

基于吡咯二噻吩并吡咯的小分子给体材料的合成及其光伏性能

曹 琨¹, 陈斌文², 杨可玥², 戴乐山², 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, 表界面化学全国重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: [目的] 设计合成新型高性能的小分子给体材料以提升真空蒸镀全小分子有机太阳能电池的性能。[方法] 采用吡咯二噻吩并吡咯作为给电子单元, 3-(二氰基亚甲基)靛酮作为吸电子单元, 中间分别引入噻吩和呋喃作为 π 桥, 合成两种小分子给体材料 M1 和 M2。通过单晶 X 射线衍射研究小分子给体的分子构型和堆积方式, 使用紫外-可见吸收光谱和循环伏安法研究小分子给体的光学性能和电化学性质, 并研究由这两种小分子作为给体, C_{70} 作为受体的真空蒸镀全小分子有机太阳能电池的光伏性能。[结果] 与含有噻吩 π 桥的小分子给体 M1 相比, 含有呋喃 π 桥的小分子给体 M2 具有更好的分子共平面性, 更低的最高占据分子轨道能级, 更强的分子间 π - π 相互作用, 使得基于 M2 的器件获得了更高的开路电压、短路电流密度和填充因子。最终, 基于 M2 的器件获得了 3.43% 的最高光电转化效率, 高于基于 M1 的器件 (1.78%)。此外, 基于 M1 和 M2 的器件均表现出良好的器件稳定性。[结论] 本研究合成了两种基于吡咯二噻吩并吡咯的小分子给体材料, 发现 π 桥对其光伏性能影响较大。该工作对于真空蒸镀全小分子有机太阳能电池小分子给体材料的分子设计具有重要的参考意义。

关键词: 有机太阳能电池; 小分子给体; 吡咯二噻吩并吡咯; 光伏性能

中图分类号: O649.5

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)05-0790-09

Synthesis and photovoltaic performance of small-molecule donor materials based on indolodithienopyrrole

CAO Kun¹, CHEN Binwen², YANG Keyue², DAI Leshan²,
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: [Objective] Design and synthesis of novel high-performance small-molecule donor materials is the most effective way to improve the photovoltaic performance of vacuum-deposited all-small-molecule organic solar cells (ASM-OSCs). Herein, two novel small molecules, M1 and M2, with indolodithienopyrrole as the electron-donating unit, 3-(dicyanomethylidene) indan-1-one as the electron-withdrawing unit, and thiophene or furan as the π bridge, were synthesized as donor materials for vacuum-deposited ASM-OSCs. [Methods] Vacuum-deposited ASM-OSCs with the device structure of indium tin oxide (ITO)/MoO₃/donor : C₇₀/bathocuproine (BCP)/Ag were fabricated. The ITO glass substrates were cleaned in organic solvents and treated in UV-ozone

收稿日期: 2024-02-26 录用日期: 2024-05-23

基金项目: 国家自然科学基金 (92061122, 92061204)

* 通信作者: denglinlong@xmu.edu.cn

引文格式: 曹琨, 陈斌文, 杨可玥, 等. 基于吡咯二噻吩并吡咯的小分子给体材料的合成及其光伏性能[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(5): 790-797, 885.

Citation: CAO K, CHEN B W, YANG K Y, et al. Synthesis and photovoltaic performance of small-molecule donor materials based on indolodithienopyrrole[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(5): 790-797, 885. (in Chinese)



ambient for 10 min prior to thin film deposition. The organic and metal oxide thin films as well as metal electrodes were deposited on the ITO substrates in a high-vacuum chamber with a base pressure of 2.0×10^{-5} Pa. A 10 nm thick MoO_3 was deposited on the ITO substrates at a rate of 0.02 nm/s. Mixed active layers (80 nm) consisting of donors : C_{70} were then prepared via co-deposition from two sources at a total rate of 0.1 nm/s. A 5 nm thick BCP was deposited at a rate of 0.01 nm/s, followed by thermal evaporation of a 100 nm thick Ag at a rate of 0.1 nm/s to complete the device. [Results] Two novel small-molecule donors M1 and M2 based on indolodithienopyrrole were synthesized. Single crystal X-ray diffraction analysis, UV-Vis spectrometry, and cyclic voltammetry measurements reveal that the small-molecule donor M2 with furan π bridge showed improved molecular coplanarity, lower highest occupied molecular orbit (HOMO) energy levels (-5.14 eV), and stronger intermolecular π - π interactions (with a π - π interaction distance of 3.44 Å) than those of M1 with thiophene π bridge. Consequently, M2-based devices exhibited a higher power conversion efficiency (PCE) of 3.43% with enhanced open-circuit voltage (V_{oc}), short-circuit current density (J_{sc}), and fill factor (FF) than those of M1-based devices. Moreover, both M1 and M2-based devices demonstrated excellent storage and thermal stability. [Conclusion] The small-molecule donor M2 with furan π bridge had better molecular coplanarity, lower HOMO energy levels, stronger intermolecular π - π interactions and better photovoltaic performance than those of M1 with thiophene π bridge. This work offers valuable insights for the molecular design of small-molecule donor materials for vacuum-deposited ASM-OSCs.

Keywords: organic solar cell; small-molecule donor; indolodithienopyrrole; photovoltaic performance

近年来,针对化石能源逐渐枯竭的问题,国家着力推行可持续发展战略,对可再生能源技术的需求不断提升^[1-3].最近,有报道指出在不到 1 h 内到达地球的太阳光能量足以满足人类全年的能量需求,表明太阳能电池在利用可再生能源方面存在远大前景^[4-5].自 1954 年贝尔实验室发明第一个硅太阳能电池^[6]以来,经过 70 多年的发展,太阳能电池技术取得了长足进步^[7].其中,有机太阳能电池具有生产成本低、制作过程简单、可制备半透明柔性器件等优点,引起了学术界的广泛关注^[4].目前,有机太阳能电池的最高光电转换效率(PCE)已经达到 19.2%^[8],增强了人们对其实现商业化应用的信心.

