



苯并噻二唑为中心的 A- π -A- π -A 型小分子光伏材料合成与性能研究

王丽辉^{1,2}, 殷伦祥¹, 张 昱¹, 李艳芹^{*1}

(1. 大连理工大学 化学学院, 辽宁 大连 116024;

2. 内蒙古民族大学 化学化工学院, 内蒙古 通辽 028043)

摘要:以苯并噻二唑为中心给体,利用 Suzuki 偶联和 Knoevenagel 缩合等经典有机反应将吸电子基团氟原子和氰基引入到分子末端,完成了两个未见报道的以苯并噻二唑为中心的 A- π -A- π -A 型小分子化合物 2F-TT-BT 和 2CN-TT-BT 的合成,其化学结构通过核磁和高分辨质谱予以证实.通过紫外-可见吸收光谱、电化学循环伏安法及密度泛函理论计算对其光物理和电化学性质进行了实验及理论的研究.研究表明,合成的小分子材料对太阳光的吸收可覆盖整个紫外-可见吸收范围,具有与 PC₆₁BM 相匹配的 HOMO 和 LUMO 能级,满足了溶液过程有机太阳能电池制备的基本要求.初步探索了材料的光伏性能,以小分子 2F-TT-BT 为给体,制作了结构为 ITO/PEDOT:PSS/2F-TT-BT:PC₆₁BM(质量比 1:2)/Al 的体异质结(BHJ)太阳能电池,能量转换效率为 0.53%,实验结果表明此类小分子是潜在的有机太阳能电池材料.

关键词:有机合成;苯并噻二唑;溶液过程;体异质结;光伏材料

中图分类号:O621

文献标识码:A

doi:10.7511/dllgxb201402002

0 引 言

有机光伏电池是以有机材料为活性层的太阳能电池,有机太阳能电池以其轻便灵活、工艺简单、材料多样等优点逐渐受到人们的青睐^[1].聚合物太阳能电池和有机小分子太阳能电池是有机光伏电池的两个主要研究方向.目前聚合物太阳能电池的最高能量转换效率(power conversion efficiencies,简称 PCE)已经超过了 9%^[2].尽管聚合物的电池效率已经接近于商业化应用的要求,但不同批次的聚合物在相对分子质量、分散度、溶解性以及纯度方面都会有较大的差异.为了克服以上不足,人们把目光投向具有确定分子结构、固定的相对分子质量和高纯度的有机小分子化合物^[3].虽然大多数有机小分子太阳能电池的 PCE 仍落后于聚合物太阳能电池,但是随着人们对有机小分子太阳能电池越来越深入的研究,有机小分子太阳能电池的性能已经有了很大的提高,目前溶液过程有机小分子太阳能电池的最高效率已

经达到 8.9%^[4].这一研究结果显示有机小分子太阳能电池在未来会成为聚合物太阳能电池的一个强有力的竞争者.

苯并噻二唑(BT)具有吸光系数高,热稳定性、溶解性好等特点,以苯并噻二唑为吸电子单元的低带隙的小分子材料被广泛应用于有机太阳能电池材料中.Wong Ken-tsung 组报道的以苯并噻二唑为桥键 D-A-A 型(给体-受体-受体)的不对称有机小分子给体材料的太阳能电池效率已经达到了 5.81%^[5],Guillermo C. Bazan 组报道的以苯并噻二唑为受体 D-A-D-A-D 型的有机小分子太阳能电池效率已经达到了 7%^[6].而以苯并噻二唑为核的有机小分子太阳能电池的效率多为 2%~3%^[7],本课题组最近报道的 D- π -A- π -D 结构的以苯并噻二唑为核的有机小分子 BDCTBT 的效率达到了 3.85%^[8].由此可见,通过对苯并噻二唑单元的修饰及合理的设计可得到效率更高的有机小分子光伏材料.本文在分子末端分别引

收稿日期: 2013-07-20; 修回日期: 2014-01-15.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21102013);大连市科学技术基金资助项目(2011J21DW001);教育部博士学科点专项科研基金资助项目(20090041120017);教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(201001438);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT11LK20);内蒙古民族大学校级科研项目(NMD1208).

作者简介:王丽辉(1981-),女,博士生,E-mail:wanglihuihui@sina.com;李艳芹*(1972-),女,教授,E-mail:liyanqin@dlut.edu.cn.

