

特约专栏

金属络合物在有机太阳能电池中的应用研究进展

徐小鹏¹, 彭强^{1,2}

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

(2. 四川大学 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要: 全球性的环境与能源危机已成为可持续发展必须面临的重要问题, 开发清洁可再生能源以替代传统化石能源成为当今社会关注的焦点之一。其中, 利用太阳能电池将太阳能转化为电能是清洁可再生能源领域最有前景的解决方案。在众多太阳能电池技术中, 有机太阳能电池因具有质量轻、原材料来源广泛、成本低、机械柔性好、可采用湿法制备成大面积器件等优势而备受关注。开发高性能的电子给、受体材料以及界面材料是进一步提升有机太阳能电池光电转换效率的关键。其中, 金属络合物因其较高的三线态激子密度、较长的激子寿命以及较高的荧光量子产率而引起广泛的研究兴趣。近年来, 金属络合物材料越来越多地被用在有机太阳能电池中, 并使器件获得了较高的性能。从金属络合物的给体材料、受体材料、添加剂以及界面材料 4 个方面对金属络合物材料在有机太阳能电池中的应用做简要介绍, 探讨这些金属络合物“结构-性质”之间的关系, 并对其未来在有机太阳能电池应用方面的发展进行展望。

关键词: 有机太阳能电池; 金属络合物; 给体材料; 受体材料; 添加剂; 界面材料

中图分类号: O626; TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)03-0178-10

引用格式: 徐小鹏, 彭强. 金属络合物在有机太阳能电池中的应用研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(3): 178-187.

XU X P, PENG Q. Recent Advances of Metal Complexes for Organic Solar Cells[J]. Materials China, 2022, 41(3): 178-187.

Recent Advances of Metal Complexes for Organic Solar Cells

XU Xiaopeng¹, PENG Qiang^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Global environment and energy crises have become the severe obstacles to socio-economic development and survival environment of mankind. The development of clean renewable energy to replace traditional fossil fuels has become one of the main focuses of today's society. Converting solar energy into electricity by solar cells represents one of the most promising ways. Among the various solar cell techniques, organic solar cells have attracted much attention for their advantages in light weight, wide range, low cost of raw material sources, good mechanical flexibility, and easy wet-processing for large-area devices. The key to further improve the power conversion efficiency of organic solar cells is developing high-performance electron donor and acceptor materials as well as interfacial materials. Among the organic semiconductors, metal complexes have received considerable research interests owing to their high triplet populations, long exciton lifetimes and high fluorescence quantum yield. In recent years, more and more metal complex-based organic semiconductors have been applied in the field of organic solar cells and obtained high device performances. This review briefly introduces the recent applications of metal complexes in organic solar cells from four aspects of electron donors, electron acceptors, additives and interfacial materials.

The “structure-property” relationship of the metal complexes is discussed, and their futural development is also prospected.

Key words: organic solar cells; metal complex; donor materials; acceptor materials; additives; interfacial materials

收稿日期: 2021-12-22 修回日期: 2022-01-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21825502, 22075190, 22105135)

第一作者: 徐小鹏, 男, 1989 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: xpxu@scu.edu.cn

通讯作者: 彭强, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: qiangpeng@scu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202112017

1 前言

能源是人类社会变革与发展的核心驱动力。随着人类社会的飞速发展, 传统化石能源已经越来越难满足人

类可持续发展的需求。与此同时, 传统化石能源的过度利用导致了愈发严重的温室效应。“能源危机”和“环境污染”已成为当今世界发展的严重问题。为应对这两大难题, 世界各国纷纷为节能减排付诸行动。我国政府也在联合国大会上提出: “中国将提高国家自主贡献力度, 采取更加有力的政策和措施, 二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值, 努力争取2060年前实现碳中和”。需要指出的是, 解决能源危机和环境污染的关键是开发清洁可再生能源以替代传统化石能源。在众多清洁能源中, 太阳能具有取之不尽、用之不竭、清洁无污染、分布广泛等优势, 被认为是最具有前景的替代能源。在全球电气化的大背景下, 将太阳能转化为电能, 既有利于运输, 也方便使用。太阳能电池是将太阳能直接转化为电能的装置, 也是有效利用太阳能的最佳途径。在众多太阳能电池技术中, 有机太阳能电池因具有质量轻、原材料来源广泛、成本低、机械柔性好、易于采用湿法制备成大面积器件等优势而备受关注。经过几十年的发展, 有机太阳能电池的光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)已经突破18%^[1, 2], 与商业化的硅电池相当, 未来前景广阔。

提升有机太阳能电池PCE的关键是高效新型电子给、受体材料的开发以及器件工艺的优化。有机太阳能电池的工作原理是: 电子给、受体材料通过吸收太阳光产生激子, 激子扩散到给、受体材料形成的界面并在界面处解离成自由电子和空穴, 自由电子和空穴分别在受体相和给体相形成的传输通道中传输到相应的电极并流出到外电路形成电流。为了提高有机太阳能电池的PCE, 给、受体材料需要具有高的摩尔消光系数和宽的吸收范围、匹配的能级水平、高的结晶性和好的载流子迁移率等。同时, 给、受体材料能够形成合适的互穿网络结构, 促进激子的解离和电荷传输。长期以来, 通过开发高性能的给、受体材料来提升有机太阳能电池的PCE是该领域科研工作者最主要的研究方向。同时, 通过界面修饰和器件结构的优化进一步提升电池的PCE也备受关注。

有机金属络合物因其较高的三线态激子密度、较长的激子寿命以及较高的荧光量子产率越来越引起重视。近年来, 金属络合物材料开始被应用在有机太阳能电池中, 并使器件获得了较高的性能。本文简要综述近年来发展的被用于有机太阳能电池中的金属络合物材料, 针对其在电子给体材料、电子受体材料、添加剂以及界面材料4个方面的研究进展进行介绍, 探讨其“结构-性质”的关系, 并对其未来在有机太阳能电池中的发展进行展望。

2 金属络合物给体材料

2.1 基于铂络合物的给体材料

2.1.1 基于乙炔铂络合物给体材料

早在20世纪末, 铂络合物就已经被应用于有机光伏领域^[3]。英国卡文迪许实验室Köhler等^[3]在1996年报道了基于乙炔铂的聚合物Pt-poly-yne(图1a)可通过电子转移到C60上而发生三线态激子解离现象。Schanze等^[4]制备的基于p-PtTh/PCBM的有机太阳能电池通过乙炔铂络合物p-PtTh(图1b)的光诱导三线态激子分离实现了0.27%的PCE。他们将富勒烯吡咯烷接在铂乙炔三聚体小分子骨架上制备了Pt₂ThC₆₀(图1d), 作为单组分电池器件的活性层, 获得了0.33%的PCE^[5]。随后, 香港理工大学Wong等^[6-22]开发了一系列基于乙炔铂的聚合物材料(图1c), 用于有机太阳能电池给体材料, 这些金属络合物可获得高达 $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率^[23]。然而这类给体材料的PCE普遍偏低。直到2020年, Pluart等^[24]报道的基于乙炔铂和二噻吩并吡咯二酮(DPP)的聚合物P1与P2(图1e)分别获得了高达7.12%

