文章编号:1674-2869(2025)03-0282-09

基于氧代苯核心不对称非稠环电子受体材料的制备及其光伏性能

刘金思成,余 杰,朱晓东,高建宏*,刘治田
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北省光电与新能源材料工程技术研究中心,
湖北 武汉 430205

摘 要:有机太阳能电池(OSCs)中,非稠环电子受体因结构简单、易于修饰和成本低廉受到广泛关注。以氧代苯为核心合成了一种非稠环电子受体(2,5-双((2-丁辛基)氧基)-3-氟-6-甲氧基-1,4-亚苯基)双(4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并(2,1-b:双(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-2,1-二亚基))二丙二腈(L-3)。通过分子工程手段,在苯环上引入具有不同缺电子能力的氟原子和氧原子,并结合π桥和端基优化,制备的L-3分子可实现550~750 nm的中等带隙吸收和较深的最高占据分子轨道(HOMO)能级(-5.71 eV)。与新型聚合物给体材料PBTTzE共混后,能量转化效率为5.87%,开路电压可达到0.96 V,短路电流密度和填充因子分别为12.81 mA·cm^{-2}和47.42%。

关键词:氧代苯;不对称;中等带隙;非稠环电子受体;有机太阳能电池
中图分类号:D430.50 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202502007

Preparation and photovoltaic performance of asymmetric non-fused-ring electron acceptor material based on oxybenzene core

LIU Jinsicheng, *YU Jie*, *ZHU Xiaodong*, *GAO Jianhong**, *LIU Zhitian*
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Hubei Engineering Technology Research Center of Optoelectronics and New Energy, Wuhan 430205, China

Abstract: In organic solar cells (OSCs), non-fused-ring small molecule acceptors have garnered significant attention for their simple structures, easy modification and low cost. The non-fused-ring electron acceptor, (2, 5-bis ((2-butyloctyl) oxy) -3-fluoro-6-methoxy-1, 4-phenylene) bis (4, 4-bis (2-ethylhexyl) -4H-cyclopentadienyl(2,1-b:bis(5,6-dichloro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile (L-3), was synthesized with oxybenzene as its core. By means of molecular engineering, L-3 was prepared by introducing fluorine and oxygen atoms with different electron-withdrawing capabilities onto the benzene ring and combining with the optimization of π-bridges and end-groups, which could achieve a medium-bandgap absorption of 550 - 750 nm and a deeper highest occupied molecular orbit (HOMO) energy level of -5.71 eV. When blended with the new polymer donor material PBTTzE, its power conversion efficiency is 5.87%, with an open-circuit voltage of 0.96 V, a short-circuit current density of 12.81 mA·cm^{-2}, and a fill factor of 47.42%.

Keywords: oxybenzene; asymmetry; medium bandgap; non-fused-ring electron acceptor; organic solar cells

收稿日期:2025-02-07
基金项目:国家自然科学基金(52003209)
作者简介:刘金思成,硕士研究生。Email:29011760@qq.com
***通信作者**:高建宏,博士,副教授。Email:gaojianhong26@wit.edu.cn
引文格式:刘金思成,余杰,朱晓东,等.基于氧代苯核心不对称非稠环电子受体材料的制备及其光伏性能[J].武汉工程大学学报,2025,47(3):282-290.

随着能源需求的不断增长和能源供给的持续增加，可再生能源逐渐成为解决能源危机和环境污染的重要途径。太阳能作为最有发展应用前景的可再生能源之一，成为全球关注焦点。相较于传统硅基太阳能电池，有机太阳能电池（organic solar cells，OSCs）作为新型太阳能电池器件，具有轻、柔、薄以及低成本等特点[1-3]，在便携式电子产品、建筑一体化、光伏帐篷、光伏农业等领域具有广泛的应用潜力。同时，有机材料的多样性及易于大面积印刷使OSCs在定制化设计和大规模生产方面更具优势。

OSCs发展的核心是活性层材料的改进和优化，通过改善材料的聚集态结构、晶体结构、排列方式等，电池器件的能量转化效率（power conversion efficiency，PCE）得到了大幅提升，已接近21%[4-5]，成功迈入了商业化应用的阶段。OSCs的活性层主要由给体材料（donor，D）和受体材料（acceptor，A）通过物理共混而制备。近年来，活性层材料的发展，尤其是从富勒烯到稠环电子受体（fused-ring electron acceptors，FREAs）材料创新式开发，使得器件PCE突破12%的限制，且随着分子的优化，效率得到了跨越式提高。相较于富勒烯受体，FREAs具有强的化学可修饰性，通过改变核心大小、烷基链长度、侧链空间位阻、端基取代等调控分子能级提升激子解离效率，拓宽紫外吸收增加可见光利用，改善分子平面性获得更优的排列堆积以及优化活性层形貌增加电荷传输。同时，该类小分子易于形成三维网络堆积行为，增加了电子跳跃传输结点，有利于电荷在分子间的高效传输。综上优点，FREAs的开发极大提升了电池器件的PCE[6]。此外，OSCs的低成本制备是其商业化应用的另一关键。然而，FREAs材料的合成步骤较长，且制备过程中涉及的傅克烷基化闭环反应通常具有一定的底物适应性，进一步降低了合成收率，增加了制备成本，因此不利于其商业化应用。