在过去很长一段时间内,有机太阳能电池的效率提升缓慢^[9].然而,自从 2015 年报道了一种新型的非富勒烯受体以来^[10],科研人员将主要研究方向转移到非富勒烯受体分子上.对于非富勒烯受体分子 Y6 及其衍生物的研究,使得溶液处理的有机太阳能电池的 PCE 不断取得突破^[9,11].尽管溶液处理的有机太阳能电池的光伏性能有了显著的提升,但在实际应用中还存在着稳定性差的问题,制约了其商业应用^[12-13].与溶液处理的有机太阳能电池相比,真空蒸镀法制备的全小分子有机太阳能电池能够制备具有较高批次稳定性和较高器件稳定性的适合商业化应用的有机太阳能电池^[4,14].但因其 PCE 远远低于溶液处理的有机太阳能电池,为了促进真空蒸镀的全小分子有机太阳能电池的商业化发展,需要对全小分子有机太阳能电池材料进行深入研究.

活性层是影响有机太阳能电池 PCE 最关键的部分^[15].活性层一般由聚合物或小分子给体和富勒烯或非富勒烯受体组成,其中小分子给体具有明确的分子

结构、易于纯化、批次差异小等优点^[4,16-17].小分子给体是真空蒸镀制备的全小分子有机太阳能电池的主要研究对象,优化设计小分子给体对于提高器件性能起着至关重要的作用^[4].真空蒸镀法对于小分子给体的分子量有一定的限制,因此通常需要设计合成分子量相对较小的分子作为小分子给体.此外,还要求小分子给体具有较高的热稳定性,在真空蒸发过程中不会发生分解,因此合理设计小分子给体的分子结构非常重要.常见的高性能小分子给体通常采用给电子-吸电子(D-A)型分子结构.为了调节 D-A 型小分子给体的物理化学性质和光伏性能,在给电子单元和吸电子单元之间引入 π 桥是一种重要的分子结构设计手段. π 桥的引入不仅能够调整给体单元和受体单元之间的构象,而且能够调节分子的能级和吸收等性能^[18-19].目前,探究 π 桥的引入对 D-A 型小分子给体的分子结构、物理化学性质和光伏性能影响的研究仍然较少^[20].

本研究以具有较强给电子能力的吡啶二噻吩并吡咯为给电子单元,3-(二氰基亚甲基)靛酮为吸电子单元,分别引入噻吩和咪唑作为 π 桥,设计合成了两个 D-A 型小分子给体材料 M1 和 M2.通过单晶 X 射线衍射研究不同 π 桥对分子构型的影响,通过紫外-可见吸收光谱和循环伏安(CV)法研究两个小分子给体在光学性能及电化学性质上的差异,并制备基于小分子给体和 C_{70} 的真空蒸镀全小分子有机太阳能电池,研究 π 桥对其光伏性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

5-溴噻吩-2-甲醛、5-溴咪唑-2-甲醛、三丁基氯化

锡(Bu_3SnCl)、正丁基锂($n\text{-BuLi}$)、双三苯基膦二氯化钯 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 、3-(二氰基亚甲基)噻酮购自安徽泽升科技股份有限公司;四氢呋喃(THF)、甲苯、三氯甲烷、二氯甲烷、石油醚购自国药集团化学试剂有限公司. 所用试剂均为分析纯. 六氟磷酸四丁基铵(TBAPF_6)和四丁基高氯酸铵(TBAP)纯度为 98%, 均购自安徽泽升科技股份有限公司. 氧化铟锡(ITO)导电玻璃购自辽宁优选新能源科技有限公司, 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)购自西安宝莱特光电科技有限公司.

1.2 表征方法

核磁共振(NMR)波谱: 采用 Bruker AV400 核磁谱仪, 氘代试剂为含有内标四甲基硅烷(TMS)的氘代三氯甲烷(CDCl_3). 质谱: 采用基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪 autoflex max MALDI-TOF MS. 紫外-可见吸收光谱: 采用 Varian Cary 5000 紫外-可见-近红

外分光光度计, 溶剂为二氯甲烷, 扫描波长范围为 200~1100 nm. 形貌表征采用 Asylum Research Cypher S 原子力显微镜(AFM).

CV 曲线测试采用 CHI-650E 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^+ 作为参比电极. 氧化过程在含 0.1 mol/L TBAPF_6 的无水二氯甲烷溶液中测定, 还原过程在含 0.1 mol/L TBAP 的无水 THF 溶液中测定, 扫描速度均设定为 100 mV/s, 使用二茂铁对参比电极进行校准.

1.3 小分子给体的合成与表征

本研究以吡啶二噻吩并吡咯作为给电子单元, 3-(二氰基亚甲基)噻酮作为吸电子单元, 中间分别引入噻吩和呋喃作为 π 桥连接 D-A 部分, 合成了两个小分子给体 M1 和 M2, 其合成路线如图 1 所示. 其中, 以噻吩为 π 桥的小分子给体命名为 M1, 以呋喃为 π 桥的小分子给体命名为 M2.

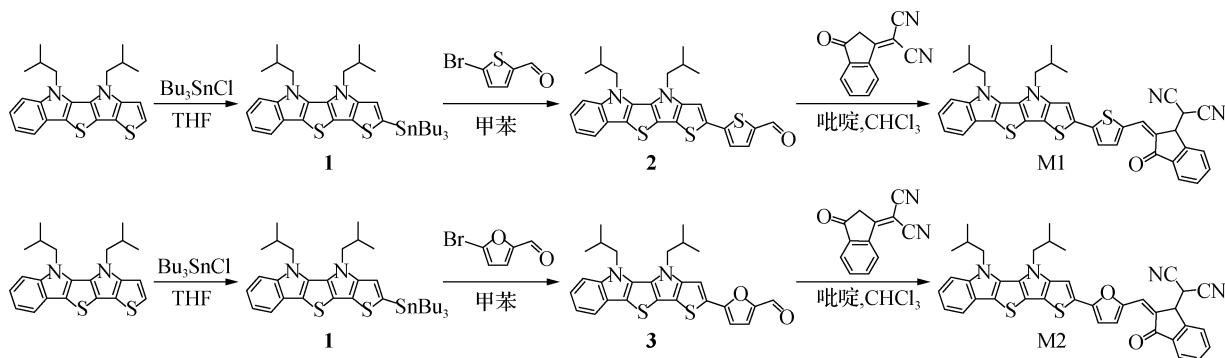


图 1 小分子给体 M1 和 M2 的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes for small-molecule donors M1 and M2

