



基于引达省并二噻吩吡喃的稠环受体材料的设计合成及其在有机太阳能电池中的应用研究

柯鑫 孟令贤 万相见 张昕 常美佳 李晨曦 陈永胜

Synthesis and Properties of a Conjugated Acceptor Material for Organic Solar Cells Based on Indacenobis(dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran)

Xin Ke, Ling-xian Meng, Xiang-jian Wan, Xin Zhang, Mei-jia Chang, Chen-xi Li, Yong-sheng Chen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2019.19131>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

给体/受体双缆型共轭聚合物材料及其单组分有机太阳能电池器件

Double-cable Conjugated Polymers and Their Application in Single-component Organic Solar Cells

高分子学报. 2019, 50(3): 209 [10.11777/j.issn1000-3304.2019.18212](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2019.18212)

给体/受体双缆型共轭聚合物材料及单组分有机太阳能电池器件

Double-Cable Conjugated Polymers and Their Application in Single-Component Organic Solar Cells

高分子学报. 优先发表 [10.11777/j.issn1000-3304.2019.18212](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2019.18212)

具有接近15%能量转换效率的有机太阳能电池

Organic Solar Cells with an Efficiency Approaching 15%

高分子学报. 2018, (2): 223 [10.11777/j.issn1000-3304.2018.17297](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2018.17297)

二酰亚胺聚合物受体设计及其在全聚合物太阳能电池中的应用

New Perylenediimide Polymer Acceptor Design and Their Applications to All-polymer Solar Cells

高分子学报. 2018, (2): 174 [10.11777/j.issn1000-3304.2018.17268](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2018.17268)

有机叠层太阳能电池光电转化效率突破17%

Organic Tandem Cells with PCE over 17%

高分子学报. 2018, (9): 1141 [10.11777/j.issn1000-3304.2018.18181](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2018.18181)

窄带隙二噻吩并吡咯共聚物合成与光伏性能研究

Synthesis and Photovoltaic Performance of Low Band Gap Dithieno[3, 2-b:2', 3'-d]pyrrole-based Conjugated Copolymers

高分子学报. 2018, (4): 456 [10.11777/j.issn1000-3304.2017.17124](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2017.17124)

基于引达省并二噻吩吡喃的稠环受体材料的设计合成及其在有机太阳能电池中的应用研究*

柯 鑫 孟令贤 万相见 张 昕 常美佳 李晨曦 陈永胜**

(南开大学化学学院 元素有机化学国家重点实验室 纳米科学与技术研究中心
功能高分子材料重点实验室 天津 300071)

摘 要 设计合成了一个基于引达省并二噻吩吡喃的稠环有机受体材料. 吡喃环的引入提高了分子中间核的给电子能力, 使分子的最高占有轨道能级(HOMO)显著提升, 进而使分子的吸收光谱红移. 通过理论计算, 证实了分子的设计思路的可行性. 紫外吸收光谱分析发现, 该受体材料具有较窄的带隙(1.30 eV), 其最大吸收峰在843 nm, 吸收截止到956 nm, 有利于活性层材料对太阳光的充分吸收利用. 将该受体材料与聚合物给体材料PM6共混制备有机太阳能电池器件, 获得了0.86 V的开路电压(open-circuit voltage, V_{oc})、20.61 mA cm⁻²的短路电流密度(short-circuit current density, J_{sc})和10.85%的能量转化效率(power conversion efficiency, PCE).

关键词 有机太阳能电池, 受体材料, 二噻吩吡喃

近些年来, 能源危机越来越受到国际社会的广泛关注, 新型的清洁能源的开发研究日趋重要. 而太阳能作为清洁能源的代表, 受到了极大的重视. 其中有机太阳能电池有着可卷曲、重量轻、成本低廉和可大面积制备等优点, 在建筑一体化、汽车用玻璃和可穿戴设备等方面具有重要的应用前景, 近年来一直是一个重要的研究领域^[1-3].

传统的基于聚合物为给体富勒烯衍生物为受体的有机太阳能电池, 已经获得了超过10%的能量转换效率^[4-9]. 但是, 随着研究的进一步深入, 富勒烯衍生物的一些不足限制了有机太阳能性能的进一步提升, 包括其对可见光的吸收利用不足、合成成本高昂、能级不易调控等等^[10-12]. 因而, 开发新的可替代富勒烯衍生物的受体材料, 成为有机太阳能电池研究领域的新热点^[13,14]. 自从占肖卫课题组合成了非富勒烯受体材料ITIC^[15], 非富勒烯受体的研究发展迅猛^[16-24], 能

量转换效率不断获得突破^[18,25-31]. 这主要归功于非富勒烯受体吸收光谱易于调节、能级可调控、合成成本较低、稳定性更高的优点, 调节吸收光谱可以实现对太阳光的更充分利用, 调控能级可获得更高的开路电压^[32-34]. 随着分子设计和器件工艺的不断改进和优化, 最近, 单节有机太阳能电池的能量转换效率已经超过15%^[35-39], 叠层电池效率高达17.3%^[40], 这极大地鼓舞了科学家们的信心^[41,42].

对于有机太阳能电池, 表征其性能的主要参数有: 开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})、填充因子(FF)和能量转换效率(PCE). 活性层材料的吸收光谱直接影响太阳能电池对光能的吸收利用, 进而极大地影响了短路电流密度的高低. 改变分子的给电子拉电子单元, 是扩宽分子吸收光谱的一个有效方法. 丁黎明课题组关于受体分子中引入C—O桥的研究表明, 将氧插入到环戊二烯中

* 2019-07-08收稿, 2019-08-01修稿, 2019-08-31网络出版; 国家自然科学基金(基金号 91633301, 51873089, 51773095), 天津市自然科学基金(基金号17JCJQJC44500, 17JCZDJC31100)和高等学校学科创新引智计划(项目号 B12015)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: yschen99@nankai.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2019.19131

可以增强分子给电子能力, 扩宽吸收光谱的同时也改善了电荷迁移率^[43,44]. 其他课题组也相继报道了将O引入到引达省并二噻吩(IDT)单元的一些受体分子^[45-47].

