

# 苯环侧链喹喔啉非富勒烯受体的合成及光伏性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.01.004

王晓莎<sup>1</sup> 伍小波<sup>2</sup>

蒋历辉<sup>1</sup> 赵盈盈<sup>1</sup>

邹应萍<sup>1</sup>

1. 中南大学

化学化工学院

湖南 长沙 410083

2. 湖南工业大学

冶金与材料工程学院

湖南 株洲 412007

**摘要:**以氟代苯环烷氧链为侧链,将喹喔啉引入稠环电子受体的中间核,设计合成了七元稠环电子受体材料 PhQx-2FIC。分子中多条烷基链的存在保证了 PhQx-2FIC 在常用有机溶剂中具有良好的溶解性,且在 300~800 nm 范围内有较强吸收。以 PBDB-T 为给体材料,器件的能量转化效率(PCE)为 6.98%。添加质量分数为 0.5% 的氯苯(CN)和经 110 °C 热退火处理后,器件的激子解离激离及收集效率得到提高,有更合适的相分离尺寸,基于 PBDB-T/PhQx-2FIC ( $w(\text{PBDB-T}):w(\text{PhQx-2FIC})=1.0:1.2$ ) 共混膜的器件 PCE 达到 7.74%。

**关键词:**喹喔啉;氟原子;非富勒烯受体;侧链策略

**中图分类号:** O633.5; TM914.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2021)01-0022-010

**引文格式:** 王晓莎,伍小波,蒋历辉,等. 苯环侧链喹喔啉非富勒烯受体的合成及光伏性能[J]. 包装学报, 2021, 11(1): 22-31.

## 1 研究背景

近年来,稠环非富勒烯电子受体材料因具有能级和吸收可调、易于提纯等诸多优点,逐渐取代了在受体领域占主导地位的富勒烯及其衍生物材料<sup>[1-2]</sup>。独特的 A-D-A 型窄带隙小分子受体展现出巨大的发展潜力,通过对分子结构中的吸电子(acceptor unit, A)单元和给电子(donor unit, D)单元进行改造,可制备大批性能优越的稠环电子受体材料。目前,研究组普遍采用引达省并二噻吩(indacenodithiophene, IDT)、引达省并二噻吩并噻吩(yindadibenzothiophene, IDTT)、苯并二噻吩(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, BDT)等传

统给电子基团作为 D 单元,合成的受体材料吸收峰值在 800 nm 左右,在近红外区域的吸收相对较弱,这限制了活性层对太阳光的利用<sup>[3-4]</sup>。邹应萍课题组用缺电子熔融稠环结构代替传统的 D 单元,增强了分子间的电子离域,将缺电子单元苯并噻二唑(benzothiadiazole, BT)、苯并三氮唑(benzotriazole, BTA)引入稠环电子受体,制备了一系列性能优越的小分子受体<sup>[5-6]</sup>。特别是 Y6 的吸收边达到 931 nm, PM6:Y6 共混膜的能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)为 15.7%,且当膜厚为 300 nm 时,器件的 PCE 仍然达到 13.6%。此外, Y6 与众多给体材料均有良好的相容性,共混后取得了良好的 PCE<sup>[7]</sup>。如 Liu Q. S. 等<sup>[8]</sup>开发的新

**收稿日期:** 2020-12-12

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21506258);湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ3134);中南大学研究生科研创新项目(2020zzts386)

**作者简介:** 王晓莎(1994-),女,山西太原人,中南大学硕士生,主要研究方向为有机光电材料合成与性能,

E-mail: 1194035845@qq.com

**通信作者:** 蒋历辉(1980-),男,湖南隆回人,中南大学副教授,博士,硕士生导师,主要从事有机功能材料方面的教学与研究, E-mail: jianglh@csu.edu.cn

宽带隙聚合物材料 D18-Y6, 单结电池的 PCE 超过 18%。Y6 的报道显著地推动了有机太阳能电池 (organic solar cells, OSCs) 的发展进程, A-DA' D-A 型小分子受体也为稠环电子受体的设计提供更多参考。

喹喔啉 (quinoxaline, Qx) 是 D-A 型聚合物给体材料中常用的受体单元, 其拥有众多优点, 如合成简单、易于提纯、活性位点多, 能通过侧链来修饰调控光伏性能等<sup>[9-10]</sup>。Zhou Z. C. 等<sup>[11]</sup>将缺电子喹喔啉单元引入稠环电子受体, 得到了性能优良的七元稠环小分子 AQx-1 和 AQx-2。AQx-1 和 AQx-2 在薄膜状态下的吸收边带都超过了 900 nm, 这为更充分利用太阳光谱及获得较高短路电流  $J_{sc}$  提供了先决条件。以 PBDB-TF 为给体材料, 基于 AQx-1 和 AQx-2 的器件  $J_{sc}$  均超过  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 基于 AQx-1 的共混膜表面形貌较差, 而将甲基剪掉得到的 AQx-2 与 PBDB-TF 有更好的共混状态, 器件的双分子复合减少,  $J_{sc}$  和填充因子 (fill factor, FF) 得以提升, PCE 从 13.31% 提升到 16.00%。

