国家纳米中心等在全小分子有机太阳能电池研究方面取得进展

全小分子太阳能电池（ASM-OSCs）具有材料分子结构明确、提纯方式简单等优势，避免了聚合物太阳能电池器件批次性差异大的缺点，是有机太阳电池的重要研究方向之一。然而，小分子共轭骨架短、结晶速度快的特点，使得活性层形貌难以调控，器件光电转换效率依然落后于聚合物太阳能电池。目前，由于形貌控制的手段有限，开发新型高效的小分子给体和受体仍然是提高ASM-OSCs效率的最重要策略。

在前期工作中，中国科学院国家纳米科学中心研究员魏志祥团队在共轭小分子给体设计和形貌调控方面取得系列进展。通过扩大给体中间给电子单元的稠环结构提高材料的结晶性设计合成了小分子给体ZR1，与非富勒烯受体Y6共混后实现多级次形貌的有效调控（Nat. Commun., 2019, 10, 5393）；通过侧链苯基烷硫链位置异构化设计了新结构给体M-PhS，协同优化了有序堆积和高相容性，构筑了相尺度多级次分布的活性层形貌，实现了电荷分离和传输的平衡，基于M-PhS: BTP-eC9的器件达到了16.2%（Adv. Mater. 2022, 34, 2106316）。

近日，在上述工作基础上，该团队通过在ZR1侧基噻吩单元上引入硅氧烷基链，设计合成了三个具有不同表面张力的小分子给体（ZR1-C8，ZR-SiO和ZR-SiO-EH）（图1）。通过给受体之间的表面张力差异来调节分子间相容性，其中ZR-SiO-EH:Y6共混薄膜表现出更好的纳米级双连续互穿网络形貌，具有较小的相区尺寸和有序的分子堆积，保证了有效的激子解离和电荷传输。此外，有序的分子取向以及给受体之间减小的电子占据最高分子轨道（HOMO）的能级差将非辐射能量损失降低至0.2 eV，从而实现了ASM-OSCs 0.87 V的高开路电压。因此，基于ZR-SiO-EH:Y6的器件表现出16.4% 的高转换效率。结果表明，通过引入硅氧烷基链调节分子间相容性以获得有序的相分离形貌，为设计高性能ASM-OSCs提供了一种有效的方法。相关研究成果以Regulating phase separation and molecular stacking by introducing siloxane to small-molecule donors enables high efficiency all-small-molecule organic solar cell为题发表在Energy & Environmental Science上。

小分子给体设计中，除了上述对中间给电子单元的修饰，末端吸电子单元的改动在调控其溶解度、能级、分子堆积模式中也起着至关重要的作用。通过将小分子给体的端基烷基链从己基(MPhS-C6)缩短到乙基(MPhS-C2)，在获得紧密π-π堆积同时降低了其结晶性对热退火的敏感性(图2）。MPhS-C6由于其端基长烷基链的自由旋转带来的柔性，其结晶行为对热敏感，在器件热退火时HOMO能级和结晶行为大幅提升。短烷基链的MPhS-C2降低了其对热退火的敏感性，从而降低了HOMO能级上升幅度和其结晶尺度。再加上短烷基链致密性堆积的特性，保证了其在较小相分离尺度下的有效电荷传输。当使用BTP-eC9作为受体时，与MPhS-C6相比，基于MPhS-C2：BTP-eC9器件的非辐射能量损失从0.247 eV降低到0.192 eV，效率从16.2%提升至17.11%，实现了ASM-OSCs效率的突破。由于活性层薄膜致密性的提高和热聚集敏感性的降低，器件的光、热稳定性都得到明显提高。该研究强调了通过小分子给体设计获得优化活性层形貌的关键作用，对高效率有机共轭小分子的合成具有重要指导意义。相关研究成果以Donor End-capped Alkyl Chain Length Dependent Non-Radiative Energy Loss in All-small-molecule Organic Solar Cells为题发表在Advanced Materials上。