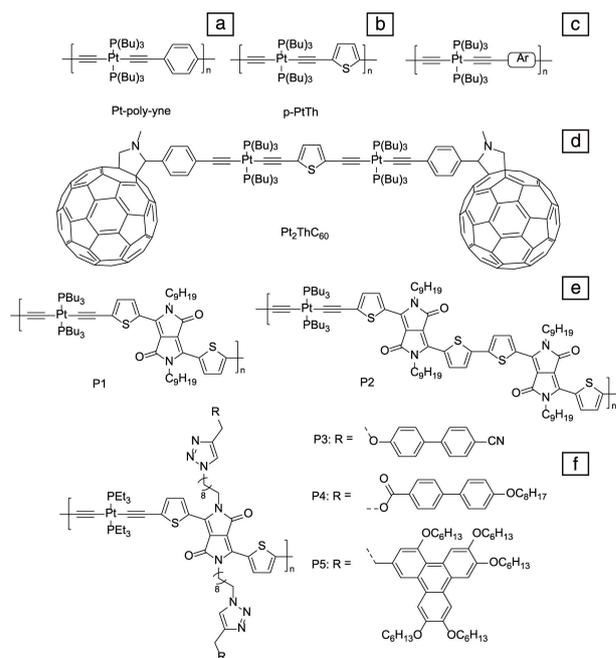


图1 基于乙炔铂络合物的给体材料的化学结构: (a) Pt-poly-yne^[3]; (b) p-PtTh^[4]; (c) 乙炔铂络合物的化学结构通式^[6-22]; (d) Pt₂ThC₆₀^[5]; (e) P1 和 P2^[24]; (f) P3、P4 和 P5^[25]

Fig. 1 Chemical structures of platinum acetylide complex-based donor materials: (a) Pt-poly-yne^[3]; (b) p-PtTh^[4]; (c) general chemical structures of platinum acetylide complexes^[6-22]; (d) Pt₂ThC₆₀^[5]; (e) P1 and P2^[24]; (f) P3, P4 and P5^[25]

和 9.54% 的 *PCE*。他们通过飞秒瞬态吸收测试证实了聚合物到受体 [6,6]-苯基-C61-丁酸异甲酯 (PCBM) 的快速电子转移并形成三线态, 增加了激子寿命。其中, 聚合物 P2 的激子复合时间长达 3 ps。同时, P2 具有更宽的吸收范围、更高的激子生成几率、更平衡的电荷传输速率、更快的电荷提取效率以及更长的激子寿命, 这是其获得更高 *PCE* 的原因。随后, 他们^[25]通过对 P1 的 DPP 侧链进行修饰, 制备了 P3、P4 和 P5 (图 1f)。研究发现, P5 具有更快的电子转移速率。当使用非富勒烯小分子 IT-4F 做受体材料制备有机太阳能电池时, 基于 P4 和 P5 的器件分别获得了 10.83% 和 13.26% 的 *PCE*。

2.1.2 基于金属环化的铂络合物给体材料

2010 年, Fréchet 等^[26]报道了基于 2-(2'-噻吩)噻唑及二酮衍生物配体的铂络合物 Pt-T1 和 F8TZPt (图 2a), 研究了聚合物的三线态形成过程。当用于有机太阳能电池器件时, Pt-T1 获得了 1.29% 的 *PCE*。Schanze 等^[27]将铂络合物单体与异靛 (IID) 衍生物共聚, 制备了聚合物 lin-C18-Poly (图 2b)。研究发现, 金属络合物助色团显著影响了该聚合物的能级, 并使其吸收红移。铂金属较强的自旋-轨道耦合以及中心核烯键周围扭曲导致三线态较快的非辐射复合。但将其用作给体材料制备的器件的 *PCE* 仅为 0.22%。随后, 他们^[28]用 DPP 替代 IID 单元, 制备了聚合物 Poly-DPP-Ph-Pt (图 2c) 和 Poly-DPP-Th-Pt (图 2d), 并将它们用于有机太阳能电池和场效应晶体管。DPP 单元显著拓宽了聚合物的吸收, 其中, Poly-DPP-Th-Pt 的起始吸引波长达到 900 nm, 光学带隙为 1.4 eV。DPP 单元的引入, 也显著增加了铂络合物的三线态产率。Poly-DPP-Th-Pt 由于噻吩环的引入增强了其自旋轨道耦合, 降低了三线态激子寿命。随后, 他们^[29]在铂络合物的共轭骨架中引入苯并二噻吩 (BDT) 单元, 制备了 p-BDT-Pt (图 2e)。并观察到 p-BDT-Pt 具有弱荧光和室温磷光, 推测铂金属的存在促进了单线态到三线态的隙间穿越 (ISC), 其隙间穿越速率高达 $3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 。然而, 其三线态能级低于电荷转移态能级, 导致三线态激子无法有效解离, 器件的 *PCE* 只有 1%。

在高性能聚合物给体中引入适量铂络合物单元是进一步提升其性能的有效方法之一。南京工业大学陶友田等^[30]将铂络合单元引入到 PTB7-Th 的聚合物链中, 制备了一系列无规共聚物 PTB7-ThPt1、PTB7-ThPt1.5、PTB7-ThPt5 (图 2f)。其中, PTB7-ThPt1.5 具有更高的空穴迁移率, 相应的器件具有更低的双分子复合和更有效的激子解离, 使得其器件的 *PCE* 从 PTB7-Th 的 7.92% 提升至 PTB7-ThPt1.5 的 8.45%。作者课题组^[31]报道了通过铂金属络合策略降低具有强聚集性的聚合物 PSFTZ (图 2g) 的聚集, 优化感光活性层形貌和有机太阳能电池器件性能。

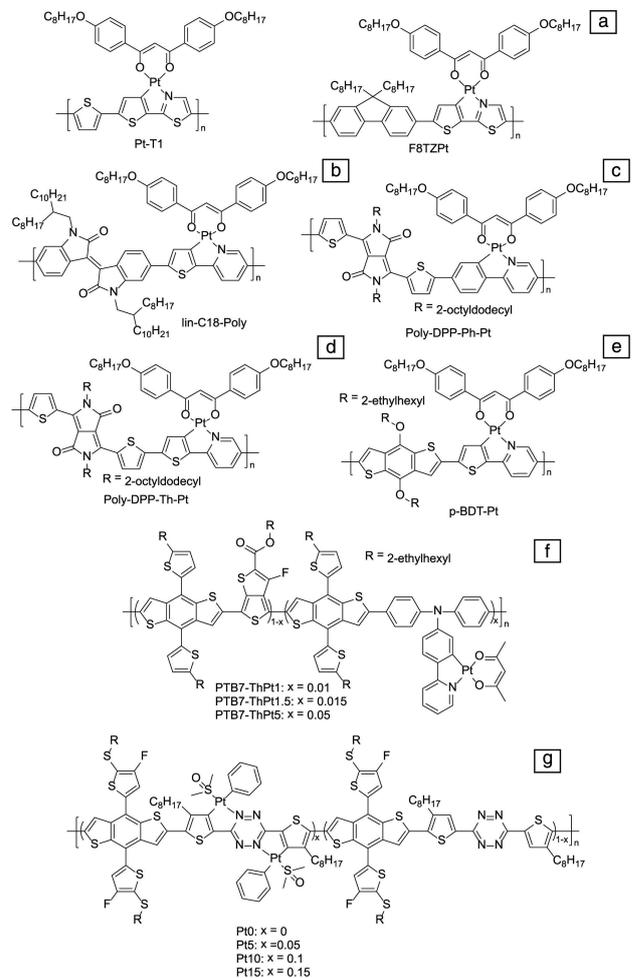


图 2 基于金属环化的铂络合物给体材料化学结构: (a) Pt-T1 和 F8TZPt^[26]; (b) lin-C18-Poly^[27]; (c) Poly-DPP-Ph-Pt^[28]; (d) Poly-DPP-Th-Pt^[28]; (e) p-BDT-Pt^[29]; (f) PTB7-ThPt1、PTB7-ThPt1.5、PTB7-ThPt5^[30]; (g) PSFTZ^[31]