本工作将给电子能力较强的吡喃环引入到受体分子的设计中, 在IDTT结构的并噻吩单元中间, 引入一整个吡喃环, 合成了基于引达省并二噻吩吡喃的分子(图1), 期望能适当提高分子的HOMO能级, 减小带隙, 进而使分子的吸收光谱红移, 充分利用太阳光. 理论计算辅助证实了设计思路的可行性. 实验结果显示, 和引入吡喃环之前相比, 分子的最大吸收峰红移到843 nm, 吸收截止到956 nm, 吸收光谱明显红移, 以其为受体材料、PM6为给体制备的太阳能电池器件, 获得了高的 20.61 mA cm^{-2} 的短路电流密度和10.85%的能量转化效率.

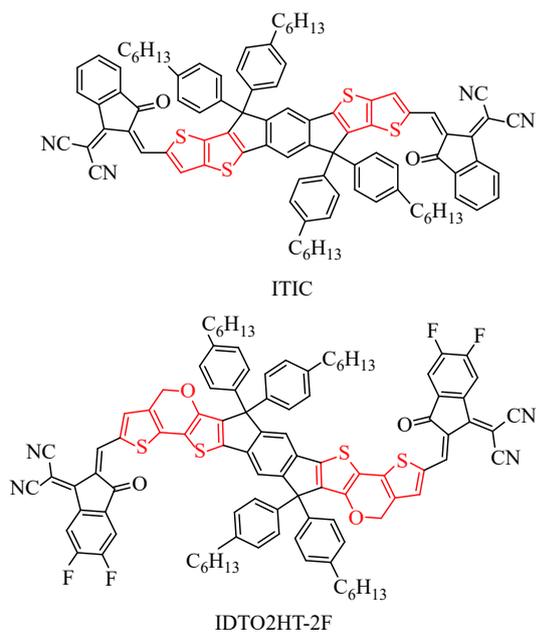


Fig. 1 The chemical structures of IDTO2HT-2F and ITIC

1 实验部分

1.1 试剂

本文所涉及的反应无特别说明都是在氩气氛围下按照标准的Schlenk技术规范进行. 3-甲氧基噻吩和2,5-二溴对苯二甲酸二乙酯购于沃尔吉明(北京)技术开发院, 1-溴-4-己基苯购于上海毕得医药科技有限公司, 正丁基锂、超干四氢呋喃、三丁基氯化锡购于百灵威科技有限公司, 聚合物给

体材料PM6购于朔伦有机光电科技有限公司. 其他所用原料和试剂均从国内公司直接购买, 如无特殊说明均直接使用.

甲苯, 分析纯, 使用前加金属钠和二苯甲酮蒸馏; 氯仿(作为反应溶剂), 分析纯, 使用前无水硫酸钠浸泡; 吡啶, 分析纯, 使用前无水硫酸钠浸泡.

1.2 仪器与表征

核磁共振氢谱和核磁共振碳谱由Bruker AVANCE 400 MHz spectrometer测得. 化合物的分子量由基质辅助激光解吸附电离飞行时间质谱仪(Bruker Autoflex III TOF/TOF)测得. 紫外可见光谱通过JASCO V-570 spectrometer测得. 循环伏安曲线由天津兰力科LK98B II Microcomputer-based Electrochemical Analyzer电化学工作站测得, 采用三电极体系测试, 充分通入氩气除氧后, 以玻碳电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为对电极. 电解液为 0.1 mol L^{-1} Bu_4NPF_6 的乙腈溶液, 扫描速度为 100 mV s^{-1} .

所用透射电子显微镜型号为Philips Technical G2 F20 at 200 kV. 器件所用太阳光模拟器为SAN-EI XES-70S1 (AM 1.5G), 器件测试装置为Computer controlled Keithley 2400 Source Measure Unit. 外量子效率测试仪器为北京赛凡光电(7-SCSpec太阳能电池测试系统). 理论计算使用Gaussian 16软件^[48].

1.3 实验方法

合成路线和相应的结构式见图2.

1.3.1 2-三异丙基硅烷基-3-甲氧基噻吩(2)的合成

将3-甲氧基噻吩(21.6 g, 189.2 mmol)加入到500 mL三口圆底烧瓶中, 充分抽换气后加入干燥的THF 100 mL, 将反应装置置于 $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 的低温反应器中, 取 2 mol L^{-1} 的二异丙基胺基锂的正己烷溶液(99.3 mL, 198.7 mmol)逐滴滴加到反应液中, 滴加完毕后, 保持 $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌1 h, 将反应体系置于室温下再搅拌1 h. 再次降温到 $-78 \text{ }^\circ\text{C}$, 缓慢滴加三异丙基氯硅烷(41.9 g, 217.6 mmol). 滴加完毕, 逐渐升温到室温并反应过夜. 反应完毕后, 将溶液倒入100 mL蒸馏水中, 用二氯甲烷萃取($50 \text{ mL} \times 3$), 无水硫酸钠干燥, 旋蒸除去有机溶剂, 柱层析得无色液体产物34.2 g, 产率67%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.49 (d, 1H), 6.99

