茱肼, 然后转变成重氮-茱中间体, 再将茱硫酮中间体和重氮-茱中间体反应, 最后得到目标产物。以 9,9'-联茱烯衍生物 5 的合成为例, 其合成路线如图 5 所示。

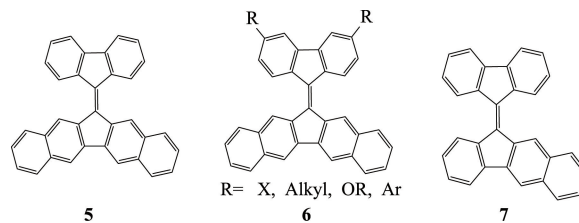


图 4 一些不对称结构 9,9'-联茱烯衍生物的分子结构

Fig. 4 Structures of some asymmetrical 9,9'-bifluorenylidene derivatives

作者课题组在合成茱-C<sub>60</sub>化合物 8 的过程中, 发现直接由茱肼可合成对称 9,9'-联茱烯衍生物 9(如图 6 所示)<sup>[28]</sup>。为了验证该合成方法的有效性, 进一步合成了 9,9'-联茱烯衍生物 10 和 11(如图 7 所示)。

对于该反应, 作者课题组提出了如图 8 所示的可能反应机理。反应中, 首先由茱肼转变成 9-重氮-茱中间体 II, 其中部分中间体 II 在高温下脱去 N<sub>2</sub>转变成茱卡宾中

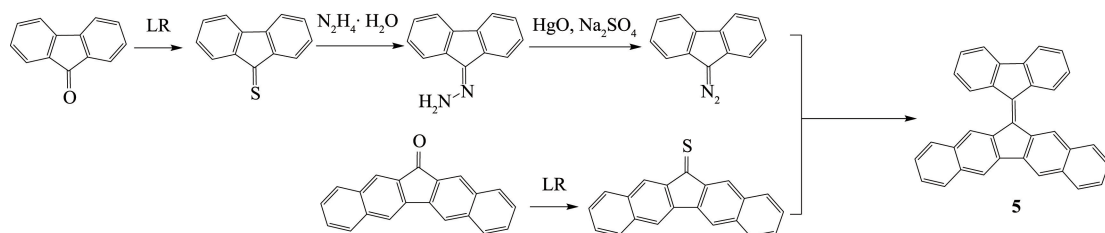


图 5 9,9'-联茱烯衍生物 5 的合成路线

Fig. 5 Synthetic route for 9,9'-bifluorenylidene derivative 5

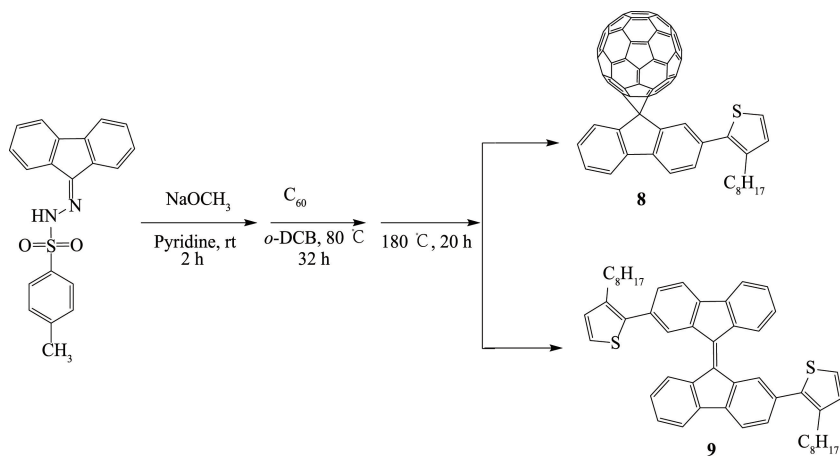
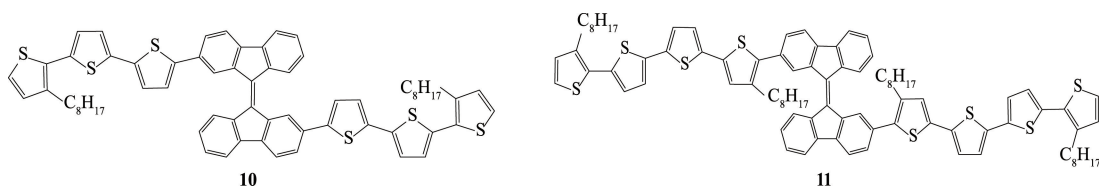
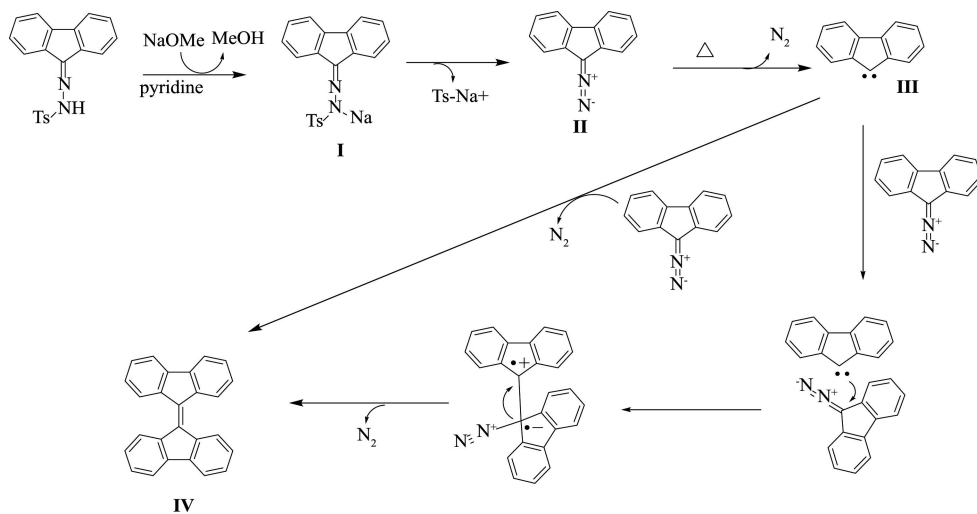
图 6 9,9'-联茱烯衍生物 8 和 9 的合成路线<sup>[28]</sup>Fig. 6 Synthetic routes for 9,9'-bifluorenylidene derivatives 8 and 9<sup>[28]</sup>图 7 9,9'-联茱烯衍生物 10 和 11 的分子结构<sup>[28]</sup>Fig. 7 Structures of 9,9'-bifluorenylidene derivatives 10 and 11<sup>[28]</sup>

