



基于茈-苯并噻二唑的小分子光伏材料合成与性能

王丽辉^{1,2}, 李艳芹¹, 殷伦祥^{*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: 成功设计并合成了以三键为桥键, 苯并噻二唑为受体(A)单元, 二己基茈为给体(D)单元的 D- π -A- π -D 型小分子光伏材料 FLEBT, 利用核磁、高分辨质谱对该化合物进行了结构表征. FLEBT 的光学性能和电化学性能分别通过紫外-可见光谱及循环伏安法进行测定. 结果显示, FLEBT 在有机溶剂中具有较好的溶解性和成膜性, 具有较强的分子内电荷迁移(ICT)特征、较宽的紫外-可见吸收范围, 并具有与受体材料 PC₆₁BM 相匹配的电子能级. 因此利用 FLEBT 为给体材料, PC₆₁BM 为受体材料, 通过溶液过程加工法制作了体异质结(BHJ)太阳能电池, 初步探索了材料的光伏性能. 在模拟太阳光 AM 1.5 G (100 mW · cm⁻²) 下, 器件开路电压(V_{oc})为 0.72 V, 短路电流(J_{sc})为 0.93 mA · cm⁻², 光电转换效率(PCE)为 0.18%. 研究表明, 这类小分子是一种潜在的有机小分子光伏材料.

关键词: 小分子; 茈; 苯并噻二唑(BT); 光伏(PV)材料; 体异质结(BHJ)太阳能电池

中图分类号: O621.3

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201405003

0 引言

在人们不断寻找绿色清洁可再生能源的今天, 薄膜有机太阳能电池以其轻便灵活、工艺简单、材料多样等优点而备受关注. 在有机太阳能电池的发展过程中, 人们对聚合物电池给予了较多的关注^[1-3], 目前聚合物光伏器件的最高光电转换效率已经达到了 9.2%^[4]. 相比聚合物材料而言, 可溶液处理的小分子光伏材料由于具有确定的分子结构、易修饰、易于合成及分离提纯等优点成为了有机太阳能电池的理想材料之一. 目前基于有机小分子光伏材料的体异质结(BHJ)太阳能电池的光电转换效率已达 9.02%^[5], 显示出小分子材料在有机太阳能电池研究领域具有广阔的应用前景.

虽然有机小分子太阳能电池的研究已经取得了很大的进展, 但材料的稳定性、可加工性及光电转换效率仍然需要不断提高, 才能满足太阳能电池商业化的基本要求. 因此有待设计与开发新型、

高效率的小分子材料, 进一步改善有机小分子太阳能电池性能. 通常理想的小分子给体材料应满足以下要求: (1) 具有较好的溶解性及成膜性; (2) 具有较宽的紫外-可见吸收范围^[6]; (3) 给体和受体材料应具有相匹配的 HOMO 与 LUMO 能级. 近年来, 有关 D-A (给体: donor, 受体: acceptor) 型有机材料的研究工作受到了广泛的关注, 这种 D-A 型推拉组合有利于分子内的电荷迁移(ICT), 而且可通过选择合适的给体和受体功能基团调节分子内的 ICT 过程, 从而得到合适的有机小分子给体光伏材料.

茈及其衍生物是典型的给体材料, 其优良的空穴传输性、良好的成膜性及化学稳定性使其在聚合物光伏材料中得到了广泛应用^[7]. 另一方面, 苯并噻二唑作为强吸电子单元, 具有较好的平面性和较宽的吸收范围, 目前基于苯并噻二唑的聚合物光伏材料效率已经超过 6%^[8], 近年以苯并噻二唑为中心受体单元的 D- π -A- π -D 型小分子材料也颇受关注^[9], 表现出良好的光伏性能. 但此类材料多

收稿日期: 2014-02-04; 修回日期: 2014-07-10.

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); 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; 殷伦祥*(1966-), 男, 副教授, E-mail: lxyin@dlut.edu.cn.

以三苯胺或卟啉为给体单元,以苯并噻二唑为中心受体单元,茱为给体单元的小分子光伏材料未见报道.本文设计合成以 9,9-二己基-9H-茱(FL)为给体单元,以 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)苯并噻二唑(BT)为中心受体单元,以三键为桥键的小分子化合物 FLEBT,通过溶液过程加工法制作体异质结(BHJ)光伏电池,并初步探索材料的光伏性能.