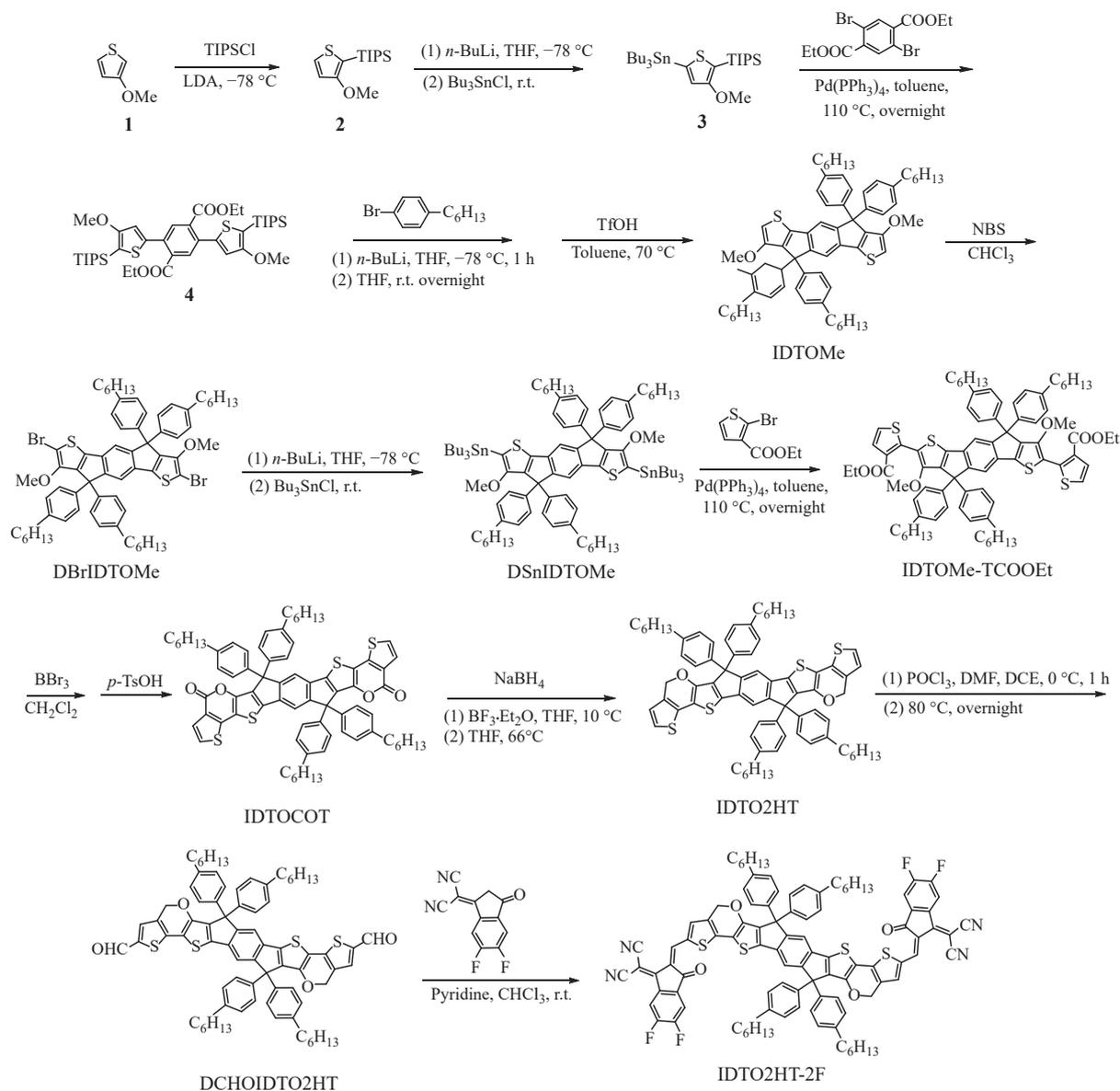


Fig. 2 Synthetic routes to compound IDTO2HT-2F

(d, 1H), 3.81 (s, 3H), 1.42 (m, 3H), 1.12 (m, 18H).
 ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ): 164.82, 129.84, 116.17, 108.95, 58.16, 18.75, 12.05.

1.3.2 2-三异丙基硅烷基-3-甲氧基-5-三丁基锡烷基噻吩(3)的合成

2-三异丙基硅烷基-3-甲氧基噻吩(17.5 g, 64.7 mmol)在250 mL三口圆底烧瓶中溶于100 mL干燥的THF, 抽换气, 将反应体系降温至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 取 2.4 mol L^{-1} 的正丁基锂的正己烷溶液(29.6 mL, 71.2 mmol)逐滴滴加到反应液中, 滴加完毕后, 保持 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌1 h. 在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下缓慢滴加三正丁基氯化锡(25.3 g, 77.6 mmol), 滴加完毕后, 升温至室温, 搅拌过夜. 反应完成后, 将溶液倒入

50 mL蒸馏水中, 用乙醚萃取($20\text{ mL} \times 3$), 无水硫酸钠干燥, 旋蒸除去有机溶剂, 直接投入下一步反应.

1.3.3 化合物(4)的合成

在250 mL双口瓶中加入化合物3 (36.2 g, 64.7 mmol)、2,5-二溴对苯二甲酸二乙酯(11.2 g, 29.4 mmol)和100 mL干燥的甲苯, 氩气保护下抽换气3次. 加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.70 g, 1.47 mmol), 抽换气后搅拌回流24 h. 反应结束后, 将反应液倒入水中, 用二氯甲烷萃取3次. 合并有机相, 水洗后用无水硫酸钠干燥. 旋蒸除去有机溶剂后, 得到的粗产物进行硅胶柱层析分离纯化, 得到黄色的固体化合物产物4 (15.4 g, 69%). ^1H -NMR (400

MHz, CDCl_3 , δ): 7.77 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 4.20 (m, 4H), 3.80 (s, 6H), 1.40 (m, 6H), 1.15 (m, 6H), 1.10 (m, 36H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ): 168.38, 164.11, 144.39, 133.72, 133.32, 130.80, 116.12, 111.47, 61.72, 58.33, 18.74, 13.83, 12.06.

1.3.4 化合物IDTOMe的合成

取1-溴-4-己苯(20.28 g, 84.1 mmol)溶于干燥的四氢呋喃溶液, 氩气保护下抽换气3次, 将圆底烧瓶置于 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温反应器中, 取2.4 mol/L的正丁基锂的正己烷溶液(35.1 mL, 84.1 mmol)逐滴滴加到反应液中, 滴加完毕后, 保持 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌1 h. 将化合物4 (7.98 g, 10.5 mmol)的四氢呋喃溶液滴加到反应体系中, 滴加完毕, 在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应30 min, 逐渐升到室温, 反应过夜. 反应完成后, 用二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥. 旋蒸除去有机溶剂, 将产物溶解于干燥甲苯中, 加热至 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 滴加三氟甲磺酸数滴, TLC点板监控反应, 反应完全后, 冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥. 旋蒸除去有机溶剂, 以 V (石油醚): V (二氯甲烷) = 1:1为流动相, 柱层析得黄色固体产物7.03 g, 产率69%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.32 (s, 2H), 7.19 (d, 8H), 7.03 (d, 8H), 6.15 (s, 2H), 3.71 (s, 6H), 2.60~2.49 (m, 8H), 1.68~1.48 (m, 8H), 1.40~1.16 (m, 24H), 0.87 (t, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ): 154.13, 153.62, 143.90, 141.22, 140.58, 140.53, 135.31, 128.32, 127.90, 116.89, 98.58, 63.40, 57.33, 35.64, 31.77, 31.32, 29.25, 22.64, 14.14. MS (MALDI-TOF), $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{O}_2\text{S}_2$, 计算值: 966.544, 实测值: 966.546.