1.3.1 M1 的合成与表征

将 4,5-二异丁基-4,5-二氢噻吩并[2'',3'':4',5']吡咯并[2',3':4,5]噻吩并[3,2-b]吡啶 (760 mg, 2.0 mmol) 溶于 THF 中, 在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下加入 1.3 mL 1.6 mol/L $n\text{-BuLi}$, 反应 1 h 后, 加入 Bu_3SnCl (0.6 mL, 2.2 mmol), 自然升至室温, 搅拌过夜. 将反应混合液用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{水}) = 1 : 2$ 萃取, 有机相通过旋转蒸发除去溶剂, 得到的化合物 1 没有经过硅胶柱纯化直接进行下一步反应.

将化合物 1 (760 mg, 2.0 mmol), 5-溴噻吩-2-甲醛 (382 mg, 2.0 mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (70 mg, 0.1 mmol) 加入 60 mL 无水甲苯溶剂中搅拌, 在氮气气氛中回流反应 12 h. 反应结束冷却后, 将反应混合物倒入盐水中洗涤, 用二氯甲烷萃取, 有机相采用无水 MgSO_4 干燥除水, 通过旋转蒸发除去溶剂. 粗产物通过硅胶柱纯化, 以 $V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 1$

为洗脱剂, 得到红色固体为化合物 2 (735 mg, 产率 75%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.88 (s, 1H), 7.73~7.68 (m, 2H), 7.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.34~7.29 (m, 2H), 7.28 (s, 1H), 7.24~7.19 (m, 1H), 4.29 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.26 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.40~2.27 (m, 2H), 0.95 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H), 0.90 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 182.24, 148.95, 145.41, 141.52, 140.57, 137.74, 132.45, 130.28, 124.07, 123.54, 123.06, 122.34, 119.85, 118.99, 118.20, 118.11, 115.95, 110.81, 110.27, 56.17, 53.21, 30.68, 30.15, 20.17, 20.10. MALDI-TOF-MS: $m/z = 489.76$ (测定值), 490.12 (计算值).

将化合物 2 (245 mg, 0.5 mmol), 3-(二氰基亚甲基)噻酮 (117 mg, 0.6 mmol) 溶于 60 mL 三氯甲烷溶剂中, 滴入 0.5 mL 吡啶, 在室温下搅拌过夜. 反应结

束后,用二氯甲烷萃取反应混合物,通过旋转蒸发除去溶剂。粗产物经过硅胶柱纯化,以 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=2:1$ 作为洗脱剂,得到金黄色固体为产物 M1 (283 mg,产率 85%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.87 (s, 1H), 8.70 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J=5.8$ Hz, 1H), 7.85~7.72 (m, 4H), 7.63~7.52 (m, 2H), 7.51~7.39 (m, 2H), 7.24 (s, 1H), 4.32~4.24 (m, 4H), 2.36 (s, 2H), 0.99 (d, $J=6.4$ Hz, 6H), 0.93 (d, $J=6.5$ Hz, 6H)。由于 M1 的溶解度较低,无法测试 $^{13}\text{C-NMR}$ 。MALDI-TOF-MS: $m/z=664.88$ (测定值), 666.16 (计算值)。

1.3.2 M2 的合成与表征

将化合物 1 (760 mg, 2.0 mmol), 5-溴呋喃-2-甲醛 (350 mg, 2.0 mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (70 mg, 0.1 mmol), 溶于 60 mL 无水甲苯, 在氮气气氛中回流反应 12 h。反应结束后,粗产物通过硅胶柱纯化,以 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=1:1$ 为洗脱剂,得到棕黄色固体为化合物 3 (730 mg, 产率 77%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.60 (s, 1H), 7.72 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.46 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.36~7.30 (m, 2H), 7.25~7.19 (m, 1H), 6.68 (d, $J=3.8$ Hz, 1H), 4.29 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.27 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 2.40~2.26 (m, 2H), 0.94 (d, $J=6.6$ Hz, 6H), 0.91 (d, $J=6.7$ Hz, 6H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 176.16, 156.10, 151.18, 145.42, 141.53, 135.20, 131.44, 130.23, 127.92, 127.55, 122.84, 122.38, 119.85, 119.15, 118.88, 118.21, 110.84, 110.57, 106.81, 56.09, 53.20, 30.65, 30.16, 20.17, 20.04。MALDI-TOF-MS: $m/z=473.86$ (测定值), 474.14 (计算值)。

将化合物 3 (237 mg, 0.5 mmol), 3-(二氰基亚甲基)脛酮 (117 mg, 0.6 mmol) 溶于 60 mL 三氯甲烷溶剂中,滴入 0.5 mL 吡啶,在室温下搅拌过夜。反应结束后,用二氯甲烷萃取反应混合物,通过旋转蒸发除去溶剂。粗产物经过硅胶柱纯化,以 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=2:1$ 作为洗脱剂,得到亮铜色固体为产物 M2 (270 mg, 产率 83%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.99 (s, 1H), 8.69 (d, $J=6.7$ Hz, 1H), 8.57 (s, 1H), 7.90 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 7.77~7.70 (m, 3H), 7.65~7.60 (m, 1H), 7.51~7.44 (m, 1H), 7.27~7.17 (m, 2H), 7.00~6.88 (m, 1H), 4.30 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 2.39~2.31 (m, 2H), 0.98 (d, $J=6.6$ Hz, 6H), 0.92 (d, $J=6.7$ Hz, 6H)。由于 M2 的溶解度较低,无法测试 $^{13}\text{C-NMR}$ 。MALDI-TOF-MS: $m/z=649.04$ (测定值),