1 实验部分

1.1 合成路线

给体材料 2-乙炔基-9,9-二己基-9H-茱(化合物 D)以 2-溴茱为原料,经由烷基化、Sonogashira 偶联和脱硅基化反应生成^[10-11];受体部分为以邻苯二胺为原料,经由成环、溴代、Stiller 偶联和 NBS 溴代反应合成的 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)苯并噻二唑(化合物 A)^[12]. 化合物 A 和化合物 D 通过 Sonogashira 偶联反应,得到目标化合物 FLEBT. 小分子 FLEBT 的合成路线如图 1 所示.

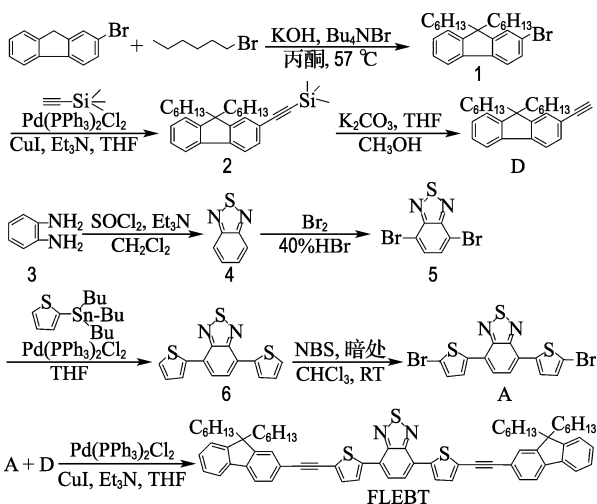


图 1 小分子 FLEBT 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of small-molecule FLEBT

1.2 实验仪器与方法

实验中无水无氧操作均采用 Schlenk 系统,所用溶剂 THF 采用 Na-二苯甲酮体系进行无水无氧处理^[13]. 柱层析所用硅胶为分析纯(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. 熔点在 X-4 型数字显微熔点仪上测定;紫外-可见光谱的测定在安捷伦 Cary 5000 型分光光度计上进行;氢谱和碳谱使用美国 Varian UNITY INOVA 400 MHz 核磁共振光谱仪测定;高分辨质谱用 HPLC/Q-ToF MS (英国

Micromass 公司)测定;循环伏安电化学分析由 CHI610D 型电化学工作站完成.

1.3 实验步骤与表征

1.3.1 2-溴-9,9-二己基茱(化合物 1)^[10] 在 100 mL 三口瓶中加入 1-溴正己烷(3.30 mL, 24.00 mmol)、2-溴茱(2.43 g, 10.00 mmol)、四丁基溴化铵(332 mg, 1.00 mmol)、20 mL 丙酮和 20 mL 50% 的 KOH 水溶液. 油浴条件下升温至 57 °C, 搅拌反应 4 h 后, 将混合液倒入 200 mL 水中, 并用乙酸乙酯萃取(3×20 mL), 合并有机相并依次用蒸馏水、饱和 NaCl 溶液进行洗涤. 收集有机相并加入一定量的无水 Na₂SO₄ 固体使溶液完全干燥, 减压条件下蒸去溶剂, 得到深绿色油状粗产物. 用石油醚为展开剂通过柱层析分离得到黄色油状产物 3.23 g, 产率 80%. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 7.81(t, J = 4.2 Hz, 1H), 7.78(d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.67(d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.50~7.52(dd, J_a = 1.6 Hz, J_b = 8.0 Hz, 1H), 7.43(t, J = 4.4 Hz, 1H), 7.34(t, J = 4.0 Hz, 2H), 1.96~2.00(m, 4H), 0.98~1.06(m, 12H), 0.72(t, J = 7.0 Hz, 6H), 0.44~0.46(m, 4H).