1.3.5 化合物DBrIDTOMe的合成

取IDTOMe (8.38 g, 8.66 mmol)溶解于三氯甲烷中, 氩气保护下抽换气3次, 遮光, 分批加入NBS (3.39 g, 19.06 mmol). 室温反应过夜. 用二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥. 旋蒸除去有机溶剂, 柱层析得黄色固体产物8.54 g, 产率88%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.27 (s, 2H), 7.16 (d, 8H), 7.07 (d, 8H), 3.43 (s, 6H), 2.56 (m, 8H), 1.61~1.54 (m, 8H), 1.33~1.29 (m, 24H), 0.87 (t, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ): 153.70, 152.15, 146.48, 141.78, 139.74, 138.48, 135.38, 128.25, 128.20, 116.40, 99.20, 64.11, 60.57, 35.57, 31.74, 31.33, 29.11, 22.63, 14.12.

1.3.6 化合物DSnIDTOMe的合成

化合物DBrIDTOMe (4.75 g, 4.22 mmol)在250 mL双口圆底烧瓶中溶于100 mL干燥的四氢呋喃溶液, 氩气保护下抽换气3次, 将双口圆底烧瓶置于 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温中, 取2.4 mol/L的正丁基锂的正己烷溶液(8.79 mL, 21.11 mmol)逐滴滴加到反应液中, 滴加完毕后, 保持 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌1 h. 在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下缓慢滴加三正丁基氯化锡(8.93 g, 27.44 mmol), 滴加完毕后, 升温至室温, 搅拌过夜. 反应完成后, 将溶液倒入50 mL蒸馏水中, 用乙醚萃取(20 mL \times 3), 无水硫酸钠干燥, 旋蒸除去有机溶剂后直接投入下一步反应.

1.3.7 IDTOMe-TCOOEt的合成

在100 mL双口瓶中加入DSnIDTOMe (6.52 g, 4.22 mmol)、2-溴噻吩-3-羧酸乙酯(2.28 g, 9.70 mmol)和30 mL干燥的甲苯, 氩气保护下抽换气3次. 加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.24 g, 0.21 mmol), 抽换气后搅拌回流24 h. 反应结束后, 将反应液倒入水中, 用二氯甲烷萃取3次. 合并有机相, 水洗后用无水硫酸钠干燥. 旋蒸除去有机溶剂后, 得到的粗产物进行硅胶柱层析分离纯化, 得到棕黄色固体产物 (2.10 g, 39%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.45 (d, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.24 (d, 8H), 7.06 (d, 8H), 4.15 (q, 4H), 3.18 (s, 6H), 2.56 (t, 8H), 1.60~1.56 (t, 8H), 1.29~1.25 (d, 24H), 1.09~1.05 (t, 6H), 0.88~0.85 (t, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ): 163.36, 154.25, 152.15, 147.12, 141.51, 140.24, 140.21, 140.16, 135.49, 130.88, 129.58, 128.38, 128.08, 125.37, 117.49, 116.87, 63.80, 60.74, 60.13, 35.60, 31.75, 31.38, 29.73, 29.14, 22.63, 14.12, 14.08. MS (MALDI-TOF), $\text{C}_{80}\text{H}_{90}\text{O}_6\text{S}_4$, 计算值: 1274.562, 实测值: 1274.752.

1.3.8 IDTOCOT的合成

取IDTOMe-TCOOEt (0.78 g, 0.61 mmol)溶于干燥二氯甲烷中, 氩气保护下抽换气3次, 冰水浴下, 滴加1 mol/L三溴化硼的二氯甲烷溶液(3.67 mL, 3.67 mmol), 滴加完毕, 室温反应2 h, 倒入蒸馏水中, 用二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥. 旋蒸除去有机溶剂后, 得到的粗产物溶于干燥甲苯中, 加入对甲苯磺酸一水合物(0.13 g, 0.67 mmol), 回流1 h, 降至室温, 倒入蒸馏水

中,用二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥.硅胶柱层析分离纯化,得到黄色固体0.68 g,产率96%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.56 (d, 2H), 7.48 (s, 2H), 7.26 (d, 8H), 7.17 (d, 2H), 7.10 (d, 8H), 2.65 ~ 2.44 (m, 8H), 1.65 ~ 1.47 (m, 8H), 1.37 ~ 1.19 (m, 24H), 0.94 ~ 0.79 (m, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ): 157.60, 154.51, 147.42, 146.00, 142.75, 142.25, 141.32, 139.12, 135.46, 128.55, 128.03, 126.89, 122.97, 121.43, 117.74, 116.54, 63.91, 53.38, 31.62, 26.94, 22.68, 22.61, 14.11. MS (MALDI-TOF), $\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{O}_4\text{S}_4$, 计算值: 1154.447, 实测值: 1156.028.

1.3.9 IDTO2HT的合成

硼氢化钠(0.20 g, 5.32 mmol)溶于四氢呋喃溶液(15 mL),氩气保护下抽换气3次,冰水浴, IDTOCOT (0.93 g, 0.81 mmol)、三氟化硼乙醚溶液2.5 mL混合于10 mL干燥四氢呋喃中,缓慢滴加到反应体系中,保持反应体系温度不超过10 °C.滴加完毕,加热回流1 h.降温至0 °C,加稀盐酸酸化,二氯甲烷萃取,旋蒸除去溶剂.用2 mol L⁻¹的NaOH溶液在80 °C下加热20 min,再用二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥.柱层析分离提纯到0.48 g红棕色固体,产率53%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.31 (s, 1H), 7.24 (d, 8H), 7.06 (d, 8H), 7.04 (d, 2H), 6.77 (d, 2H), 5.20 (s, 4H), 2.56 (t, 8H), 1.62 ~ 1.55 (m, 8H), 1.29 ~ 1.26 (m, 24H), 0.88 ~ 0.86 (m, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ): 153.35, 146.84, 143.62, 141.56, 140.58, 137.92, 135.27, 130.79, 128.47, 128.25, 126.37, 123.91, 121.21, 116.93, 116.07, 67.66, 63.38, 35.76, 31.88, 31.75, 31.46, 29.35, 22.80, 22.74, 14.18. MS (MALDI-TOF), $\text{C}_{74}\text{H}_{78}\text{O}_2\text{S}_4$, 计算值: 1126.488, 实测值: 1126.502.