上述研究工作得到国家自然科学基金、中科院战略性先导科技专项（B类）等项目的支持。

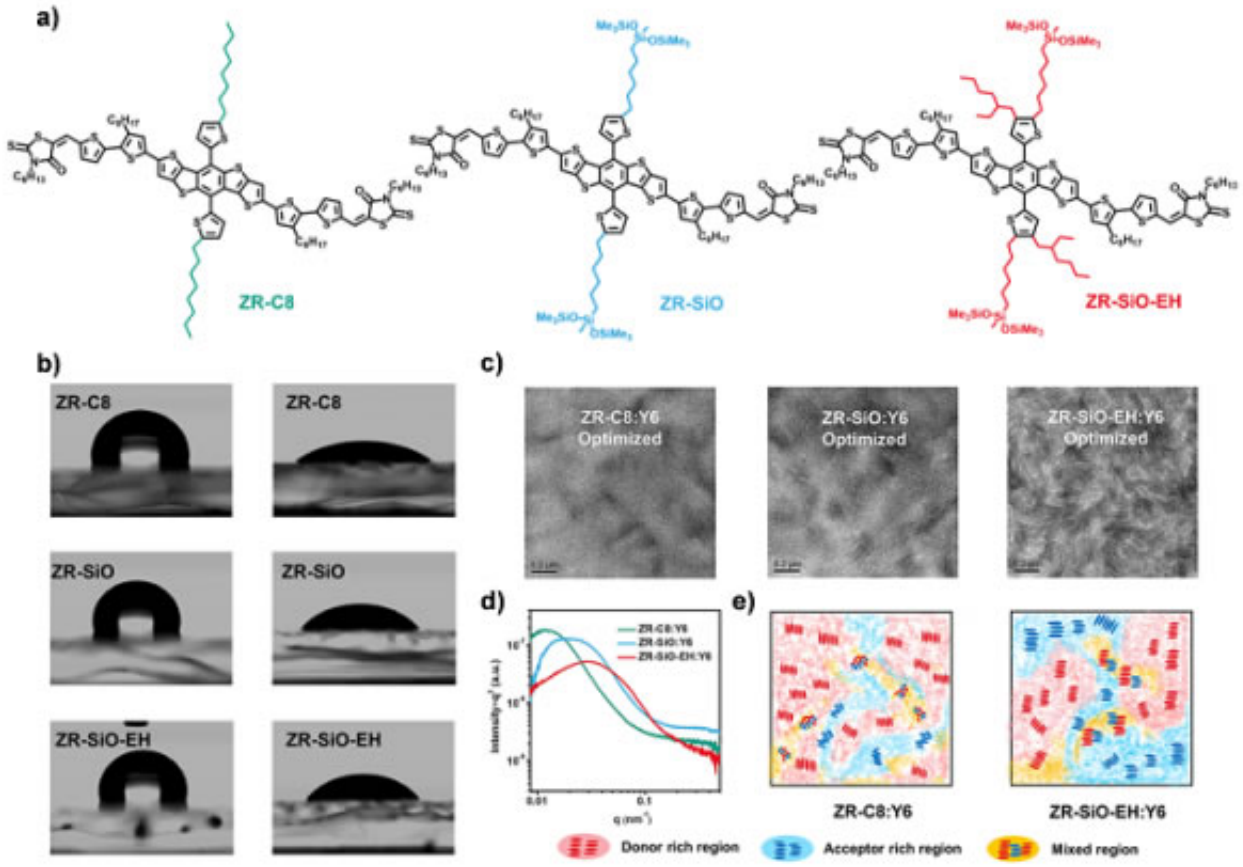

图1 a)小分子给体化学结构；b)三个小分子给体的表面能测试（左边测试溶剂是二次水，右边为1，2-二碘甲烷）；c)共混薄膜的透射电子显微镜形貌图；d)共振软X射线散射曲线；e)共混薄膜形貌示意图（200nm，红色和蓝色的小模块分别代表给体和受体）