1.3.2 (2-(9,9-二己基茱基)乙炔基)三甲基硅烷(化合物 2)^[10] 在氮气保护下, 将化合物 1(2.48 g, 6.00 mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂(84 mg, 0.12 mmol)和 CuI(11 mg, 0.06 mmol)加入到 100 mL Schlenk 反应瓶中, 抽真空充氮气 3 次后, 依次加入 38 mL 三乙胺、40 mL 无水四氢呋喃和三甲基硅基乙炔(707 mg, 7.20 mmol). 反应混合物在 70 °C 下搅拌回流 24 h. 反应结束后过滤, 弃去滤饼, 旋干滤液得到黄色油状粗产物. 粗产物用石油醚与二氯甲烷(20:1)混合液为展开剂进行柱层析分离得到 2.47 g 黄色油状产物, 产率 96%. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 7.66~7.68(m, 1H), 7.61(d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.46(d, J = 1.2 Hz, 1H), 7.43~7.45(m, 1H), 7.31~7.34(m, 3H), 1.94(t, J = 8.4 Hz, 4H), 1.01~1.13(m, 12H), 0.76(t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.53~0.59(m, 4H), 0.29(s, 9H).

1.3.3 2-乙炔基-9,9-二己基-9H-茱(化合物 D)^[10-11] 在 100 mL 单口烧瓶中加入化合物 2(2.49 g, 5.80 mmol)、K₂CO₃(8.12 g, 58.00 mmol)、16 mL 无水四氢呋喃和 16 mL CH₃OH. 混合物在室温下搅拌反应 3 h, 常压过滤得到无

色液体,旋干液体所得粗产物,以石油醚为展开剂柱层析分离得到 1.74 g 淡黄色油状产物,产率 84%。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃): δ 7.67~7.69(dd, $J_a=2.0$ Hz, $J_b=7.6$ Hz,1H),7.64(d, $J=8.0$ Hz,1H),7.46~7.48(d, $J=7.6$ Hz,2H),7.32~7.34(m,3H),3.13(s,1H),1.94(t, $J=8.4$ Hz,4H),1.02~1.11(m,12H),0.76(t, $J=7.0$ Hz,6H),0.59(t, $J=6.8$ Hz,4H)。

1.3.4 苯并噻二唑(化合物 4)^[12] 氮气保护下,将邻苯二胺(5.00 g,46.00 mmol)加入到装有 200 mL CH₂Cl₂ 的 500 mL 三口烧瓶中,然后向反应瓶中加入 26 mL 三乙胺。室温下,将 SOCl₂ (5.00 mL,70.00 mmol)缓慢滴加至反应液中。然后反应混合物在 50 °C 下搅拌回流 4 h。待反应液冷却后,减压蒸去溶剂,加入 350 mL 水至粗产物中,再用盐酸将混合物的 pH 调节至 2。这时,混合液通过水蒸气蒸馏得到馏出液约 200 mL。利用 CH₂Cl₂ 萃取馏出液(3×100 mL),收集有机相,用无水 Na₂SO₄ 干燥。减压条件下蒸去溶剂,得到黄色固体 5.12 g,产率 82%。熔点 42~44 °C。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃): δ 8.02(dd, $J_a=6.8$ Hz, $J_b=3.2$ Hz,2H),7.60(dd, $J_a=6.8$ Hz, $J_b=3.2$ Hz,2H)。

1.3.5 4,7-二溴苯并噻二唑(化合物 5)^[12] 在 500 mL 三口烧瓶中加入 100 mL 40% 的 HBr 的水溶液,将化合物 4(4.10 g,30.00 mmol)加入并溶于其中,然后将液溴(4.60 mL,90.00 mmol)溶解于 50 mL 40% 的 HBr 溶液并滴加至反应体系中。加热到 120 °C 回流反应 6 h。反应结束后,加入饱和 NaHSO₃ 溶液除去反应液体中过量的液溴,此时观察到溶液中有大量黄色固体析出。减压抽滤,并用蒸馏水洗涤滤饼 3 次后,将滤饼放置在真空干燥箱内干燥得到黄色固体 7.50 g,产率 86%。熔点 190~191 °C。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃): δ 7.73(s,2H)。