1.3.10 DCHOIDTO2HT的合成

取2.2 mL *N,N*-二甲基甲酰胺于10 mL两口圆底烧瓶中,氩气保护下抽换气3次,冰水浴,缓慢滴加三氯氧磷(0.24 mL, 2.55 mmol),室温下搅拌5 h,制成维氏试剂. IDTO2HT (0.48 g, 0.43 mmol)溶于1,2-二氯乙烷中,氩气保护下抽换气3次,缓慢滴加维氏试剂,室温下搅拌1 h,回流过夜.加入醋酸钠,反应液倒入蒸馏水中,用二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥.旋蒸除去有机溶

剂,柱层析得棕色固体0.25 g,产率50%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 9.76 (s, 2H), 7.41 (s, 2H), 7.38 (s, 2H), 7.21 (d, 8H), 7.08 (d, 8H), 5.24 (s, 4H), 2.57 (t, $J = 7.5$ Hz, 8H), 1.70 ~ 1.50 (m, 8H), 1.35 ~ 1.13 (m, 24H), 1.04 ~ 0.70 (m, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ): 181.45, 154.12, 149.65, 143.54, 142.25, 142.00, 141.13, 139.69, 138.89, 135.45, 132.73, 128.34, 127.99, 126.47, 117.57, 115.43, 67.06, 63.35, 35.59, 31.73, 31.35, 29.73, 29.20, 22.73, 22.63, 14.12, 14.08. MS (MALDI-TOF), $\text{C}_{76}\text{H}_{78}\text{O}_4\text{S}_4$, 计算值: 1182.478, 实测值: 1182.990.

1.3.11 IDTO2HT-2F的合成

将化合物 DCHOIDTO2HT (0.12 g, 0.10 mmol)、5,6-二氟-3-(二氰基亚甲基)酞酮 (81.7 mg, 0.35 mmol)溶解到30 mL干燥的氯仿中.氩气保护下,抽换气3次后,加入0.5 mL吡啶作催化剂.氩气保护下,室温反应过夜.反应结束后,倒入甲醇中,过滤得粗产物,用氯仿作洗脱剂进行硅胶柱色谱层析分离纯化,得到黑色的固体化合物 IDTO2HT-2F (56 mg, 34%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.76 (s, 2H), 8.50 (dd, 6.5 Hz, 2H), 7.63 (t, 2H), 7.50 (s, 2H), 7.47 (s, 2H), 7.21 (d, 8H), 7.11 (d, 8H), 5.33 (s, 4H), 2.68 ~ 2.42 (m, 8H), 1.77 ~ 1.48 (m, 8H), 1.40 ~ 1.16 (m, 24H), 1.11 ~ 0.64 (m, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ): 186.37, 158.13, 155.24, 151.74, 150.38, 146.72, 143.92, 142.29, 141.21, 139.05, 136.61, 136.47, 136.10, 134.25, 133.85, 129.69, 128.66, 128.59, 128.45, 127.96, 118.87, 118.23, 116.73, 114.92, 114.64, 112.37, 112.18, 66.83, 63.37, 35.60, 31.71, 31.29, 29.19, 22.60, 14.11. MS (MALDI-TOF): $\text{C}_{100}\text{H}_{82}\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$, 计算值: 1606.515, 实测值: 1606.810.

1.4 有机太阳能电池的制备和测试

有机光伏器件采用了反向器件结构:氧化铟锡导电玻璃(ITO)/氧化锌/聚(9,9-二辛基芴-9,9-(3'-(*N,N*-二甲基)-*N*-乙基铵)丙基)芴)二溴(PFN-Br)/活性层/三氧化钼/银.

有机太阳能电池的制备过程是将刻蚀好的ITO玻璃分别用肥皂水、去离子水、丙酮和异丙醇超声15 min后,用氮气气流吹干.在紫外臭氧

发生器中处理20 min. 然后在处理好的ITO上旋涂上氧化锌溶胶凝胶, 旋涂PFN-Br, 旋涂活性层(氯苯为溶剂), 最后进行金属电极的蒸镀.

然后将制备好的电池在 100 mW cm^{-2} AM 1.5 G模拟太阳光源下测试电池的光伏性能, 采用Keithley 2400源表来测试电流密度-电压(J - V)曲线. 在大气下采用由卤钨光源、单色器、光学斩波器器和Stanford Research Systems SR810锁相放大器组成的测试系统检测外量子效率(EQE), 光通量用标准硅的二极管校正.

2 结果与讨论

2.1 化合物IDTO2HT-2F合成

化合物IDTO2HT-2F合成路线如图2. 该化合物具有良好的溶解性, 可以将化合物溶解在氯苯、三氯甲烷中, 具备制备本体异质结有机太阳能电池器件的条件.

2.2 理论计算

为了验证该受体分子的设计思路的可行性, 我们使用密度泛函理论计算(DFT)对目标分子的结构和能级进行了计算, 基于Gaussian 16软件包在B3LYP/6-31G*级别上进行分子的结构分析. 为了简化计算, 用甲基代替分子中的正己基. 具体的分子优化构型以及它的分子前线轨道能级如图3所示.

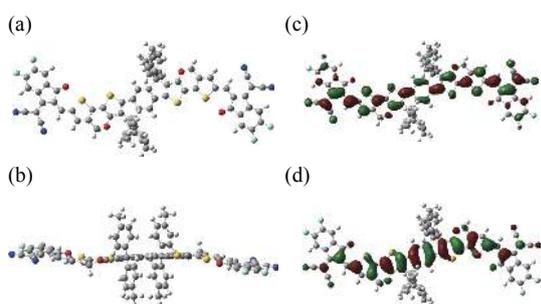


Fig. 3 Optimized molecular geometries from (a) the front view and (b) the side view. The frontier molecular orbitals of (c) LUMO and (d) HOMO of IDTO2HT-2F

如图所示, 这个分子的共轭骨架具有很好的平面性. 虽然因为吡喃环上的 sp^3 -C的原因, 分子骨架略微有些角度, 但对分子整体的平面性影响很小, 良好的分子平面性有利于分子自身的堆积. 从受体分子的电子云分布计算结果来看, 最高占有轨道(HOMO)电子云主要分布在共轭的核上,

最低未占轨道(LUMO)电子云离域在整个骨架上, 有利于电荷的传输^[49]. 计算得到的分子HOMO能级为 -5.37 eV , LUMO能级为 -3.41 eV , 比计算得到的IT-4F的HOMO (-5.59 eV)能级提高很多, LUMO能级虽比IT-4F也提升一些(-3.50 eV), 但没有HOMO能级提升得多, 也即分子的带隙会变窄, 吸收光谱会红移, 这验证了我们的设计思路.