图 8 9,9'-联茱烯衍生物 IV 可能的合成机理

Fig. 8 Possible reaction mechanism for 9,9'-bifluorenylidene derivative IV



中间体 III。中间体 II 和苝卡宾中间体 III 偶联得到对称 9,9'-联苝烯衍生物 IV。

### 2.3 联苝烯类衍生物在有机光伏中的应用

在人类对能源使用需求日益增长和化石燃料日趋减少, 以及环境污染不断加剧的社会大背景下, 太阳能的开发和利用已经刻不容缓。太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的清洁能源, 有着巨大的开发应用潜力。太阳能的利用主要有光热转换和光电转换两种方式, 光热转换是指通过恰当、有效的方式将太阳辐射能集中起来转换成热能, 以满足不同的生活、生产需求, 最为典型的就是太阳能热水器的应用; 光电转化是指通过光伏效应将太阳辐射能直接转化为电能。

自 1954 年美国贝尔实验室成功研制出第一块效率高达 6% 的真正意义上的 p-n 结晶体硅太阳能电池器件以来<sup>[29]</sup>, 科学家们致力于制作各类太阳能器件, 期望能够通过有效利用太阳能来解决化石燃料枯竭的能源危机。目前研发的单晶硅、多晶硅、无定形硅等硅基无机太阳能电池, 其光电转化效率高达 26.7%<sup>[30]</sup>, 已经在日常生活中实现了商业化应用。但是无机太阳能电池制作成本高、生产工艺复杂, 而且窄带隙半导体具有严重的光致衰退等缺点, 很大程度上制约了太阳能发电技术的推广应用。近年来, 由于有机/聚合物薄膜太阳能电池具有制作成本低、重量轻、制备工艺简单以及可以制作成柔性器件等优点, 使得有机太阳能电池成为新一代太阳能电池的重要发展方向<sup>[31-33]</sup>。近 10 多年来, 可溶液加工的体异质结有机太阳能电池的发展取得了极大进步, 采用 PC<sub>61</sub>BM 作为受体材料制备单层光活性层的光伏器件最高转化率达到 10.61%<sup>[34]</sup>, 制备的串联 3 层倒置结构的光伏器件最高光电转化效率已经达到了 11.83%<sup>[35]</sup>。侯剑辉课题组以非富勒烯小分子材料(IT-M)作为电子受体材料, 以聚合物(PBDB-T)为给体材料, 所制备的倒置结构聚合物太阳能电池的最高光电转换效率达到 12.05%<sup>[36, 37]</sup>; 采用三元共混体系的活性层(PBDB-T: IT-M: Bis[70]PCBM, 质量比 1: 1: 0.2)所制备的聚合物太阳能电池, 最高光电转换效率达到 12.20%<sup>[38]</sup>。该团队以环境友好的邻二甲苯/1-苯基萘混合溶剂处理 PBTA-TF: IT-M 活性层, 所制作的光伏器件的最高光电转化效率超过了 13%<sup>[39]</sup>。

近年来, 有机光伏材料和器件制备等方面都取得了迅速发展。为了制备高效率有机太阳能电池, 除了优化光伏器件结构外, 最根本的方法就是开发新型的有机光伏材料。有机光伏材料根据分子量大小可分为聚合物和小分子两类, 小分子相对于聚合物更易纯化, 溶解性好, 易于化学修饰。根据传递电荷的种类又可分为给体

材料(p 型)和受体材料(n 型)。对于给体材料, 目前研究比较多的是具有强而宽的光谱吸收、高空穴传输能力、与受体材料能级匹配的窄带隙材料<sup>[40]</sup>。受体材料则主要为可溶性富勒烯衍生物(如 PC<sub>61</sub>BM 和 PC<sub>71</sub>BM)。然而富勒烯及其衍生物材料的吸光波长范围较窄、亲和能高、溶解性差、制备和提纯困难、成本高、能级调控有限等特点, 严重制约了富勒烯衍生物作为有机太阳能电池电子受体材料的广泛应用和器件性能的进一步提升<sup>[41, 42]</sup>。非富勒烯有机小分子电子受体材料由于其能级可调、合成简便、制作成本低、溶解性能优异等特点吸引了人们越来越多的关注。更重要的是, 此类材料在可见太阳光谱中比富勒烯及其衍生物材料具有更为宽广的吸收范围<sup>[43-45]</sup>。一些具有代表性的非富勒烯小分子受体材料已有文献进行了详尽的报道<sup>[46-51]</sup>。