1.3.6 4,7-二(2-噻吩)苯并噻二唑(化合物 6)^[12] 氮气保护下,将化合物 5(520 mg,1.80 mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂ (70 mg,0.10 mmol)和 30 mL 无水四氢呋喃加入到 100 mL Schlenk 反应瓶中,搅拌下将新制的三丁基(2-噻吩基)锡(约 6 mmol)加入其中。反应混合物在 70 °C 回流反应 40 h 后,旋转蒸发除去反应中的液体得到深红色粗产物,粗产物以石油醚与 CH₂Cl₂ (1:1)混合液为展开剂通过柱层析提纯,得到橙红色固体 502

mg,产率 93%。熔点 125~126 °C。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃): δ 8.11(d, $J=3.8$ Hz,2H),7.87(s,2H),7.45(d, $J=5.0$ Hz,2H),7.21(dd, $J_a=5.0$ Hz, $J_b=3.8$ Hz,2H)。

1.3.7 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)苯并噻二唑(化合物 A)^[12] 将化合物 6(1.00 g,3.30 mmol)和 NBS(1.40 g,7.92 mmol)溶于 100 mL CHCl₃ 中。室温下反应液避光搅拌 24 h,然后将反应液倒入 200 mL 水中,析出大量红色固体。抽滤,真空条件下干燥滤饼。粗产物用 DMF 重结晶后得到红色针状固体产物,产量 1.00 g,产率 66%。熔点 247~249 °C。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃): δ 7.81(d, $J=4.0$ Hz,2H),7.79(s,2H),7.16(d, $J=4.0$ Hz,2H)。

1.3.8 4,7-双(5-((9,9-二乙基-9H-芴基)-2-噻吩基)-)苯并[1,2,5]噻二唑(FLEBT) 目标分子的合成采用 Sonogashira 偶联反应,在氮气保护下将化合物 A(91 mg,0.20 mmol)、化合物 D(179 mg,0.50 mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4 mg,0.005 mmol)和 CuI(2 mg,0.01 mmol)加入 100 mL Schlenk 反应瓶中,然后加入 15 mL 无水四氢呋喃和 15 mL 三乙胺。将上述混合物升温至 70 °C 回流 24 h。反应停止后,冷却至室温,减压蒸去有机溶剂,得到褐色粗产物用二氯甲烷为展开剂柱层析分离,再用乙醇重结晶得到紫色固体产物 119 mg,产率 59%。熔点 162~163 °C。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃): δ 8.00(d, $J=3.6$ Hz,2H),7.79(s,2H),7.66~7.68(m,4H),7.51~7.53(m,4H),7.32~7.35(m,8H),1.99(t, $J=8.0$ Hz,8H),1.05~1.14(m,24H),0.77(t, $J=8.0$ Hz,12H),0.61~0.65(m,8H)。HRMS (MALDI-TOF):1 013.496 6,[M⁺](calcd for C₆₈H₇₂N₂S₃:1 013.493 6)。¹³C NMR(100 MHz,CDCl₃): δ 152.49,151.13,150.89,141.82,140.36,132.60,130.49,127.65,127.54,126.93,125.81,125.64,125.58,125.20,122.94,120.98,120.08,119.72,96.55,82.96,55.21,40.41,31.54,29.73,23.77,22.60,13.99。

2 结果与讨论

2.1 小分子的结构设计

有机小分子给体材料不仅应具有较窄的禁带宽度,与常用受体材料 PC₆₁BM 相匹配的电子能级,还应具有较好的平面性以提高载流子的传输

性能和成膜能力,使得小分子给体材料与受体材料形成较好的网络互穿结构.一方面苯并噻二唑具有较高的平面性和较强的吸电子能力,常被用作光伏材料的受体单元^[9],另一方面芴具有一定的给电子能力,常被用作给体单元^[7],所以本文以苯并噻二唑为中心受体单元,芴为末端给体单元合成了 D- π -A- π -D 结构小分子 FLEBT,并通过烷基链的引入改善了分子的溶解性和成膜性.

2.2 光谱性质

图 2 为小分子 FLEBT 在氯仿溶液和固态膜中的紫外-可见吸收光谱.溶液状态下小分子 FLEBT 的最大吸收峰为 499 nm,膜状态下最大吸收峰为 510 nm,同溶液状态相比发生了 11 nm 的红移,这是由于膜状态下分子之间存在着较强的分子间 π - π 相互作用^[14].根据溶液状态下的吸收带边计算出小分子 FLEBT 的光学带隙为 2.10 eV.可以看出小分子 FLEBT 可以有效地利用太阳光,满足小分子给体光伏材料对光吸收性能的要求.

