



厦门大学学报(自然科学版)
Journal of Xiamen University(Natural Science)
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 基于双氰基茚满二酮受体单元的非对称小分子给体材料的合成及光伏性能研究

作者: 王旭, 陈斌文, 李云飞, 曹琨, 邓林龙, 谢素原, 郑兰荪

收稿日期: 2022-01-04

网络首发日期: 2022-04-26

引用格式: 王旭, 陈斌文, 李云飞, 曹琨, 邓林龙, 谢素原, 郑兰荪. 基于双氰基茚满二酮受体单元的非对称小分子给体材料的合成及光伏性能研究[J/OL]. 厦门大学学报(自然科学版).
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20220425.1817.010.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

基于双氰基茚满二酮受体单元的非对称小分子给体材料的合成及光伏性能研究

王旭¹, 陈斌文², 李云飞², 曹琨¹, 邓林龙^{1✉}, 谢素原², 郑兰荪²

(1.厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005;

2.厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

*通信作者 denglinlong@xmu.edu.cn

摘要 采用双氰基茚满二酮为吸电子(A)单元, 分别以苯并二噻吩并吡咯和 4,4'-二甲基三苯胺为给电子(D)单元, 设计合成了两种具有 D-A 型结构的非对称小分子给体材料 D1 和 D2; 通过紫外-可见光谱和循环伏安法研究了这两个小分子给体的光学性能及电化学性质, 并考察了由这两个小分子和 C₇₀ 制备的全小分子有机太阳能电池的光伏性能。研究表明, 含有稠环给体单元的小分子给体 D1 比含有三苯胺给体单元的 D2 具有更宽的光学吸收, 更深的最高占据分子轨道能级和更好的光伏性能。以 D1 和 D2 为给体, C₇₀ 为受体的可真空蒸镀有机太阳能电池的最高光电转换效率分别为 5.03%和 3.78%。

关键词 有机太阳能电池; 小分子给体; 双氰基茚满二酮; 光伏性能

中图分类号 O649.5

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.202201002

Preparation and photovoltaic performance of asymmetric small molecule donors with 2-(3-oxoindene) malononitrile as electron-accepting units

WANG Xu¹, CHEN Binwen², LI Yunfei², CAO Kun¹, DENG Linlong^{1✉}, XIE Suyuan², ZHENG Lansun²

(1. Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China.)

Abstract In this paper, two asymmetric donor-acceptor (D-A) type small molecule donors (D1 and D2) were designed and synthesized by using 2-(3-oxoindene) malononitrile as the electron-accepting unit, and benzodithienopyrrole, and 4,4'-dimethyltrianiline as the electron-donating units, respectively. The optical and electrochemical properties of these two small molecule donors were investigated by UV-vis spectroscopy, and cyclic voltammetry. At the same time, the photovoltaic performances of all-small-molecule organic solar cells based on these two small molecule donors and C₇₀ were evaluated. The results show that small molecule donor D1 with fused ring donor unit has wider optical absorption, deeper highest occupied molecular orbit energy level and better photovoltaic performance than those of D2 with triphenylamine donor unit. The highest power conversion efficiencies of vacuum-deposited organic solar cells with D1 and D2 as donor and C₇₀ as acceptor were 5.03% and 3.78%, respectively.

Key words organic solar cells; small molecule donors; 2-(3-oxoindene) malononitrile; photovoltaic performance

近几十年来, 由于全球能源问题加剧, 对清洁能源的需求日益增加。与硅基太阳能电池相比, 有机太阳能电池具有诸多优势, 如活性层材料的能级可调控、适合制备柔性器件、能够降低成本和大规模生产等^[1-4]。因此, 有机太阳能电池受到了国内外学者的广泛关注, 在过去的十几年中取得了巨大进展。特别是非富勒烯受体的发现, 对提高有机太阳能电池的光电转换效率有显著贡献^[5-9]。目前, 单结有机太阳能电池的效率已经超过 17%, 串联有机太阳能电池的效率超过 19%^[10, 11], 展现出巨大

的应用前景。然而有机太阳能电池效率的进展在很大程度上是由宽带隙聚合物给体和窄带隙非富勒烯小分子受体的合理设计获得的^[7-11]。但是,通常聚合物材料存在批次性差异,制约了有机太阳能电池的商业化发展^[12]。与聚合物给体材料相比,小分子给体材料制备的器件虽然在性能上有一定差距,但小分子给体材料具有结构明确、批次稳定性好的优势,因此是大规模商业化的候选材料^[13]。最近,有报道称基于小分子给体和小分子受体的全小分子有机太阳能电池的效率超过 16%^[12],证明了小分子给体材料同样可以制备出高性能的光伏器件。