为进一步深入研究 Qx 单元在稠环电子受体中的应用, 本文拟将苯侧链取代喹喔啉引入 DAD 单元, 以 5,6-二氟-3-(二氰基亚甲基)酞酮 (2FIC) 为端基, 制备受体 PhQx-2FIC, 并以 PBDB-T 为给体材料, 与 PhQx-2FIC 共混制备光伏器件。

## 2 实验

### 2.1 原料与仪器

#### 1) 原料

5,6-二氟-3-(二氰基亚甲基)酞酮 (分析纯), 华威锐科化工有限公司; 2-氟对溴苯酚、溴代异辛烷、溴化亚铜、溴化锂、苯并噻二唑均为分析纯, 安耐吉化学; 吡啶、亚磷酸三乙酯、邻二氯苯、双三苯基磷、二氯化钼、三丁基氯化锡、超干四氢呋喃 (tetrahydrofuran, THF)、正丁基锂、喹啉、铜粉、巯基乙酸乙酯、三氟甲磺酸、3-溴噻吩、月桂酰氯均为分析纯, 萨恩化学技术 (上海) 有限公司; 氢氧化钾、碘化钾、无水硫酸镁、氢氧化钠、N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF)、氢溴酸、液溴均为分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司; 石油醚、二氯甲烷、甲醇、正己烷、碳酸钾、冰醋酸、氯仿、甲苯均为分析纯, 天津恒兴化学试剂制造有限公司。

#### 2) 仪器

磁力加热搅拌器, Heidolph-LQ1 型, 德国 Heidolph 公司; 电子分析天平, ME-204E 型, 瑞士 Mettler-Toledo 公司; 超纯水仪, Milli-Q 型, 美国 Millipore 公司; 核磁共振仪, Bruker DMX-400 MHz 型, 德国 Bruker 公司; 旋转蒸发仪, Hei-VAP Core ML/G3 型, 德国 Heidolph 公司; 真空干燥箱, 876-1 型, 郑州长城科工贸有限公司; 紫外可见光谱仪, UV-2600 型, 日本岛津公司; 电化学工作站, CHI660E 型, 上海辰华仪器公司。

### 2.2 PhQx-2FIC 的合成

化合物 12,13-二(2-乙基己基)-3,9-二十烷基-12,13-二氢-[1,2,5]噻二唑并[3,4-e]噻吩并[2',3'':4',5']噻吩并[2',3':4,5]吡咯并[3,2-g]噻吩并[2',3':4,5]噻吩并[3,2-b]吡啶 (记为 7) 是合成 Y6 的关键中间体。根据本课题组的前期研究成果, 本文先合成化合物 7, 再以冰醋酸为溶剂, 用锌粉将中心稠环核苯并噻二唑还原成邻苯二胺, 因二胺容易在空气中被氧化, 萃取后旋除溶剂不做提纯, 直接与 1,2-双(5-(2-乙基己基)-4-氟噻吩-2-基)乙烷-1,2-二酮反应得到喹喔啉稠环中心核, 此步反应产率较低, 仅为 40%。接下来用丁基锂和 DMF 上双醛基, 氩气保护下与 5,6-二氟-3-(二氰基亚甲基)酞酮 (2FIC) 在氯仿中反应, 得到 PhQx-2FIC。

PhQx-2FIC 的合成路线如图 1~3 所示, 其中合成的化合物分别记为 a~d, 1~9。

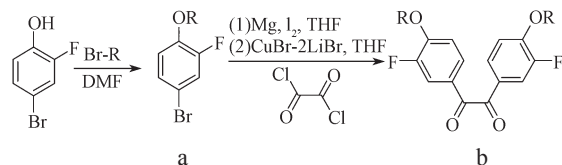


图 1 1,2-二(4-((2-乙基己基)氧代)-3-氟苯基)乙烷-1,2-二酮的合成

Fig. 1 Synthetic of 1,2-bis(4-((2-ethylhexyl)oxo)-3-fluorophenyl)ethane-1,2-dione

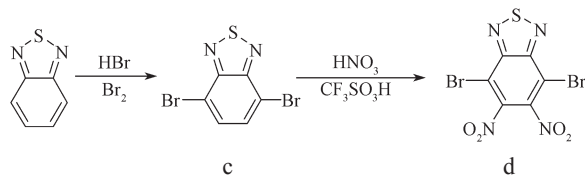


图 2 4,7-二溴-5,6-二硝基苯并[c][1,2,5]噻二唑的合成

Fig. 2 Synthetic of 4,7-dibromo-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazole