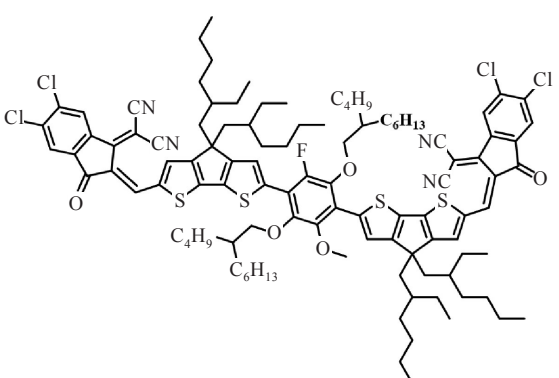
鉴于OSCs优异的光伏性能，为了满足商业化应用的成本需求，研究人员通过简单的裁剪，开发出新的非稠环电子受体（non-fused-ring electron acceptors，NFREAs）材料[7]。相较于FREAs，通过C—C扩展主链的NFREAs，具有更简单的合成路线，显著降低材料的制备成本。然而，C—C的可旋转性破坏了构架单元平面性，减弱了分子间堆积能力，导致结晶性能下降，不利于载流子的传输。为此，研究人员选择在分子内形成非共价相互作用以提高分子平面性和稳定性，通过引入O、F、N、S等具有强电负性原子，构建的F…H[8-9]、O…H、N…H[10]、S…N[11]等非共价键，可有效抑制C—C的扭转，提高分子间的π-π堆积和电荷传输性能，进而提升NFREAs器件的光伏性能[12]。此外，在中心核引入烷基链提升空间位阻效应既可以保证良好的溶解性，又可以提高构象稳定性，减少电荷在传输过程中的损失[13]。与稠环受体相比，NFREAs可以使用模块化路线合成，步骤更少，避免低产率的闭环反应，可实现低成本制备。

NFREAs分子设计中，中心单元和侧链工程是调节光电性质，提升器件性能的关键。2019年，陈红征团队报道了一种新型非稠环受体[2，2'-((2Z，2'Z)-(((2，5-二氟-1，4-苯基)双(4，4-双(2-乙基己基)-4H-环戊[2，1-b：3，4-b']噻吩-6，2-二基))双(甲基亚烷基亚烷基)双(3-氧代-2，3-二氢-1H-茚-2，1-二基亚烷基亚烷基))二氰甲基)](2，2'-((2Z，2'Z)-(((2，5-difluoro-1，4-phenylene)bis(4，4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2，1-b：3，4-b']dithiophene-6，2-diyl))bis(methanylylidene))bis(3-oxo-2，3-dihydro-1H-indene-2，1-diylidene))dimaononitrile，DF-PCIC)[9]，其主链以2，5-二氟苯为核心，以2个环戊二噻吩(3，4-dithia-7H-cyclopentapentalene，CPDT)单元为π桥构成[14]。CPDT单元不仅具有便捷的合成途径，而且在制备低带隙、高迁移率的共轭聚合物和小分子中展现出显著的优势。密度泛函理论（density functional theory，DFT）计算显示，分子内F…H非共价键的形成增加了分子的平面性，因此可获得10.14%的PCE。同年，薄志山团队以双(烷氧基)苯为核心单元，合成了一系列具有不同长度烷氧基链的NFREAs[15]，其中以2-乙基己基为烷基链修饰的分子[2，2'-((2E，2'E)-((2，5-双((2-乙基己基)氧基)-1，4-亚苯基)双(4，4-双(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并[2，1-b：双(5，6-二氟-3-氧代-2，3-二氢-1H-茚-2，1-二亚基))二丙二腈](2，2'-((2E，2'E)-(((2，5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1，4-phenylene)bis(4，4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2，1-b：3，4-b']dithiophene-6，2-diyl))bis(methaneylylidene))bis(5，6-difluoro-3-oxo-2，3-dihydro-1H-indene-2，1-diylidene))dimalononitrile，DOC2C6-2F)[16]，在保证较好溶解性情况下，较小烷基链的分子具有较高的平面性。同时，分子内形成的S…O非共价键，使分子的排列更加有序。最终，在较低非辐射复合能量损失下，基于DOC2C6-2F的器件实现了13.24%的PCE。借助策略工程理念，该团队基于