基于非富勒烯受体材料的可溶液处理有机太阳能电池显示出较高的光电转换效率,但其器件稳定性目前尚无法满足商业化的需求。相比之下,基于富勒烯受体材料的可真空蒸镀有机太阳能电池,其器件具备非常高的稳定性。将四苯基二苯并荧蒽(DBP)作为给体材料和 C₇₀ 作为受体材料制备的可真空蒸镀有机太阳能电池,在高强度光照下表现出优异的光稳定性,并推测其器件效率衰减到初始效率的 80%所需要的时间超过 $4.9 \times 10^7 \text{ h}$ ^[14]。如此高的器件稳定性不仅是因为 DBP 和 C₇₀ 自身固有的光稳定性,还归功于在真空蒸发过程中形成了稳定的形貌。因此,具有较高稳定性的基于小分子给体和富勒烯受体的可真空蒸镀有机太阳能电池,能够满足光伏商业化的需求。目前,可真空蒸镀有机太阳能电池领域取得了一定的进展^[15-22],然而,适用于真空沉积处理的小分子给体材料目前仍然十分有限。由于真空沉积法对于蒸镀材料的分子量存在一定的限制,已报道的溶液法处理的高效率的小分子给体材料的分子量太大,在真空蒸发过程中会发生分解,不适合真空沉积处理。所以,可真空蒸镀有机太阳能电池想要获得更高的光电转化效率,一方面需要在有限的分子量上扩展出更大的共轭体系来提高给受体材料的吸光性能,另一方面需要选择合适的强给电子和吸电子基团,增强分子内的电荷转移效应。因此,设计合成新型可真空蒸镀小分子给体材料对于可真空蒸镀有机太阳能电池的发展具有重要意义。

近年来,具有给电子(D)-吸电子(A)作用的共轭结构已经被广泛应用到有机小分子给体材料的设计中,通过引入不同给电子单元和吸电子单元能够有效地调控分子的结构和性能。双氰基茚满二酮具有较强的吸电子能力,常被用作光伏材料的吸电子单元。二噻吩并吡咯具有良好的平面共轭结构,易于合成和化学修饰,是性能优良的给电子单元。三苯胺及其衍生物具有较强的给电子能力和化学可修饰性,被广泛应用于电荷传输材料和光伏材料。基于此,本研究以双氰基茚满二酮为吸电子单元,分别以苯并二噻吩并吡咯和 4,4'-二甲基三苯胺为给电子单元,设计合成了两个具有 D-A 型结构的非对称小分子给体材料 D1 和 D2;利用紫外-可见吸收光谱和循环伏安法测试了这两个小分子给体的光学性能及电化学性质,并制备了基于 C₇₀ 和小分子给体的可真空蒸镀有机太阳能电池,研究其光伏性能,以期新型高效的小分子给体材料的开发提供技术储备。

1. 实验部分

1.1 试剂

氧化铟锡(ITO)导电玻璃由深圳南玻显示器件科技有限公司提供。2,3-二溴苯并噻吩、2,3-二溴噻吩、4-溴-4',4''-二甲基三苯胺、3-(二氰基亚甲基)茚-1-酮购自上海毕得医药科技股份有限公司, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯、三氯甲烷、二氯甲烷购自国药集团化学试剂有限公司,所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器

Bruker AV400 核磁共振波谱仪,氘代试剂为含有内标四甲基硅烷(TMS)的氘代三氯甲烷(CDCl₃);超高效液相色谱高分辨四极杆飞行时间质谱联用仪(UPLC-QTOF-MS);Varian Cary5000 UV-Vis-NIR 分光光度计,溶剂为二氯甲烷,扫描波长范围为 200~1100nm。

循环伏安曲线测试:CHI-660C 型电化学工作站,以 Pt 电极作为工作电极, Pt 丝作为对电极, Ag/Ag⁺电极作为参比电极;在含 0.1 mol/L 四氟磷酸四丁基铵(TBAPF₆)作为电解质的无水二氯甲烷(DCM)中测定氧化情况,在含 0.1 mol/L 四丁基高氯酸铵(TBAP)作为电解质的无水四氢呋喃(THF)中测定还原情况。

1.3 小分子给体的合成与表征

以双氰基茚满二酮作为吸电子单元，苯并二噻吩并吡咯和 4,4'-二甲基三苯胺分别作为给电子单元，合成了两种小分子给体，分别命名为 D1 和 D2，合成路线如图 1 所示。

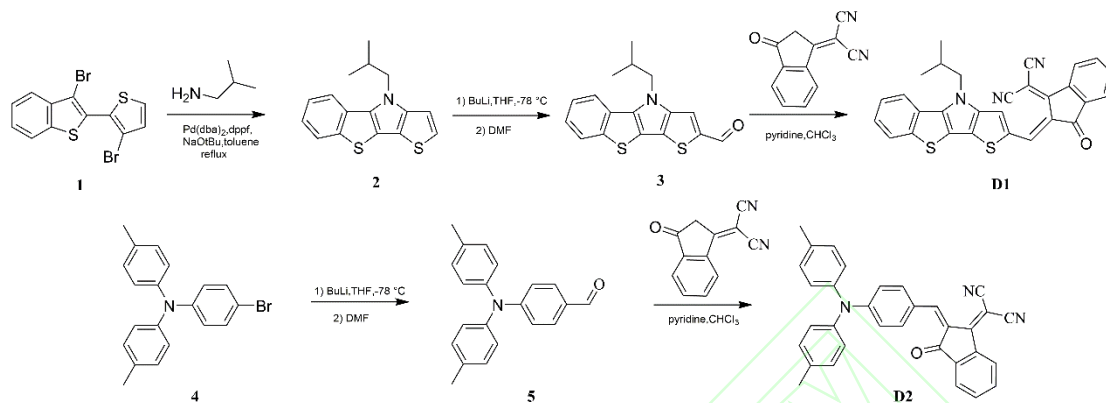


图 1 小分子给体 D1 和 D2 的合成路线
Fig. 1 Synthetic route for small-molecule donor D1 and D2