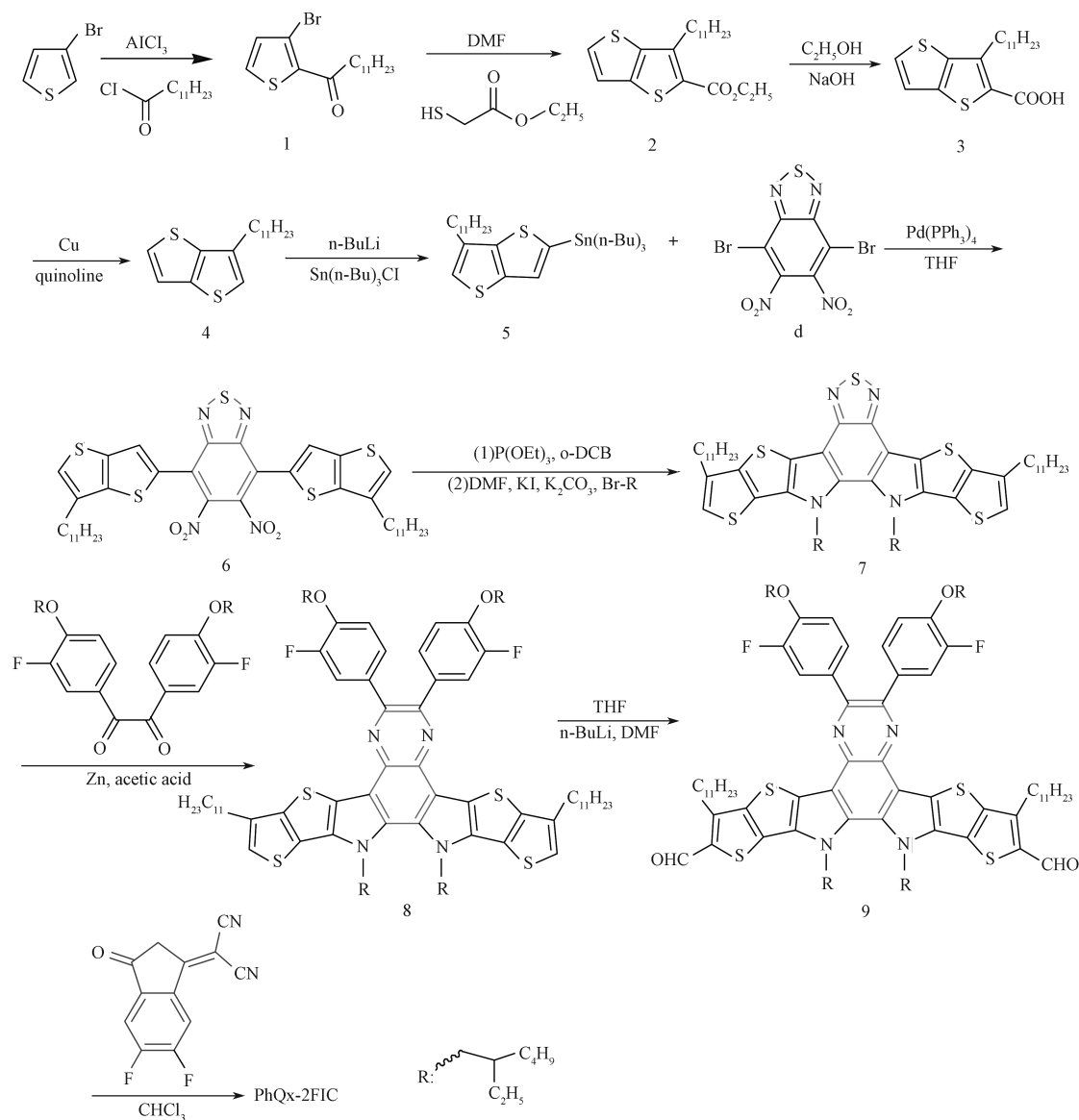


图 3 PhQx-2FIC 的合成路线

Fig. 3 Synthetic route of PhQx-2FIC

1) 化合物 4-溴-1-((2-乙基己基)氧代)-2-氟苯(a)

将 4-溴-2-氟苯酚 (9.55 g, 50 mmol)、溴代异辛烷 (9.65 g, 50 mmol)、碳酸钾 (8.28 g, 60 mmol) 置于 250 mL 的单口烧瓶中, 并加入 100 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺, 抽真空, 氩气保护下, 155 °C 反应 12 h。反应停止后, 冷却至室温, 用二氯甲烷多次萃取, 水洗,  $\text{MgSO}_4$  干燥, 收集有机相。用旋转蒸发器除去二氯甲烷得到 a 的粗产物。粗产物经石油醚过柱, 旋干, 烘干, 得到无色油状液体 a (12.4 g, 产率 82%)。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.50 (d, 1H), 6.68 (d, 2H), 3.89 (d, 1H), 1.67 (hept, 1H), 1.44~1.54 (m, 1H), 1.32~1.49 (m, 3H), 1.23~1.36 (m, 4H), 0.91 (q, 6H)。