入吸电子单元氟与氰基,合成 A- π -A- π -A 型小分子材料,既增加小分子材料的共轭强度,提高材料的电荷传输能力,又有效地降低材料的带隙宽度及 HOMO 能级,保证光伏器件给受体界面有效的电荷分离及较高的开路电压。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用溶剂甲苯经无水无氧处理。柱层析法所用硅胶为分析纯(青岛美高集团),其他所有试剂如无特别说明,均为市售分析纯并直接使用。熔点用 X-4 型数字显微熔点仪上测定;紫外-可见吸收光谱在安捷伦 Cary 5000 型分光光度计上进行;氢核磁谱采用美国 Varian UNITY INOVA 400 MHz 核磁共振光谱仪测定;质谱用 HPLC/Q-TOF MS(英国 Micromass 公司)测定;电化学数据由 CHI610D 电化学工作站测定。

1.2 合成路线与合成方法

化合物 1 按照文献[9]合成,化合物 2 和 2F-TT-BT 由化合物 1 分别与对甲酰基苯硼酸和 3,5-二氟苯硼酸通过 Suzuki 偶联反应合成。化合物 2CN-TT-BT 则由化合物 2 与丙二腈经由 Knoevenagel 缩合而成,图 1 给出了化合物的合成

路线图。

1.3 化合物的合成与表征

1.3.1 化合物 2 的合成与表征 在 50 mL 三口瓶中加入化合物 1(276 mg, 0.25 mmol)、对甲酰基苯硼酸(75 mg, 0.5 mmol)、四(三苯基膦)钯(15 mg, 0.013 mmol)、 Na_2CO_3 (848 mg, 8 mmol),抽真空通氮气 3 次后加入甲苯 8 mL,水 4 mL,EtOH 2 mL;混合物在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌回流 24 h。将反应物冷却后加入 10 mL 水,并用二氯甲烷萃取,合并有机相并用无水硫酸钠干燥。将溶剂旋干后以石油醚与二氯甲烷(1:1)混合液为展开剂用柱层析法提纯,得到紫黑色化合物 2,产率 95%。图 2 和 3 分别给出了化合物 2 的 ^1H NMR 谱和 ^{13}C NMR 谱。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): δ = 9.97(s, 2H), 8.56(d, J = 4.0 Hz, 2H), 7.86(d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.73(d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.33(s, 2H), 7.27(d, J = 3.6 Hz, 2H), 4.2(t, J = 7.0 Hz, 4H), 2.90(t, J = 7.6 Hz, 4H), 2.03(t, J = 7.4 Hz, 4H), 1.77(t, J = 7.2 Hz, 4H), 1.28 ~ 1.55(m, 40H), 0.87(t, J = 6.4 Hz, 12H)。 ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3) δ = 191.38, 151.60, 150.79, 141.04, 140.04, 139.80, 137.56, 135.01,