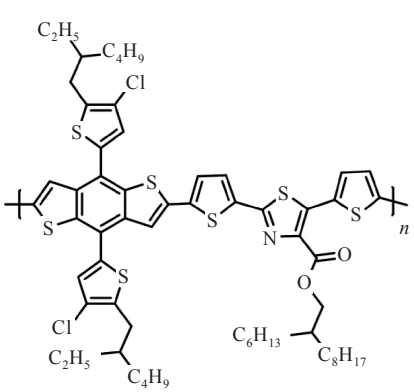
骗噻吩核心设计合成了系列不同空间位阻侧链的受体分子，其中基于三乙基苯基侧链的分子[2-((E)-2-((5-(6-(3-(((Z)-1-(二氰基亚甲基)-5,6-二氟-3-氧代-1,3-二氢-2H-茚-2-亚甲基)甲基)-2,4,6-三乙基苯基)-5-(4-辛基噻吩-2-基)-3-(2,4,6-三乙基苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基)-3-辛基噻吩-2-基)亚甲基)-5,6-二氟-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚甲基)丙二腈](2-((E)-2-((5-(6-(3-(((Z)-1-(dicyanomethylene)-5,6-difluoro-3-oxo-1,3-dihydro-2H-inden-2-ylidene)methyl)-2,4,6-triethylphenyl)-5-(4-octylthiophen-2-yl)-3-(2,4,6-triethylphenyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)-3-octylthiophen-2-yl)methylene)-5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)malononitrile，TT-TC8)中[17]，2个三乙基苯基由于较大位阻效应几乎垂直于分子骨架，这种构型有助于提高受体的电荷传输能力并增强其溶解性；同时，形貌表征结果显示该分子倾向于形成多维有序的分子取向，更紧密的分子堆积，以及双连续互穿网络结构。相比于较小位阻己基取代苯侧链(PCE为4.4%)，TT-TC8展现的优异性质使器件获得13.1%的PCE。此外，除了以苯环、噻吩以及骗噻吩为给电子性质的核心单元构建的非稠环小分子外，研究人员也开发了以苯并噻二唑[18]、噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮[19]、苯并三唑[20]、苯并[1,2-c:4,5-c′]二噻吩-4,8-二酮[21]等为缺电子核心的NFREAs。例如，以苯并三唑为核心构建的分子[2,2'-((2E,2'E)-(((2-(2-乙基己基)-5-((2-乙基己基)氧基)-6-(庚烷-3-基氧基)-2H-苯并[1,2,3]三唑-4,7-二基)双(4,4-双(2-乙基己基)-3-辛基-4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩-6,2-二基))双(甲基酰亚胺))双(5,6-二氟-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-2,1-二亚基)二苯腈](2,2'-((2E,2'E)-(((2-(2-ethylhexyl)-5-((2-ethylhexyl)oxy)-6-(heptan-3-yloxy)-2H-benzo[1,2,3]triazole-4,7-diyl)bis(4,4-bis(2-ethylhexyl)-3-octyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-6,2-diyl))bis(methaneylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile，NoCA-5)[22]，PCE也达到了14.82%。最近，薄志山团队尝试利用分子间偶极-偶极相互作用实现NFREAs有序自组装成紧密堆积结构。通过在苯基中引入卤素原子，增强分子间偶极-偶极相互作用，设计合成了两种小分子[2,2'-((2Z,2'Z)-((3',6'-双(2,6-二丁氧基-4-氯苯基)-6,6''二辛基-[2,2':5',2''-三联噻吩并[3,2-b]噻吩]-5,5''二基)双(亚甲基))双(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-2,1-二亚甲基))双丙二腈](2,2'-((2Z,2'Z)-((3',6'-bis(2,6-dibutoxy-4-chlorophenyl)-6,6''dioctyl-[2,2':5',2''-terthieno[3,2-b]thiophene]-5,5''diyl)bis(methaneylylidene))bis(5,6-dichloro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile，412-6Cl)和[2,2'-((2Z,2'Z)-((3',6'-双(2,6-二丁氧基-4-氟苯基)-6,6''-二辛基-[2,2':5',2''三噻吩并[3,2-b]噻吩]-5,5''-二基)双(亚甲基))双(5,6-二氟-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-2,1-二亚甲基))双丙二腈](2,2'-((2Z,2'Z)-((3',6'-bis(2,6-dibutoxy-4-fluorophenyl)-6,6''-dioctyl-[2,2':5',2''terthieno[3,2-b]thiophene]-5,5''-diyl)bis(methaneylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile，412-6F)[23]。相较于412-6Cl，412-6F分子内形成较强的F…H非共价键相互作用，使其表现出优异的结晶性、平面骨架结构和较小的层间间距。因此，基于D18为给体材料制备的器件PCE超过了18%。在此研究基础上，该团队与刘烽教授合作报道了一种混合溶剂调控薄膜形貌[24]，即通过平衡快挥发良溶剂与慢挥发不良溶剂的比例，诱导共轭聚合物在适度不良溶剂中形成纤维结晶，诱导非稠环受体在纤维表面结晶，最终形成双纤维结构互穿网络薄膜，解决给受体材料互溶性强与结晶性差的问题，成功将非稠环受体OSCs的PCE提升到了19%，这是目前基于NFREAs制备的高效光伏性能器件。鉴于NFREAs光伏性能的突破，进一步优化分子设计丰富非稠环受体种类，是提升NFREAs光伏性能的关键。

为此，本文以1,4-二氟-2,5-二甲氧基苯为原料，设计合成了氟和甲氧基双修饰的氧代苯核心的不对称NFREA，2,2'-((2E,2'E)-((2,5-双((2-丁辛基)氧基)-3-氟-6-甲氧基-1,4-亚苯基)双(4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并[2,1-b:双(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-2,1-二亚基))二丙二腈(2,2'-((2E,2'E)-(((2,5-bis((2-butyloctyl)oxy)-3-fluoro-6-methoxy-1,4-phenylene)bis(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-6,2-diyl))bis(methanelylidene))bis(5,6-dichloro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile，L-3)，其分子式为$C_{107}H_{131}Cl_4FN_4O_5S_4$，结构如图1所示，并对其物理、光学及电化学性能进行了测试。基于其表现出的

光物理特性，进一步选择具有吸收和能级互补特性的聚合物给体材料[聚(2-己基癸基-2-(5-(4,8-双(4-氯-5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)-6-甲基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)噻吩-2-基)-5-(5-甲基噻吩-2-基)噻唑-4-羧酸酯)](poly(2-hexyldecyl 2-(5-(4,8-bis(4-chloro-5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-5-(5-methylthiophen-2-yl)thiazole-4-carboxylate),PBTTzE)[25](如图1所示)共混制备了正向的OSCs器件。通过给受体比例、薄膜厚度及电子传输层的优化，获得了开路电压(opencircuit voltage，V_{OC})超过0.95 V，PCE高达5.87%的电池器件。相较于已展现出高性能的NFREAs，该分子的合成步骤更加简单，有效降低了材料的成本。同时，合理的核心单元缺电子化可增加吸收带隙，构建出中等带隙的受体分子，为制备高效的三元有机太阳能电池提供指导。



L-3



PBTTzE

图1　非稠环受体L-3与聚合物给体的PBTTzE的分子结构

Fig. 1　The molecular structures of non-fused-ring acceptor L-3 and polymer donor PBTTzE

1　实验部分

1.1　材料与试剂

1,4-二氟-2,5-二甲氧基苯、液溴(Br_2)、三溴化硼(BBr_3)、三氯氧磷、特戊酸(PivOH)、四(三苯基膦)钯[$Pd(PPh_3)_4$]、吡啶(pyridine)、1,2-二氯乙烷、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(*N*,*N*-dimethylformamide，DMF，C_3H_7NO)、二甲亚砜(dimethyl sulfoxide，DMSO，C_2H_6OS)、碳酸铯(Cs_2CO_3)、氢氧化钠(NaOH)、三氯甲烷($CHCl_3$)、四氢呋喃(tetrahydrofuran，THF)、正己烷、二氯甲烷(dichloromethane，DCM，CH_2Cl_2)、乙酸乙酯(ethyl acetate，EA)、石油醚购于国药集团；2-(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚基)丙二腈(S3)购于百灵威。