2) 化合物 1,2-二(4-((2-乙基己基)氧代)-3-氟苯基)乙烷-1,2-二酮(b)

将镁屑 (1.8 g, 75 mmol)、碘 (3 粒) 放于 100 mL 三口烧瓶中。取化合物 a (7.56 g, 25 mmol) 放于 60 mL 恒压滴液漏斗中。充放气 3 次, 在氩气保护下, 抽取 40 mL THF 加入恒压滴液漏斗中。向烧瓶中滴加少量 a 和 THF 的混合滴液, 用吹风机加热烧瓶底部, 引发反应, 并继续滴加滴液, 滴加完后将升温至 65 °C, 反应 3 h。另外取一个 250 mL 的三口烧瓶, 将溴化亚铜 (3.6 g, 25 mmol)、溴化锂 (4.35 g, 50 mmol) 置于烧瓶中。充放气 3 次, 在氩气保护下, 抽取 50 mL THF, 加入烧瓶中, 0 °C 下搅拌 30 min。

抽取制备好的格氏试剂, 并放于第二个装置的恒压滴液漏斗中。向烧瓶中逐滴滴加格氏试剂, 滴加完毕后, 继续在 0 °C 下反应 1 h。随后, 逐滴滴加草酰氯 (1.56 g, 12 mmol), 滴加完毕后, 室温下反应 3 h, 用冰水淬灭反应, 用二氯甲烷多次萃取, 旋干, 得到粗产物。粗产物经二氯甲烷/石油醚 ( $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{石油醚}}=1:2$ ) 过柱, 旋干, 干燥, 得到淡黄色液体 b (3.76 g, 产率 30%)。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.38~8.23 (m, 4H), 6.93 (s, 2H), 3.92 (d,  $J=4.6$  Hz, 4H), 1.64~1.83 (m, 2H), 1.18~1.49 (m, 18H), 0.71~0.96 (m, 12H)。

### 3) 化合物 4,7-二溴苯并 [c][1,2,5] 噻二唑 (c)

将苯并噻二唑 (13.6 g, 100 mmol)、氢溴酸 (100 mL) 于 500 mL 三口烧瓶。恒压滴液漏斗中放 40 mL 氢溴酸和液溴 (15.4 mL, 300 mmol)。60 °C 下反应 30 min, 逐滴滴加氢溴酸和液溴的滴液, 接着升温至 100 °C, 反应过夜。将搅拌液倒入 500 mL 的冰水中, 并用 HCl 溶液调节 pH 至中性, 抽滤, 水洗, 得到粗产物。乙醇重结晶, 得到黄绿色粉末 c (24.2 g, 产率 83%)。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.50 (d, 2H)。

### 4) 化合物 4,7-二溴-5,6-二硝基苯并 [c][1,2,5] 噻二唑 (d)

将化合物 c (14.6 g, 50 mmol)、三氟甲磺酸 (50 mL) 置于 500 mL 三口烧瓶, 发烟硝酸 (4 g, 65 mmol) 置于恒压滴液漏斗, 0 °C 下搅拌 30 min 后, 滴加发烟硝酸, 升温至 50 °C, 反应过夜。反应停止后, 冷却至室温, 将搅拌液倒入 500 mL 冰水中淬灭反应, 用 NaOH 水溶液中和过量的酸, 抽滤, 乙醇重结晶, 得到淡黄色固体 d (12 g, 产率 63%)。

### 5) 化合物 1-(3-溴噻吩-2-基) 十二烷-1-酮 (1)

将 3-溴噻吩 (32.6 g, 200 mmol)、月桂酰氯 (43.8 g, 200 mmol)、二氯甲烷 (200 mL) 加入 500 mL 三口烧瓶, 0 °C 下搅拌 0.5 h, 并将三氯化铝 (26.6 g, 200 mmol) 分批加入, 室温下反应 5 h。反应结束后, 将搅拌液缓慢倒入 400 mL 冰水中。用二氯甲烷多次萃取, 水洗, 旋干, 得到 1 的粗产物 (63.3 g, 产率 92%)。化合物 1 不需进一步提纯, 能直接用于下一步的并环反应。

### 6) 化合物 3-十一烷基噻吩 [3,2-b] 噻吩-2-甲酸乙酯 (2)

将化合物 1 (51.6 g, 150 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (41.2 g, 300 mmol)、DMF (200 mL) 置于 500 mL 的三