1.3.1 D1 的合成与表征

将化合物 1 (5.13 g, 13.7 mmol)、叔丁醇钠(10.5 g, 0.11 mol)、双二亚苄基丙酮钯 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (776 mg, 1.37 mmol) 和 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁 dppf (3.04 g, 5.48 mmol) 溶于甲苯(300 mL)中，室温下搅拌 30 min。在上述溶液中加入异丁胺(1.63 mL, 16.4 mmol)，110 °C 下加热搅拌 12 h。反应液浓缩后用硅胶柱色谱分离，洗脱剂为石油醚，得到淡黄色固体 2 (3.48 g, 87%)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87~7.81 (m, 2H), 7.43~7.39 (m, 1H), 7.30~7.26 (m, 1H), 7.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 4.28 (d, $J = 12.0$ Hz, 2H), 2.41~2.31 (m, 1H), 1.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 6H); ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 146.27, 141.50, 136.98, 127.88, 124.51, 124.33, 124.02, 122.83, 118.85, 114.97, 114.26, 111.26, 55.06, 30.44, 20.35. QTOF-MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z = 286.0725$ (计算值为 286.0719)。

将化合物 2 (1.25 g, 4.39 mmol) 溶于 50 mL 无水 THF，在氮气保护下于 -78 °C 滴加 3.01 mL 1.6 mol/L 正丁基锂溶液(4.82 mmol)，反应 2 h 后，-78 °C 滴加 0.68 mL DMF，自然升温过夜。反应液浓缩后用硅胶柱色谱分离，洗脱剂为二氯甲烷/石油醚(体积比 1:4)，得到黄色固体 3 (1.10 g, 80%)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.83 (s, 1H), 7.84~7.79 (m, 2H), 7.58 (s, 1H), 7.43~7.39 (m, 1H), 7.36~7.32 (m, 1H), 4.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.37~2.26 (m, 1H), 1.01 (d, $J = 8.0$ Hz, 6H); ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 183.06, 145.21, 143.18, 141.68, 141.00, 126.75, 124.86, 124.81, 124.66, 122.77, 120.10, 119.63, 114.35, 54.98, 30.31, 20.29. QTOF-MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z = 314.0677$ (计算值为 314.0668)。

将化合物 3 (0.25 g, 0.80 mmol) 和 3-(二氰基亚甲基)茚-1-酮(0.16 g, 0.80 mmol) 溶于 30 mL 三氯甲烷，滴加 0.5 mL 吡啶，常温搅拌 10 h。反应液浓缩后用硅胶柱色谱分离，洗脱剂为二氯甲烷，得到黑色固体 D1 (0.30 g, 78%)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.87 (s, 1H), 8.64~8.60 (m, 2H), 7.92~7.89 (m, 1H), 7.86~7.81 (m, 3H), 7.73~7.69 (m, 2H), 7.42~7.37 (m, 2H), 4.29 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.39~2.32 (m, 1H), 1.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 6H); ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 160.95, 147.11, 145.14, 144.91, 140.07, 139.16, 137.08, 136.66, 134.89, 134.28, 126.17, 125.89, 125.23, 125.14, 125.00, 123.68, 121.01, 115.21, 55.13, 30.31, 20.31. QTOF-MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z = 490.1033$ (计算值为 490.1042)。

1.3.2 D2 的合成与表征

将化合物 4 (1.6 g, 4.56 mmol) 溶于 50 mL 无水 THF，在氮气保护下于 -78 °C 滴加 5.70 mL 1.6 mol/L 正丁基锂溶液(9.11 mmol)，反应 2 h 后，-78 °C 滴加 1.1 mL DMF，自然升温过夜。反应液浓缩后用硅胶柱色谱分离，洗脱剂为二氯甲烷/石油醚(体积比 1:1)，得到淡黄色固体 5 (1.09 g, 80%)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.78 (s, 1H), 7.66~7.62 (m, 2H), 7.17~7.13 (m, 4H), 7.09~7.05 (m, 4H), 6.96~6.93 (m, 2H), 7.42~7.37 (m, 2H), 2.35 (s, 6H); ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 190.48, 153.82, 143.64,

135.18, 131.45, 130.49, 128.52, 126.54, 118.33, 21.09. QTOF-MS: $[M+H]^+m/z = 304.1606$ (计算值为 302.1539).

将化合物 5 (0.25 g, 0.84 mmol) 和 3-(二氰基亚甲基)茚-1-酮(0.17 g, 0.84 mmol) 溶于 30 mL 三氯甲烷, 滴加 0.5 mL 吡啶, 常温搅拌 10 h。反应液浓缩后用硅胶柱色谱分离, 洗脱剂为二氯甲烷, 得到黑色固体 D2(0.31g, 78%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.66 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.21~8.19 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.88~7.85 (m, 1H), 7.75~7.68 (m, 2H), 7.20~7.16 (m, 4H), 7.12~7.10 (m, 4H), 6.92~6.90 (m, 2H), 2.37 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 187.16, 163.22, 147.64, 142.67, 139.78, 138.04, 137.50, 136.27, 134.85, 134.30, 130.61, 126.85, 125.01, 124.62, 123.83, 117.59, 115.19, 114.96, 68.83, 21.17. QTOF-MS: $[M+H]^+m/z = 478.1923$ (计算值为 478.1914).