#### 2.3.1 联苝烯类衍生物作为电子受体材料

联苝烯类衍生物作为有机光伏材料是近几年才逐渐兴起的, 联苝烯的 LUMO 能级很容易通过 9,9'-联苝烯芳香环骨架上外围基团来调节。2010 年, Wudl 等<sup>[3]</sup>首次报道了 9,9'-联苝烯衍生物电子受体材料化合物 12 和化合物 13(图 9), 其中 12-(3,6-二甲氧基-苝-9-亚甲基)-12H-二苯并苝(化合物 13)与给体材料 P3HT 的 LUMO 能级差仅为 0.12 eV, 将 P3HT 与化合物 13 以质量比 1: 1.5 共混作为活性层制成光伏电池, 用 Ba 作阴极时, 其开路电压( $V_{oc}$ )达到了 1.10 V, 几乎是以 PC<sub>61</sub>BM 为受体材料所制器件的两倍, 器件的光电转换效率达到了 1.7%(填充因子  $FF$  为 0.40)。2013 年, Hwang 课题组<sup>[52]</sup>设计合成了线型 9,9'-联苝烯衍生物受体材料 TFBF(2,2',7,7'-四(9,9-二乙基-9H-苝)-9,9'-联苝烯)(化合物 14), 其 LUMO 能级为 -3.49 eV, 将其与 P3HT 以质量比 1: 0.4 共混后制成了光电转换效率为 0.26% ( $V_{oc}$  = 0.7 V, 短路电流  $J_{sc}$  = 1.20 mA/cm<sup>2</sup>,  $FF$  = 0.30)的光伏器件。该课题组<sup>[53]</sup>还以未取代的 9,9'-联苝烯和类 9,9'-联苝烯衍生物 4,4'-BP(4,4'-bicyclopenta[def]phen-anthrenylidene)(化合物 15)作为电子受体材料, 分别将其与 P3HT 以质量比 1: 0.7 共混后制成光伏器件, 在同样的条件下, 以 9,9'-联苝烯制成的光伏器件的光电转化效率达到了 2.28% ( $V_{oc}$  = 1.07 V,  $J_{sc}$  = 5.04 mA/cm<sup>2</sup>,  $FF$  = 0.42), 而 4,4'-BP(化合物 15)器件则没有光伏效应。究其原因, 9,9'-联苝烯得到一个电子时表现出  $(4n+2)$  电子芳香结构, 而 4,4'-BP 得到一个电子时为  $4n$  电子反芳香结构。2014 年, Hwang 课题组<sup>[54]</sup>又合成了 2,2'-二溴-7,7'-二(二苯胺基)-9,9'-联苝烯(化合物 16)电子受体材料, 其光谱带隙为 2.34 eV, LUMO 能级为 -3.25 eV。将其与 P3HT 按质量比 0.7: 1 混合, 使用 Al 作阴极时得到的器件的