口烧瓶中, 60 °C 下搅拌 0.5 h。随后, 逐滴滴加巯基乙酸乙酯 (16.5 mL, 150 mmol), 反应 24 h。反应结束后, 搅拌液冷却至室温, 用二氯甲烷多次萃取, 水洗, 旋干, 得到化合物 2 的粗产物 (47.8 g, 产率 87%)。化合物 2 直接用于下一步反应。

### 7) 化合物 3-十一烷基噻吩并 [3,2-b] 噻吩-2-羧酸 (3)

将化合物 2 (47.5 g, 130 mmol)、氢氧化钠 (10.4 g, 260 mmol)、水 (100 mL)、甲醇 (50 mL)、THF (50 mL) 置于 500 mL 单口烧瓶中, 80 °C 下反应过夜。反应结束后, 将搅拌液倒入 1000 mL 烧杯中, 加入适量盐酸稀溶液, 调节 pH 至中性, 搅拌 1 h, 抽滤, 得到黄色固体。用石油醚不断冲洗, 得到白色固体 3, 烘干。

### 8) 化合物 3-十一烷基噻吩并 [3,2-b] 噻吩 (4)

将化合物 3 (15 g, 44.4 mmol)、Cu 粉 (1.5 g)、喹啉 (100 mL) 置于 250 mL 单口烧瓶中, 270 °C 下反应 3 h, 反应结束后, 冷却至室温。将反应液倒入 500 mL 烧杯中, 加入适量盐酸稀溶液, 用石油醚萃取, 旋干, 用纯石油醚过柱, 得到无色液体 4 (6.8 g, 产率 52%)。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  12.5 (br,  $J=5.2$  Hz, 1H), 7.59 (d,  $J=5.2$  Hz, 1H), 7.29 (d,  $J=5.2$  Hz, 1H), 3.15 (t,  $J=7.2$  Hz, 2H), 1.69~1.76 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H), 1.28~1.42 (br, 16H), 0.83~0.85 (t,  $J=6.8$  Hz, 3H)。

### 9) 化合物三丁基 (6-十一烷基噻吩并 [3,2-b] 噻吩-2-基) 锡烷 (5)

将化合物 4 (17.6 g, 60 mmol) 置于 250 mL 三口烧瓶, 氩气保护下抽取 100 mL THF 置于三口烧瓶中, 恒压滴液漏斗中放入  $n\text{-BuLi}$  (26.4 mL, 2.5 mol/L)。-78 °C 下搅拌 0.5 h, 逐滴滴加  $n\text{-BuLi}$ , 继续搅拌 2 h 后, 一次性加入三丁基氯化锡 (25.4 g, 78 mmol), 继续搅拌 0.5 h 后, 升至室温, 搅拌过夜。终止反应后, 倒入水中淬灭反应, 用石油醚多次萃取, 经  $\text{MgSO}_4$  除水, 旋干, 得到化合物 5。化合物 5 直接用于下一步反应。

### 10) 化合物 5,6-二硝基-4,7-二 (6-十一烷基噻吩并 [3,2-b] 噻吩-2-基) 苯并 [c][12,5] 噻二唑 (6)

将化合物 5 (32.8 g, 56.3 mmol)、化合物 d (9.5 g, 25 mmol)、甲苯 (130 mL)、催化剂双 (三苯基膦) 二氯化钯 (0.44 g, 1.25 mmol) 放于 250 mL 单口烧瓶, 氩气保护下, 110 °C 反应过夜。终止反应后, 反应混合物冷却至室温, 用二氯甲烷多次萃取, 水洗, 旋蒸。

用二氯甲烷/石油醚 ( $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{石油醚}}=1:3$ ) 过柱, 干燥, 得红色固体 6 (15.4 g, 产率 76%)。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.71 (s, 2H), 7.18 (s, 2H), 2.78 (t,  $J=7.6$  Hz, 4H), 1.75~1.83 (m, 4H), 1.30 (d,  $J=27.9$  Hz, 32H), 0.88 (t,  $J=6.8$  Hz, 6H)。

11) 化合物 12,13-二(2-乙基己基)-3,9-二十一烷基-12,13-二氢-[1,2,5]噻二唑并[3,4-c]噻吩并[2'',3'':4',5']噻吩并[2',3':4,5]吡咯并[3,2-g]噻吩并[2',3':4,5]噻吩并[3,2-b]呋喃 (7)