2.3 紫外可见吸收光谱分析

测试了IDTO2HT-2F分子在三氯甲烷溶液中和薄膜状态下的紫外可见吸收光谱, 如图4所示. IDTO2HT-2F分子在稀的三氯甲烷溶液中展现出较好的吸收, 最大吸收峰出现在 772 nm 处, 在薄膜状态下, 吸收峰红移到 843 nm , 红移了 71 nm , 并且肩峰更加明显, 说明分子在薄膜状态下, 具有较强的分子间相互作用和更有序的堆积, 吸收截止在 956 nm , 光学带隙为 1.30 eV . 此分子的吸收光谱在 $650 \sim 900 \text{ nm}$ 有很好的吸收, 与聚合物给体材料PM6的吸收光谱互补^[50], 能够充分地利用太阳光.

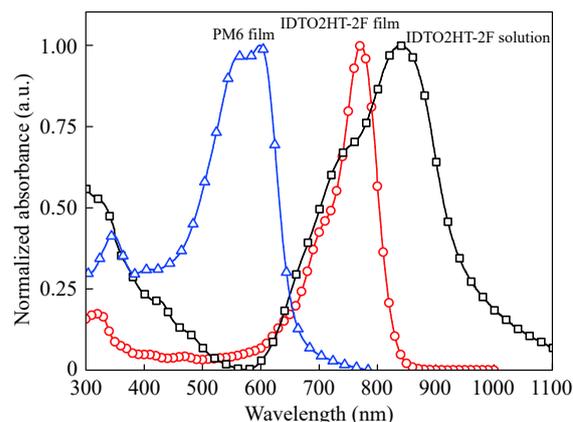


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of IDTO2HT-2F in diluted chloroform solutions and in cast films

2.4 电化学分析

采用循环伏安法测试分子薄膜状态的能级, 电解液为 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$ 的干燥乙腈溶液, 通入氩气除氧, 扫描速度为 100 mV s^{-1} . 如图5所示, 依据分子的氧化还原电位, 分别计算出分子的HOMO能级为 -5.50 eV , LUMO能级为 -4.02 eV . 给受体能级匹配合理, 激子可以有效的分离, 可以与PM6搭配制备光伏器件.

2.5 有机太阳能电池器件研究

为了研究IDTO2HT-2F分子在有机太阳能电池中的应用, 选用聚合物PM6作为给体材料, 制

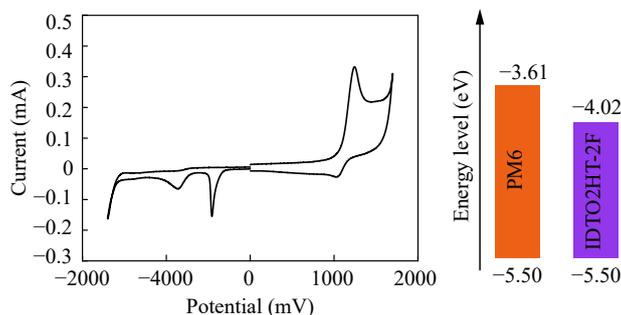


Fig. 5 Cycle voltammogram of IDTO2HT-2F in film (left) and the corresponding energy levels (right)

备了反向的有机太阳能电池器件, 相应的器件结构和PM6的分子结构如图6所示. 表1列出了相关的太阳能电池器件参数. 不做后处理、不加添加剂的情况下, 器件得到了9.13%的能量转化效率, 相应的开路电压为0.86 V, 短路电流密度为19.30 mA cm⁻². 为了获得最优的活性层形貌, 我们尝试了不同的添加剂和添加比例, 并尝试了不

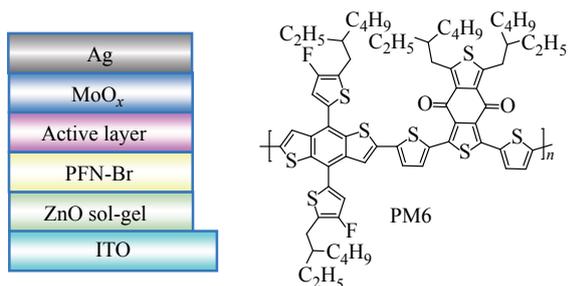


Fig. 6 Device structure of the OSCs (left) and the chemical structures of PM6 (right)

同的后处理方法. 最终最优的处理条件是, 添加0.5%的1,8-二碘辛烷(DIO), 并采用120 °C热退火10 min的后处理方法, 最好的效率是10.85%的能量转化效率, 开路电压得以保持不变, 短路电流密度提高到了20.61 mA cm⁻², 后处理后, 活性层形貌得到优化, 分子的堆积更加合理, 因而填充因子(FF)也得以提高到62%.

我们对器件的外量子效率(EQE)进行了测试, 如图7所示. 在最优的器件条件下, 器件在300 ~ 900 nm范围内有非常宽的光电流响应, 这归功于给体材料PM6和受体IDTO2HT-2F的优良吸收性能和给受体互补的吸收光谱. 器件的积分电流密度为20.36 mA cm⁻², 与*J-V*曲线得到的短路电流密度很接近, 不匹配度为1.2%.

2.6 形貌表征

为了进一步研究活性层的形貌, 采用透射电

Table 1 OSC performance of devices based on PM6:IDTO2HT-2F

Treatment	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
Without post treatment	0.86	19.30	55	9.13
0.5% DIO + thermal annealing	0.86	20.61	62	10.85

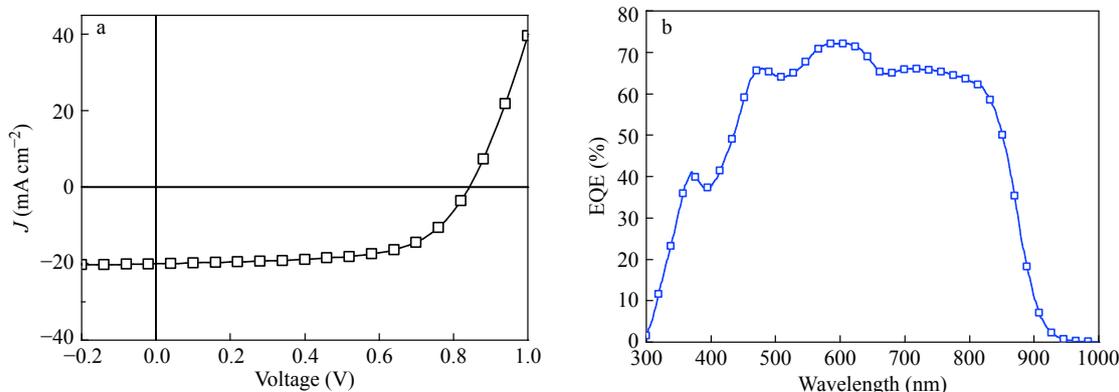


Fig. 7 Current density-voltage (*J-V*) curves of the devices based on PM6:IDTO2HT-2F (a) and EQE curves based on the devices (b)

子显微镜(TEM)来检测基于PM6:IDTO2HT-2F混合薄膜的形貌. 如图8所示, 从TEM图像中可以看出, 混合膜的分布均匀, 没有出现大面积聚集的状态, 相分离尺寸适当, 有利于激子的分离和电荷传输.