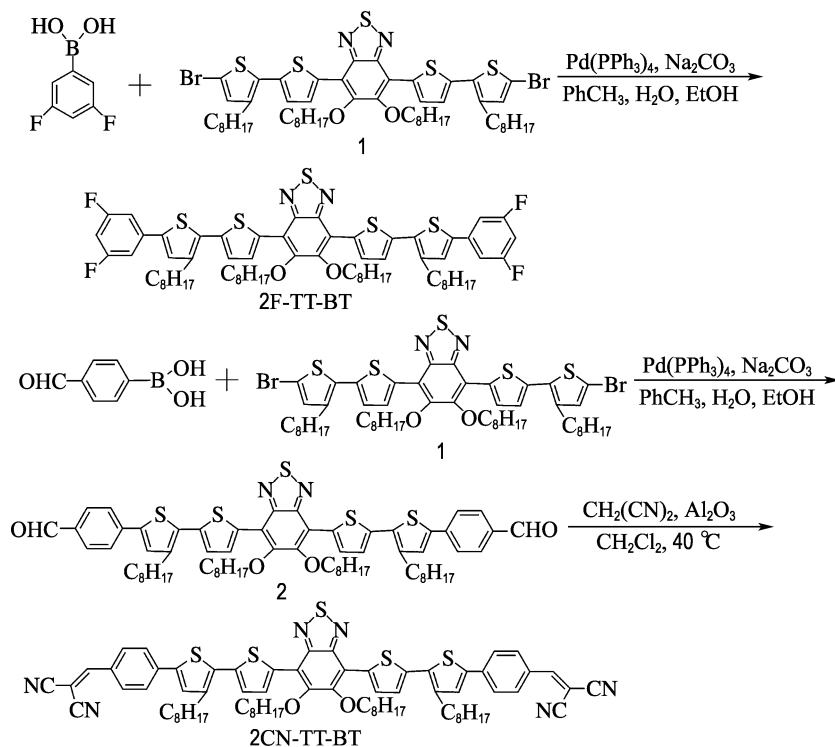
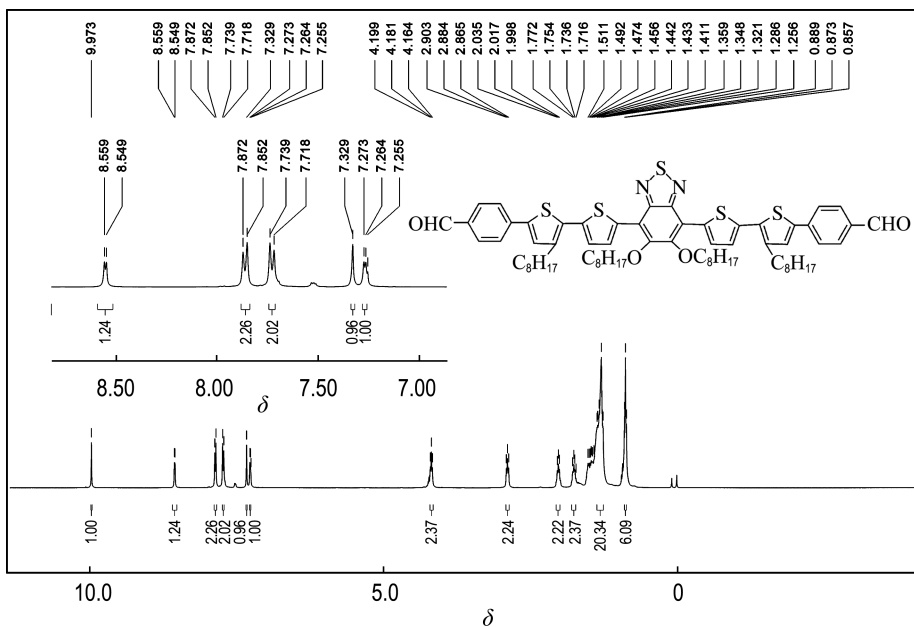
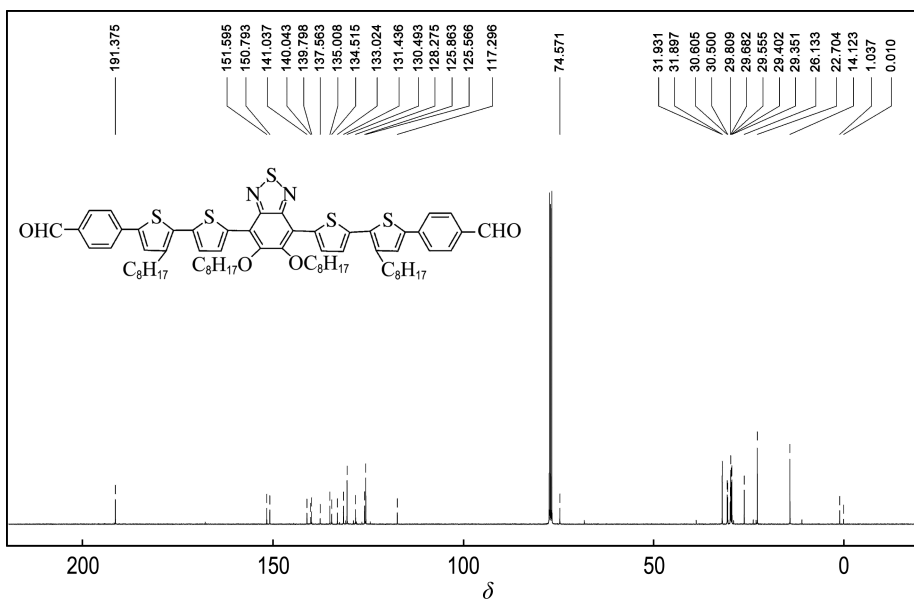


图 1 2CN-TT-BT 和 2F-TT-BT 的合成路线

Fig. 1 The synthetic route of 2CN-TT-BT and 2F-TT-BT

图 2 化合物 2 的 ^1H NMR 谱Fig. 2 ^1H NMR spectrum of Compound 2图 3 化合物 2 的 ^{13}C NMR 谱Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of Compound 2

134.52, 133.02, 131.44, 130.49, 128.28, 125.86, 125.57, 117.30, 74.57, 31.91, 30.55, 29.68, 29.38, 26.13, 22.70, 14.12. HRMS(MALDI-TOF): 1 152.503 5; [M^+] (calcd for C₆₈H₈₄N₂O₄S₅: 1 152.503 5).

1.3.2 化合物 2F-TT-BT 的合成与表征 在 50 mL 三口瓶中加入化合物 1 (276 mg, 0.25 mmol)、3,5-二氟苯硼酸 (95 mg, 0.5 mmol)、

四(三苯基膦)钯 (15 mg, 0.013 mmol)、Na₂CO₃ (848 mg, 8 mmol), 抽真空通氮气 3 次后加入甲苯 8 mL, 水 4 mL, EtOH 2 mL; 混合物在 110 °C 下搅拌回流 24 h. 将反应物冷却后加入 10 mL 水, 并用二氯甲烷萃取, 合并有机相, 有机相用无水硫酸钠干燥. 将溶剂旋干后以石油醚与二氯甲烷 (1:1) 混合液为展开剂通过柱层析法分离提纯, 得到紫黑色化合物 2F-TT-BT, 产率 95%. 图