Fig. 2 Chemical structures of cyclometalated platinum complex-based donor materials: (a) Pt-T1 and F8TZPt^[26]; (b) lin-C18-Poly^[27]; (c) Poly-DPP-Ph-Pt^[28]; (d) Poly-DPP-Th-Pt^[28]; (e) p-BDT-Pt^[29]; (f) PTB7-ThPt1, PTB7-ThPt1.5, PTB7-ThPt5^[30]; (g) PSFTZ^[31]

通过铂金属络合, 并引入具有大体积的配体来增加位阻, 使得聚合物的结晶性逐步降低。其中, Pt10 获得了更合适的聚集状态, 显著优化了活性层的相分离, 提升了激子解离效率, 抑制了激子复合。以 Y6 为受体所制备的有机太阳能电池的 *PCE* 从络合前的 13.03% 显著提升至 16.35%。

2.2 基于铱络合物的给体材料

基于铱络合物的半导体材料由于其非常高的三线态激子产率, 被广泛应用于有机发光二极管中。铱络合物, 尤其是小分子材料, 因为其共轭结构十分有限, 限制了其吸光能力, 所以用作给体材料时, *PCE* 通常不

高^[32-36]。目前有效利用铱络合物三线态激子优势的重要手段是将铱络合物单元引入到高性能的聚合物给体中,从而获得更高性能的无规共聚物。陶友田等^[37]将含铱络合物单元 $(dfppy)_2Ir(dbm)$ 引入到 PTB7 中,通过调节 $(dfppy)_2Ir(dbm)$ 的含量(0~5%, 摩尔分数),获得了一系列含铱无规共聚物 PTB7Ir0、PTB7Ir0.5、PTB7Ir1、PTB7Ir1.5、PTB7Ir2.5、PTB7Ir5(图 3a)。少量 $(dfppy)_2Ir(dbm)$ 的引入对聚合物的能级、吸收以及激子湮生复合影响不大,但可使器件的 *PCE* 从 6.64% 显著提升至 8.71%。他们认为三线态铱络合物的引入减少了激子由电荷转移态向三线态传递而引起的复合损失,从而提升了器件性能。随后,他们^[38]又将 $(dfppy)_2Ir(dbm)$ 引入到 PTB7-Th 中,制备了一系列基于 PTB7-Th 的含铱无规共聚物 PTB7-ThIr1、PTB7-ThIr3、PTB7-ThIr5(图 3b),提升了聚合物的空穴迁移率,降低了双分子复合损失。器件的 *PCE* 也从 7.9% 提升至 9.2%。武汉大学闵杰等^[39,40]在宽带系聚合物 PM6 中引入 $(dfppy)_2Ir(dbm)$,制备了一系列基于 PM6 的含铱无规共聚物 PM6-Ir0.5、PM6-Ir1.0、PM6-Ir1.5、PM6-Ir2.5、PM6-Ir5(图 3c)。络合物 $(dfppy)_2Ir(dbm)$ 的引入调节了聚合物的结晶性以及分子堆积的有序性,进而优化了活性层的形貌。上述共聚物与 Y6 受体共混所制备的有机太阳能电池获得了高达 17.32% 的 *PCE*^[39]。当使用 Y6-C2 作受体,并用非卤溶剂甲苯制备器件时,也获得了高达 16.07% 的 *PCE*^[40]。最近, Wong 等^[41]通过替换铱络合物上的配体,制备了基于 PM6 的含铱聚合物 PM6Ir1、PM6Ir3、PM6Ir5(图 3d),聚合物的吸收、载流子迁移率都有所提升。同时,三线态激子数量和寿命的增加也促进了器件短路电流密度(J_{sc})的提升。此外,活性层的相分离以及分子堆积也进一步得到优化。这些提升使得基于 Y6 受体的器件的 *PCE* 从 15.65% 提升至 16.71%。

2.3 基于铱络合物的给体材料

2011 年, Colombo 等^[42]率先将铱络合物用于本体异质结有机太阳能电池中,将合成的铱络合物 S1(图 4a)与 PCBM 共混,制备的有机太阳能电池获得了 0.1% 的 *PCE*,分析认为形貌可能是导致该器件 *PCE* 较低的重要原因。因为激子解离的驱动力与此前报道的铂络合物体系没有差异,而且铱络合物 S1 具有更好的吸收能力(光学带隙约为 1.6 eV)。中国台湾国立交通大学 Lin 等^[43]将分别含有咪唑、芴以及苯并噻二唑的配体利用铱络合制备了聚合物 P6 和 P7(图 4b),这两种聚合物在 260~750 nm 范围内有较强的吸收,光学带隙在 1.57~1.77 eV 之间。P6:PCBM 和 P7:PCBM 的 *PCE* 分别为 0.57% 和 0.9%。他们^[44]又将不同支化度的中心核以及噻吩配体进行络

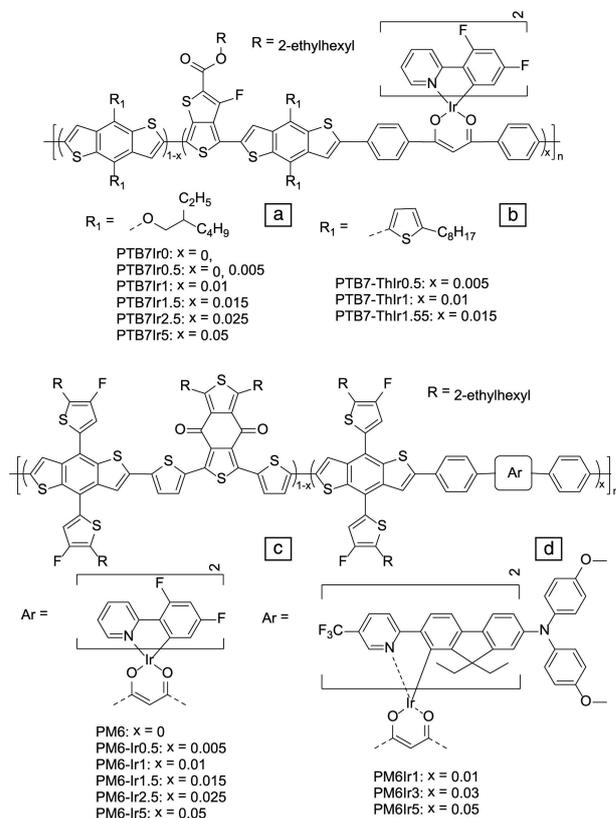


图3 基于铱络合物的聚合物给体材料化学结构: (a) PTB7Ir0、PTB7Ir0.5、PTB7Ir1、PTB7Ir1.5、PTB7Ir2.5、PTB7Ir5^[37]; (b) PTB7-ThIr1、PTB7-ThIr3、PTB7-ThIr5^[38]; (c) PM6-Ir0.5、PM6-Ir1.0、PM6-Ir1.5、PM6-Ir2.5、PM6-Ir5^[39,40]; (d) PM6Ir1、PM6Ir3、PM6Ir5^[41]