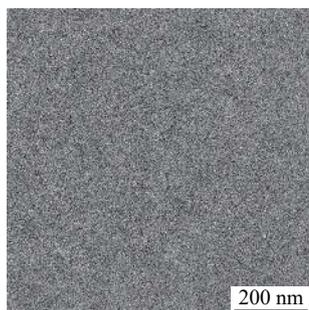


Fig. 8 TEM image of active layer based on PM6:IDTO2HT-2F

3 结论

本文设计合成了一个新的基于引达省并二噻吩吡喃的稠环有机受体材料IDTO2HT-2F. 引入给

电子能力较强的吡喃环, 提高了分子中间核的给电子能力, 使分子的最高占有轨道能级(HOMO)显著提高, 进而使分子的吸收光谱红移. 该设计思路得到了理论计算结果的验证. 经紫外吸收光谱分析, 该受体材料具有较窄的带隙, 其最大吸收峰在843 nm, 得到了很大的红移, 与给体材料PM6吸光互补, 该活性层材料对500~900 nm的太阳光能够高效利用. 基于该受体材料和给体材料PM6的有机太阳能电池器件, 获得了20.61 mA cm⁻²的较高的短路电流密度, 同时开路电压为0.86 V, 能量转化效率达到10.85%. 由此可见, 改变分子的给电子拉电子单元, 是扩宽分子吸收光谱的一个有效方法, 基于这种设计思路, 未来将会有更优秀的受体材料被设计出来, 有机太阳能电池的能量转化效率也会节节攀升, 相信有机太阳能电池商业化生产指日可待.

致谢 谨以此文献给南开大学100周年校庆.

REFERENCES

- 1 He G, Li Z, Wan X, Liu Y, Zhou J, Long G, Zhang M, Chen Y. *J Mater Chem*, 2012, 22(18): 9173
- 2 Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. *Science*, 1995, 270(5243): 1789 - 1791
- 3 Krebs F C. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93(4): 394 - 412
- 4 Liu C, Yi C, Wang K, Yang Y, Bhatta R S, Tsige M, Xiao S, Gong X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(8): 4928 - 4935
- 5 Chen J D, Cui C, Li Y Q, Zhou L, Ou Q D, Li C, Li Y, Tang J X. *Adv Mater*, 2015, 27(6): 1035 - 1041
- 6 Kan B, Li M, Zhang Q, Liu F, Wan X, Wang Y, Ni W, Long G, Yang X, Feng H, Zuo Y, Zhang M, Huang F, Cao Y, Russell T P, Chen Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(11): 3886 - 3893
- 7 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
- 8 He Z, Xiao B, Liu F, Wu H, Yang Y, Xiao S, Wang C, Russell T P, Cao Y. *Nat Photonics*, 2015, 9(3): 174 - 179
- 9 Zhang S, Ye L, Zhao W, Yang B, Wang Q, Hou J. *Sci China Chem*, 2015, 58(2): 248 - 256
- 10 Qiu N, Zhang H, Wan X, Li C, Ke X, Feng H, Kan B, Zhang H, Zhang Q, Lu Y, Chen Y. *Adv Mater*, 2017, 29(6): 1604964
- 11 Koster L J A, Mihailetschi V D, Blom P W M. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(9): 093511
- 12 Kan B, Feng H, Wan X, Liu F, Ke X, Wang Y, Wang Y, Zhang H, Li C, Hou J, Chen Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(13): 4929 - 4934
- 13 Zhang Shaoqing(张少青), Hou Jianhui(侯剑辉). *Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报)*, 2017, 33(12): 2327 - 2338
- 14 Cui Yong(崔勇), Yao Huifeng(姚惠峰), Yang Chenyi(杨晨熠), Zhang Shaoqing(张少青), Hou Jianhui(侯剑辉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (2): 223 - 230
- 15 Lin Y, Wang J, Zhang Z G, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2015, 27(7): 1170 - 1174
- 16 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 - 15018
- 17 Lin Y, Zhao F, He Q, Huo L, Wu Y, Parker T C, Ma W, Sun Y, Wang C, Zhu D, Heeger A J, Marder S R, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(14): 4955 - 4961
- 18 Fei Z, Eisner F D, Jiao X, Azzouzi M, Rohr J A, Han Y, Shahid M, Chesman A S R, Easton C D, McNeill C R, Anthopoulos T D, Nelson J, Heeney M. *Adv Mater*, 2018, 30(8): 1705209