将化合物 6 (10 g, 12.3 mmol)、亚磷酸三乙酯 (50 mL)、邻二氯苯 (20 mL) 置于 250 mL 单口瓶, 氩气保护下, 180 °C 反应 24 h。终止反应, 反应混合物冷却至室温后, 减压蒸馏除去多余溶剂。向单口瓶中继续加入溴代异辛烷 (15.4 g, 80 mmol)、碘化钾 (0.8 g, 4.9 mmol)、氢氧化钾 (2.4 g, 43.1 mmol)、二甲亚砜 (80 mL), 氩气保护下, 80 °C 搅拌过夜。终止反应后, 反应混合物冷却至室温, 二氯甲烷多次萃取有机相, 旋蒸。用二氯甲烷/石油醚 ( $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{石油醚}}=1:9$ ) 洗脱过柱, 烘干, 得到红色产物 7 (5.1 g, 产率 43%)。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.94 (s, 2H), 4.59-4.48 (m, 4H), 2.75 (t,  $J=7.6$  Hz, 4H), 1.97 (d,  $J=5.9$  Hz, 2H), 1.76~1.83 (m, 4H), 1.21~1.34 (m, 36H), 0.81~0.94 (m, 18H), 0.50~0.60 (m, 12H)。

12) 化合物 13,14-二(2-乙基己基)-6,7-二(4-((2-乙基己基)氧代)-3-氟苯基)-3,10-二十一烷基-13,14-二氢噻吩并[2'',3'':4',5']噻吩并[2',3':4,5]吡咯并[3,2-f]噻吩并[2'',3'':4',5']噻吩并[2',3':4,5]吡咯并[2,3-h]喹啉 (8)

取化合物 7 (2.8 g, 4 mmol)、锌粉 (5.2 g, 80 mmol)、冰醋酸 (120 mL) 于 250 mL 单口瓶, 氩气保护下, 140 °C 反应 0.5 h。搅拌混合物至室温, 抽滤。将滤液转移至另一 250 mL 三口烧瓶, 化合物 b (2 g, 4 mmol) 和冰醋酸 (20 mL) 放入恒压滴液漏斗。氩气保护下, 升温至 60 °C, 滴加滴液, 继续升温至 125 °C, 12 h 后终止反应, 将反应混合物冷却至室温, 用二氯甲烷多次萃取, 用  $\text{MgSO}_4$  干燥, 旋蒸。用二氯甲烷/石油醚 ( $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{石油醚}}=1:10$ ) 洗脱过柱, 旋蒸, 烘干, 得到红色固体 8 (2.0 g, 产率 36%)。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.57 (d,  $J=12.2$  Hz, 2H), 7.40 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 6.93 (s, 4H), 4.59 (t,  $J=8.5$  Hz, 4), 3.92 (d,  $J=4.7$  Hz, 4H), 2.78 (t,  $J=7.3$  Hz, 4H), 2.03 (s, 2H), 1.78 (dd,  $J=15.6, 8.6$  Hz, 6H), 1.39 (dd,  $J=39.6,$

31.6 Hz, 36H), 0.85~1.22 (m, 48H), 0.79 (s, 12H)。

13) 化合物 13,14-二(2-乙基己基)-6,7-二(4-((2-乙基己基)氧代)-3-氟苯基)-3,10-二十一烷基-13,14-二氢噻吩并[2'',3'':4',5']噻吩并[2',3':4,5]吡咯并[3,2-f]噻吩并[2'',3'':4',5']噻吩并[2',3':4,5]吡咯并[2,3-h]喹啉-2,11-二甲醛 (9)

取化合物 8 (1.4 g, 1 mmol) 放入 100 mL 的三口烧瓶, 氩气保护下, 取 40 mL THF 放入三口烧瓶。氩气保护下, 取 n-BuLi (1.4 mL, 1.6 mol/L) 放入恒压滴液漏斗。-78 °C 下, 搅拌 0.5 h 后, 逐滴滴加 n-BuLi, 继续搅拌 2 h。滴加无水 DMF (0.26 mL, 8 mmol), 继续搅拌 0.5 h。室温下搅拌过夜后, 用二氯甲烷多次萃取有机相, 旋蒸。用二氯甲烷/石油醚 ( $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{石油醚}}=1:1$ ) 洗脱过柱, 旋蒸, 烘干, 得到红色产物 9 (0.94 g, 产率 64%)。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.15 (s, 2H), 7.65 (d,  $J=12.1$  Hz, 2H), 7.44 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 7.01 (t,  $J=8.4$  Hz, 2H), 4.69 (t,  $J=7.6$  Hz, 4H), 4.00 (d,  $J=5.6$  Hz, 4H), 3.24 (t,  $J=7.3$  Hz, 4H), 2.08 (s, 2H), 1.82~1.99 (m, 6H), 1.33~1.65 (m, 36H), 1.25 (s, 46H), 0.85 (t,  $J=6.3$  Hz, 12H)。