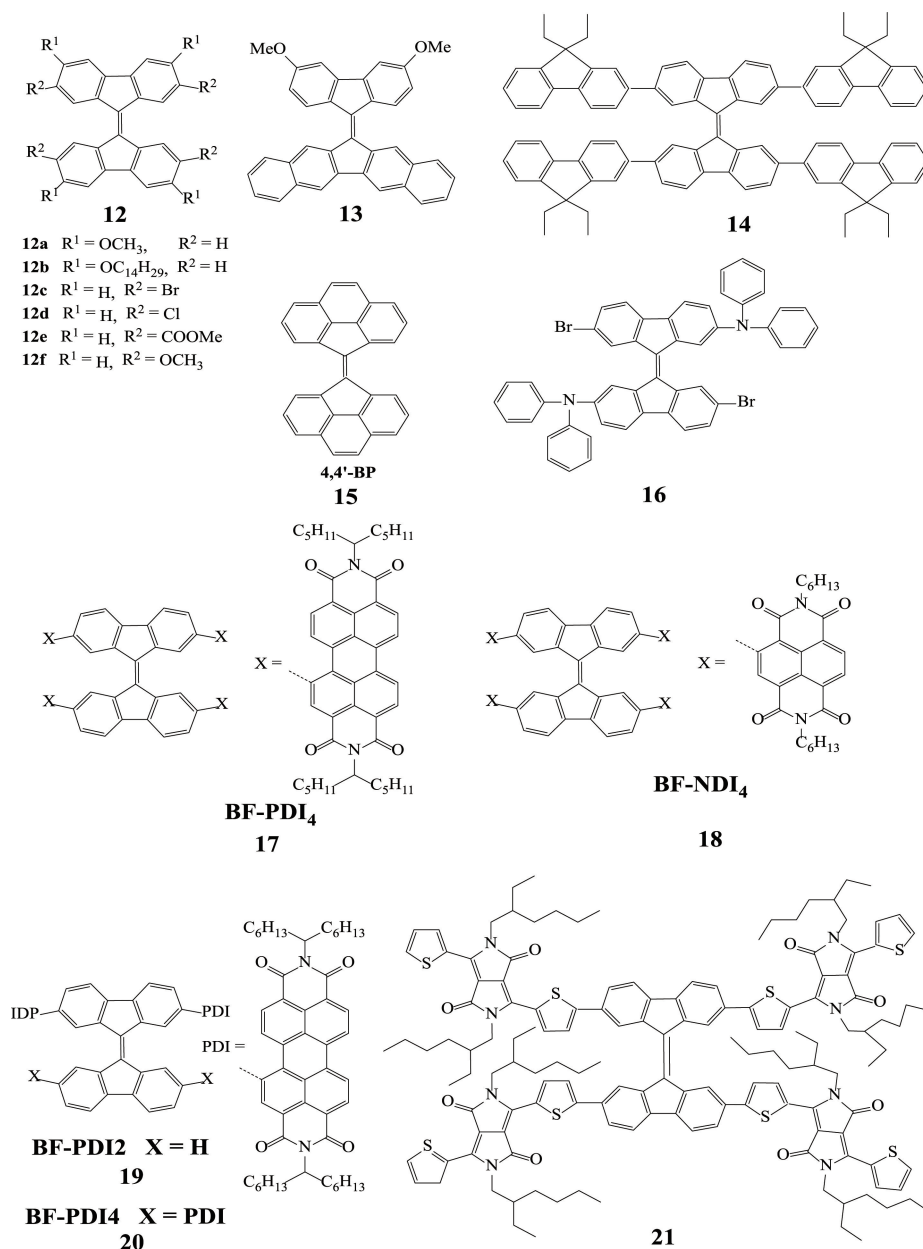


图 9 9,9'-联茱萸烯衍生物小分子电子受体材料的分子结构

Fig. 9 Structures of 9,9'-bifluorenylidene derivatives as small-molecular acceptors

光电转化效率为 0.27% ( $V_{oc} = 0.71 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 1.29 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 0.29$ )。虽然该材料相较于 9,9'-联茱萸烯具有更窄的光谱带隙和较高的 LUMO 能级, 但以其制作的光伏器件的光电转化效率很低, 究其原因, 是器件的短路电流和填充因子太低。

9,9'-联茱萸烯衍生物作为电子受体材料, 其 LUMO 能级与给体材料 P3HT 的 LUMO 能级较匹配, 可以有效降低给受体之间 LUMO 能级差带来的能量损失, 器件的开路电压较高。但前期所报道的 9,9'-联茱萸烯衍生物的电子迁移率较低, 使得该类材料制作的光伏器件的光电转化效率过低。为了进一步提高 9,9'-联茱萸烯衍生物的电子迁

移率以及材料在可见及近红外光区对光的吸收强度, 近两年对该领域的研究主要是通过对联茱萸烯基骨架结构进行修饰, 将具有拉电子能力和较高电子迁移率的生色团嫁接在 9,9'-联茱萸烯核上, 从而提高该类受体材料的电子迁移率和吸光强度。

2016 年, Marder 等<sup>[55]</sup>将具有较强电子亲和势、较高电子迁移率和吸光度的茱萸二酰亚胺衍生物 (PDI) 和茱萸酰亚胺衍生物 (NDI) 分别嫁接在 9,9'-联茱萸烯核的 2-、2'-、7-和 7'-位上, 合成了两个 9,9'-联茱萸烯衍生物受体材料化合物 17 和化合物 18, 它们的最大吸收波长分别位于 528 和 459 nm 处, 光谱带隙分别为 2.09 和 2.24 eV。这两个

电子受体材料分别与窄带隙的聚合物电子给体材料 PTB7-Th (图 10) 按质量比 1 : 1.5 共混, 并分别使用质量分数为 3% 的 1-氯萘 (CN) 和质量分数为 2% 的 1,8-二碘辛烷 (DIO) 作为溶剂添加剂来优化其成膜形态, 制备结构为 ITO/ZnO/活性层/MoO<sub>3</sub>/Ag 的太阳能电池, 两个器件的光电转化效率分别达到 3.64% 和 2.28%。而这两个电子受体材料分别与聚合物给体材料 PTB7 共混制备的器件的光电转化效率较低, 分别为 2.53% 和 1.08%。Ong 等<sup>[56]</sup> 将带有不同于上文烷基的茱萸二酰亚胺衍生物 (PDI) 分别嫁接在 9,9'-联茱萸烯核的 2-和 7-位上以及 2'-、7-和 7'-位上, 合成了电子受体材料化合物 19 和化合物 20, 它们的光谱带隙均为 1.94 eV, LUMO 能级分别为 -3.83 和 -3.92 eV, 最高占据分子轨道 (HOMO) 能级分别为 -5.77 和 -5.86 eV。两个化合物的 LUMO 和 HOMO 能级与 PCBM 的 LUMO 和 HOMO 能级基本相当, 因此从能级角度来讲, 两个化合物均可作为电子受体材料用于有机光伏器件。将二者分别与给体材料 PTB7-Th 按质量比 1 : 1 共混, 并使用 3% 的 1-氯萘作为溶剂添加剂来优化其成膜形态, 制备结构为 ITO/ZnO/活性层/MoO<sub>3</sub>/Ag 的光伏器件, 两个器件的光电转化效率分别达到 2.46% 和 4.43%。若选择更匹配的聚合物给体材料, 以化合物 20 为电子受体材料制备的光伏器件有望得到更高的光电转化效率。