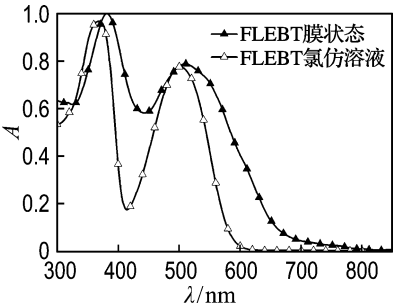


图 2 FLEBT 在氯仿溶液及膜状态下的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of FLEBT in CHCl₃ solution and in film

2.3 电化学测试与理论计算

通过循环伏安法测试了小分子的电化学性能,测试采用了三电极体系,其中以玻碳电极作为工作电极,铂丝电极作为辅助电极,Ag/Ag⁺电极作为参比电极.实验在 0.1 mol/L 四丁基四氟硼酸铵的无水二氯甲烷溶液中进行,扫描速度为 100 mV · s⁻¹.该测试利用电化学方法,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.本文中小分子 FLEBT 的 HOMO 能级、LUMO 能级和电化学带隙(E_g^{CV})是由实验中所测的起始氧化还原电位数根据式(1)计算得出^[14].

$$E_{HOMO} = -[E_{ox} - E_{1/2}^{(Fc/Fc^+)} + 4.8] \text{ eV}$$
$$E_{LUMO} = -[E_{red} - E_{1/2}^{(Fc/Fc^+)} + 4.8] \text{ eV} \quad (1)$$
$$E_g^{CV} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

式中: E_{ox} 和 E_{red} 分别为相对于 Ag/Ag⁺电极的起始氧化、还原电位; $E_{1/2}^{(Fc/Fc^+)}$ 为二茂铁的半波电位,它相对于 Ag/Ag⁺电极的值为 0.05 eV.图 3 描绘了材料的循环伏安测试曲线,测试结果列在图中空白处.通过小分子的起始氧化电位和还原电位计算得出小分子的 HOMO 能级值为 -5.44 eV,LUMO 能级值为 -3.33 eV.相同条件下测得典型的聚合物光伏给体材料 P3HT 的 HOMO 能级为 -5.10 eV,相比较来说基于小分子 FLEBT 的光伏器件易于获得较大的开路电压.由公式计算得到小分子 FLEBT 的电化学带隙为 2.11 eV.从电化学实验数据上看,相比于 P3HT,小分子 FLEBT 获得了较窄的禁带宽度.

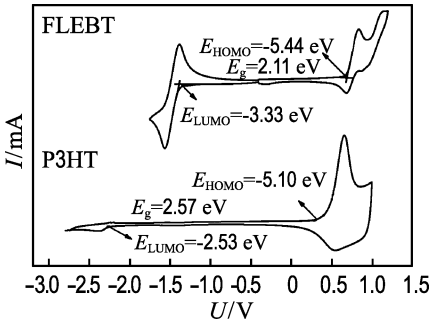


图 3 FLEBT 和 P3HT 的循环伏安图
Fig. 3 Cyclic voltammogram of FLEBT and P3HT

为了进一步了解目标分子 FLEBT 的几何构型及电子性能,本文利用 Gaussian 09 软件和以 B3LYP/6-31G(d) 为基组的 DFT 计算方法对 FLEBT 基态下几何构型和分子轨道表面的电子云分布情况进行了研究.图 4 给出了小分子 FLEBT 的前线轨道能级的电子云分布情况及能级值.可以看出,HOMO 能级的电子云分布于整个分子上,而 LUMO 能级的电子云主要集中分布在受体单元苯并噻二唑上^[15-16].这一计算结果显示,所合成的小分子 FLEBT 存在着有效的分子内电荷迁移(ICT),有利于小分子获得较窄的禁带宽度和较宽的光谱吸收范围.图 4 中列出了由计算得出的 HOMO 能级值为 -4.87 eV,LUMO 能级值为 -2.76 eV,计算所得的能级值要高于电化学所测的能级值,这是由于理论计算过程中忽略了分子间的作用力和扩散作用.小分

子 FLEBT 的理论计算带宽数值与实验所得结果相吻合,均在 2.11 eV 左右. 总之,电化学测试和理论计算的结果都显示了小分子 FLEBT 具有与受体材料 PC₆₁BM 相匹配的电子能级,适于用作有机小分子给体光伏材料.