650.18 (计算值)。

1.4 器件的制备与测试

真空蒸镀的全小分子有机太阳能电池的器件结构为:ITO/MoO₃/活性层(给体:C₇₀)/BCP/Ag。首先清洗 ITO 导电玻璃,用锌粉和 2 mol/L 盐酸对 ITO 导电玻璃进行刻蚀,随后立即使用三氯甲烷溶液进行清洗,然后依次使用玻璃清洗液、去离子水、丙酮、异丙醇超声清洗 15 min,使用氮气枪吹干。然后将清洗干净的 ITO 导电玻璃放入紫外-臭氧清洗器中处理 10 min,再转移到手套箱中备用。

通过真空热蒸镀法,在 ITO 导电玻璃上沉积一层 10 nm 厚空穴传输层 MoO₃,腔体真空度为 2.0×10^{-5} Pa,蒸发速率为 0.02 nm/s。活性层分别以 M1、M2 为给体,以 C₇₀ 为受体,通过真空双源共蒸法,在空穴传输层 MoO₃ 上沉积制备厚度为 80 nm 的光活性层,腔体真空度为 2.0×10^{-5} Pa,总蒸发速率为 0.1 nm/s。在腔体真空度为 2.0×10^{-5} Pa,蒸发速率为 0.01 nm/s 的条件下,在活性层上蒸镀 5 nm 厚的 BCP 作为阴极缓冲层,实现电子的传输和空穴的阻挡。最后,在 2.0×10^{-5} Pa 的真空度下以 0.1 nm/s 的蒸发速率蒸镀 100 nm 厚的 Ag 电极,完成器件的制备。

全小分子有机太阳能电池的光伏性能表征在 AM 1.5 G, 100 mW/cm² 的太阳光模拟器光照下进行,电流密度-电压($J-V$)特性测试使用 Keithley 2420 电流源计进行,通过标准单晶硅电池对光强进行校准,在空气环境、相对湿度 30%~40%、环境温度 25 °C 的条件下测试。

2 结果与讨论

2.1 小分子给体的合成

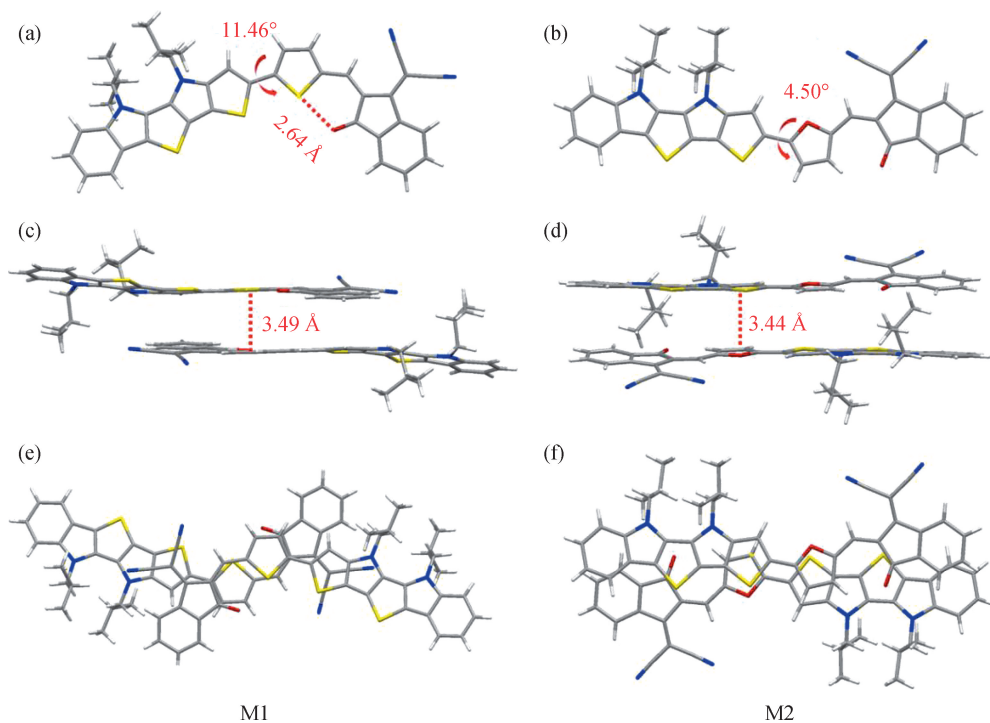
按照参考文献[21-22]制备得到起始原料 4,5-二异丁基-4,5-二噻吩并[2'',3'':4',5']吡咯并[2',3':4,5]噻吩并[3,2-b]吡啶,再通过锂化反应、锂卤交换反应、Stille 偶联反应制备得到含醛化合物,最后通过羟醛缩合反应得到小分子给体 M1 和 M2。反应总体产率良好。用硅胶柱作为分离载体进行纯化,以二氯甲烷和石油醚混合溶剂作为洗脱剂,获得高纯度的目标产物。通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、MALDI-TOF-MS 等测试手段对 M1 和 M2 的分子结构进行表征,证明成功合成了目标产物。

2.2 小分子给体的单晶结构表征

为了研究不同 π 桥的引入对分子构型的影响,在

低温条件下,采用气相扩散法培养得到小分子给体 M1 和 M2 的单晶,对其进行单晶 X 射线衍射分析. 晶体学数据表明,M1 和 M2 均为三斜晶系,空间群为 $P-1$. 图 2(a)和(b)分别为 M1 和 M2 分子的晶体俯视图,可以看出,引入噻吩 π 桥的 M1 分子构型呈弯曲的 C 字型,而引入咪唑 π 桥的 M2 分子构型为直线型. 这应该这是由于噻吩上的 S 原子与 3-(二氰基亚甲基)靛酮上的 O 原子的距离为 2.64 Å,二者之间存在相互作用,导致给电子单元与噻吩 π 桥的二面角较大(11.46°),不利于分子之间的堆积;而咪唑 π 桥上的 O 原子与 3-(二氰基亚甲基)靛酮上的 O 原子存在排斥作用,使得