4 和 5 分别给出了化合物2F-TT-BT的¹H NMR 谱和¹³C NMR 谱.¹H NMR(400 MHz,CDCl₃): δ=8.60(s,2H),7.30(s,2H),7.29(s,2H),7.22 (s,2H),7.12(d,J=6.4 Hz,4H),6.74(t,J= 8.0 Hz,2H),4.2(t,J=7.0 Hz,4H),2.90(t, J=2.6 Hz,4H),2.03(t,J=7.6 Hz,4H),1.75 (t,J=7.6 Hz,4H),1.28~1.55(m,40H),0.87

(t,J=6.4 Hz,12H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ=164.60,162.10,151.56,150.78, 140.73,139.22,137.17,134.41,132.09,131.39, 127.60,125.78,117.27,108.20,102.53,74.55, 31.91,30.55,29.68,29.40,26.14,22.71,14.11. HRMS(MALDI-TOF):1 168.471 1; [M⁺](calcd for C₆₆H₈₀N₂O₂S₅F₄:1 168.476 0).

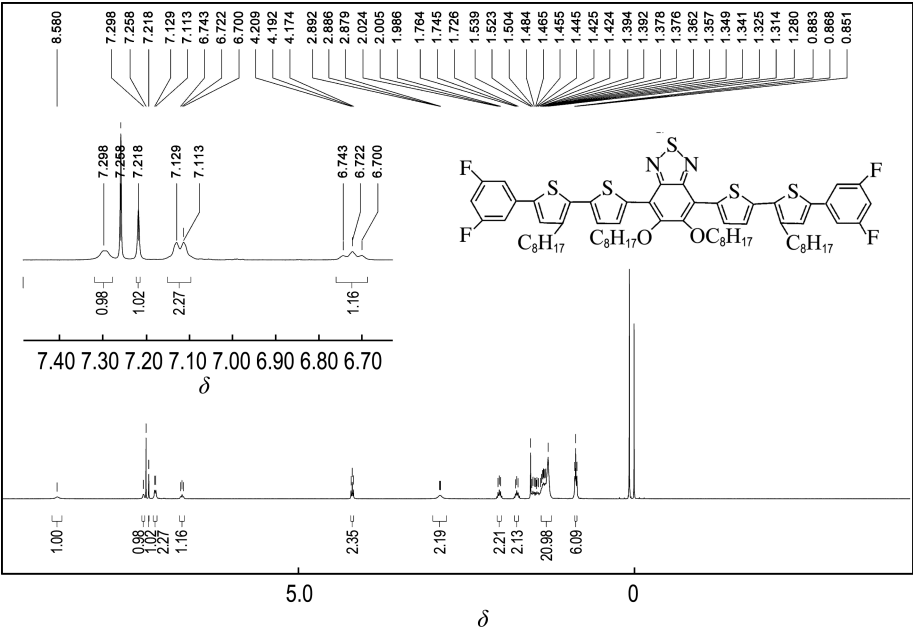


图 4 2F-TT-BT 的¹H NMR 谱
Fig. 4 ¹H NMR spectrum of 2F-TT-BT

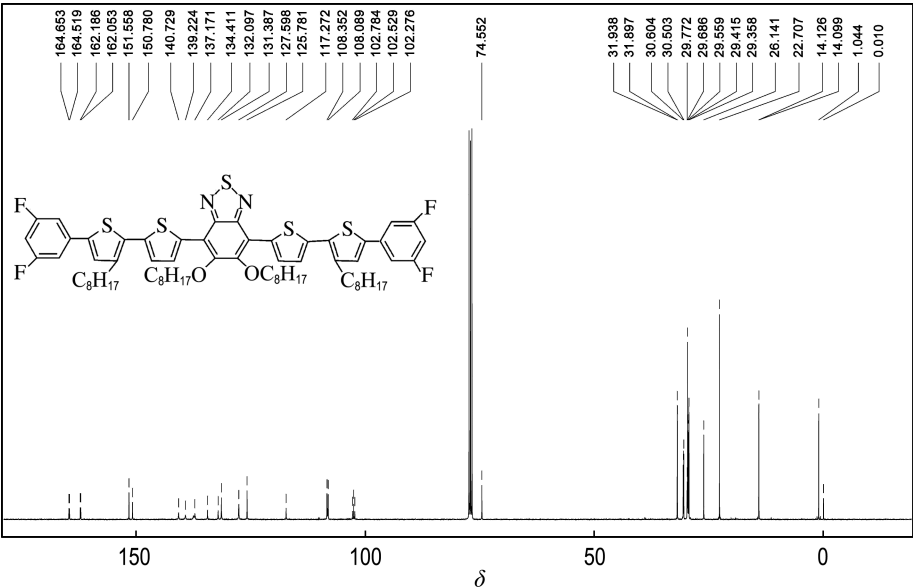


图 5 2F-TT-BT 的¹³C NMR 谱
Fig. 5 ¹³C NMR spectrum of 2F-TT-BT

1.3.3 化合物 2CN-TT-BT 的合成与表征 在 25 mL 双口烧瓶中加入 Al₂O₃ (41 mg, 0.4 mmol)、化合物 2 (116 mg, 0.1 mmol), 抽真空通氮气 3 次后, 加入 10 mL CH₂Cl₂, 丙二腈 (14 μL, 0.22 mmol); 混合物在 40 °C 下搅拌回流 24 h; 冷却后常压过滤收集滤液, 减压蒸发除去溶剂, 残留物以石油醚与二氯甲烷 (1 : 1) 混合液为展开剂进行柱层析分离提纯, 得到紫黑色化合物 2CN-TT-BT, 产率 80%。图 6 给出了化合物 2CN-TT-BT