1.4 器件的制备与测试

体异质结型有机太阳能电池的器件结构为: Glass/ITO/MoO₃/Donor: C₇₀/BCP/Ag, 如图 2 所示。首先, 用锌粉和盐酸对 ITO 导电玻璃进行刻蚀; 刻蚀好的 ITO 导电玻璃(方块电阻为 7 $\Omega/\square$)分别使用玻璃清洗液、去离子水、丙酮、异丙醇超声清洗 15 min, 之后用氮气枪吹干, 放入鼓风干燥箱中, 在 150 $^\circ\text{C}$ 下烘干 5 min; 然后, 将 ITO 导电玻璃放入紫外-臭氧清洗器中处理 15 min, 转移到手套箱中备用。第一步, 通过真空热蒸镀膜法, 在 ITO 导电玻璃上沉积一层 10nm 厚的 MoO₃, 作为阳极缓冲层, 背景真空为 $2.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$, 蒸发速率为 0.2 nm/s; 第二步, 分别以 D1、D2 作为给体, 以 C₇₀ 为受体, 通过真空双源共蒸法, 在 MoO₃ 阳极缓冲层上, 制备混合光活性层 Donor: C₇₀, 厚度为 80 nm, 背景真空为 $2.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$, 总蒸发速率为 1.0 nm/s; 第三步, 通过真空热蒸镀膜法, 在光活性层 Donor: C₇₀ 上沉积一层 5 nm 厚的 BCP(Bathocuproine), 作为激子阻挡层, 背景真空为 $2.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$, 蒸发速率为 0.1nm/s。最后, 在 $2.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 的背景真空下, 蒸镀 100 nm 的 Ag 电极。

体异质结型有机太阳能电池的光伏性能表征是在 AM 1.5G 太阳光模拟器(100 mW/cm^2)下进行, 电流-电压特性测试使用 Kiethley2420 电流源计进行。电池的外量子效率(EQE)在 Merlin (Oriel)型测试仪上进行, 测试系统由光源、单色器、锁相放大器及探测器等部分组成, 每个波长的光强已由标准单晶硅光伏电池校正。

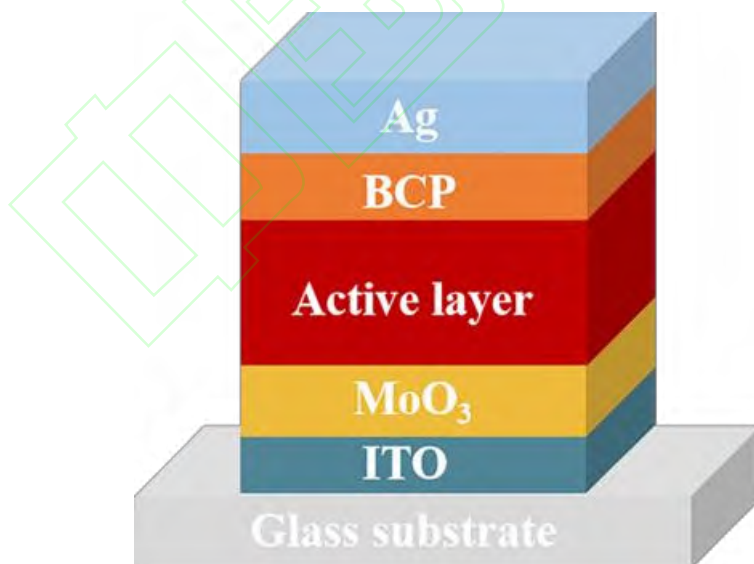


图 2 体异质结型有机太阳能电池的结构
Fig. 2 Device structure of bulk-heterojunction organic solar cells

2. 结果与讨论

2.1 小分子给体的合成

化合物 1 的合成按照文献[14,15]方法制备, 通过与异丁胺的取代关环得到化合物 2, 再由化合物 2 醛基化反应得到化合物 3, 最后化合物 3 再与 3-(二氰基亚甲基)茚-1-酮进行羟醛缩合反应, 最终得到小分子给体 D1。小分子给体 D2 通过醛基化、羟醛缩合共两步反应得到。总体反应产率良好, 用硅胶柱作为分离载体进行纯化, 能够获得纯度较高的目标产物, 并且反应原料价格较低, 同时反应路线较短, 能够有效降低成本。通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、UPLC-QTOF-MS 等测试手段对 D1 和 D2 的分子结构进行了表征, 证明其为目标产物。