咪唑 π 桥发生了翻转,形成与 M1 不同的构型,给电子单元与咪唑 π 桥的二面角较小(4.50°),具有更好的分子共平面性. 图 2(c)和(d)分别为 M1 和 M2 分子形成二聚体的侧视图,图 2(e)和(f)分别为 M1 和 M2 分子形成二聚体的俯视图. 可以看出,M1 和 M2 分子均形成反平行的中心对称二聚体排列,有助于促进电荷传输. 此外,二聚体之间存在分子间的 π - π 相互作用,M1 分子之间的 π - π 相互作用距离为 3.49 Å,M2 分子之间的 π - π 相互作用距离为 3.44 Å. 与 M1 分子相比,M2 分子之间具有更强的 π - π 相互作用,更有利于分子间的电荷转移.



灰色为 C 原子,白色为 H 原子,蓝色为 N 原子,黄色为 S 原子,红色为 O 原子.

图 2 M1 和 M2 分子的俯视图(a,b)及其二聚体的侧视图(c,d)和俯视图(e,f)

Fig. 2 The top view (a,b) of M1 and M2 molecules,and the side view (c,d) and top view (e,f) of their dimers

2.3 小分子给体的紫外-可见吸收光谱

为了研究不同 π 桥的引入对分子光学性质的影响,测试了小分子给体 M1 和 M2 在二氯甲烷溶液中(浓度为 10^{-5} mol/L)和固体薄膜中的紫外-可见光吸收光谱. 如图 3(a)所示:在溶液中,M1 和 M2 的最大吸收峰分别位于 700 和 702 nm,与噻吩 π 桥相比,引入咪唑 π 桥使得分子的最大吸收峰出现轻微红移;两者在 600~800 nm 的范围内均表现出强烈的吸收,最大吸收边拓展到近红外吸收区域. 这可能是由于分子中为强给电子单元和强吸电子单元,引入 π 桥形成 D- π -A 型结构,增强了电子推拉效应,进一步提高了分子

间的电荷转移,增强了分子的吸收. M1 分子的摩尔消光系数为 7.53×10^4 L/(mol · cm),吸收边为 841 nm,由此计算出光学带隙为 1.47 eV. M2 分子的摩尔消光系数为 6.98×10^4 L/(mol · cm),吸收边为 844 nm,由此计算出光学带隙为 1.47 eV. M1 和 M2 分子均具有较小的光学带隙,能够与富勒烯受体 C_{70} 在光吸收范围内形成互补,可使活性层有效地利用太阳光. 如图 3(b)所示,在固体薄膜状态下,M1 和 M2 分子的吸收峰均出现明显的红移,其最大吸收峰分别位于 757 和 898 nm,表明薄膜状态下 M1 和 M2 分子具有较强的分子间相互作用.

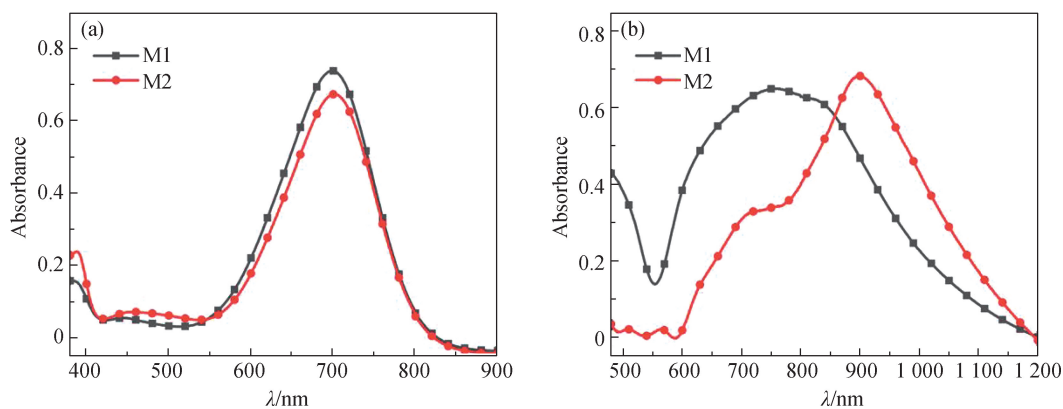


图 3 M1 和 M2 在二氯甲烷溶液(a)和固体薄膜中(b)的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of M1 and M2 in CH_2Cl_2 solutions (a) and in thin films (b)

2.4 小分子给体的电化学性能

为了研究不同 π 桥的引入对分子电化学性质的影响,用 CV 法测试了小分子给体 M1 和 M2 的电化学性质. M1 和 M2 的 CV 曲线如图 4(a)所示,分子的最高占据分子轨道(HOMO)能级(E_{HOMO})和最低未占据分子轨道(LUMO)能级(E_{LUMO})利用如下公式计算得到^[23]: $E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{ox}}^{\text{on}} + 4.71)$, $E_{\text{LUMO}} = -e(E_{\text{red}}^{\text{on}} + 4.71)$, 式中 $E_{\text{ox}}^{\text{on}}$ 和 $E_{\text{red}}^{\text{on}}$ 分别为相对于 Ag/Ag^+ 的起始氧化电位和起始还原电位,单位 V. 从图 4(a)可以看出, M1 和 M2 在氧化过程中均表现出可逆的氧化还原峰,在测定还原过程中氧化还原峰不明显,这可能与分子本身的性质有关. M1 和 M2 的起始氧化电位分别为 0.41 和 0.43 V, 计算出 M1 和 M2 对应的 E_{HOMO} 分别为 -5.12 和 -5.14 eV; M1 和 M2 的起始还原电位分别为 -0.85 和 -0.80 V, 计算出 M1 和 M2 对应的 E_{LUMO} 分别为 -3.86 和 -3.91 eV. 通过 E_{HOMO}

和 E_{LUMO} 计算得到 M1 和 M2 的带隙分别为 1.26 和 1.23 eV. 图 4(b)为全小分子有机太阳能电池中所用材料的能级图,可以看出 M1 和 M2 分子的能级与 C_{70} 的能级相匹配. 但 M1 和 M2 的 E_{HOMO} 均不够低,可能使得器件的开路电压(V_{oc})不高. 与 M1 相比, M2 的 E_{HOMO} 更低,有助于提升器件的 V_{oc} . 此外, M1 和 M2 分子的 E_{LUMO} 与 C_{70} 的 E_{LUMO} 差值较小,可能会影响电荷分离效率,进而影响器件的效率.