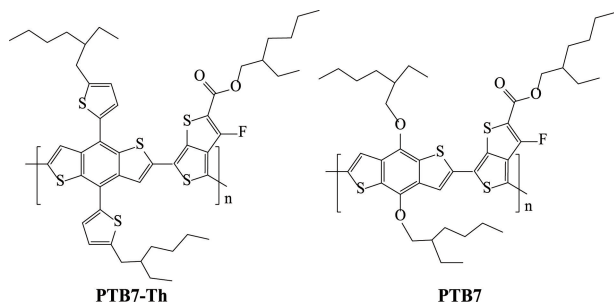


图 10 电子给体材料 PTB7-Th 和 PTB7 的分子结构<sup>[55]</sup>

Fig. 10 Structures of PTB7-Th and PTB7 as electron donors<sup>[55]</sup>

Gupta 等<sup>[57]</sup> 将强拉电子的吡咯并吡咯二酮 (DPP) 基团嫁接在 9,9'-联茱萸烯核的 2-、2'-、7-和 7'-位上, 合成出化合物 21。该化合物的吸收光谱覆盖了整个可见光区 (350~800 nm), 最大吸收峰位于 599 nm, 并且在可见光区具有较强的光吸收系数 ( $9.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。此外, 该化合物具有较好的溶解性、热稳定性以及较高的电子迁移率。其 LUMO 和 HOMO 能级分别为 -3.84 和 -5.51 eV, 与经典给体材料 P3HT 的能级较匹配。将化合物 21 与 P3HT 按质量比 1 : 1 共混, 制备结构为 ITO/PEDOT : PSS/活性层/Ca/Al 的光伏器件, 其  $V_{oc}$  达到了 1.17 V,  $J_{sc}$  为  $7.74 \text{ mA/cm}^2$ , 光电转换效率达到了 5.42% (填充因子 FF 为 0.60)。相同条件下, 基于 PC<sub>61</sub>BM 参比器件的

最大光电转化效率仅为 3.01% (开路电压  $V_{oc}$  为 0.56 V)。

### 2.3.2 联茱萸烯类衍生物作为电子给体材料

9,9'-联茱萸烯衍生物不仅可设计为有机小分子电子受体材料, 而且可以通过对 9,9'-联茱萸烯核的修饰使之成为电子给体材料。Pu 课题组<sup>[58]</sup> 设计合成了一个烷基联噻吩取代的 9,9'-联茱萸烯有机小分子给体材料 22 和一个吡咯与 9,9'-联茱萸烯共聚得到的聚合物给体材料 23 (图 11)。与未发生取代的 9,9'-联茱萸烯相比, 化合物 22 由于  $\pi$ -共轭程度增大, 其溶液和薄膜的紫外吸收光谱发生红移, 两个最大吸收峰分别位于 330 和 600 nm 处, 薄膜的吸收光谱带边延伸到 800 nm 以上。聚合物 23 溶液和薄膜的最大吸收峰大致位于 800 nm, 薄膜的吸收光谱带边延伸到 900 nm 以上。两个材料的 LUMO 能级分别为 -3.05 和 -3.11 eV, HOMO 能级分别为 -5.08 和 -5.22 eV。当以 PC<sub>71</sub>BM 为电子受体材料, 制备结构为 ITO/PEDOT : PSS/22 或 23 : PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al 的光伏器件时, 经器件结构优化, 光电转化效率分别达到 1.29% 和 4.94%。

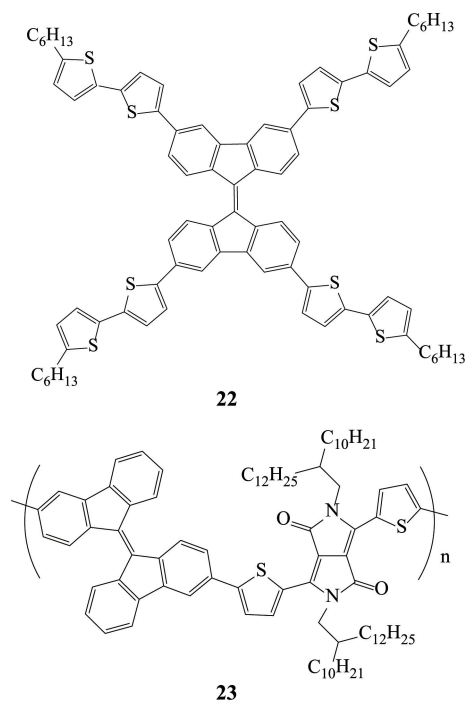


图 11 9,9'-联茱萸烯衍生物电子给体材料的分子结构<sup>[58]</sup>

Fig. 11 Structures of 9,9'-bifluorenylidene derivatives as electron acceptors<sup>[58]</sup>

作者课题组也详细研究了低聚噻吩链的长短对 9,9'-联茱萸烯光物理和电化学性质影响<sup>[59]</sup>, 分别将单噻吩环、三联噻吩环和四联噻吩环嫁接在 9,9'-联茱萸烯核的 2-和 2'-位上, 合成了 3 个化合物 9 (STBF)、化合物 10 (TTBF) 和化合物 11 (FTBF)。研究结果表明, 随着噻吩环个数的增加, 化合物的 LUMO 和 HOMO 能级都相应增加。化合物 9 (STBF)、化合物 10 (TTBF)、化合物 11 (FTBF) 以及