2.2 小分子给体的紫外-可见吸收光谱

以二氯甲烷为溶剂, 测试了小分子给体 D1 和 D2 在溶剂中的紫外-可见光吸收光谱。由图 3(a)可知, D1 和 D2 的最大吸收峰分别为 593 和 579 nm, 在 500~600 nm 的范围内均表现出强烈的吸收, 这可能是由于分子中 D-A 型结构的推拉电子作用。总体上两个分子的紫外-可见吸收光谱较为接近, 但 D1 的吸收光谱会更红移一些, 这可能是由于 D1 分子的稠环给电子基团具有更大的共轭结构。同时, 还测试了 D1 和 D2 固体薄膜的紫外-可见吸收光谱, 如图 3(b)所示。D1 和 D2 薄膜的最大吸收峰分别为 594 和 593 nm, 与溶液状态相比, 固体薄膜状态下的两个分子的吸收光谱均发生拓宽和红移的现象。吸收光谱的拓宽可能是由于分子间的 π - π 堆积所导致, 说明相邻分子之间存在较强的分子间相互作用。在 400~700 nm 的可见光范围内, D1 和 D2 薄膜显示出较强的吸收。与 D2 相比, D1 分子的薄膜吸收光谱的范围更广, 吸收强度略高, 可能是由于 D1 分子稠环结构的平面性更好, 有利于分子间的堆积。D1 和 D2 的吸收边分别为 645 和 655 nm, 可以计算出两者的光学带隙分别为 1.92 和 1.89 eV, 两个分子的带隙相差不大。

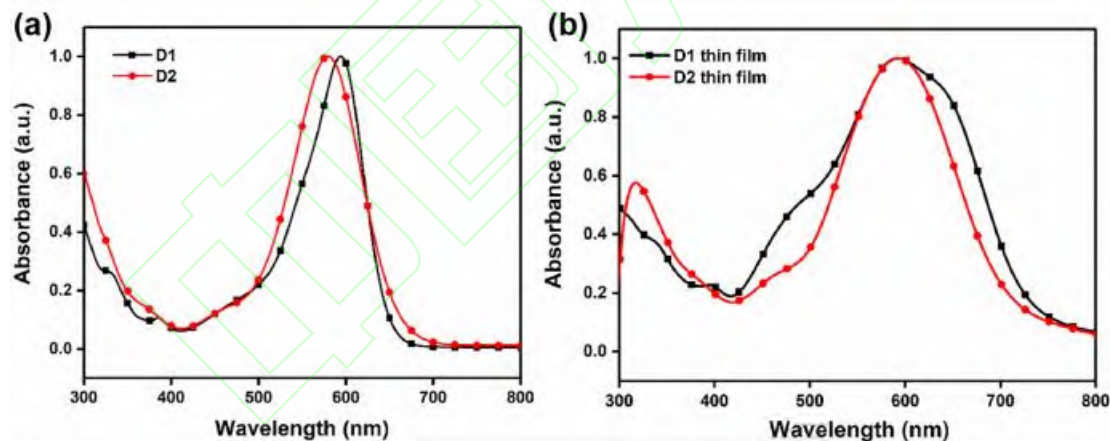


图 3 D1 和 D2 在二氯甲烷溶液(a)和薄膜(b)中的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-vis absorption spectra of D1 and D2 in CH_2Cl_2 solutions (a) and thin films (b)

2.3 小分子给体的电化学性能

室温下, D1 和 D2 的循环伏安曲线如图 4(a)所示, 其电化学性质总结于表 1。最低未占分子轨道(LUMO)能级利用如下公式计算得到^[23]: $E_{\text{LUMO}} = -e(V_{\text{red}}^{\text{on}} + 4.71)$, 式中, $V_{\text{red}}^{\text{on}}$ 是相对于 Ag/Ag^+ 的起始还原电位值, V; E_{LUMO} 为 LUMO 能级, eV。因此, D1 和 D2 的 LUMO 能级分别为 -3.80 和 -3.82 eV, 而 D1 和 D2 的最高占据分子轨道(HOMO)能级分别为 -5.58 和 -5.43 eV。如图 4(b)所示, 与 D2 相比, D1 的 HOMO 能级更深, 由于光伏器件的开路电压是由给体的 HOMO 能级与受体的 LUMO 能级差值所决定, 所以基于 D1 的光伏器件可能会有更高的开路电压。

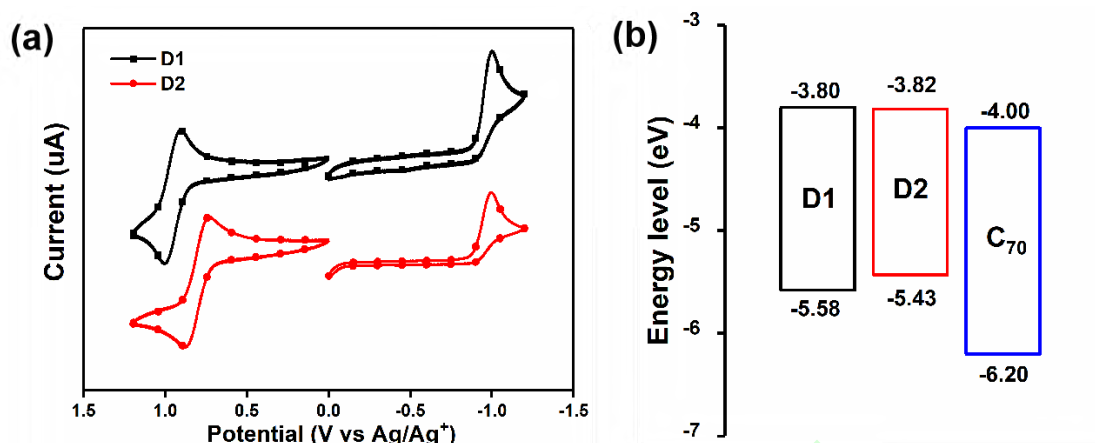


图 4 D1 和 D2 的循环伏安图(a); D1、D2 和 C₇₀ 的能级图(b)
Fig. 4 Cyclic voltammograms of D1 and D2(a); energy-level diagrams of D1, D2 and C₇₀ (b)