2.5 可蒸镀小分子给体的光伏性能

为了研究不同 π 桥的引入对光伏性能的影响,将 M1 和 M2 分别作为给体, C_{70} 作为受体,制备了真空蒸镀的全小分子有机太阳能电池,其中活性层的给受体比例均为 1 : 3. 在 AM 1.5 G, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的模拟太阳光照射下,测试电池的 J - V 曲线,结果如图 5 所示,相应的电池光伏性能数据汇总于表 1. 基于 M2 分子的器件开路电压高于基于 M1 分子的器件,这与 M2

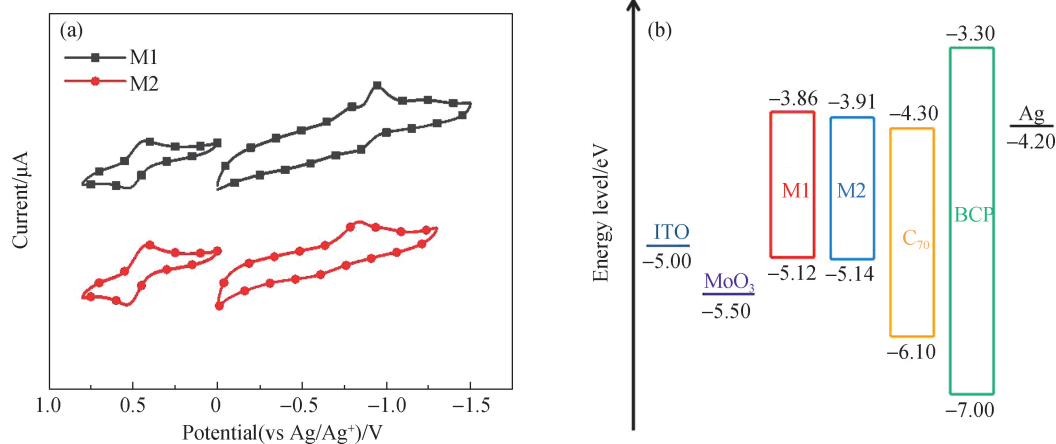


图 4 M1 和 M2 的 CV 曲线(a),以及全小分子有机太阳能电池中所用材料的能级图(b)

Fig. 4 CV curves of M1 and M2 (a), and energy level diagram of the related materials employed in all-small-molecule organic solar cells (b)

具有更低的 E_{HOMO} 一致,表明引入咪喃 π 桥能够获得更高的 V_{oc} . 此外,基于 M2 分子的器件短路电流密度 (J_{sc})和填充因子(FF)也高于基于 M1 分子的器件. 这可能是由于 M2 分子具有更好的分子共平面性,更有利于分子的堆积和电荷的传输,使得基于 M2 的器件具有更好的光伏性能,获得了 3.43% 的最高 PCE.

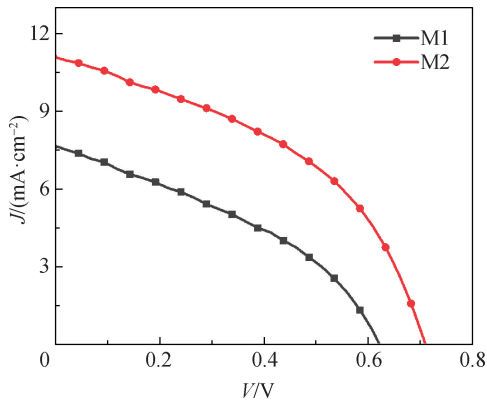


图 5 以 M1 和 M2 为给体、 C_{70} 为受体的全小分子有机太阳能电池的 J - V 曲线

Fig. 5 J - V curves of all-small-molecule organic solar cells with M1 and M2 as donor and C_{70} as acceptor

表 1 以 M1 和 M2 为给体、 C_{70} 为受体的全小分子有机太阳能电池的光伏性能参数

Tab. 1 Photovoltaic performance parameters of all-small-molecule organic solar cells with M1 and M2 as donor and C_{70} as acceptor

给体	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
M1	0.62 ± 0.01 (0.62)	7.23 ± 0.33 (7.68)	37.16 ± 0.46 (37.19)	1.68 ± 0.07 (1.78)
M2	0.71 ± 0.01 (0.71)	10.70 ± 0.18 (11.07)	43.26 ± 0.35 (43.83)	3.29 ± 0.09 (3.43)

注:括号中为最大值,平均值和标准差来自于 16 个器件的数据统计.

2.6 活性层形貌

为了研究活性层的形貌,利用 AFM 对 M1 : C_{70} 和 M2 : C_{70} 共混膜进行表征,结果如图 6 所示. 可以看出, M1 : C_{70} 和 M2 : C_{70} 共混膜的表面较为粗糙,二者的表面粗糙度分别为 2.92 和 2.98 nm. 粗糙的表面会影响活性层与电极之间的接触,导致接触电阻较大,界面电荷复合严重,使得器件的 J_{sc} 和 FF 较低.

2.7 器件的稳定性

为了研究全小分子有机太阳能电池的稳定性,对基于 M1 : C_{70} 和 M2 : C_{70} 的器件的放置稳定性和热稳定性进行测试. 如图 7(a) 所示,放置 48 d 后,基于 M1 : C_{70} 和 M2 : C_{70} 的器件 PCE 分别为初始值的 94.5% 和 90.0%. 如图 7(b) 所示,在 85 °C 下持续加热 120 h 后,基于 M1 : C_{70} 和 M2 : C_{70} 的器件 PCE 分别为初始值的 96.3% 和 94.7%. 测试结果表明,基于 M1 : C_{70} 和 M2 : C_{70} 的器件均具有良好的放置稳定性和热稳定性.