Fig. 3 Chemical structures of iridium complex-based polymer donor materials: (a) PTB7Ir0, PTB7Ir0.5, PTB7Ir1, PTB7Ir1.5, PTB7Ir2.5, PTB7Ir5^[37]; (b) PTB7-ThIr1, PTB7-ThIr3, PTB7-ThIr5^[38]; (c) PM6-Ir0.5, PM6-Ir1.0, PM6-Ir1.5, PM6-Ir2.5, PM6-Ir5^[39,40]; (d) PM6Ir1, PM6Ir3, PM6Ir5^[41]

合,制备了一系列基于铱络合物的超分子材料(单铱、双铱、三铱)。研究发现,双铱络合结构的 BTRu2G1、BTRu2G2、BTRu2G3(图 4c)比单铱结构和三铱结构的超分子具有更好的器件性能。其中, BTRu2G3:PC₇₁BM 的 *PCE* 最高达到 0.77%。作者课题组^[45]以含有二噻吩并环戊二烯和苯并噻二唑的小分子作为配体,制备了铱络合聚合物 PHBTRU 和 PFBTRU(图 4d)。在苯并噻二唑上引入氟原子使得 PFBTRU 的光学带隙和最高已占轨道(HOMO)能级都有所降低,拓宽了光谱吸收范围,并提高了器件的开路电压(V_{oc})。器件的 *PCE* 从 PHBTRU:PC₇₁BM 的 1.99% 提升到 PFBTRU:PC₇₁BM 的 2.66%。含铱络合物目前效率普遍偏低的一个重要原因可能是络合结构限制了分子骨架的共轭长度。

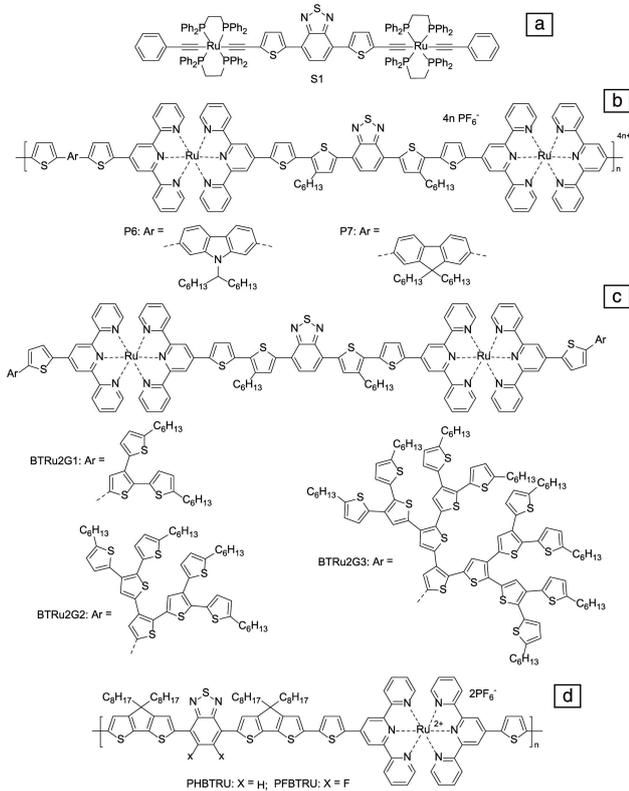


图 4 基于钌络合物的给体材料化学结构: (a) S1^[42]; (b) P6 和 P7^[43]; (c) BTRu2G1、BTRu2G2 和 BTRu2G3^[44]; (d) PHBTRU 和 PFBTRU^[45]

Fig. 4 Chemical structures of ruthenium complex-based donor materials: (a) S1^[42]; (b) P6 and P7^[43]; (c) BTRu2G1, BTRu2G2 and BTRu2G3^[44]; (d) PHBTRU and PFBTRU^[45]

2.4 基于铜络合物的给体材料

相比于分子内的钌络合破坏了分子的有效共轭长度,作者课题组^[46]采用分子间铜络合的策略不仅不会影响分子内的有效共轭,而且同时提高了分子间的聚集能力。在新合成的聚合物 PBDD-ODZ 分子间通过铜配位增加了聚合物的光谱吸收强度和结晶性,并且优化了 PBDD-ODZ:ITIC-Th 活性层的形貌,使得该聚合物的短路电流密度和填充因子显著提升(图 5a 和 5b)。器件的 *PCE* 也从络合前的 10.12% 显著提升至 12.34%。

3 金属络合物受体材料

3.1 基于铂、铱络合物的受体材料

3.1.1 基于铂络合物的受体材料

目前报道的含铂络合物受体材料主要为基于萘二酰亚胺(NDI)和铂络合物的无规共聚物。陶友田等^[47-49]在 PNDIT2 的聚合物链中适量引入不同的含铂络合物单元,制备了一系列无规共聚物受体材料 PNDIT2Pt1、PNDIT2Pt2、PNDIT2Pt5(图 6a), P(dbm)PtPyTPA1、P(dbm)PtPyTPA2、

P(dbm)PtPyTPA5(图 6b), PPyTPAPt1、PPyTPAPt5、PPyTPAPt10(图 6c)。与 PNDIT2 相比,铂络合结构的引入增加了空穴和电子迁移率,促进了电荷分离,因此提升了器件的 *PCE*。使用 P(dbm)PtPyTPA1 作为受体、PTB7-Th 作为

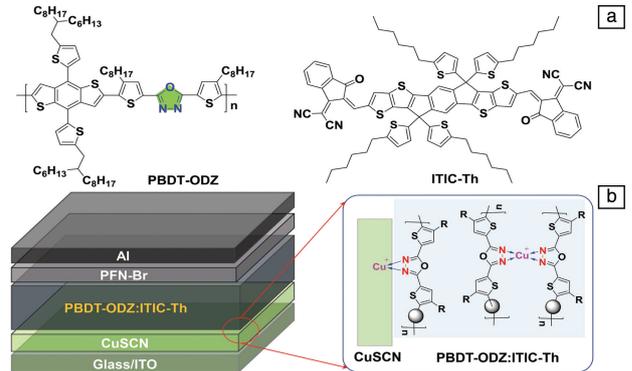


图 5 PBDD-ODZ 和 ITIC-Th 的化学结构(a), 非富勒烯有机太阳能电池器件结构及铜络合示意图(b)^[46]

Fig. 5 Chemical structures of PBDD-ODZ and ITIC-Th (a), schematic illustration of the device structure of nonfullerene solar cells and copper complexation (b)^[46]