1.2　仪器与性能表征

紫外-可见吸收光谱(ultraviolet-visible absorption spectrum，UV-vis)使用PerkinElmer Lambda 35分光光度计测试，范围在300~1 100 nm；核磁共振氢谱(^{1}H nuclear magnetic resonance，^{1}H NMR)由Bruker AVANCE III 400 MHz核磁共振设备在常温条件下测定。使用电化学工作站CHI 600E测试循环伏安(cyclic voltammetry，CV)曲线，将四丁基铵六氟磷酸盐溶于乙腈配制成0.1 mol·L^{-1}电解质溶液，该三电极体系由玻碳电极、铂对位电极以及Ag/Ag$^+$参比电极构成，二茂铁作为内标化合物。在手套箱中使用Keithley2400测试系统，在AM 1.5G(100 mW·cm^{-2})太阳光模拟电源(XES-40S2)下测试器件的电流密度-电压(current density-voltage，*J*-*V*)曲线。使用Park Dension原子力显微镜(atomic force microscope，AFM)对活性层表面形貌进行测试。

1.3　L-3受体的合成

L-3的合成路线见图2，其中5-溴甲基十一烷(**S1**)和三丁基(3-(2-乙基己基)噻吩-2-基)锡烷(**S2**)分别参考文献[26-27]制备。

化合物**1**的合成。氮气氛围下，将1,4-二氟-2,5-二甲氧基苯(2.96 g，17 mmol)溶解在68 mL DCM中，缓慢匀速加入BBr_3(21.29 g，85 mmol)，随后升温至50 ℃反应24 h；将所得产物倒入去离子水中，用EA萃取，收集有机层，无水硫酸钠干燥，旋除溶剂，得中间产物；随后，在氮气气氛下，将所得中间产物和碳酸钾(14.07 g，102 mmol)溶于60 mL DMF中，加入**S1**(18.75 g，76.5 mmol)，升温至140 ℃反应48 h，将所得混合物倾入冷却的去离子水中，用DCM将混合物萃取2~3次。收集有机相后，先用无水硫酸钠干燥，再通过旋转蒸发除去多余溶剂。所得粗产物采用石油醚作为洗脱剂，经柱层析纯化得到无色油状化合物**1**(3.61 g，44%)；^{1}H NMR (400 MHz，$CDCl_3$)δ：6.75(s，2H)，

3.82(d, *J*= 5.7 Hz, 4H), 1.77(m, 2H), 1.29(m, 32H), 0.89(m, 12H)。

化合物**2**的合成。氮气氛围下,将化合物**1**(0.48 g, 1 mmol)和氢化钠(0.28 g, 12 mmol)溶于10 mL DMF中,控制反应温度为0 ℃,缓慢匀速滴加甲醇(0.64 g, 20 mmol),随后升温至100 ℃,反应24 h。将反应混合物倾入冷却的去离子水中,用DCM将混合物萃取2~3次。收集有机相后,先用无水硫酸钠干燥,再通过旋转蒸发除去多余溶剂。所得粗产物选用石油醚与DCM的混合溶剂(体积比为3∶1)为洗脱剂,经柱层析纯化得到淡黄色油状化合物**2**(0.37 g, 75%);^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.61(s, 2H), 3.85(d, *J*=6.0 Hz, 2H), 3.83(d, *J*=6.5 Hz, 2H), 1.81(m, 2H), 1.34(m, 32H), 0.91(m, 12H)。

化合物**3**的合成。氮气氛围下,将化合物**2**(0.34 g, 0.7 mmol)溶于3 mL三氯甲烷中,缓慢匀速加入0.67 g的Br_2,室温搅拌4 h后,再补加0.44 g Br_2,继续搅拌2 h。反应结束后,去离子水淬灭,逐滴加入饱和氢氧化钠溶液处理过量的Br_2,用石油醚萃取混合物2~3次。收集有机相后,先用无水硫酸钠干燥,再通过旋转蒸发除去多余溶剂。所得粗产物选用石油醚与DCM的混合溶剂(体积比为1∶1)为洗脱剂,经柱层析纯化得到淡黄色油状化合物**3**(0.41 g, 89%);^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 3.85(d, *J*=6.7 Hz, 2H), 3.83(d, *J*=6.0 Hz, 2H), 1.81(m, 2H), 1.34(m, 32H), 0.91(m, 12H)。

化合物**4**的合成。氮气氛围下,将化合物**3**(0.5 g, 0.78 mmol)、**S2**(1.49 g, 2.34 mmol)和四三苯基膦钯(0.04 g, 0.03 mmol)溶于4 mL DMF溶液中,随后升温至110 ℃反应7 h。反应结束后,去离子水淬灭,随后用DCM进行萃取,收集有机相后,先用无水硫酸钠干燥,再通过旋转蒸发除去多余溶剂。纯石油醚作洗脱液柱层析纯化后得到淡黄色化合物**4**(0.58 g, 61%);^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.46(s, 2H), 7.17(d, *J*=4.8 Hz, 2H), 6.95(d, *J*=5.6 Hz, 2H), 3.83(d, *J*=6.0 Hz, 2H), 3.82(d, *J*=6.2 Hz, 2H), 1.91(m, 14H), 1.30(m, 32H), 0.95(m, 32H), 0.89(m, 12H), 0.76(m, 12H), 0.61(m, 12H)。

化合物**5**的合成。氮气氛围下,将化合物**4**(0.41 g, 0.34 mmol)和无水DMF(0.62 g, 0.85 mmol)混合,冷却至0 ℃后逐滴滴加三氯氧磷(0.22 g, 1.46 mmol),搅拌1 h,再将所得溶液缓慢滴加到13 mL 1,2-二氯乙烷中,随后在0 ℃下继续搅拌20 min,再加热至80 ℃,搅拌4 h。反应结束后,用饱和氢氧化钠溶液淬灭反应,进一步用DCM对产物进行萃取。收集有机相,用无水硫酸钠干燥,旋转蒸发除去溶剂。所得粗产物选用石油醚与DCM的混合溶剂(体积比为1∶1)为洗脱剂,经柱层析纯化得到淡黄色化合物**5**(0.33g, 75%);^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.85(s, 2H), 7.59(s, 2H), 7.52(s, 2H), 3.86(d, *J*=6.0 Hz, 2H), 3.83(d, *J*=6.2 Hz, 2H), 1.97(m, 8H), 1.69−1.58(m, 6H), 1.26(m, 32H), 1.04−0.90(m, 32H), 0.85(m, 12H), 0.74(m, 12H), 0.61(m, 12H)。