3 结 论

采用咪唑二噻吩并吡咯作为给电子单元,3-(二氰基亚甲基)醌酮作为吸电子单元,噻吩和咪喃分别作为 π 桥,合成两个小分子给体材料 M1 和 M2,并对其分子构型、光学性质、电化学性质、活性层形貌和光伏性能进行测试,研究了不同 π 桥的引入对其性能的影响. 实验结果表明,以咪喃作为 π 桥的小分子给体 M2 具有更好的分子共平面性,分子间的 π - π 相互作用距离更近, E_{HOMO} 更低,更有利于分子间的电荷传输,使得基于 M2 的器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 均高于以噻吩作为 π 桥的小分子给体 M1 的器件. 基于 M2 的器件获得

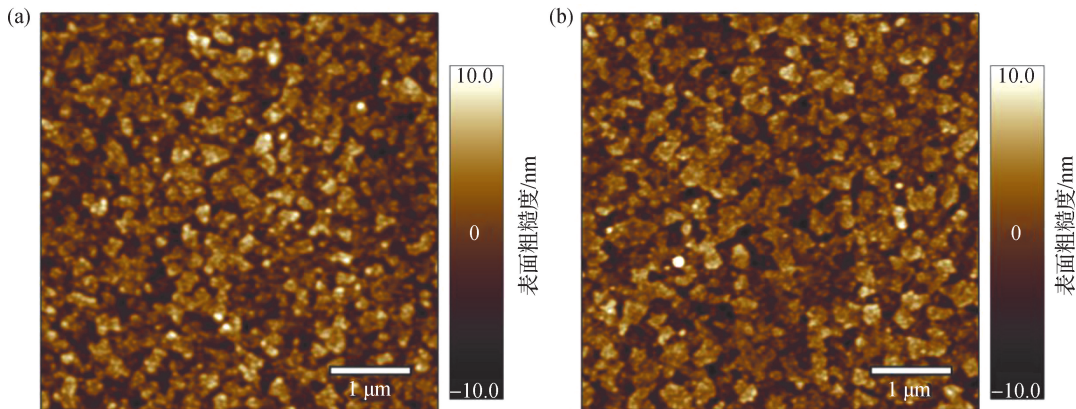
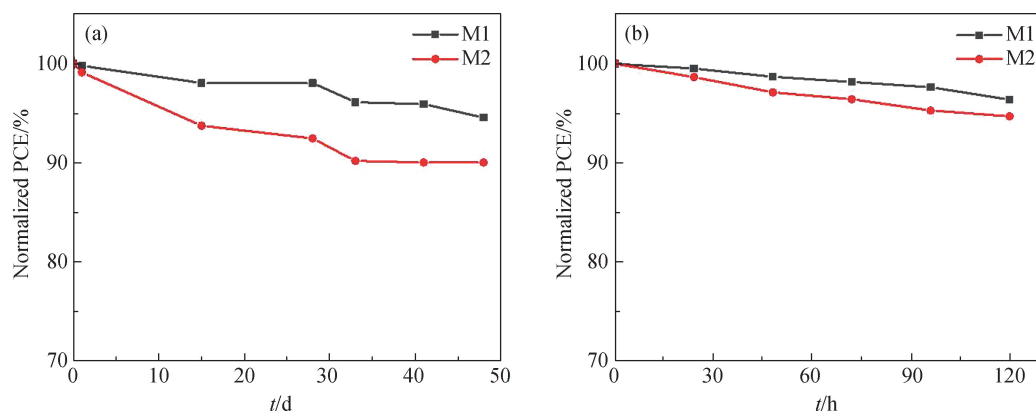


图 6 M1 : C_{70} (a) 和 M2 : C_{70} (b) 共混膜的 AFM 图

Fig. 6 AFM images of M1 : C_{70} (a) and M2 : C_{70} (b) blend films

图 7 基于 M1 : C₇₀ 和 M2 : C₇₀ 器件的放置稳定性(a)和热稳定性(b)Fig. 7 Storage stability (a) and thermal stability (b) of devices based on M1 : C₇₀ and M2 : C₇₀

了 3.43% 的最高 PCE, 虽然其近红外光吸收较强, 但是其活性层形貌不理想, 导致其 J_{sc} 和 FF 较低, 需要通过改变给受体比例和后处理等进一步优化活性层形貌以提升器件性能. 此外, 基于 M1 和 M2 的器件均表现出良好的稳定性. 该工作为全小分子有机太阳能电池给体材料的设计提供了新思路.

参考文献:

- [1] ABAID SAMAWI K, ABD-ALKUDER SALMAN E, ABD-ALSATAR ALSHEKHLI B, et al. Rational design of different π -bridges and their theoretical impact on indolo[3,2,1-*jk*]carbazole based dye-sensitized solar cells [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2022, 1212:113725.
- [2] ZHOU D, WANG Y Y, YANG S, et al. Recent advances of benzodithiophene-based donor materials for organic solar cells[J]. Small, 2024, 20(8):2306854.
- [3] SUN L C, CHEN Y C, SUN M T, et al. Organic solar cells: physical principle and recent advances [J]. Chemistry: an Asian Journal, 2023, 18(5):e202300006.
- [4] VENKATESWARARAO A, WONG K T. Small molecules for vacuum-processed organic photovoltaics: past, current status, and prospect[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2021, 94(3):812-838.
- [5] MEHBOOB M Y, HUSSAIN R, KHAN M U, et al. Designing N-phenylaniline-triazol configured donor materials with promising optoelectronic properties for high-efficiency solar cells[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2020, 1186:112908.
- [6] CHAPIN D M, FULLER C S, PEARSON G L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [J]. Journal of Applied Physics,

1954, 25(5):676-677.