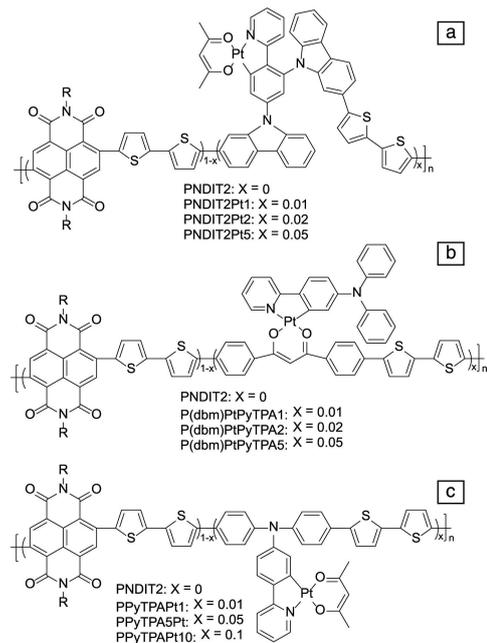


图 6 基于铂络合物的无规共聚物受体材料化学结构: (a) PNDIT2Pt1、PNDIT2Pt2、PNDIT2Pt5^[47]; (b) P(dbm)PtPyTPA1、P(dbm)PtPyTPA2、P(dbm)PtPyTPA5^[48]; (c) PPyTPAPt1、PPyTPAPt5、PPyTPAPt10^[49]

Fig. 6 Chemical structures of platinum complex-based random polymer acceptor materials: (a) PNDIT2Pt1, PNDIT2Pt2, PNDIT2Pt5^[47]; (b) P(dbm)PtPyTPA1, P(dbm)PtPyTPA2, P(dbm)PtPyTPA5^[48]; (c) PPyTPAPt1, PPyTPAPt5, PPyTPAPt10^[49]

给体时, P(dbm)PtPyTPA1 器件的 *PCE* 最高达到 4.99%; 当换成吸收更为互补的 PBDB-T 做给体时, 器件的 *PCE* 进一步提升至 6.18%。

3.1.2 基于铱络合物的受体材料

在有机太阳能电池中, 由于铱络合物的八面体结构可以优化活性层的形貌, 且其较长的激子寿命也可以促进激子的解离, 因此其主要被用在给体材料设计中。在受体材料中, 只有零星的铱络合物小分子报道。Zysman-Colman 等^[50]发现 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{azoimH})][\text{PF}_6]$ (图 7a) 的能级 (HOMO/LUMO = -5.42/-3.77 eV) 可以与给体材料 P3HT (HOMO/LUMO = -5.2/-3.2 eV) 很好地匹配, 相应器件的开路电压高达 1.12 V。但是较低的短路电流密度和填充因子限制了其器件效率的提升。陶友田等^[51]用含有氰基绕丹宁的 TRIr 和 2TRIr (图 7b) 做受体材料, 与 PBDB-T 给体共混所制备的非富勒烯有机太阳能电池的 *PCE* 最高为 1.62%。器件效率较低的主要原因是铱的八面体结构限制了分子的紧密堆积, 影响了电荷的分离与传输。因此, 减少空间位阻的影响是提升铱络合物受体材料器件性能的关键因素。

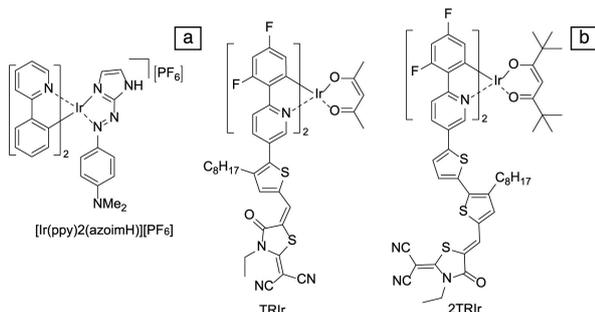


图 7 基于铱络合物的小分子受体材料化学结构: (a) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{azoimH})][\text{PF}_6]$ ^[50], (b) TRIr 和 2TRIr^[51]

Fig. 7 Chemical structures of iridium complex-based small molecular acceptor materials: (a) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{azoimH})][\text{PF}_6]$ ^[50], (b) TRIr and 2TRIr^[51]

3.2 含花二酰亚胺的金属络合物受体材料

花二酰亚胺 (PDI) 因其较大的共轭平面、高电子亲和性与迁移率、低能级水平以及强吸收能力而被广泛用作受体材料的构建。由于 PDI 较大的共轭平面使得 PDI 骨架本身极易聚集, 在活性层中形成微米尺度的相分离, 不利于激子的解离。制备具有空间三维结构的 PDI 衍生物是降低其自聚集, 优化其活性层形貌的有效方式。作者课题组^[52]使用具有三维结构的络合物 8-羟基喹啉铝 (AlQ_3) 做中心核, 制备了两个 PDI 小分子衍生物 AlQ_3 -PDI 和 AlQ_3 -PDI2 (图 8a)。空间三维结构有效抑制了 PDI 的自聚集, AlQ_3 -PDI2 与 AlQ_3 -PDI 相比具有更大的

共轭结构, 促进了分子的堆积、提高了分子的吸收, 并且优化了活性层的形貌。器件的 *PCE* 从 AlQ_3 -PDI 的 4.73% 提升至 AlQ_3 -PDI2 的 6.33%。在该研究中发现, 在活性层中加入 4,4'-联吡啶可以与中心核的铝进行络合, 可进一步促进分子的有序堆积, 优化活性层的形貌, 从而促进激子解离和电荷传输。基于 AlQ_3 -PDI 和 AlQ_3 -PDI2 器件的 *PCE* 也分别提升至 7.82% 和 9.54%。

在使用中心核调节 PDI 自聚集的同时, 中心核与 PDI 之间合适的能级匹配也非常重要。青岛生物能源与过程研究所阳仁强等^[53]分别使用含有镍、钯、铂的中心核与 PDI 设计合成了 Ni-PDI、Pd-PDI 与 Pt-PDI (图 8b)。由于 PDI 与金属络合中心核之间不匹配的能级排布使得分子内形成电荷陷阱, 这使得它们用作受体材料时, 器件的 *PCE* 不足 0.1%。

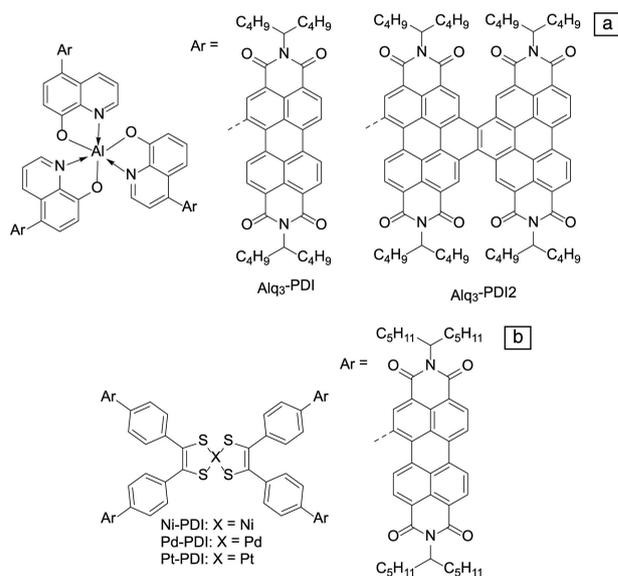


图 8 含花二酰亚胺的金属络合物受体材料化学结构: (a) AlQ_3 -PDI 和 AlQ_3 -PDI2^[52]; (b) Ni-PDI、Pd-PDI 和 Pt-PDI^[53]

Fig. 8 Chemical structures of metal complex-based acceptor materials containing perylene diimide units: (a) AlQ_3 -PDI and AlQ_3 -PDI2^[52]; (b) Ni-PDI, Pd-PDI and Pt-PDI^[53]