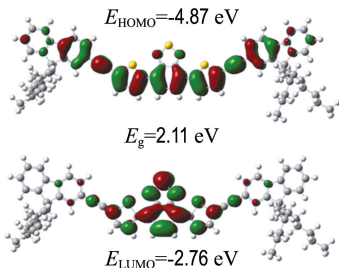


图 4 FLEBT 的前线轨道能级电子云分布和计算能级值

Fig. 4 The electron cloud distribution of the frontier molecular orbital of FLEBT and calculated energy levels

2.4 光伏性能

图 5 为有机小分子体异质结太阳能电池的器件结构,其中 ITO 玻璃作为正极,Al 作为负极,在 ITO 玻璃上旋涂 PEDOT:PSS 来修饰正极,活性层选取小分子 FLEBT 为给体材料,PC₆₁BM 为受体材料,以邻二氯苯为溶剂,总浓度为 20 mg/L 的条件下将小分子 FLEBT 和 PC₆₁BM 的混合溶液旋涂于 PEDOT:PSS 层上. 图 6 为有机光伏器件的工作原理示意图,其机理描述如下:(1)激子的形成:小分子 FLEBT 吸收光子后,电子从小分子的 HOMO 能级被激发到 LUMO 能级中,形成了电子空穴对,即形成激子.(2)激子扩散:活性层中小分子 FLEBT 与 PC₆₁BM 充分混合形成网络互穿结构,形成的激子向小分子 FLEBT 与 PC₆₁BM 的界面处扩散.(3)电荷分离:界面处激子在内建电场的的作用下发生电荷分离,电子从小分子 FLEBT 的 LUMO 能级转移至 PC₆₁BM 的 LUMO 能级处,空穴则留在小分子 FLEBT 的 HOMO 能级中.(4)电荷传输:分离后所形成的电子和空穴在内建电场的的作用下分别向负极和正极传输,从而达到最终分离. 从其工作原理上可以知道有机小分子太阳能电池的活性层材料必须满足这样的两个条件:一方面是要有较窄的禁带宽度以吸收足够的太阳光;另一方面给体材料的 LUMO 能级需与 PC₆₁BM 相匹配,达到上述原理中电荷分离所需的电势差,一般为 0.3 eV. 图 7

为小分子 FLEBT、P3HT 和 PC₆₁BM 以及制作器件时所需材料的能级分布情况,从图中可以看出小分子 FLEBT 的 LUMO 能级值与 PC₆₁BM 能级值之差远远大于 0.3 eV,确保了给体材料与受体材料间形成有效的电荷分离. 另一方面小分子 FLEBT 的 HOMO 能级与受体 PC₆₁BM 的 LUMO 能级差为 1.54 eV,而 P3HT 的 HOMO 能级与受体 PC₆₁BM 的 LUMO 能级差为 1.20 eV,因而小分子 FLEBT 易于获得较大的开路电压,因为器件的开路电压取决于给体材料的 HOMO 能级与受体材料的 LUMO 能级差^[17-18].