L-3的合成。氮气氛围下,将化合物**5**(0.12 g, 0.1 mmol)和**S3**(0.11 g, 0.45 mmol)加入双颈瓶中,并将其溶解于15 mL三氯甲烷中,随后逐滴加入

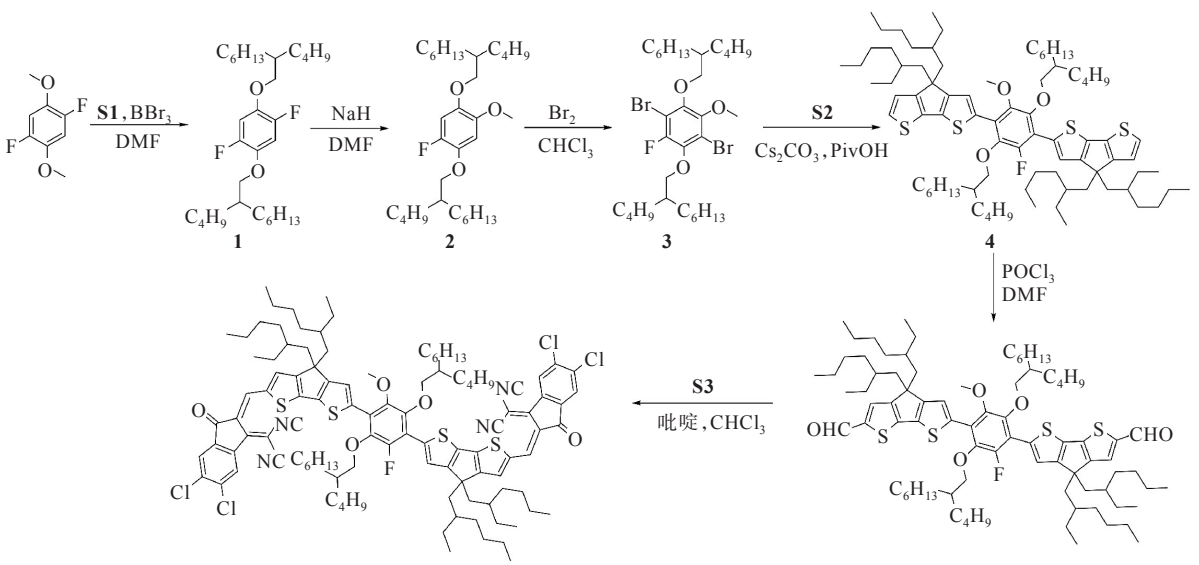


图2 单体L-3的合成路线

Fig. 2 The synthetic route of L-3

1 mL吡啶溶液，升温至60 ℃反应4 h。反应结束后，将溶液冷却并浓缩，选用石油醚与DCM的混合溶剂（体积比为1∶1）进行柱层析纯化，并进一步用正己烷纯结晶，得到目标分子L-3（0.15 g，72.5%）。^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：8.95（s，2H），8.75（s，2H），7.92（s，2H），7.59（s，2H），7.52（s，2H），3.86（d，J=5.8 Hz，2H），3.83（d，J=6.3 Hz，2H），1.97（m，8H），1.63（m，6H），1.26（m，32H），0.98（m，32H），0.85（m，12H），0.74（m，12H），0.61（m，12H）。基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱（MALDI-TOF MS）实测L-3的分子量为1 840.79，与$C_{107}H_{131}Cl_4FN_4O_5S_4$的分子量的丰度值（1 841.29）相吻合。

1.4　OSCs器件的制备

本文采用正置器件结构ITO/PEDOT∶PSS/PBTTzE∶L-3/PNDIT-F3N/Ag进行光伏性能测试，如图3所示，具体制备流程如下[26]：①使用玻璃刀刻蚀的氧化铟锡（indiumtinoxide，ITO）置于烧杯中，依次用去离子水（2次）、丙酮（1次）、异丙醇（2次）超声清洗并80 ℃烘干，将其置于预热状态下的紫外-臭氧清洗机中清洁15 min。②于上述基板表面均匀涂抹一层聚（3，4-亚乙二氧基噻吩）∶聚（苯乙烯磺酸盐）[poly（3，4-ethylenedioxythiophene）∶poly（styrene sulfonate），PEDOT∶PSS]溶液，用作空穴传输层。该步骤需控制旋转速度为4 000 r/min，以确保可形成约30 nm厚的均匀薄膜，并在200 ℃温度下退火15 min。③将涂有PEDOT∶PSS的ITO片转移至手套箱中，将预先配制好的活性层溶液（PBTTzE与L-3按1∶1质量比溶于氯仿溶液中，总质量浓度为20 mg/mL）以3 000 r/min的转速旋涂在ITO片上，并在90 ℃下热退火5 min。④在涂有活性层的ITO片上以3 000 r/min转速旋涂溶于甲醇的聚[[2，7-双（2-乙基己基）-1，2，3，6，7，8-六氢-1，3，6，18-四氧代苯并[LMN][3，8]菲咯啉-4，9-二基]-2，5-噻吩二基[9，9-双[3-（二甲基氨基）丙基]-9H-芴-2，7-二基]-2，5-巯基（poly[[2，7-bis（2-ethylhexyl）-1，2，3，6，7，8-hexahydro-1，3，6，8-tetraoxobenzo[3，8]phenanthroline-4，9-diyl]-2，5-thiophenediyl[9，9-bis[3-（dimethylamino）propyl]-9H-fluorene-2，7-diyl]-2，5-thiophenediyl，PNDIT-F3N）。⑤以Ag为阴极材料，将处理好的器件依次放入蒸镀箱模具中并在真空条件下蒸镀，厚度须达到100 nm，光覆盖面积达到4 mm^2。