4 金属络合物添加剂

前面提到, 由于铱络合物的八面体空间结构是制备高性能给受体材料的限制性因素。相比较而言, 将其作为添加剂用于优化活性层的形貌, 并利用其三线态激子长寿命的优势可以有效提升有机太阳能电池 *PCE*。早在 2007 年, Horng 等^[54]就将铱络合物 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ (图 9a) 作为添加剂加到有机无机杂化太阳能电池 P3HT:CdSe 的活性层中。加入 10% (质量分数) 的 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ 即可显著增加稳态三线态激子数量, 提升器件的短路电流密度。Kim

等^[55]将 pqIrpicNa (图 9b) 作为能量给体添加到 P3HT : PCBM 的活性层中, 提升器件的光谱响应。同时该活性层的相分离和载流子迁移率也得到优化, 从而提升了器件性能。Kwon 等^[56]将一系列铈络合物 $(1\text{pq})_2\text{Irpic-OH}$ 、 $(2\text{pq})_2\text{Irpic-OH}$ 、 $(\text{ppy})_2\text{Irpic-OH}$ 、 FIrpic-OH (图 9c 和 9d) 作为添加剂, 用在 PTB7 : PC₇₁BM 的活性层中。这些铈络合物具有不同的吸收范围和荧光范围, 作为能量给体, 可以提升活性层的光谱吸收能力。其中, 加入 10% 的 $(2\text{pq})_2\text{Irpic-OH}$ 时, 器件的 *PCE* 也从 7.37% 提升至 8.72%。

近期, 北京航空航天大学孙艳明等^[57]将高挥发性的二茂铁 (图 9e) 作为固体添加剂用于高性能非富勒烯体系中, 以优化活性层的形貌。二茂铁添加剂的使用增加了分子结晶性, 促进了电荷传输, 抑制了电荷复合, 器件的 *PCE* 也因此得到显著提升, 其中, 加入 6% (质量分数) 的二茂铁时, 基于 PM6 : Y6 的有机太阳能电池的 *PCE* 从 15.55% 提升至 17.40%。此外, 与氯萘添加剂相比, 二茂铁添加剂制备的器件具有更高的光稳定性。

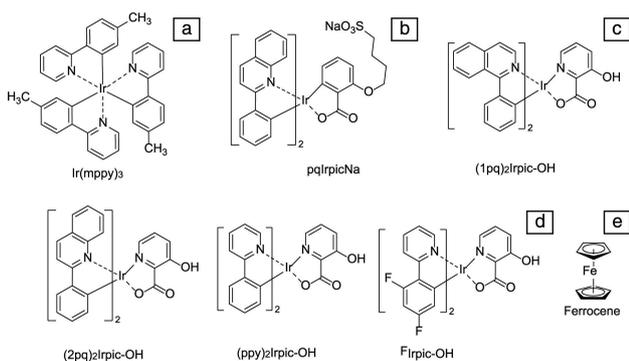


图 9 用作添加剂的金属络合物小分子化学结构: (a) $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ ^[54]; (b) pqIrpicNa ^[55]; (c) $(1\text{pq})_2\text{Irpic-OH}$ ^[56]; (d) $(2\text{pq})_2\text{Irpic-OH}$ 、 $(\text{ppy})_2\text{Irpic-OH}$ 和 FIrpic-OH ^[56]; (e) ferrocene^[57]

Fig. 9 Chemical structures of metal complex-based small molecules containing used as additives: (a) $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ ^[54]; (b) pqIrpicNa ^[55]; (c) $(1\text{pq})_2\text{Irpic-OH}$ ^[56]; (d) $(2\text{pq})_2\text{Irpic-OH}$, $(\text{ppy})_2\text{Irpic-OH}$ and FIrpic-OH ^[56]; (e) ferrocene^[57]

5 金属络合物界面材料

在有机太阳能电池中, 界面材料的使用使得活性层与电极之间形成欧姆接触, 降低电荷传输势垒, 减少电荷在界面处的复合。因此, 界面材料在有机太阳能电池性能的提升方面有重要作用。金属络合物除了用作活性层中的给、受体材料以及添加剂外, 在界面材料中也有越来越多的应用。其中, Alq_3 因其优良的电子传输能力

和空穴阻挡能力在有机发光二极管中有着广泛的应用, 在有机太阳能电池中作为电子传输层的报道也越来越多。早在 2011 年, Dey 等^[58]就将 Alq_3 (图 10a) 作为电子传输层, 用于提升基于 P3HT : PCBM 的有机太阳能电池器件性能。作者课题组^[59]以 Alq_3 为中心核, 以含溴化季铵盐的苄为臂, 通过改变臂上苄的数目, 合成了 3 个小分子电子传输材料 ($\text{Alq}_3\text{-F1}$ 、 $\text{Alq}_3\text{-F2}$ 、 $\text{Alq}_3\text{-F3}$) (图 10b)。随着苄数目的增加, 材料的功函和电子迁移率都逐步下降。其中, $\text{Alq}_3\text{-F2}$ 在电导率和界面修饰性能上达到最佳平衡, 将其用作界面材料时, 基于 PBTA-TF : IT-M 的器件获得了最高 *PCE* (13.75%)。与之相比, 广泛应用的 PFN-Br 作为电子传输层, 器件的 *PCE* 仅有 12.24%。这表明, 含 Alq_3 的界面材料具有很好的应用潜力。

除了前面介绍的铈络合物在给受体材料中的应用外, 铈络合物也可以作为界面材料使用。近期, 上海大学蒲华燕等^[60]将铈络合物 FIrpic (图 10c) 作为电子传输层, 应用到 PM6 : Y6 体系中。 FIrpic 的使用所产生的 PM6/ FIrpic 界面促进了 PM6 的激子解离。同时, FIrpic 有助于形成界面偶极, 增加器件的开路电压。这些使得器件的 *PCE* 从 14.57% 提升至 15.85%。

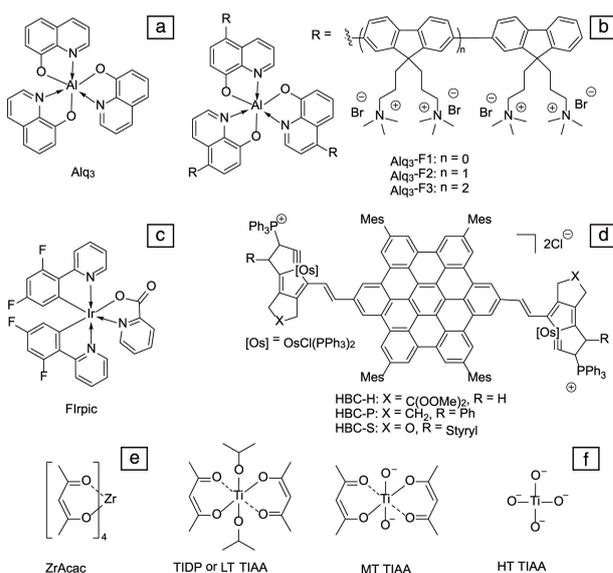


图 10 用作界面材料的金属络合物小分子化学结构: (a) Alq_3 ^[58]; (b) $\text{Alq}_3\text{-F1}$ 、 $\text{Alq}_3\text{-F2}$ 和 $\text{Alq}_3\text{-F3}$ ^[59]; (c) FIrpic ^[60]; (d) HBC-H、HBC-P 和 HBC-S^[65]; (e) ZrAcac ^[61, 62], (f) TIDP 或 LT TIAA、MT TIAA 和 HT TIAA^[63, 64]