- 19 Li S, Ye L, Zhao W, Zhang S, Mukherjee S, Ade H, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28(42): 9423 – 9429
- 20 Xie D, Liu T, Gao W, Zhong C, Huo L, Luo Z, Wu K, Xiong W, Liu F, Sun Y, Yang C. *Solar RRL*, 2017, 1(6): 1700044
- 21 Yao H, Ye L, Hou J, Jang B, Han G, Cui Y, Su G M, Wang C, Gao B, Yu R, Zhang H, Yi Y, Woo H Y, Ade H, Hou J. *Adv Mater*, 2017, 29(21): 1700254
- 22 Zhao W, Li S, Yao H, Zhang S, Zhang Y, Yang B, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(21): 7148 – 7151
- 23 Yang F, Li C, Lai W, Zhang A, Huang H, Li W. *Mater Chem Front*, 2017, 1(7): 1389 – 1395
- 24 Luo Z, Bin H, Liu T, Zhang Z G, Yang Y, Zhong C, Qiu B, Li G, Gao W, Xie D, Wu K, Sun Y, Liu F, Li Y, Yang C. *Adv Mater*, 2018, 30(9): 1706124
- 25 Sun J, Ma X, Zhang Z, Yu J, Zhou J, Yin X, Yang L, Geng R, Zhu R, Zhang F, Tang W. *Adv Mater*, 2018, 30(16): 1707150
- 26 Zhang S, Qin Y, Zhu J, Hou J. *Adv Mater*, 2018, 30(20): 1800868
- 27 Zhu J, Xiao Y, Wang J, Liu K, Jiang H, Lin Y, Lu X, Zhan X. *Chem Mater*, 2018, 30(12): 4150 – 4156
- 28 He D, Zhao F, Xin J, Rech J J, Wei Z, Ma W, You W, Li B, Jiang L, Li Y, Wang C. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(30): 1802050
- 29 Liu W, Zhang J, Zhou Z, Zhang D, Zhang Y, Xu S, Zhu X. *Adv Mater*, 2018, 30(26): 1800403
- 30 Kan B, Feng H, Yao H, Chang M, Wan X, Li C, Hou J, Chen Y. *Sci China Chem*, 2018, 61(10): 1307 – 1313
- 31 Li S, Zhan L, Sun C, Zhu H, Zhou G, Yang W, Shi M, Li C Z, Hou J, Li Y, Chen H. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(7): 3073 – 3082
- 32 Xu Y, Yao H, Hou J. *Chin J Chem*, 2019, 37(3): 207 – 215
- 33 Zhang J, Tan H S, Guo X, Facchetti A, Yan H. *Nat Energy*, 2018, 3(9): 720 – 731
- 34 Cheng P, Li G, Zhan X, Yang Y. *Nature Photonics*, 2018, 12(3): 131 – 142
- 35 Fan B, Zhang D, Li M, Zhong W, Zeng Z, Ying L, Huang F, Cao Y. *Sci China Chem*, 2019, 62(6): 746 – 752
- 36 Yuan J, Zhang Y, Zhou L, Zhang G, Yip H L, Lau T K, Lu X, Zhu C, Peng H, Johnson P A, Leclerc M, Cao Y, Ulanski J, Li Y, Zou Y. *Joule*, 2019, 3(4): 1140 – 1151
- 37 Cui Y, Yao H, Zhang J, Zhang T, Wang Y, Hong L, Xian K, Xu B, Zhang S, Peng J, Wei Z, Gao F, Hou J. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 2515
- 38 Xu X, Feng K, Bi Z, Ma W, Zhang G, Peng Q. *Adv Mater*, 2019, 1901872
- 39 Liu T, Luo Z, Chen Y, Yang T, Xiao Y, Zhang G, Ma R, Lu X, Zhan C, Zhang M, Yang C, Li Y, Yao J, Yan H. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 2529 – 2536
- 40 Meng L, Zhang Y, Wan X, Li C, Zhang X, Wang Y, Ke X, Xiao Z, Ding L, Xia R, Yip H L, Cao Y, Chen Y. *Science*, 2018, 361(6407): 1094 – 1098
- 41 Huang Fei(黄飞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (9): 1141 – 1143
- 42 Zhang Xi(张希). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (2): 129 – 131
- 43 Xiao Z, Liu F, Geng X, Zhang J, Wang S, Xie Y, Li Z, Yang H, Yuan Y, Ding L. *Sci Bull*, 2017, 62(19): 1331 – 1336
- 44 Xiao Z, Jia X, Li D, Wang S, Geng X, Liu F, Chen J, Yang S, Russell T P, Ding L. *Sci Bull*, 2017, 62(22): 1494 – 1496
- 45 Li X, Huang H, Peng Z, Sun C, Yang D, Zhou J, Liebman-Pelaez A, Zhu C, Zhang Z G, Zhang Z, Xie Z, Ade H, Li Y. *J Mater Chem A*, 2018, 6(33): 15933 – 15941
- 46 Wen S, Wu Y, Wang Y, Li Y, Liu L, Jiang H, Liu Z, Yang R. *ChemSusChem*, 2018, 11(2): 360 – 366
- 47 Zhou Y, Li M, Song J, Liu Y, Zhang J, Yang L, Zhang Z, Bo Z, Wang H. *Nano Energy*, 2018, (45): 10 – 20
- 48 Gaussian 16, Revision A.03, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Petersson G A, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A V, Bloino J, Janesko B G, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian H P, Ortiz J V, Izmaylov A F, Sonnenberg J L, Williams, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski V G, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery Jr. J A, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M J, Heyd J J, Brothers E N, Kudin K N, Staroverov V N, Keith T A, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A P, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Millam J M, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Farkas O, Foresman J B, Fox D J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- 49 Feng H, Qiu N, Wang X, Wang Y, Kan B, Wan X, Zhang M, Xia A, Li C, Liu F, Zhang H, Chen Y. *Chem Mater*, 2017, 29(18): 7908 – 7917
- 50 Wang Y, Fan Q, Guo X, Li W, Guo B, Su W, Ou X, Zhang M. *J Mater Chem A*, 2017, 5(42): 22180 – 22185

Synthesis and Properties of a Conjugated Acceptor Material for Organic Solar Cells Based on Indacenobis(dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran)

Xin Ke, Ling-xian Meng, Xiang-jian Wan, Xin Zhang, Mei-jia Chang, Chen-xi Li, Yong-sheng Chen*
(State Key Laboratory and Institute of Elemento-Organic Chemistry, Centre of Nanoscale Science and Technology, Key Laboratory of Functional Polymer Materials, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract We designed and synthesized a new non fullerene acceptor with an A-D-A structure, named IDTO2HT-2F, based on indacenobis(dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran) for organic solar cells. The dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran will improve the electron-donating capability of the unit and lift the highest occupied molecular orbital (HOMO). Thus, the band gap decreases, making the maximum absorption peak red-shift. Theoretical calculation based on density functional theory (DFT) proved the feasibility of this molecular design. The molecule IDTO2HT-2F has a narrow band gap of 1.30 eV with the solid absorption edge extended to 956 nm, which is complementary to that of the polymer PM6 film. The broad absorption of the active layer ensures the photovoltaic device to produce high photocurrent. With 0.5% DIO additive and thermal annealing at 120 °C for 10 min, the organic solar cell based on the acceptor IDTO2HT-2F and the polymer PM6 exhibits a power conversion efficiency (PCE) of 10.85% with a short circuit current density (J_{sc}) of 20.61 mA cm⁻², an open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.86 V and a fill factor (FF) of 0.62. The results indicate that the strategy of introducing pyran into the molecular backbone is an effective way to tune the absorption and energy level of the molecules, which is also a promising method to design new non fullerene acceptors.

Keywords Organic solar cells, Acceptor materials, Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran

* Corresponding author: Yong-sheng Chen, E-mail: yschen99@nankai.edu.cn