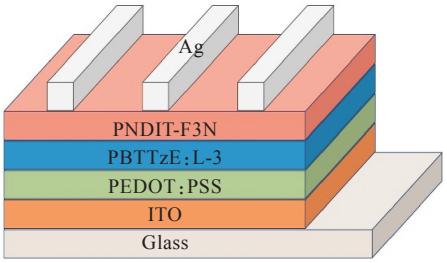


图3　OSCs常规器件结构

Fig. 3　Structure of the traditional device of OSCs

2　结果与讨论

2.1　L-3的物理性质

非稠环小分子受体L-3为红棕色固体，具有金属光泽，在四氢呋喃、甲苯、氯仿等常见有机溶剂中展现出良好的溶解性，有助于器件制备工艺的优化。使用热重（thermogravimetric，TG）分析测试L-3在不同温度下的质量变化，结果如图4所示，L-3出现5%质量损失的热分解温度超过了350 ℃，表现出优越的稳定性[27]。

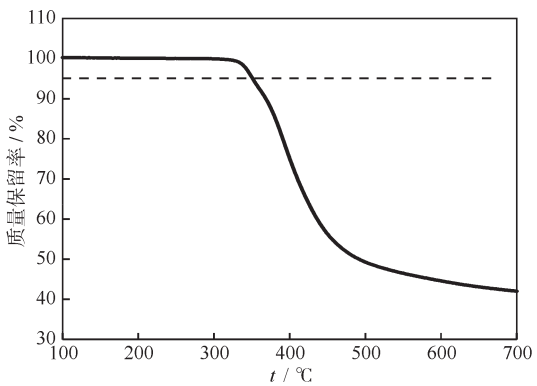


图4　L-3的TG曲线

Fig. 4　TG curve of L-3

2.2　L-3的光学和电化学性质

图5显示了L-3分子的溶液和薄膜在归一化状态下的UV-vis吸收光谱。在溶液状态下，L-3在600~750 nm范围内显示出较强的单一吸收峰。相较于溶液，薄膜状态下的L-3分子，除在650 nm处观察到主吸收峰外，同时在750 nm处出现新的吸收峰为J聚集峰，表明L-3在薄膜状态下具有较强的聚集能力，有利于电荷有效传输。在薄膜状态下吸收峰发生了约30 nm的红移，同时拓宽吸收范围，这表明分子间的相互作用增强，从而促进了更加有序的分子堆积[28]。如图5所示，受体小分子L-3的吸收范围覆盖550~800 nm，与聚合物给体材料PBTTzE具有良好的互补性，可拓宽器件对可见光的吸收，有助于提升J_{SC}。此外，L-3薄膜的吸收

边缘位于842 nm，光学带隙（energy gap，E_g）依据公式 $E_g = 1\,240/\lambda$ 计算获得，其值为1.47 eV，属于中等带隙小分子，这与氟、氧原子的引入增加了核心的缺电子能力和位阻效应密切相关。

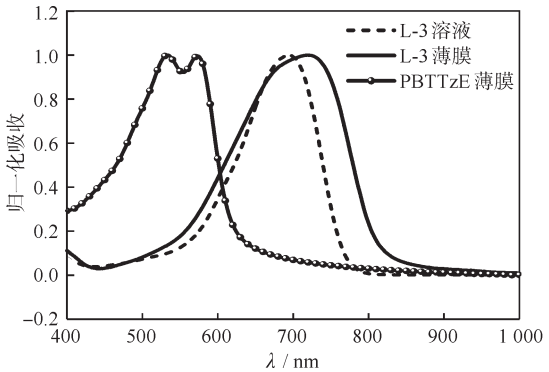


图5 小分子受体L-3在溶液和薄膜中的归一化吸收光谱和PBTTzE薄膜的归一化吸收光谱

Fig. 5 The normalized absorption spectra of small molecule acceptor L-3 in solution and film, and PBTTzE in film

为探究受体分子L-3的氧化、还原过程，对其进行CV测试，如图6所示，其中插图为二茂铁的氧化还原曲线。以 Ag/Ag^+ 为内参比电极，二茂铁为内标化合物，其标准电极电势为0.06 V，通过测试获得L-3对应的起始氧化电位（E_{ox}^{onset}）和还原电位（E_{red}^{onset}）分别为0.85 和−0.94 V 。根据能斯特方程计算得出L-3的最高占据分子轨道（highest occupied molecular orbit，HOMO）能级和最低未占据轨道（lowest unoccupied molecular orbit，LUMO）能级分别为−5.71和−3.80 eV。该分子具有较深的HOMO能级和较高的LUMO能级，可与当前高效的聚合物形成良好的能级匹配，制备出较高电压的光伏器件。图7为器件的能级分布图，小分子L-3与聚合物给体PBTTzE之间的HOMO能级差为0.16 eV，LUMO能级差为0.25 eV，表明两者之间具有良好驱动力，有利于电荷的产生和转移。