Fig. 10 Chemical structures of metal complex-based small molecules containing used as interfacial materials: (a) Alq_3 ^[58]; (b) $\text{Alq}_3\text{-F1}$, $\text{Alq}_3\text{-F2}$ and $\text{Alq}_3\text{-F3}$ ^[59]; (c) FIrpic ^[60]; (d) HBC-H, HBC-P and HBC-S^[65]; (e) ZrAcac ^[61, 62]; (f) TIDP or LT TIAA, MT TIAA and HT TIAA^[63, 64]

基于乙酰丙酮配体的金属络合物如乙酰丙酮锆(ZrAcac)、双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯(TIPD或TIAA)具有较好的醇溶性、优良的透光率以及较高的电子迁移率,用作电子传输层能够获得较好的器件性能。2014年,谭占鳌等^[61]将ZrAcac(图10e)作为电子传输层,用在一系列基于聚合物给体和富勒烯受体的器件中,与用钙作为电子传输层相比,器件性能都有显著提升。其中,基于PBDB-T:PC₇₁BM的器件的PCE从7.34%提升至8.75%。作者课题组^[62]将ZrAcac用在小分子富勒烯有机太阳能电池中,获得了高达11.53%的PCE。谭占鳌等^[63]将TIPD(图10f)作为电子传输层用在PBDB-T:IT-M的非富勒烯倒置器件中,不仅调节了电极的功函数,还使得活性层形成有利的纵向相分离结构,促进了电荷传输,降低了电荷复合,使器件的PCE从6.13%提升至11.69%。杨阳等^[64]对TIAA进行不同温度处理(75 °C, LT TIAA; 125 °C, MT TIAA; 200 °C, HT TIAA)(图10f),所得到的界面获得了不同的功函数,从而使其能够与不同能级的共混体系获得适当的能级匹配,提高了器件性能。其中,基于HT TIAA电子传输层与PBDB-T-SF:IT-4F活性层的器件获得了13.2%的PCE。

近期,南方科技大学何凤等^[65]报道了一系列醇溶性金属-纳米石墨烯材料(HBC-H、HBC-P、HBC-S)(图10d),并将其用作非富勒烯有机太阳能电池的电子传输层。这些基于过渡金属钷的金属-芳香体系具有高电子传输能力和分子间相互作用。使用PM6:BTP-eC9作活性层,基于HBC-S电子传输层的器件获得了最佳PCE(18.05%)。与HBC-H相比,这一显著提升主要源于其较大的共轭骨架增强了分子间作用,促进了分子间的电子传输。同时,HBC-S优化了界面接触,形成更有利的活性层形貌,减少了界面处的电子传输阻力和电荷复合几率。

此外,北京化工大学李韦伟等^[66]发展了一类有机配体修饰的钛氧团簇类有机-无机杂化材料,该杂化材料作为有机光伏的阴极界面层时表现出较好的器件性能。他们报道的Ti6(分子式为Ti₆O₆(ⁿPrCOO)₆(OⁱPr)₆)、Ti8(分子式为Ti₈O₈(^tBuCOO)₁₆)以及Ti12(分子式为Ti₁₂O₁₆(OⁱPr)₁₆)(图11a)不仅具有良好的醇溶性,而且能够有效降低银电极的功函数。与此同时,它们能够对非富勒烯受体进行n-型掺杂,促进电子提取与传输。将其用在PM6:BTP-4Cl体系中,均获得了17%以上的PCE。其中,Ti8获得了最好的PCE(17.29%)。他们^[67]通过对环形钛氧团簇CTOC进行进一步的功能化修饰,制备了CTOC-N-Br(图11b)。CTOC-N-Br具有良好的醇溶性、自掺杂能力与高导电性,使得基于PM6:BTP-4Cl的器件获得了17.19%的PCE。他们^[68]用苯并[ghi]花三酰亚胺(BPTI)对

CTOC进行修饰,制备了CTOC-3-BPTI(图11c),并将其作为电子传输层分别用在钙钛矿太阳能电池和有机太阳能电池中。优异的溶解性、合适的能级匹配以及高电子迁移率使其具有用作电子传输层的潜力。CTOC-3-BPTI与PDINO共同作为电子传输层,使得基于PM6:Y6的非富勒烯器件获得了16.71%的PCE。

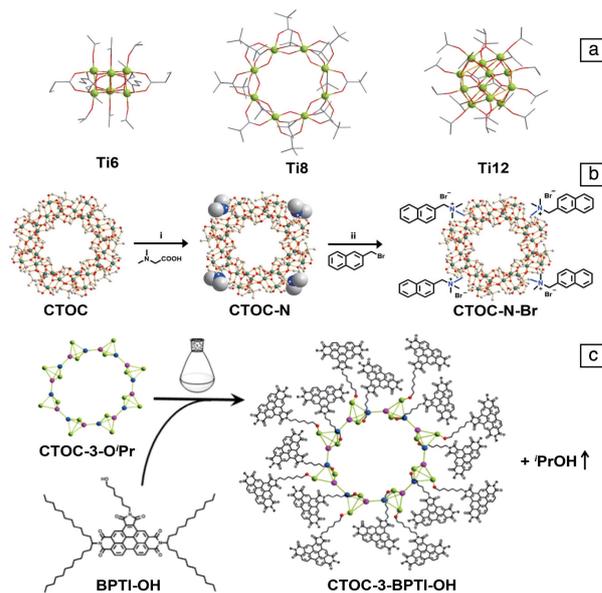


图11 Ti6、Ti8及Ti12的单晶结构(a)^[66],CTOC-N-Br的合成路线(b)^[67],CTOC-3-BPTI的合成路线(c)^[68]

Fig. 11 Single-crystal structures of Ti6, T8 and Ti12(a)^[66], synthetic route of CTOC-N-Br (b)^[67], synthetic route of CTOC-3-BPTI (c)^[68]

6 结语

金属络合物有很多独特的性质,特别是较强的自旋轨道耦合使得其能够产生大量的三线态激子。由于三线态激子比单线态激子具有更长的激子寿命和激子传输距离,利于减少激子复合,从而提升器件的光电转换效率。然而,目前高性能有机太阳能电池主要还是单线态激子起作用。金属络合物以及其中的三线态激子应用仍然十分有限,其中的工作机制还有待进一步揭示。有机金属络合物半导体材料在有机太阳能电池中的应用研究越来越多,将有助于科研工作者更深入地理解其构效关系,进而指导更高性能的有机半导体材料的设计,从而提升其光伏器件性能。

参考文献 References

- [1] XU X P, YU L Y, MENG H F, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2022, 32(4): 2108797.
- [2] MENG H F, LIAO C T, DENG M, *et al.* Angewante Chemie International Edition [J], 2021, 60(41): 22554–22561.