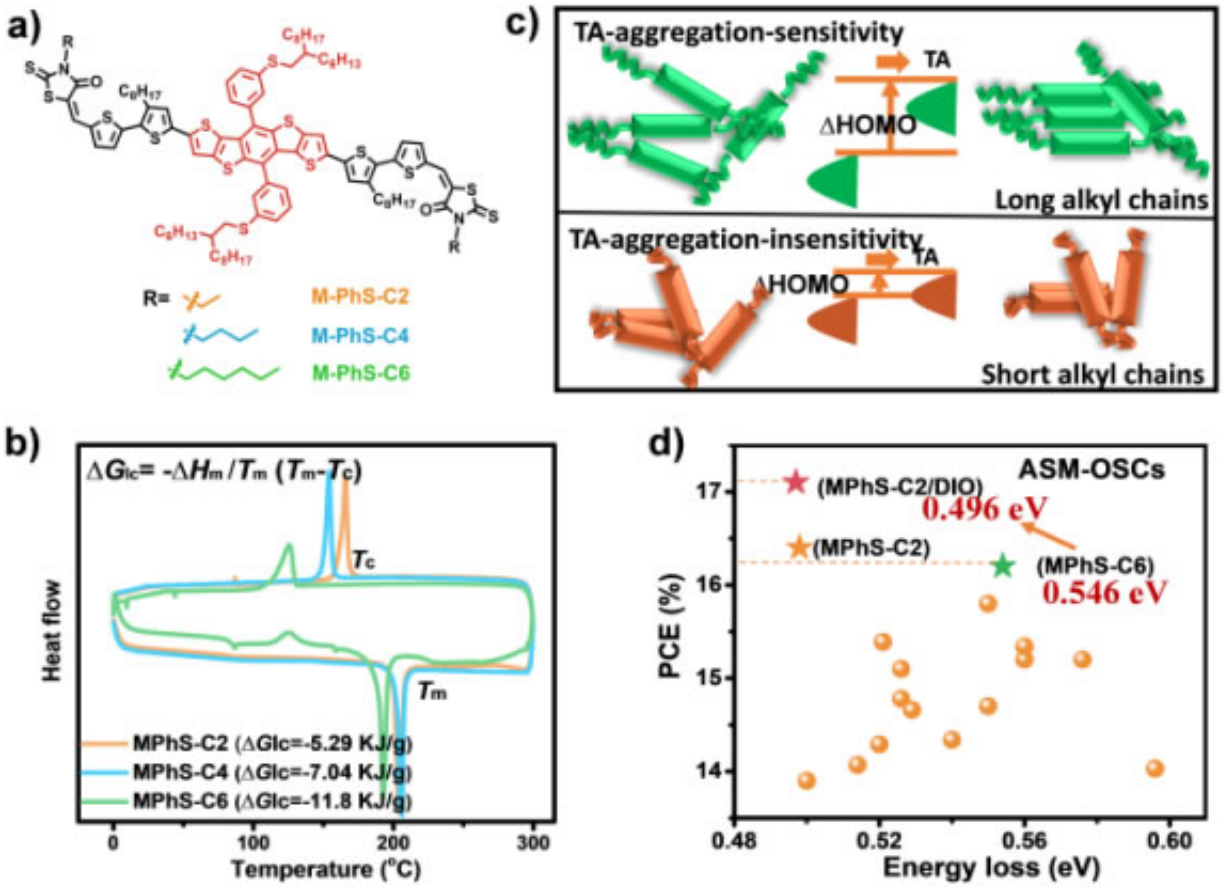

图2 a)小分子给体化学结构；b)不同烷基链长度热聚集的驱动力；c)不同烷基链长度分子对热退火聚集敏感性及能级改变示意图；d)全小分子高效率（>14%）及其能量损失总结表，星型标记为此工作报导结果

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/188516.html