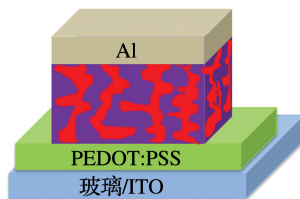


图 5 光伏器件结构图

Fig. 5 Structure chart of the photovoltaic device

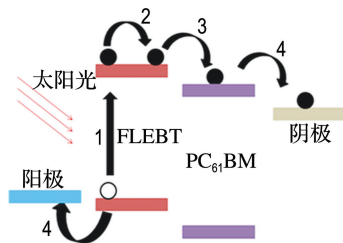


图 6 光伏器件工作原理

Fig. 6 Working mechanism of the photovoltaic device

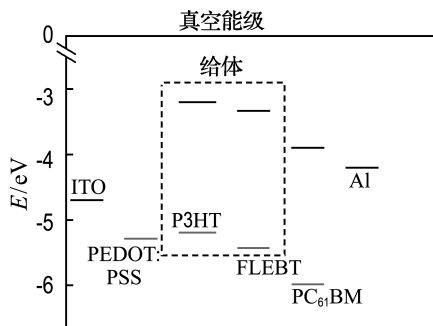


图 7 FLEBT、P3HT 和 PC₆₁BM 的能带图

Fig. 7 Schematic energy-level diagram of FLEBT, P3HT and PC₆₁BM

以 FLEBT 为给体材料,PC₆₁BM 为受体材料,制备了溶液过程 BHJ 光伏器件,基本结构为 ITO/PEDOT:PSS/FLEBT:PC₆₁BM(质量比 1:2)/Al. 器件相应的光伏性能 $J-V$ 曲线如图 8 所

示. 太阳能电池的开路电压为 0.72 V, 短路电流密度为 $0.93 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子为 0.27, 光电转换效率为 0.18%. 本文对基于 FLEBT 的光伏器件只进行了初步的测试, 给受体材料比例和浓度的选择、添加剂的选取及退火处理等优化措施对小分子光伏器件的性能有着很大的影响, 基于该小分子材料的光伏器件的性能优化工作正在进行中.

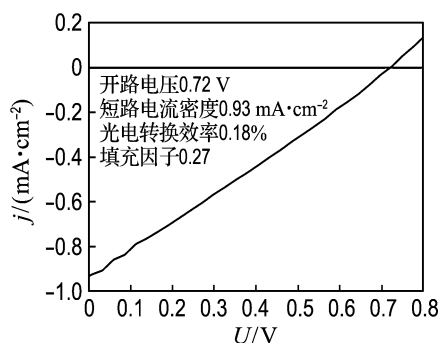


图 8 在 AM 1.5 G ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 光照下, 光伏器件 [ITO/PEDOT: PSS/FLEBT: PC₆₁BM (质量比 1 : 2)/Al] 的 J-V 曲线图

Fig. 8 J-V characteristics of the photovoltaic device with the structure of ITO/PEDOT: PSS/ FLEBT: PC₆₁BM (1 : 2, mass ratio)/Al under an illumination of AM 1.5 G ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

3 结 语

本文以 9,9-二己基-9H-芴(FL)为给体单元, 以 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)苯并噻二唑(BT)为中心受体单元, 以三键为桥键合成了 D- π -A- π -D 型小分子化合物 FLEBT, 并对其光电性能进行了深入的研究. 从实验结果可知, 小分子 FLEBT 具有良好的分子内电荷迁移(ICT)特征, 对太阳光的吸收可覆盖整个紫外-可见吸收范围, 与 PC₆₁BM 界面能够产生有效的电荷分离并具有较低的 HOMO 能级, 表明合成的小分子 FLEBT 满足溶液过程有机太阳能电池的制备要求. 初步光伏性能测试的结果显示小分子 FLEBT 是潜在的光伏材料.

参考文献:

[1] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated polymer-based organic solar cells [J]. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(4):1324-1338.
[2] LI Yong-fang. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable

electronic energy levels and broad absorption [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, **45**(5):723-733.
[3] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, *et al.* Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene [J]. *Science*, 1992, **258**(5087):1474-1476.
[4] 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):593-597.
[5] Gupta V, Kyaw A K K, Wang D H, *et al.* Barium: an efficient cathode layer for bulk-heterojunction solar cells [J]. *Scientific Reports*, 2013, **3**:1965.
[6] Chen Yi-hong, Lin Li-yen, Lu Chih-wei, *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.
[7] Yi H, Al-Faifi S, Iraqi A, *et al.* Carbazole and thienyl benzo [1, 2, 5] thiadiazole based polymers with improved open circuit voltages and processability for application in solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(35):13649-13656.
[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] ZHOU Jiao-yan, WAN Xiang-jian, LIU Yong-sheng, *et al.* Small molecules based on benzo [1,2-b:4,5-b'] dithiophene unit for high-performance solution-processed organic solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(39):16345-16351.
[10] DU Chun, LI Wei-wei, LI Cui-hong, *et al.* Ethynylene-containing donor-acceptor alternating conjugated polymers: Synthesis and photovoltaic properties [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, **51**(2):383-393.
[11] Liu L, Wong W Y, Lam Y W, *et al.* Exploring a series of monoethynylfluorenes as alkynylating reagents for mercuric ion: Synthesis, spectroscopy, photophysics and potential use in mercury speciation [J]. *Inorganica*