- [3] KÖHLER A, WITTMANN H F, FRIEND R H, *et al.* *Synthetic Metals* [J], 1996, 77(1-3): 147-150.
- [4] GUO F, KIM Y G, REYNOLDS J R, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2006(17): 1887-1889.
- [5] GUO F, OGAWA K, KIM Y G, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2007, 9(21): 2724-2734.
- [6] WONG W Y, WANG X Z, HE Z, *et al.* *Nature Materials*[J], 2007, 6(7): 521-527.
- [7] IGNATIEV A, CHEN X, WU N, *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2008(40): 5501-5506.
- [8] LIU L, HO C L, WONG W Y, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2008, 18(18): 2824-2833.
- [9] WONG W Y, WANG X, ZHANG H L, *et al.* *Journal of Organometallic Chemistry*[J], 2008, 693(24): 3603-3612.
- [10] WONG W Y, CHOW W C, CHEUNG K Y, *et al.* *Journal of Organometallic Chemistry*[J], 2009, 694(17): 2717-2726.
- [11] WANG X Z, HO C L, YAN L, *et al.* *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*[J], 2010, 20(3): 478-487.
- [12] WANG X Z, WANG Q, YAN L, *et al.* *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2010, 31(9/10): 861-867.
- [13] LI L, CHOW W C, WONG W Y, *et al.* *Journal of Organometallic Chemistry*[J], 2011, 696(6): 1189-1197.
- [14] QIN C, FU Y, CHUI C H, *et al.* *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2011, 32(18): 1472-1477.
- [15] WANG Q, HE Z, WILD A, *et al.* *Chemistry-An Asian Journal*[J], 2011, 6(7): 1766-1777.
- [16] WANG Q, WONG W Y. *Polymer Chemistry*[J], 2011, 2(2): 432-440.
- [17] ZHAN H, LAMARE S, NG A, *et al.* *Macromolecules*[J], 2011, 44(13): 5155-5167.
- [18] ZHAN H, WONG W Y, NG A, *et al.* *Journal of Organometallic Chemistry*[J], 2011, 696(25): 4112-4120.
- [19] DAI F R, ZHAN H M, LIU Q, *et al.* *Chemistry-A European Journal* [J], 2012, 18(5): 1502-1511.
- [20] LI L, HO C L, WONG W Y. *Journal of Organometallic Chemistry*[J], 2012, 703: 43-50.
- [21] NG A, HO C L, FUNG M K, *et al.* *Macromolecular Chemistry and Physics*[J], 2012, 213(13): 1300-1310.
- [22] LIU Q, ZHU N, HO C L, *et al.* *Journal of Organometallic Chemistry* [J], 2016, 812: 2-12.
- [23] BAEK N S, HAU S K, YIP H L, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2008, 20(18): 5734-5736.
- [24] NOS M, MARINEAU-PLANTE G, GAO D, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2020, 8(7): 2363-2380.
- [25] MARINEAU-PLANTE G, NOS M, GAO D, *et al.* *ACS Applied Polymer Materials*[J], 2021, 3(2): 1087-1096.
- [26] CLEM T A, KAVULAK D F J, WESTLING E J, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(6): 1977-1987.
- [27] GOSWAMI S, GISH M K, WANG J, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(48): 26828-26838.
- [28] GOSWAMI S, HERNANDEZ J L, GISH M K, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(19): 8449-8461.
- [29] HOLT E D, WANG J, WINKEL R W, *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology*[J], 2021, 8: 100060.
- [30] WAN Z, YANG J, LIU Y, *et al.* *Polymer Chemistry*[J], 2017, 8(32): 4729-4737.
- [31] XU X P, FENG K, BI Z Z, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(29): 1901872.
- [32] ZHEN H, HOU Q, LI K, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(31): 12390-12396.
- [33] SCHULZ G L, HOLDCROFT S. *Chemistry of Materials*[J], 2008, 20(16): 5351-5355.
- [34] JIN Y, XUE J, QIAO J, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2019, 7(47): 15049-15056.
- [35] WU Q, CHENG Y, XUE Z, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2019, 55(18): 2640-2643.
- [36] YANG T, GAO X, HE Y, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2020, 8(17): 5761-5768.
- [37] QIAN M, ZHANG R, HAO J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(23): 3546-3552.
- [38] XUE Z, WANG S, YANG J, *et al.* *npj Flexible Electronics* [J], 2018, 2(1): 1.
- [39] WANG T, SUN R, SHI M, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2020, 10(22): 2000590.
- [40] SUN R, WANG T, LUO Z, *et al.* *Solar RRL* [J], 2020, 4(7): 2000156.
- [41] ZHANG M, MA X, ZHANG H, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2022, 430: 132832.
- [42] COLOMBO A, DRAGONETTI C, ROBERTO D, *et al.* *Organometallics*[J], 2011, 30(6): 1279-1282.
- [43] PADHY H, RAMESH M, PATRA D, *et al.* *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2012, 33(6/7): 528-533.
- [44] SATAPATHY R, RAMESH M, PADHY H, *et al.* *Polymer Chemistry* [J], 2014, 5(18): 5423-5435.
- [45] FENG K, SHEN X, LI Y, *et al.* *Polymer Chemistry* [J], 2013, 4(23): 5701-5710.
- [46] XU X P, LI Z J, BI Z Z, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(28): 1800737.
- [47] GAO X, WANG M, CAO X, *et al.* *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[J], 2018, 56(1): 105-115.
- [48] GAO X, SHI D, WANG M, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C* [J], 2018, 6(37): 9903-9913.
- [49] GAO X, LIANG Y, WANG H, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2019, 70: 93-100.
- [50] HENWOOD A F, HU Y, SAJJAD M T, *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2015, 21(52): 19128-19135.
- [51] YANG T, HE Y, CHENG Y, *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2021, 50(28): 9871-9880.

- [52] ZHANG G J, XU X P, LEE Y W, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(29): 1902079.
- [53] HAN J, SHI W, WANG X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2020, 8(7): 3918–3932.
- [54] YANG C M, WU C H, LIAO H H, *et al.* *Applied Physics Letters* [J], 2007, 90(13): 133509.
- [55] YUN M H, LEE E, LEE W, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C* [J], 2014, 2(47): 10195–10200.
- [56] KIM H T, SEO J H, AHN J H, *et al.* *ACS Energy Letters*[J], 2016, 1(5): 991–999.
- [57] YE L L, CAI Y H, LI C, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2020, 13(12): 5117–5125.
- [58] DEY S, VIVO P, EFIMOV A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2011, 21(39): 15587–15592.
- [59] LI Z J, XU X P, ZHANG G J, *et al.* *Solar RRL*[J], 2018, 2(11): 1800182.
- [60] ZHOU P, LIU Y, GU J, *et al.* *Advanced Materials Interfaces* [J], 2021, 8(19): 2100850.
- [61] TAN Z, LI S, WANG F, *et al.* *Scientific Reports* [J], 2014, 4(1): 1–9.
- [62] WAN J H, XU X P, ZHANG G J, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2017, 10(8): 1739–1745.
- [63] SHI Z, LIU H, WANG Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2017, 9(50): 43871–43879.
- [64] WANG R, XUE J, MENG D, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2019, 123(34): 20800–20807.
- [65] LIU L, CHEN S, QU Y, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2021, 33: 2101279.
- [66] CHEN X, HAN Y, FANG J, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(33): 39671–39677.
- [67] ZHAO C, ZHANG Z, HAN F, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2021, 60(15): 8526–8531.
- [68] ZHANG Z, HAN F, FANG J, *et al.* *CCS Chemistry*[J], 2021, 3: 1217–1225.

(编辑 吴锐)