14) 化合物 PhQx-2FIC

将化合物 9 (0.22 g, 0.15 mmol)、5,6-二氟-3-(二氰基亚甲基)酞酮 (2FIC, 0.27 g, 1.2 mmol)、氯仿 (40 mL)、吡啶 (1 mL) 放入 100 mL 单口烧瓶, 氩气保护下, 反应 24 h。停止反应后, 旋蒸除去溶剂, 粗产物倒入 300 mL 的甲醇中, 并搅拌 1.5 h。用甲醇、正己烷、氯仿依次抽提, 旋干氯仿后, 用二氯甲烷/石油醚 ( $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{石油醚}}=2:1$ ) 洗脱过柱, 得到深黑色产物 PhQx-2FIC (0.13 g, 产率 47%)。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.17 (s, 2H), 8.56 (dd,  $J=9.8$  Hz, 2H), 7.71 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H), 7.61 (d,  $J=12.2$  Hz, 2H), 7.45 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H), 7.04 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H), 4.81 (s, 4H), 4.01 (d,  $J=5.6$  Hz, 4H), 3.28 (t,  $J=7.4$  Hz, 4H), 2.15 (s, 4H), 1.86 (dd,  $J=18.0, 6.5$  Hz, 4H), 1.68~1.11 (m, 66H), 1.05~0.66 (m, 30H)。 $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  188.65, 161.05, 153.58, 151.28, 149.07, 148.87, 148.14, 146.11, 140.11, 138.42, 136.93, 135.66, 135.28, 134.91, 134.19, 133.18, 132.87, 131.95, 129.82, 126.36, 125.19, 123.50, 120.52, 119.41, 117.83, 115.53, 115.10, 114.20, 71.96, 67.86, 55.52, 40.33, 39.45, 31.92, 31.46, 30.46, 30.32, 29.52, 29.33, 29.12, 27.67, 23.82, 23.06, 22.68, 14.12, 13.81, 11.15, 10.33。

PBDB-T 和 PhQx-2FIC 的分子结构如图 4 所示。

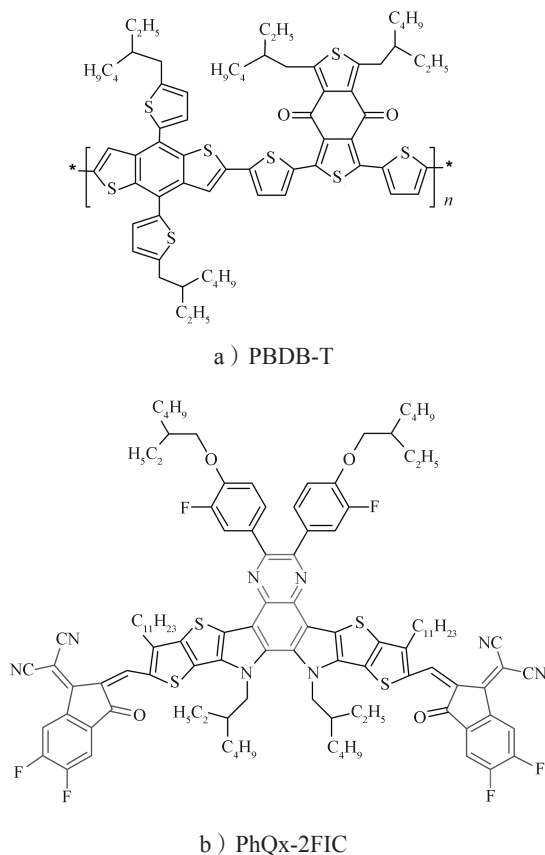


图 4 PBDB-T 和 PhQx-2FIC 的分子结构

Fig. 4 The chemical structures of PBDB-T and PhQx-2FIC

## 2.3 太阳能电池器件的制备

在清洗好的氧化锡锡 (indium tin oxide, ITO)

玻璃基底上旋涂 PEDOT/PSS, 烘箱中烘干后转入手套箱备用。将不同条件的给受体用氯仿溶解并以不同速度旋涂至 PEDOT/PSS 上, 从而制备不同厚度的活性层, 然后将电子传输层旋涂至活性层上, 最后使用蒸镀机将阴极金属铝蒸镀到电子传输层上面, 即得太阳能电池器件。

## 3 结果与讨论

### 3.1 合成

中间体的  $^1\text{H}$  NMR 和目标分子的  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR 使用德国 Bruker AM-400 型核磁共振仪测试, 以四甲基硅烷 (tetramethylsilane, TMS) 作为内标,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂。分析 PhQx-2FIC 的氢谱, 化学位移在 9.17, 8.56 处的分别是分子两端 5, 6-二氟-3-(二氰基亚甲基) 噻酮上的苯环氢, 而与喹啉相连的烷氧基氟苯上的 6 个氢原子吸收峰分别在 7.71, 7.61, 7.45, 吸电子噻酮与稠环核连接的双键氢信号峰在 7.04。化学位移在 4.81 处的是烷氧侧链上与氧原子相连的  $-\text{CH}_2-$  的信号峰, 而 4.01 处是与吡咯环上氮原子相连的  $-\text{CH}_2-$  的信号峰, 3.28 处则是与噻吩环相连的  $-\text{CH}_2-$  的信号峰, 由此可见核磁给出的关键信号峰均与分子结构中氢原子数目相一致, 表明了目标分子结构准确。