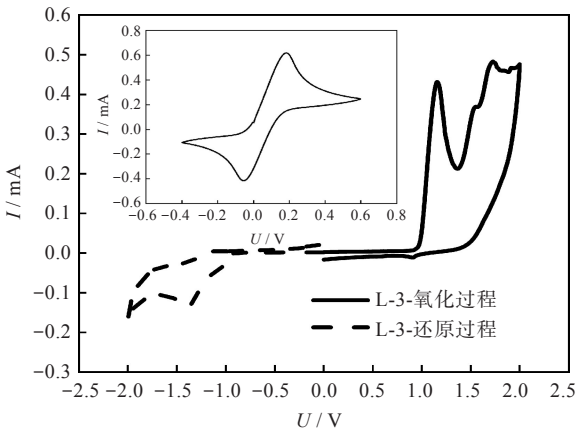


图6 L-3的电化学循环伏安曲线

Fig. 6 Electrochemical CV curve of L-3

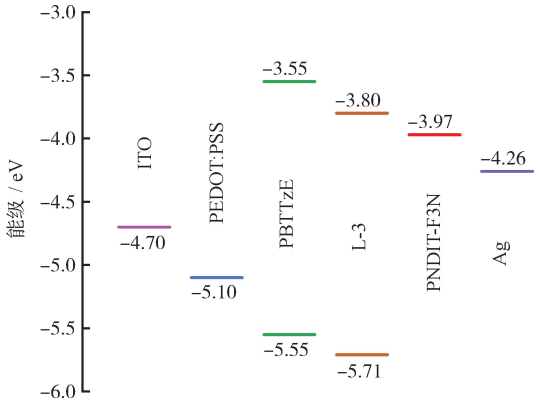


图7 OSCs器件的能级分布图

Fig. 7 Energy level of OSCs device

2.3 L-3的光伏性能

基于L-3展现出的优异光物理和化学特性，对其进行了光伏性能测试。选取能级和吸收较匹配的聚合物PBTTzE为给体材料与L-3受体小分子共混，采取正向器件结构ITO/PEDOT:PSS/PBTTzE:L-3/PNDIT-F3N/Ag制备OSCs。选择氯仿作为器件加工溶剂，并优化给受体混合质量比、膜厚以及界面，当给受体质量比为1:1，薄膜厚度为96 nm，并选用PNDIT-F3N作为空穴传输层时，以PBTTzE作为给体制备的器件可实现最佳PCE。优化后的PBTTzE:L-3二元器件的 J-V 曲线如图8所示，其具体器件性能参数列于表1中。结果显示，基于PBTTzE:L-3电池器件可获得超过0.95 V的 V_{OC}。然而，较低的 J_{SC}（12.81 mA·cm^{-2}）和FF（47.42%）使得电池器件获得较适中的PCE（5.87%）。相较于当前高效的二元电OSCs，该器件展现出较低的 J_{SC} 是由L-3为中等带隙小分子，具有相对窄的吸收范围引起。然而，在足够的驱动力下，电池展现出较低的FF，可能与共混薄膜的形貌密切相关。

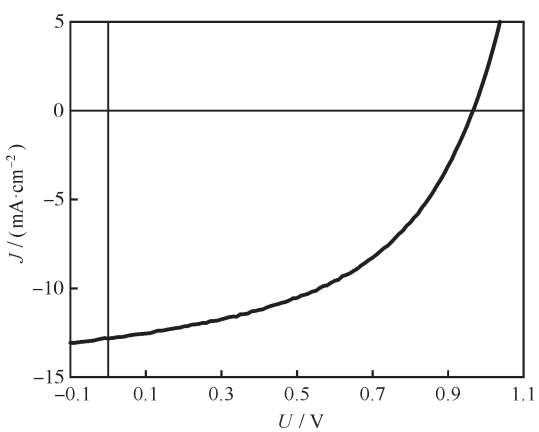


图8 基于PBTTzE:L-3二元器件的 J-V 曲线

Fig. 8 J-V curve of binary device based on PBTTzE:L-3

表1　基于PBTTzE∶L-3器件的光伏性能参数

Tab. 1　The photovoltaic performance parameters of the device based on PBTTzE∶L-3

V_{OC} / V	J_{SC} / (mA·cm^{-2})	FF / %	PCE / %
0.96	12.81	47.42	5.87

2.4　形貌特征

溶液加工的OSCs中，给受体混合薄膜形貌直接影响激子的解离、电荷的传输和收集等过程，进而影响电池的光伏性能。给受体材料具有足够驱动力条件下，器件展现出的较低的J_{SC}和FF与其混合薄膜形貌密切相关。因此，通过AFM对共混膜的表面形貌进行测试，结果如图9(a)所示，基于PBTTzE∶L-3的共混膜展现出较高的粗糙度(均方根粗糙度为1.99 nm)，且有明显晶体颗粒析出，表明两者之间混溶性较差，导致薄膜出现严重的相分离，抑制了激子的有效解离。此外，尽管薄膜展现出一定的纤维状结构，但并未形成较好的互穿网络形貌，不利于电荷传输。因此，基于上述共混薄膜器件展现出较低的J_{SC}和FF。

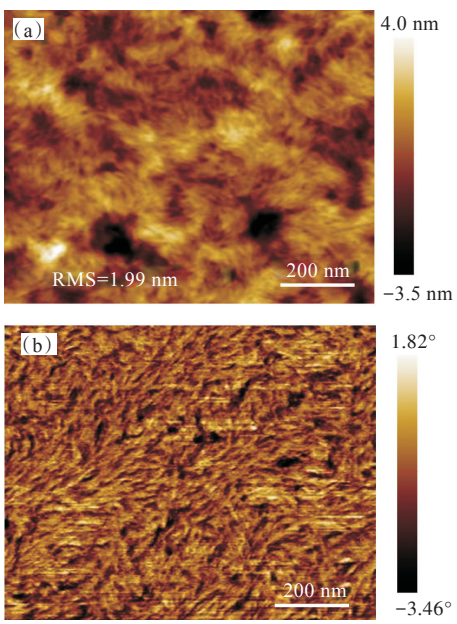


图9　基于PBTTzE∶L-3薄膜的AFM高度图(a)和相图(b)

Fig. 9　AFM height (a) and phase (b) images based on PBTTzE∶L-3 film

3　结　论

本文以结构简单的氧代苯为核心，通过在多位点易修饰苯环上引入具有不同电负性的氟和氧原子，并结合π桥和端基优化，制备出一种新型的中等带隙受体小分子L-3。较强缺电子基团的引入和位阻效应使得该分子展现出较深的HOMO能级(−5.71 eV)和蓝移吸收，对应吸收范围为550~800 nm。选取能级和吸收具有良好匹配特性的聚合物给体材料PBTTzE共混，制备的器件展现出较高的V_{OC}(0.96 V)。然而，较低的J_{SC}和FF使得器件仅获得5.87%的PCE，这主要是由于给受体材料在氯仿加工溶剂中展现出较差的混溶性，导致较严重的相分离，进而抑制了激子解离和电荷传输。因此，优化加工溶剂和筛选给体材料是进一步提升该器件PCE的有效措施。此外，中等带隙和较低HOMO能级的L-3分子作为第三组分引入到二元体系中，可获得更加高效的OSCs。

参考文献

[1] DING P F, YANG D B, YANG S C, et al. Stability of organic solar cells: toward commercial applications [J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(5): 2350-2387.