- [7] LI Y, HUANG W, ZHAO D J, et al. Recent progress in organic solar cells: a review on materials from acceptor to donor[J]. Molecules, 2022, 27(6):1800.
- [8] ZHU L, ZHANG M, XU J Q, et al. Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology[J]. Nature Materials, 2022, 21(6):656-663.
- [9] YU T, MA D L. Highly efficient nonfullerene organic solar cells: morphology control and characterizations[J]. Solar RRL, 2024, 8(2):2300751.
- [10] LIN Y Z, WANG J Y, ZHANG Z G, et al. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells[J]. Advanced Materials, 2015, 27(7):1170-1174.
- [11] ZHOU D, WANG J R, XU Z T, et al. Recent advances of nonfullerene acceptors in organic solar cells[J]. Nano Energy, 2022, 103:107802.
- [12] ZHANG Y, LANG Y W, LI G. Recent advances of nonfullerene organic solar cells: from materials and morphology to devices and applications[J]. EcoMat, 2023, 5(1):e12281.
- [13] PARK S, SON H J. Intrinsic photo-degradation and mechanism of polymer solar cells: the crucial role of nonfullerene acceptors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(45):25830-25837.
- [14] BURLINGAME Q, HUANG X H, LIU X, et al. Intrinsically stable organic solar cells under high-intensity illumination[J]. Nature, 2019, 573(7774):394-397.
- [15] VENKATESWARARAO A, LIU S W, WONG K T. Organic polymeric and small molecular electron acceptors for organic solar cells[J]. Materials Science and Engineering R: Reports, 2018, 124:1-57.

- From inflammation to resolution: specialized pro-resolving mediators in posttraumatic osteoarthritis[J]. *Curr Osteoporos Rep*, 2023, 21(6): 758-770.
- [22] XIN Y, YUAN Q, LIU C Q, et al. miR-155/GSK-3 β mediates anti-inflammatory effect of chikusetsusaponin IVa by inhibiting NF- κ B signaling pathway in LPS-induced RAW264.7 cell[J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 18303.
- [23] CHEN M, CHEN Z Y, HUANG D, et al. Myricetin inhibits TNF- α -induced inflammation in A549 cells via the SIRT1/NF- κ B pathway[J]. *Pulmonary Pharmacology & Therapeutics*, 2020, 65: 102000.
- [24] 刘佳. 前交叉韧带损伤后软骨退变和骨性关节炎发生的分子变化[J]. *基因组学与应用生物学*, 2020, 39(1): 394-401.
- [25] JIN D J, LIU R P, XU N W. Decreased synovial fluid ghrelin level is associated with acute cartilage injury in patients with anterior cruciate ligament tear[J]. *Orthop J Sports Med*, 2023, 11(7): 23259671231178009.
- [26] HUNT E R, JACOBS C A, CONLEY C E W, et al. Anterior cruciate ligament reconstruction reinitiates an inflammatory and chondrodegenerative process in the knee joint[J]. *J Orthop Res*, 2021, 39(6): 1281-1288.
- [27] CHRISTOPOULOU M E, PAPAKONSTANTINO E, STOLZ D. Matrix metalloproteinases in chronic obstructive pulmonary disease[J]. *Int J Mol Sci*, 2023, 24(4): 3786.
- [28] HU Q C, ECKER M. Overview of MMP-13 as a promising target for the treatment of osteoarthritis[J]. *Int J Mol Sci*, 2021, 22(4): 1742.
- [29] ASHRUF O S, ANSARI M Y. Natural compounds: potential therapeutics for the inhibition of cartilage matrix degradation in osteoarthritis[J]. *Life*, 2022, 13(1): 102.
- [30] 祁建华, 明洪, 张会择, 等. 基于数据挖掘法探讨《世医得效方》中治伤方剂的用药规律[J]. *中医正骨*, 2022, 34(3): 20-25, 31.
- [31] 李文哲, 王霖, 贺丹. 中药熏蒸在骨折患者康复治疗中的研究进展[J]. *中国疗养医学*, 2019, 28(12): 1278-1280.
- [32] 覃伟, 李仕杰. 针刺疗法结合中药熏蒸及康复训练促进胫骨中下段骨折术后康复效果研究[J]. *中华中医药学刊*, 2019, 37(5): 1186-1189.
- [33] 刘馨, 罗家麒, 胡雯皎, 等. 中医外治法治疗膝关节骨性关节炎的研究进展[J]. *中国民族民间医药*, 2022, 31(22): 64-68.

(责任编辑:徐婷婷)

[上接第 797 页]

- [16] SHAVEZ M, PANDA A N. Assessing effects of different π bridges on properties of random benzodithiophene-thienothiophene donor and non-fullerene acceptor based active layer[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2021, 125(45): 9852-9864.
- [17] SHEN H J, REN Y, LI J F, et al. Enhanced performance via π -bridge alteration of porphyrin-based donors for all-small-molecule organic solar cells[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2023, 41(6): 644-650.
- [18] JING X, ZHAO Y, WANG Q L, et al. Terpolymers and additional π -bridges regulations for improving fill factors in efficient organic solar cells[J]. *Dyes and Pigments*, 2022, 206: 110609.
- [19] WU R, YIN L X, LI Y Q. π -linkage effect of push-pull-structure organic small molecules for photovoltaic application[J]. *Science China Materials*, 2016, 59(5): 371-388.
- [20] CHEN Y J, LIANG J T, YU Y F, et al. Effect of aromatic π -bridges on molecular structures and optoelectronic properties of A- π -D- π -A small molecular acceptors based on indacenodithiophene[J]. *Organic Electronics*, 2021, 89: 106015.
- [21] BALAJI G, PHUA D I, SHIM W L, et al. Synthesis and characterization of unsymmetric indolodithienopyrrole and extended diindolodithienopyrrole[J]. *Organic Letters*, 2010, 12(2): 232-235.
- [22] CHENG H, WU Y G, SU J Y, et al. Organic dyes containing indolodithienopyrrole unit for dye-sensitized solar cells[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 149: 16-24.
- [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.

(责任编辑:曾礼娜)