表 1 D1 和 D2 的电化学参数
Tab. 1 Electrochemical parameters for D1 and D2

小分子给体	V_{ox}/V	V_{red}/V	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV
D1	0.87	-0.91	-5.58	-3.80
D2	0.72	-0.89	-5.43	-3.82

2.4 小分子给体的热稳定性

采用热重分析(TGA)来研究 D1 和 D2 分子的热稳定性。如图 5 所示, D1 和 D2 失重 5% 时的热分解温度分别为 341 和 310 °C, 表明这两个小分子给体具有良好的热稳定性, 能够满足可真空蒸镀有机太阳能电池中应用的稳定性要求, 确保材料在器件加工过程中的稳定性。

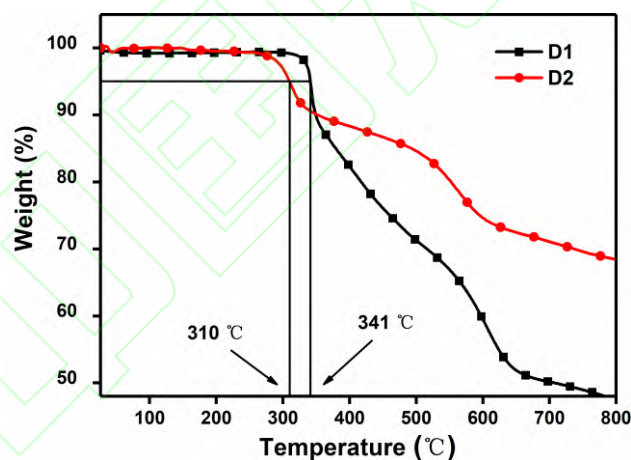


图 5 D1 和 D2 的热重分析曲线
Fig. 5 TGA curves of D1 and D2

2.5 可蒸镀小分子给体的光伏性能

将 D1 和 D2 分别作为给体, C₇₀ 作为受体制备出的可蒸镀有机太阳能电池, 对其光伏性能进行了测试和比较。器件结构为: Glass/ITO/MoO₃/Donor: C₇₀/BCP/Ag。在 AM 1.5G, 100 mW/cm² 的模拟太阳光模照射下, 电池的电流密度-电压(J-V)曲线如图 6 所示, 相应的光伏数据列于表 2。

由表 2 数据可知, 与基于 D2 的器件相比, 基于 D1 的器件开路电压(V_{oc})会更高一些, 这之前电化学表征的情况一致。由于 D1 的 HOMO 轨道能级更深, 所以器件会获得更高的开路电压。同时, D1 器件的短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)都比 D2 器件要高。这使得 D1 器件的光电转换效率(PCE)明显高于 D2, 说明不同的给电子单元对器件光伏性能有显著影响, 含有稠环结构的小分子给体 D1 具有更好的光伏性能。

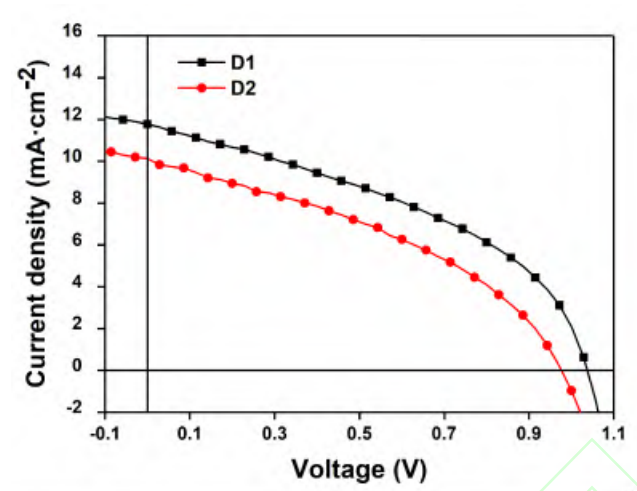


图 6 以 D1 和 D2 为给体，C₇₀ 为受体的有机太阳能电池的电流密度-电压曲线图
Fig. 6 Current density-voltage (*J-V*) curves of organic solar cells with D1 and D2 as donor and C₇₀ as acceptor

表2以D1和D2为给体，C₇₀为受体的有机太阳能电池的光伏性能参数^a

Tab. 2 Device performances of organic solar cells with D1 and D2 as donor and C₇₀ as acceptor^a

D: A	<i>J</i> _{sc} /(mA cm ⁻²)	<i>V</i> _{oc} /V	FF /%	PCE /%
D1: C ₇₀	11.71 (11.35±0.42)	1.03 (1.02±0.01)	41.51 (41.44±0.34)	5.03 (4.84±0.16)
D2: C ₇₀	10.01 (9.68±0.29)	0.96 (0.96±0.01)	38.78 (39.05±1.06)	3.78 (3.68±0.06)