- Chimica Acta**, 2007, **360**(1):109-121.
- [12] ZENG Shao-hang, YIN Lun-xiang, JIANG Xue-ying, *et al.* D-A-D low band gap molecule containing triphenylamine and benzoxadiazole/benzothiadiazole units: Synthesis and photophysical properties [J]. **Dyes and Pigments**, 2012, **95**(2): 229-235.
- [13] 汪秋安, 范华芳, 廖头根. 有机化学实验室技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- WANG Qiu-an, FAN Hua-fang, LIAO Tou-gen. **Organic Chemistry Laboratory Technical Manuals** [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012. (in Chinese)
- [14] HOU Li-jun, HOU Jian-hui, ZHANG Shao-qing, *et al.* A polybenzo [1, 2-b: 4, 5-b'] dithiophene derivative with deep HOMO level and its application in high-performance polymer solar cells [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2010, **49**(8):1500-1503.
- [15] Mikroyannidis J A, Tsagkournos D V, Sharma S S, *et al.* Low band gap conjugated small molecules containing benzobisthiadiazole and thienothiadiazole central units: Synthesis and application for bulk heterojunction solar cells [J]. **Journal of Materials Chemistry**, 2011, **21**(12):4679-4686.
- [16] Mazzio K A, Yuan Ming-Jian, Okamoto K, *et al.* Oligoselenophene derivatives functionalized with a diketopyrrolopyrrole core for molecular bulk heterojunction solar cells [J]. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2011, **3**(2):271-278.
- [17] 徐秋舒, 陈仕艳, 王华平. 新型共轭聚合物太阳能材料的合成与表征[J]. 中国科技论文, 2013, **8**(2): 169-174.
- XU Qiu-shu, CHEN Shi-yan, WANG Hua-ping. Synthesis and characterization of new conjugated polymers for organic photovoltaic materials [J]. **China Sciencepaper**, 2013, **8**(2): 169-174. (in Chinese)
- [18] 王福芝, 谭占鳌. 基于交联型窄带隙 D-A 共聚物的高效平面-本体异质结聚合物太阳能电池[J]. 中国科技论文, 2013, **8**(9):944-948.
- WANG Fu-zhi, TAN Zhan-ao. Efficient planar-bulk heterojunction polymer solar cells with photocrosslinkable D-A low bandgap copolymer [J]. **China Sciencepaper**, 2013, **8**(9):944-948. (in Chinese)

Synthesis and properties of small-molecule photovoltaic material based on fluorene-benzothiadiazole

WANG Li-hui^{1,2}, LI Yan-qin¹, YIN Lun-xiang^{*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: A novel D- π -A- π -D type small-molecule photovoltaic (PV) material FLEBT is designed and synthesized successfully, which uses alkyl-substituted fluorene as donor (D) unit, benzothiadiazole as acceptor (A) unit and triple bond as π -linkage. The structure is characterized with NMR and HRMS. The optical and electrochemical properties of FLEBT are investigated by UV-Vis absorption spectroscopy and cyclic voltammetry experiments. These experimental results exhibit that FLEBT has excellent solubility and film-forming properties in organic solvents, strongly intramolecular charge transfer (ICT) feature, a broad absorption range in UV-Vis absorption spectra and appropriate energy levels relatively to acceptor material PC₆₁BM. The PV properties of solution-processed bulk heterojunction (BHJ) solar cells are investigated by using FLEBT as donor and PC₆₁BM as acceptor. As a preliminary result, it reveals a performance with a V_{oc} of 0.72 V, a J_{sc} of 0.93 mA $\cdot$ cm⁻², and a power conversion efficiency (PCE) of 0.18% under an illumination of AM 1.5 G (100 mW $\cdot$ cm⁻²). As a result, this kind of small-molecule is a potential organic small-molecule PV material.

Key words: small-molecule; fluorene; benzothiadiazole (BT); photovoltaic (PV) material; bulk heterojunction (BHJ) solar cells