9,9'-联苝烯<sup>[52]</sup>、P3HT 和 PC<sub>61</sub>BM 的 LUMO 和 HOMO 能级如图 12 所示。从能级的角度来看,化合物 9 的能级与 P3HT 的能级匹配,有望组成给受体对制备光伏器件。而化合物 10 的 LUMO 能级与 P3HT 的 LUMO 能级差不多,化合物 11 的 LUMO 能级高于 P3HT 的 LUMO 能级,更趋向于作为给体材料。但是化合物 10 和化合物 11 的吸收光谱较短,最大吸收峰分别位于 388 和 413 nm 处。如果与 PCBM 组成给受体对的活性层,在可见光区光的吸收太弱,器件的光电转化效率也相应较低。

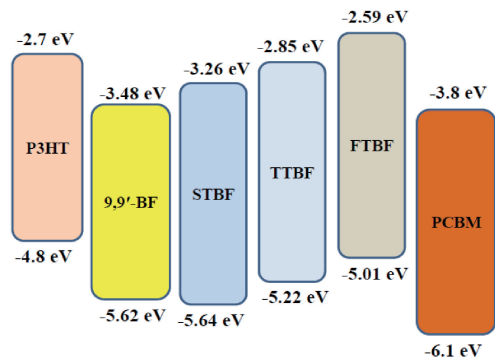


图 12 化合物 9 (STBF)、10 (TTBF)、11 (FTBF)、9,9'-联苝烯、P3HT 和 PC<sub>61</sub>BM 的 LUMO 和 HOMO 能级

Fig. 12 HOMO and LUMO energy levels of compound 9, 10, 11, 9,9'-BF, P3HT and PC<sub>61</sub>BM

2.3.3 联苝烯类衍生物在钙钛矿太阳能电池中的应用

联苝烯衍生物除了被设计成电子受体材料和电子给体材料外,Nazeeruddin 等<sup>[60]</sup>设计合成了结构如图 13 所示

的化合物 24,将其作为空穴传输材料应用于钙钛矿太阳能电池中。该器件的光电转换效率达到 17.8%。研究结果表明,9,9'-联苝烯核是理想的、很有前景的构建空穴传输材料的结构单元。

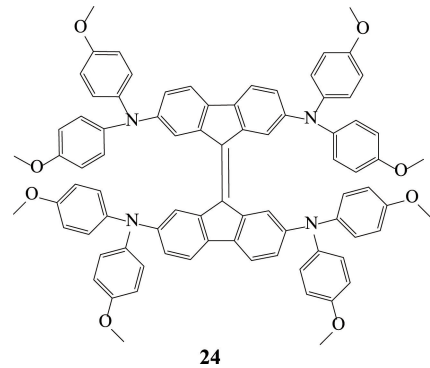


图 13 作为空穴传输材料的 9,9'-联苝烯衍生物的化学结构<sup>[60]</sup>

Fig. 13 Structure of 9,9'-bifluorenylidene derivative (24) as hole-transporting material<sup>[60]</sup>

太阳辐射的光谱主要集中在可见光(400~760 nm)部分,位于波长大于可见光的红外线(>760 nm)和小于可见光的紫外线(<400 nm)部分的较少。在全部辐射能中,波长在 150~4000 nm 之间的占 99% 以上,且主要分布在可见光区和外红区,前者占辐射总能量的约 50%,后者占约 43%,紫外区的太阳辐射能很少,只占总能量的约 7%。为了将现已报道的 9,9'-联苝烯衍生物的吸收光谱与太阳辐射光谱进行比较,表 1 中列出了各种 9,9'-联苝烯衍生物的最大吸收波长( $\lambda_{\text{max}}$ )、吸收光谱带边( $\lambda_{\text{onset}}$ )、

表 1 相关联苝烯衍生物的光物理数据,以及其相应光伏器件的参数

Table 1 Photophysical data of the related 9,9'-bifluorenylidene derivatives and their photovoltaic parameters

Compound	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{onset}}/\text{nm}$	HOMO/eV	LUMO/eV	$E_{\text{opt}}/\text{eV}$	$V_{\text{oc}}/\text{V}$	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	Photoelectric conversion efficiency/%	Ref.
9,9'-BF	458	513	-5.58	-3.37	2.42	1.07	5.04	0.42	2.28	[53]
9	472	521	-5.64	-3.26	2.38	—	—	—	—	[59]
10	388	523	-5.22	-2.85	2.37	—	—	—	—	[59]
11	413	512	-5.01	-2.59	2.42	—	—	—	—	[59]
13	525	569	-5.30	-3.12	2.18	1.10	3.90	0.40	1.7	[4]
14	475	535	-5.18	-3.49	2.32	0.70	1.20	0.30	0.26	[52]
16	474	530	-5.59	-3.25	2.34	0.71	1.29	0.29	0.27	[54]
17	528	593	-5.80	-3.71	2.09	0.82	9.35	0.46	3.64	[55]
18	459	553	-6.00	-3.76	2.24	0.82	6.99	0.39	2.28	[55]
19	492 530	640	-5.77	-3.83	1.94	0.90	6.38	0.43	2.46	[56]
20	497 532	640	-5.86	-3.92	1.94	0.87	9.59	0.53	4.43	[56]
21	599	743	-5.51	-3.84	1.67	1.17	7.74	0.60	5.42	[57]
22	600	611	-5.08	-3.05	2.03	0.80	5.75	0.28	1.29	[58]
23	800	588	-5.22	-3.11	2.11	0.79	12.43	0.50	4.94	[58]
24	466	515	-5.09	-2.68	2.41	1.02	22.3	0.77	17.8	[60]