^a括号内为平均值，括号外为最高值

以 D1 和 D2 作为给体，C₇₀ 作为受体的可蒸镀有机太阳能电池的 EQE 如图 7 所示。D1 和 D2 器件在 300~650 nm 范围内的 EQE 均在 30% 以上，在 300~400 nm 的 EQE 保持相近，但在 500~700 nm 处 D1 器件的 EQE 明显高于 D2。这与 D1 器件的短路电流密度高于 D2 器件相符合。

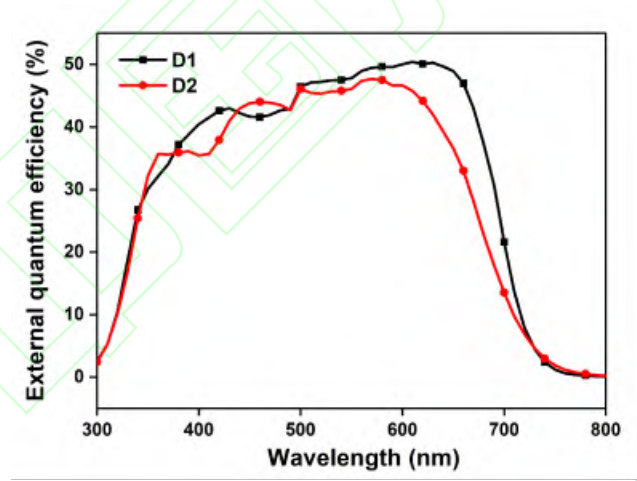


图 7 以 D1 和 D2 为给体，C₇₀ 为受体的有机太阳能电池的 EQE
Fig. 7 EQE spectra of organic solar cells with D1 and D2 as donor and C₇₀ as acceptor

2.6 活性层形貌分析

使用原子力显微镜(AFM)研究 D1:C₇₀ 和 D2:C₇₀ 体系的活性层共混膜形貌。如图 8 所示，基于 D1:C₇₀ 和 D2:C₇₀ 的共混膜表面均匀光滑，两者的均方根表面粗糙度(RMS)分别为 0.45 和 0.46 nm。从 AFM 相图可以看出，基于 D1:C₇₀ 和 D2:C₇₀ 的共混膜中存在一定的相分离结构，但相区尺寸较小，不利于激子的扩散与传输，导致器件的填充因子较低。

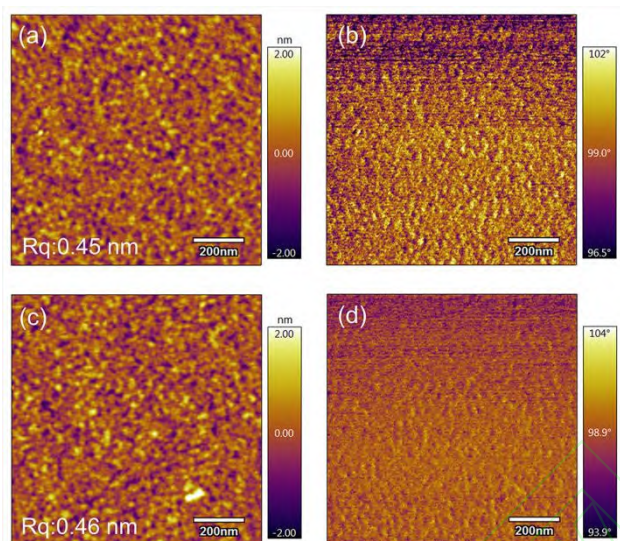


图 8 D1:C₇₀ 共混膜(a 和 b)和 D2:C₇₀ 共混膜(c 和 d)的 AFM 高度图和相图
Fig. 8 AFM height and phase images of D1:C₇₀ blend film (a and b), and D2:C₇₀ blend film(c and d)

2.7 器件稳定性

对于有机太阳能电池的商业化应用来说, 器件稳定性非常重要。为此, 对基于 D1: C₇₀ 和 D2: C₇₀ 器件的放置稳定性进行了测试。如图 9 所示, 基于 D1: C₇₀ 和 D2: C₇₀ 的器件在放置 42d 之后, 它们的光电转换效率分别为初始值的 87%和 91%, 表明两者具有良好的器件稳定性。

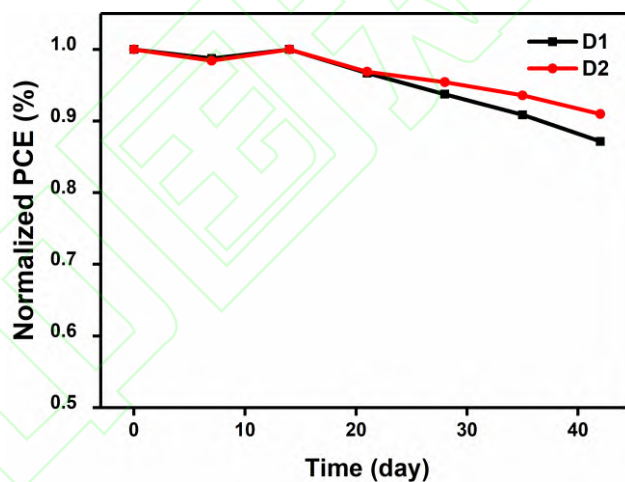


图 9 基于 D1: C₇₀ 和 D2: C₇₀ 器件的放置稳定性
Fig. 9 Shelf stability of devices based on D1: C₇₀ and D2: C₇₀