的 ¹H NMR 谱。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.60 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.74 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.71 (s, 2H), 7.40 (s, 2H), 7.34 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 4.2 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 2.90 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 2.03 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.77 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 1.25~1.38 (m, 40H), 0.87 (m, 12H). HRMS (MALDI-TOF): 1 249.528 3; [M⁺] (calcd for C₇₄H₈₅N₆O₂S₅: 1 249.538 8).

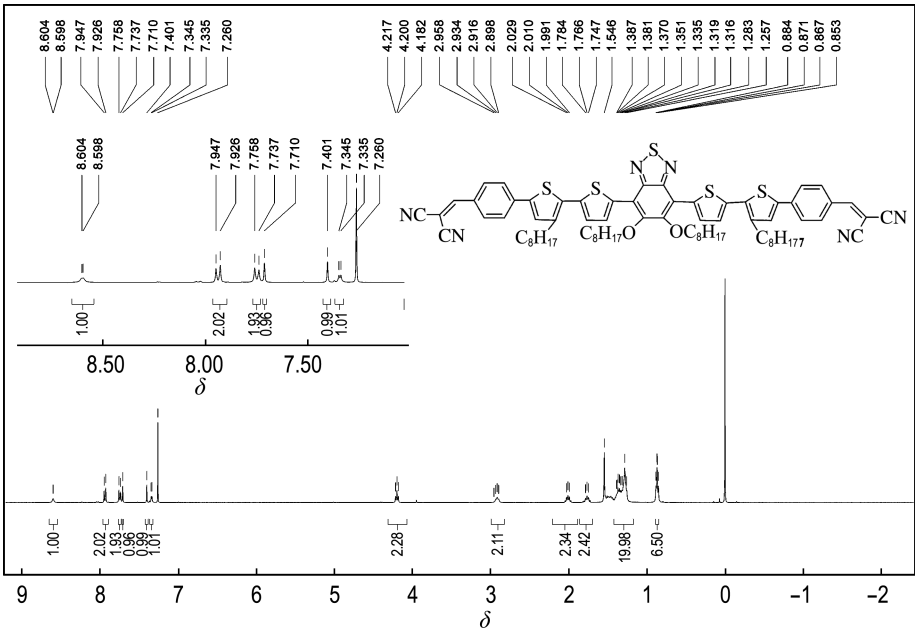


图 6 2CN-TT-BT 的 ¹H NMR 谱
Fig. 6 ¹H NMR spectrum of 2CN-TT-BT

2 结果与讨论

2.1 化合物的光谱性质

图 7 是 2F-TT-BT 和 2CN-TT-BT 分别在氯仿溶液和膜状态下的紫外-可见吸收光谱, 两者在 300~900 nm 有较宽的吸收。

表 1 列出了化合物 2F-TT-BT 和 2CN-TT-BT 的紫外-可见吸收光谱数据。小分子 2F-TT-BT 的溶液状态和固态膜的最大吸收峰分别在 484 nm 和 523 nm 处, 而 2CN-TT-BT 的溶液状态和固态膜的最大吸收峰分别在 518 nm 和 644 nm 处。相对于溶液状态, 固态膜状态下的两种化合物的吸收都发生了较大的红移 (分别为 39 nm 和 126 nm), 这表明在固态膜状态下存在较强的分子间相互作用。而无论是溶液状态还是固态膜状态, 小分子 2CN-TT-BT 相对于 2F-TT-BT 最大吸收峰都发生了明显的红移, 这是由于分子末

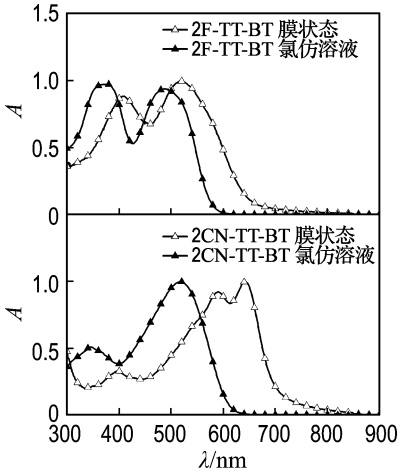


图 7 2F-TT-BT 和 2CN-TT-BT 分别在氯仿溶液和膜状态下的归一化紫外-可见吸收光谱
Fig. 7 Normalized UV-vis absorption spectra of 2F-TT-BT and 2CN-TT-BT in chloroform and in film