HOMO/LUMO 能级、光谱带隙( $E_{\text{opt}}$ )以及光伏器件的开路电压( $V_{\text{oc}}$ )、短路电流( $J_{\text{sc}}$ )、光伏器件的填充因子( $FF$ )和光电转换效率等。

### 3 结 语

有机光伏器件的效率及器件寿命在过去十几年里取得了快速的发展,这应归功于光伏材料的不断发展以及对器件结构更加深入的理解与认识。近年来,随着对非富勒烯有机小分子受体材料的不断开发和研究,该领域的研究取得了客观的进步。一些性能突出的非富勒烯有机小分子受体材料(如 IT-M)的光伏器件效率已经超过了13%。设计合成新型非富勒烯有机小分子受体材料以替代富勒烯类受体材料是一条行之有效的方法。

本文详细地介绍了联苝烯类衍生物的合成方法以及近年来所报道的有关联苝烯类衍生物光伏材料和器件性能。总体而言,联苝烯类衍生物是近年来才逐渐兴起的一类新兴光伏材料,目前所报道的该类材料的器件性能尚不理想,只有个别材料的光电转化效率超过了5%。然而,此类材料合成简单、结构修饰多样化、能级调控简便易行,已经受到越来越多的关注,相信在未来的几年里该类材料的器件性能会有所突破。针对联苝烯类衍生物电子迁移率较低和吸收光谱范围较窄的缺陷,在对该类材料进行结构修饰和能级调控时,应该考量以下几个方面:① 拓宽材料在可见光区的吸收光谱,提高材料的摩尔消光系数;② 提高材料的电子迁移率,同时要考虑与共混给体材料空穴迁移率的平衡,保证有效的电荷传输;③ 较长的激子扩散长度,使激子有效迁移到给-受体界面。

### 参考文献 References

- [1] FORREST S R, THOMPSON M E. Chemical Reviews[J], 2007, 107(4): 923-1386.
- [2] HU W P. Organic Optoelectronics[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [3] BRUNETTI F G, GONG X, TONG M, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition[J], 2010, 49(3): 532-536.
- [4] GONG X, TONG M H, BRUNETTI F G, *et al.* Advanced Materials[J], 2011, 23(20): 2272-2277.
- [5] LUNDSTEDT A P, REPPART W J, GERKIN R E. Acta Crystallographica Section C[J], 1984, 40(11): 1892-1894.
- [6] BELSKY V K, ZAVODNIK V E, VOZZHENNIKOV V M. Acta Crystallographica Section C[J], 1984, 40(7): 1210-1211.
- [7] SHAO H X, CHEN X P, WANG Z X, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2007, 127(2): 349-354.
- [8] BELFIELD K D, BONDAR M V, YANEZ C O, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2009, 19(40): 7498-7502.
- [9] CHIEN C H, HSU F M, SHU C F, *et al.* Organic Electronics[J], 2009, 10(5): 871-876.
- [10] 姜鸿基, 冯嘉春, 温贵安, 等. 化学进展[J], 2005, 17(5): 818-825.  
JIANG H J, FENG J C, WENG G A, *et al.* Progress in Chemistry[J], 2005, 17(5): 818-825.
- [11] ABBEL R, SCHENNING A P H J, MEIJER E W. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry[J], 2009, 47(17): 4215-4233.
- [12] CHEN S A, LU H H, HUANG C W. Advances in Polymer Science[J], 2008, 212: 49-84.
- [13] 刘传玉, 赵强, 刘培, 等. 化学与粘合[J], 1997(2): 110-112.  
LIU C Y, ZHAO Q, LIU P, *et al.* Chemistry and Adhesion[J], 1997(2): 110-112.
- [14] 赵雪飞, 王国岩, 肖瑞华, 等. 燃料与化工[J], 2001, 32(3): 145-147.  
ZHAO X F, WANG G Y, XIAO R H, *et al.* Fuel & Chemical Processes[J], 2001, 32(3): 145-147.
- [15] 刘传玉, 赵强, 于振, 等. 化学工程师[J], 2013(7): 11-14.  
LIU C Y, ZHAO Q, YU Z, *et al.* Chemical Engineer[J], 2013(7): 11-14.
- [16] 王季茹, 郭少青, 康荷菲, 等. 化工进展[J], 2017, 36(6): 2183-2189.  
WANG J R, GUO S Q, KANG H F, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2017, 36(6): 2183-2189.
- [17] LINCKER F, DELBOSC N, BAILLY S, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2008, 18(21): 3444-3453.
- [18] XU F, WANG H, DU X C, *et al.* Dyes and Pigments[J], 2016, 129: 121-128.
- [19] LAI L F, QIN C J, CHUI C H, *et al.* Dyes and Pigments[J], 2013, 98(3): 428-436.
- [20] LEE C C, CHANG D M, HUANG K F, *et al.* Bioorganic & Medicinal Chemistry[J], 2013, 21(22): 7125-7133.
- [21] LEE J S, NYBURG S C. Acta Crystallographica Section C[J], 1985, 41(4): 560-567.
- [22] DE LA HARPE C, VAN DORP W A. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft[J], 1875, 8(2): 1048-1050.
- [23] GOSNAY I, BERGMANN E D, RABINOVITZ M, *et al.* Israel Journal of Chemistry[J], 1972, 10(2): 423-437.
- [24] LEVY A, GOLDSCHMIDT M, AGRANAT I. Letters in Organic Chemistry[J], 2006, 3(8): 579-584.
- [25] STELIOU K, SALAMA P, YU X P. Journal of the American Chemical Society[J], 1992, 114(4): 1456-1462.
- [26] ASSADI N, POGODIN S, COHEN S, *et al.* Structural Chemistry[J], 2009, 20(4): 541-556.
- [27] ASSADI N, POGODIN S, COHEN S, *et al.* Structural Chemistry[J], 2013, 24(4): 1229-1240.
- [28] 王鑫. 基于  $C_{60}$  衍生物有机光伏材料的合成及性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.  
WANG X. Synthesis and Properties of Organic Photovoltaic Materials