[2] PARK S, KIM T, YOON S, et al. Progress in materials, solution processes, and long-term stability for large-area organic photovoltaics [J]. Advanced Materials, 2020, 32(51): 2002217.

[3] KIM T, KIM J H, KANG T E, et al. Flexible, highly efficient all-polymer solar cells [J]. Nature Communications, 2015, 6: 8547.

[4] JIANG P C, LIU Y H, SONG J S, et al. Emergence of low-cost and high-performance nonfused ring electron acceptors [J]. Accounts of Chemical Research, 2024, 57(23): 3419-3432.

[5] JIANG Y Y, SUN S M, XU R J, et al. Non-fullerene acceptor with asymmetric structure and phenyl-substituted alkyl side chain for 20.2% efficiency organic solar cells [J]. Nature Energy, 2024, 9(8): 975-986.

[6] WANG J Y, ZHAN X W. Rylene diimide electron acceptors for organic solar cells [J]. Trends in Chemistry, 2019, 1(9): 869-881.

[7] YUAN J, ZHANG Y Q, ZHOU L Y, 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.

[8] ZHAN L L, LI S X, ZHANG S H, et al. Enhanced charge transfer between fullerene and non-fullerene acceptors enables highly efficient ternary organic solar cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(49): 42444-42452.

[9] LI S X, ZHAN L L, LIU F, et al. An unfused-core-based nonfullerene acceptor enables high-efficiency organic solar cells with excellent morphological

stability at high temperatures [J]. Advanced Materials, 2018, 30(6): 1705208.

[10] LIU Y H, ZHANG Z, FENG S Y, et al. Exploiting noncovalently conformational locking as a design strategy for high performance fused-ring electron acceptor used in polymer solar cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(9): 3356-3359.

[11] LI S X, ZHAN L L, LAU T K, et al. Near-infrared nonfullerene acceptors based on benzobis(thiazole) unit for efficient organic solar cells with low energy loss [J]. Small Methods, 2019, 3(12): 1900531.

[12] LIU Z X, YU Z P, SHEN Z Q, et al. Molecular insights of exceptionally photostable electron acceptors for organic photovoltaics [J]. Nature Communications, 2021, 12: 3049.

[13] SHEN Q, HE C L, LI S X, et al. Design of non-fused ring acceptors toward high-performance, stable, and low-cost organic photovoltaics [J]. Accounts of Materials Research, 2022, 3(6): 644-657.

[14] GU X B, ZHANG X, HUANG H. The revival of 4*H*-cyclopenta[2, 1-*b*: 3, 4-*b*′]dithiophene (CPDT) driven by low-cost and high-performance nonfused-ring electron acceptors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(29): 17973-17991.

[15] ZHENG R, GUO Q X, HAO D, et al. Naphthalene core-based noncovalently fused-ring electron acceptors: effects of linkage positions on photovoltaic performances [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(48): 15141-15147.

[16] HOU R, LI M, MA X Q, et al. Noncovalently fused-ring electron acceptors with C_{2v} symmetry for regulating the morphology of organic solar cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(41): 46220-46230.

[17] LU H, WANG X D, WANG H, et al. High-performance nonfused ring electron acceptor with a steric hindrance induced planar molecular backbone [J]. Science China Chemistry, 2022, 65(3): 594-601.

[18] WANG Y Z, LIU Z W, CUI X Y, et al. Small molecule acceptors with a ladder-like core for high-performance organic solar cells with low non-radiative energy losses [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(25): 12495-12501.

[19] LUO D, JIANG Z Y, SHAN C W, et al. Simultaneous tuning of alkyl chains and end groups in non-fused ring electron acceptors for efficient and stable organic solar cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(21): 24374-24385.

[20] ZHOU X, PANG S T, WU B Q, et al. Noncovalent interactions induced by fluorination of the central core improve the photovoltaic performance of A-D-A′-D-A-type nonfused ring acceptors [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(6): 7710-7718.

[21] WU Z H, CHEN Y C, ZHANG L J, et al. A ligand-free direct heteroarylation approach for benzodithiophenedione-based simple small molecular acceptors toward high efficiency polymer solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(6): 3314-3321.

[22] ZHANG X, LI C Q, QIN L Q, et al. Side-chain engineering for enhancing the molecular rigidity and photovoltaic performance of noncovalently fused-ring electron acceptors [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2021, 60(32): 17720-17725.

[23] ZHENG X M, JIANG X L, LIU W L, et al. Boosting organic solar cells to over 18% efficiency through dipole-dipole interactions in fluorinated nonfused ring electron acceptors [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2024, 63(46): e202412854.

[24] ZENG R, ZHANG M, WANG X D, et al. Achieving 19% efficiency in non-fused ring electron acceptor solar cells via solubility control of donor and acceptor crystallization [J]. Nature Energy, 2024, 9(9): 1117-1128.

[25] ZHU X D, LEI Y C, GAO J H, et al. A low-cost wide bandgap polymer based on carboxylate substituted thiazole enables efficient organic solar cells with remarkable batch-to-batch reproducibility [J]. Science China Chemistry, 2025, 68(2): 733-744.

[26] 冯继宝,朱晓东,高建宏,等. 基于三嗪缺电子单元宽带隙聚合物给体材料的合成及光伏性能[J].武汉工程大学学报,2024,46(2):148-154,236.

[27] MA W X, HE X Y, CHEN T Y, et al. Near-infrared non-fused electron acceptors for efficient organic photovoltaics [J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(4): 109099.

[28] ZHANG X, WEI Y N, LIU X Z, et al. Enhancing photovoltaic performances of naphthalene-based unfused-ring electron acceptors upon regioisomerization [J]. Solar RRL, 2021, 5(5): 2100094.

本文编辑:苗 变