表 1 小分子 2F-TT-BT 和 2CN-TT-BT 的紫外-可见吸收光谱和循环伏安数据

Tab.1 The UV-vis absorption spectra and cyclic voltammetry of small molecules 2F-TT-BT and 2CN-TT-BT

化合物	$\lambda_{\text{max}}^{\text{solution}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{film}} / \text{nm}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} / \text{eV}$	$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{LUMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{cv}} / \text{eV}$
2F-TT-BT	484	523	1.90	-5.31	-3.18	2.13
2CN-TT-BT	518	644	1.67	-5.34	-3.50	1.84

端所连基团不同,2CN-TT-BT 末端所连的两个 CN 基团的吸电子作用要远远强于连在 2F-TT-BT 分子末端的两个 F 原子,并且末端连有 CN 基团的分子具有更好的分子共平面性,从而导致了更强的分子间相互作用。

2.2 化合物的电化学性质

新材料的电化学测试采用三电极体系,其中以玻碳电极为工作电极,铂片电极为对电极,Ag/Ag⁺ 的非水溶液电极作为参比电极.在氮气保护下,循环伏安测试在 0.1 mol/L 四丁基四氟硼酸铵的 CH₂Cl₂ 溶液中进行,扫描速率为 100 mV · s⁻¹.该测试是为了利用电化学方法,通过材料的起始氧化-还原电位来测定材料的 HOMO 和 LUMO 能级.采用二茂铁电对(Fc/Fc⁺)作为内标物,材料的 HOMO 能级、LUMO 能级和电化学带宽(E_{g}^{cv})可以从起始氧化电位(E_{ox})和起始还原电位(E_{red})中计算得出,公式如下:

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} - E_{1/2}(\text{Fc}) + 4.8) \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}} - E_{1/2}(\text{Fc}) + 4.8) \text{ eV}$$

$$E_{\text{g}}^{\text{cv}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

其中 E_{ox} 和 E_{red} 分别是相对于 Ag/Ag⁺ 的氧化和还原起始电位; $E_{1/2}(\text{Fc})$ 为二茂铁的半波电位,它相对于 Ag/Ag⁺ 的值为 0.05 eV.

图 8 描绘了材料的循环伏安测试曲线,详细的循环伏安测试结果在表 1 中列出.从图中可以看出小分子 2F-TT-BT 和 2CN-TT-BT 在阳极展现了两对可逆的氧化峰,同时阴极处也出现了两对可逆的还原峰.表 1 列出了小分子化合物具体的电化学数据.小分子化合物 2F-TT-BT 的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 -5.31 eV 和 -3.18 eV,而 2CN-TT-BT 的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 -5.34 eV 和 -3.50 eV.由于太阳能电池器件开路电压(衡量太阳能电池的一个重要参数)取决于受体的 LUMO 能级和给体的 HOMO 能级之差,而本文中的两个小分子

都具有较低的 HOMO 能级,这也就说明如果应用于光伏器件会有较大的开路电压.同时两个小分子的 LUMO 能级与受体材料 PC₆₁ BM 的 LUMO 能级相匹配,使得给受体界面能够产生有效的电荷分离.

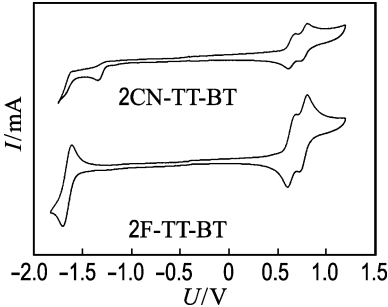


图 8 2F-TT-BT 和 2CN-TT-BT 的循环伏安测试曲线

Fig. 8 Cyclic voltammetry curves of 2F-TT-BT and 2CN-TT-BT

2.3 理论计算

2CN-TT-BT 和 2F-TT-BT 基态下的几何构型和电子云分布情况通过 Gaussian 09 软件以 B3LYP/6-31G(d) 为基组的密度泛函理论(DFT)进行计算.图 9 给出了其最优基态下的立体结构及 HOMO-LUMO 能级的电子云分布情况并标出了其计算所得的能级值.理论计算的结果显示,两个分子的 HOMO 能级的电子云几乎分散到整个分子上,但 LUMO 能级上的电子云分布却不同,小分子 2F-TT-BT 的 LUMO 能级的电子云主要集中在中心受体 BT 上,这种分布有利于分