- based on  $C_{60}$  Derivatives[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2017.
- [29] CHAPIN D M, FULLER C S, PEARSON G L. Journal of Applied Physics[J], 1954, 25(5): 676–677.
- [30] GREEN M A, HISHIKAWA Y, DUNLOP E D, *et al.* Progress in Photovoltaics: Research and Applications[J], 2019, 27(1): 3–12.
- [31] SARICIFTCI N S, SMILOWITZ L, HEEGER A J, *et al.* Science[J], 1992, 258(5087): 1474–1476.
- [32] SVENSSON M, ZHANG F, VEENSTRA S C, *et al.* Advanced Materials[J], 2003, 15(12): 988–991.
- [33] KREBS F C, JØRGENSEN M, NORRMAN K, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2009, 93(4): 422–441.
- [34] HE Z C, XIAO B, LIU F, *et al.* Nature Photonics[J], 2015, 9(3): 174–179.
- [35] BIN MOHD YUSOFF A R, KIM D, KIM H P, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2015, 8(1): 303–316.
- [36] ZHAO W C, QIAN D P, ZHANG S Q, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(23): 4734–4739.
- [37] LI S S, YE L, ZHAO W C, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(42): 9423–9429.
- [38] ZHAO W C, LI S S, ZHANG S Q, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(2): 1604059.
- [39] ZHAO W C, ZHANG S Q, ZHANG Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(4): 1704837.
- [40] 杨正龙, 卜戈龙, 陈秋云, 等. 化学进展[J], 2011, 23(12): 2607–2616.
- YANG Z L, BU G L, CHEN Q Y, *et al.* Progress in Chemistry[J], 2011, 23(12): 2607–2616.
- [41] PEREZ M D, BOREK C, FORREST S R, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2009, 131(26): 9281–9286.
- [42] REESE M O, NARDES A M, RUPERT B L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2010, 20(20): 3476–3483.
- [43] SCHWENN P E, GUI K, NARDES A M, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2011, 1(1): 73–81.
- [44] FANG Y, PANDEY A K, NARDES A M, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2013, 3(1): 54–59.
- [45] LIN Y, LI Y F, ZHAN X W, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2013, 3(6): 724–728.
- [46] MISHRA A, BÄUERLE P. Angewandte Chemie-International Edition [J], 2012, 51(9): 2020–2067.
- [47] LIN Y Z, ZHAN X W. Materials Horizons[J], 2014, 1(5): 470–488.
- [48] 付钰, 王芳, 张燕, 等. 化学学报[J], 2014, 72(2): 158–170.
- FU Y, WANG F, ZHANG Y, *et al.* Acta Chimica Sinica[J], 2014, 72(2): 158–170.
- [49] 宋成杰, 王二静, 董兵海, 等. 化学进展[J], 2015, 27(12): 1754–1763.
- SONG C J, WANG E J, DONG B H, *et al.* Progress in Chemistry[J], 2015, 27(12): 1754–1763.
- [50] 刘艳娇, 刘菁, 张林骅, 等. 有机化学[J], 2014, 34(5): 1021–1033.
- LIU Y J, LIU J, ZHANG L H, *et al.* Chinese Journal of Organic Chemistry[J], 2014, 34(5): 1021–1033.
- [51] 代水星, 占肖卫. 高分子学报[J], 2017(11): 1706–1714.
- DAI S X, ZHAN X W. Acta Polymerica Sinica [J], 2017(11): 1706–1714.
- [52] PARK O Y, KIM H U, KIM J H, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2013, 116: 275–282.
- [53] KIM H U, KIM J H, SUH H, *et al.* Chemical Communications[J], 2013, 49(93): 10950–10952.
- [54] PARK O Y, KIM H U, PARK J B, *et al.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology[J], 2014, 14(11): 8225–8230.
- [55] FAN Y L, BARLOW S, ZHANG S Y, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(74): 70493–70500.
- [56] LU Y, WU B, DENG P, *et al.* New Journal of Chemistry[J], 2017, 41(14): 6822–6827.
- [57] GUPTA A, RANANAWARE A, RAO P S, *et al.* Materials Chemistry Frontiers[J], 2017, 1(8): 1600–1606.
- [58] KAWATA S, FURUDATE J, KIMURA T, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2017, 5(20): 4909–4914.
- [59] YU T Z, GUAN W J, WANG X, *et al.* New Journal of Chemistry[J], 2018, 42(3): 2094–2103.
- [60] RAKSTYS K, SALIBA M, GAO P, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition[J], 2016, 55(26): 7464–7468.

(编辑 吴 锐)