3 结论

利用双氰基茚满二酮作为强吸电子单元, 与苯并二噻吩并吡咯和 4,4'-二甲基三苯胺作为给电子基团制备了两种小分子给体, 并利用 ¹H-NMR、¹³C-NMR 和 UPLC-QTOF-MS 对其结构进行了表征。实验结果表明, D1 和 D2 分子的合成原料价格较低、路线短且产率良好, 能够有效控制成本。紫外-可见吸收光谱测试表明, 与 D2 相比, D1 的吸收光谱较为红移一些, 表明增加共轭体系的大小能够有效改善分子的吸收, 同时稠环结构良好的平面性有助于分子间的 π - π 堆积。循环伏安测试表明, D1 具有更深的 HOMO 轨道能级。结合光伏性能研究发现, D1 器件拥有更高的开路电压, 同时在可见光范围内其 EQE 也明显高于 D2 器件, 导致其短路电流也更高, 说明不同的给电子单元对器件光伏性能有

显著影响, 具有更多共轭结构、平面性好的分子制备出的太阳能电池具有更好的光伏性能。本研究制备的 D1: C₇₀ 和 D2: C₇₀ 器件的最高光电转换效率分别达到 5.03% 和 3.78%, 并且具有良好的器件稳定性, 这为以后设计研究出高性能的可蒸镀小分子给体材料奠定了一定的基础。

参考文献:

- [1] CHEN CH, CHEN CJ, CHEN YA, et al. Harnessing the inductive effect to design new donor-acceptor-acceptor'-configured small-molecule donors for vacuum-processed organic photovoltaics [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(23): 19024-19034.
- [2] LIU Q, JIANG Y, JIN K, et al. 18% Efficiency organic solar cells [J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(4): 272-275.
- [3] YUAN J, ZHANG Y, ZHOU L, et al. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core [J]. *Joule*, 2019, 3(4): 1140-1151.
- [4] CUI Y, YAO H, ZHANG J, et al. Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(19): 1908205.
- [5] CUI Y, YAO H, ZHANG J, et al. Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2515.
- [6] NIELSEN CB, HOLLIDAY S, CHEN HY, et al. Non-fullerene electron acceptors for use in organic solar cells [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(11): 2803-2812.
- [7] HOU J, INGANAS O, FRIEND RH, et al. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(2): 119-128.
- [8] CHENG P, LI G, ZHAN X, et al. Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors [J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(3): 131-142.
- [9] VENKATESWARARAO A, LIU SW, WONG KT. Organic polymeric and small molecular electron acceptors for organic solar cells [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2018, 124: 1-57.
- [10] CHEN H, ZHANG R, CHEN X, et al. A guest-assisted molecular-organization approach for >17% efficiency organic solar cells using environmentally friendly solvents [J]. *Nature Energy*, 2021, 6(11): 1045-1053.
- [11] BI P, ZHANG S, REN J, et al. High-performance non-fused wide bandgap acceptor for versatile photovoltaic applications [J]. *Advanced Materials*, 2021. doi: 10.1002/adma.202108090.
- [12] ZHANG L, ZHU X, DENG D, et al. High miscibility compatible with ordered molecular packing enables an excellent efficiency of 16.2% in all-small-molecule organic solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2021, doi: 10.1002/adma.202106316.
- [13] MISHRA A, BAUERLE P. Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51(9): 2020-2067.
- [14] BURLINGAME Q, HUANG X, LIU X, et al. Intrinsically stable organic solar cells under high-intensity illumination [J]. *Nature*, 2019, 573(7774): 394-397.
- [15] CHE X, CHUNG CL, HSU CC, et al. Donor-acceptor-acceptor's molecules for vacuum-deposited organic photovoltaics with efficiency exceeding 9% [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(19): 1703603.
- [16] CHE X, CHUNG CL, LIU X, et al. Regioisomeric effects of donor-acceptor-acceptor' small-molecule donors on the open circuit voltage of organic photovoltaics [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(37): 8248-8255.
- [17] LU HI, LU CW, LEE YC, et al. New molecular donors with dithienopyrrole as the electron-donating group for efficient small-molecule organic solar cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(15): 4361-4367.
- [18] CHE X, LI Y, QU Y, et al. High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum- and solution-processed subcells with 15% efficiency [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(5): 422-427.
- [19] CHE X, XIAO X, ZIMMERMAN JD, et al. High-efficiency, vacuum-deposited, small-molecule organic tandem and triple-junction photovoltaic cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(18): 1400568.
- [20] CHEN YH, LIN LY, LU CW, et al. Vacuum-deposited small-molecule organic solar cells with high power conversion efficiencies by judicious molecular design and device optimization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(33): 13616-13623.
- [21] LIN HW, CHIU SW, LIN LY, et al. Device engineering for highly efficient top-illuminated organic solar cells with microcavity structures [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2269-2272.
- [22] LIN LY, CHEN YH, HUANG ZY, et al. A low-energy-gap organic dye for high-performance small-molecule organic solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(40): 15822-15825.
- [23] SUN Q J, WANG H Q, YANG C H, et al. Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(4): 800-806.