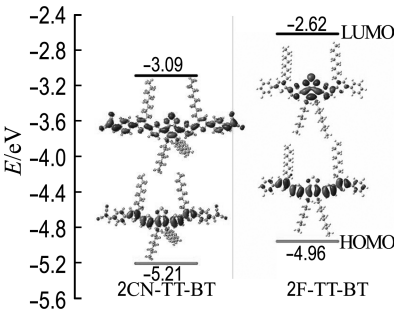


图 9 密度泛函理论计算小分子 2CN-TT-BT 和 2F-TT-BT 的 HOMO 和 LUMO 能级的电子云分布图

Fig. 9 The electron cloud distribution of the calculated energy levels obtained from DFT calculations on the small molecules 2CN-TT-BT and 2F-TT-BT

子内的电荷迁移(ICT), 而相对于 2F-TT-BT 来说, 小分子 2CN-TT-BT LUMO 能级中的电子云更加均匀分散到了整个分子上, 分析结果证明这是由于分子末端连有两个很强的氰基吸电子基引起的. 最优结构下, 2CN-TT-BT 计算所得的 HOMO 和 LUMO 能级值分别为 -5.21 eV 和 -3.09 eV, 其理论禁带宽度是 2.12 eV. 2F-TT-BT 的 HOMO 能级、LUMO 能级和理论禁带宽度分别是 -4.96 、 -2.62 和 2.34 eV. 理论计算所得数据与循环伏安法所测数据趋势相吻合, 但是理论计算的 HOMO 与 LUMO 能级的数据要高于循环伏安法所测数值, 这在光伏材料中是很普遍的现象, 并不影响对实验结果的分析.

2.4 光伏性质的初步研究

图 10(a) 绘制了光伏器件材料 P3HT、PC₆₁BM、2CN-TT-BT、2F-TT-BT 等的循环伏安能级图, 从图中可以看出小分子 2F-TT-BT 和 2CN-TT-BT 的 HOMO 和 LUMO 能级与受体材料 PC₆₁BM 相匹配, 两种小分子的 LUMO 能级值与 PC₆₁BM 的 LUMO 能级值之差均大于 0.3 eV, 为活性层中给受体界面有效的电荷分离提供了足够的驱动力. 两个小分子的 HOMO 能级值

都低于 P3HT 的 HOMO 能级值, 较低的 HOMO 能级值是获得较大开路电压的保证. 另外, 小分子 2CN-TT-BT 的 HOMO 和 LUMO 能级与给体材料 P3HT 的 HOMO 和 LUMO 能级相匹配, 因此 2CN-TT-BT 在光伏器件中既可以作为给体材料, 又是潜在的受体材料.

为了进一步了解小分子的光伏性能, 选择 2F-TT-BT 作为给体材料, PC₆₁BM 作为受体材料制备了溶液过程 BHJ 太阳能电池, 结构为 ITO/PEDOT:PSS/2F-TT-BT:PC₆₁BM(质量比 $1:2$)/Al, 图 10(b) 给出了器件的 I-V 曲线图, 制备的小分子太阳能电池获得了较大的开路电压 0.73 V, 短路电流密度 3 mA/cm², 能量转换效率为 0.53% . 小分子 2CN-TT-BT 由于成膜性差没有进行器件的制作, 器件的进一步优化及对于小分子 2CN-TT-BT 的溶解性的改善研究还在进行中.

3 结 语

本文以苯并噻二唑为中心经过 Suzuki 偶联和 Knoevenagel 缩合等经典有机反应成功合成了两种新型 A- π -A- π -A 型小分子材料 2F-TT-BT 和 2CN-TT-BT, 通过核磁、高分辨质谱对其分子结构进行了表征, 通过光谱和电化学方法及密度泛函理论计算对其光物理和电化学性质进行了实验及理论的研究. 研究表明, 两种化合物在甲苯、氯苯、氯仿、四氢呋喃等常用溶剂中都表现出很好的溶解性; 从紫外-可见吸收光谱中看出化合物在溶液和膜状态下在紫外-可见光区有较宽的吸收, 通过循环伏安测试与理论计算可以看出两种小分子材料具有与 PC₆₁BM 相匹配的 HOMO 和 LUMO 能级, 使得给受体界面能够产生有效的电荷分离. 同时小分子 2CN-TT-BT 的 HOMO 和 LUMO 能级与给体材料 P3HT 能级相匹配, 因此 2CN-TT-BT 在光伏器件中既可以作为给体材料, 又是潜在的受体材料. 为了初步研究材料的光伏性能, 制备了以 2F-TT-BT 为给体, PC₆₁BM 为受体的 BHJ 太阳能电池, 得到了较大的开路电压 0.73 V, 能量转换效率 0.53% ; 深入的器件优化工作正在进行.

参考文献:

- [1] HE Zhi-cai, ZHONG Cheng-mei, HUANG Xun, *et al.* Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor

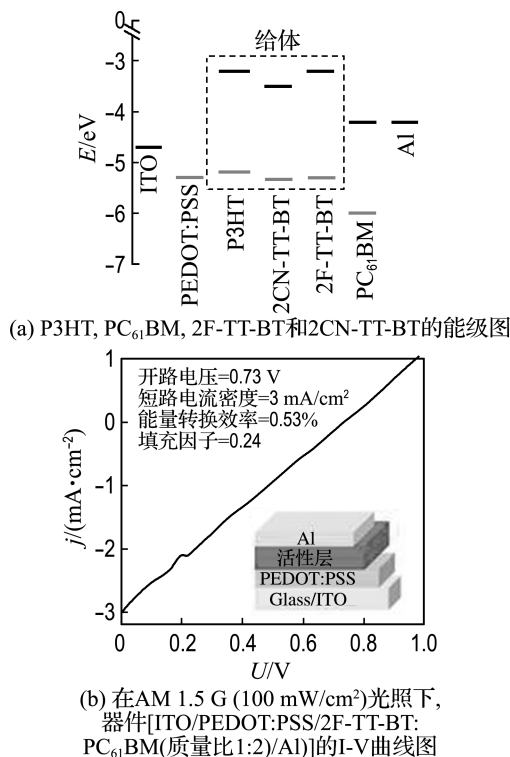


图 10 PV 材料能级图与器件的 I-V 曲线

Fig. 10 The energy-level diagram of the PV materials and I-V characteristics of the PV device

- in polymer solar cells [J]. **Advanced Materials**, 2011, **23**(40):4636-4643.
- [2] HE Zhi-cai, ZHONG Cheng-mei, SU Shi-jian, *et al.* Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure [J]. **Nature Photonics**, 2012, **6**(9):591-595.
- [3] HE Guang-rui, LI Zhi, WAN Xiang-jian, *et al.* Impact of dye end groups on acceptor-donor-acceptor type molecules for solution-processed photovoltaic cells [J]. **Journal of Materials Chemistry**, 2012, **22**(18):9173-9175.
- [4] Kyaw A K K, Wang D H, Wynands D, *et al.* Improved light harvesting and improved efficiency by insertion of an optical spacer(ZnO) in solution-processed small-molecule solar cells [J]. **Nano Letters**, 2013, **13**(8):3796-3801.
- [5] LIN Li-yen, CHEN Yi-hong, HUANG Zheng-yu, *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.
- [6] van der Poll T S, Love J A, Nguyen T-Q, *et al.* Non-basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells [J]. **Advanced Materials**, 2012, **24**(27):3646-3649.
- [7] Bloking J T, Han X, Higgs A T, *et al.* Solution-processed organic solar cells with power conversion efficiencies of 2.5% using benzothiadiazole/imide-based acceptors [J]. **Chemistry of Materials**, 2011, **23**(24):5484-5490.
- [8] ZENG Shao-hang, YIN Lun-xiang, JI Chang-yan, *et al.* D- π -A- π -D type benzothiadiazole-triphenylamine based small molecules containing cyano on the π -bridge for solution-processed organic solar cells with high open-circuit voltage [J]. **Chemical Communications**, 2012, **48**(86):10627-10629.
- [9] DING Ping, CHU Cheng-che, LIU Bo, *et al.* A high-mobility low-bandgap copolymer for efficient solar cells [J]. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 2010, **211**(24):2555-2561.

Research of synthesis and properties of benzothiadiazole-based A- π -A- π -A-type small-molecule photovoltaic materials

WANG Li-hui^{1,2}, YIN Lun-xiang¹, ZHANG Yu¹, LI Yan-qin^{*1}

(1. College of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Chemistry and Chemical Engineering College, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028043, China)

Abstract: Two novel benzothiadiazole-based small molecules with the electron-withdrawing fluorine atom and cyanogroup as ending-group, namely 2F-TT-BT and 2CN-TT-BT, were synthesized successfully by Suzuki coupling and Knoevenagel condensation reaction, respectively. Their molecular structures were characterized by NMR and HRMS, and their properties were investigated by density functional theory (DFT) calculations, UV-vis absorption spectroscopy and cyclic voltammetry experiments. The photophysical and electrochemical properties show that the synthesized compounds exhibit broad absorption range covering the whole UV-vis spectral region of the sunlight and keep appropriate HOMO and LUMO energy levels with PC₆₁BM to satisfy the basic requirements of solution-processable preparation for OSCs. Therefore, the photovoltaic (PV) property of 2F-TT-BT as donor was investigated by fabricating the bulk-heterojunction (BHJ) solar cells with a typical structure of ITO/PEDOT:PSS/2F-TT-BT:PC₆₁BM (mass ratio: 1 : 2)/Al. As a preliminary result, it reveals a performance with a PCE of 0.53%. The experimental results indicate that these small molecules are potential PV materials for OSCs.

Key words: organic synthesis; benzothiadiazole; solution-processable; bulk-heterojunction (BHJ); photovoltaic materials