### 3.2 光学和电化学特性

PhQx-2FIC 在氯仿溶液中和薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱用岛津 UV-2600 型光谱仪测试, 具体的光学数据如表 1 所示。

表 1 PhQx-2FIC 的电化学参数和光学参数表

Table 1 Electrochemical and optical properties of PhQx-2FIC

化合物	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}/\text{nm}$		$\lambda_{\text{onset}}/\text{nm}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}/\text{eV}$	$(E_{\text{ox}}/E_{\text{HOMO}})/\text{eV}$	$(E_{\text{red}}/E_{\text{LUMO}})/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{cv}}/\text{eV}$
	氯仿溶液	薄膜					
PhQx-2FIC	744	825	876	1.42	1.16/-5.52	-0.63/-3.72	1.80

吸收光谱如图 5a 所示。在氯仿稀溶液中, PhQx-2FIC 在 300~800 nm 内有较强吸收, 最大吸收峰在 744 nm 处。相比溶液吸收, PhQx-2FIC 在薄膜中的吸收发生了红移, 其最大吸收峰在 825 nm 处, 这表明材料在薄膜状态时有更强的聚集性<sup>[12]</sup>。PhQx-2FIC 的薄膜最大吸收边 ( $\lambda_{\text{onset}}$ ) 为 876 nm。根据式 (1) 可得其光学带隙 ( $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ ) 约为 1.42 eV。

$$E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}^{\text{opt}} \quad (1)$$

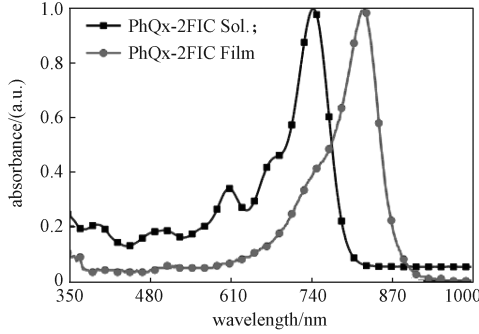
测试 PhQx-2FIC 的电化学性能<sup>[13]</sup> 采用循环伏安法, PhQx-2FIC 的电容电压特性 (capacitance-voltage characteristics,  $C-V$ ) 具体的电化学数据如表 1 所示, 能级图如图 5b 所示。PhQx-2FIC 的起始氧化电位  $E_{\text{ox}}$  和还原电位  $E_{\text{red}}$  分别是 1.16, -0.63 eV。通过式 (2) 计算出 PhQx-2FIC 的 HOMO 能级和 LUMO 能级分



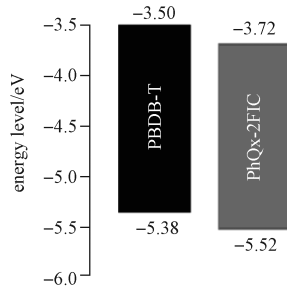
别是  $-5.52$ ,  $-3.72$  eV。

$$E_{\text{HOMO/LUMO}} = -(E_{\text{ox/red}} + 4.8 - E_{\text{Fc/Fc}^+}), \quad (2)$$

式中  $E_{\text{Fc/Fc}^+}$  为二茂铁氧化还原电位均值。



a) 紫外 - 可见吸收光谱图



b) 能级图

图5 PhQx-2FIC 在氯仿溶液和薄膜状态下的紫外 - 可见吸收光谱图和 PBDB-T、PhQx-2FIC 的能级图

Fig. 5 UV-vis absorption spectra of PhQx-2FIC in dilute  $\text{CHCl}_3$  solution and in the film, and diagram energy level of PBDB-T and PhQx-2FIC

### 3.3 载流子迁移率

器件内部电荷迁移率的高低可反映材料载流子传输性能的好坏, 直接影响  $J_{\text{sc}}$  和 FF。为了研究 TA 和 CN 处理对迁移率的影响, 本文用空间电荷限制电流法 (space-charge limited current, SCLC) [14] 测试了 PBDB-T:PhQx-2FIC 共混膜优化前后的电荷迁移率 ( $\mu_e$ ) 和空穴迁移率 ( $\mu_h$ ) (见图 6)。测试  $\mu_h$  和  $\mu_e$  的器件结构分别是 ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T: PhQx-2FIC/Au 和 ITO/ZnO/PBDB-T: PhQx-2FIC/Al。迁移率计算公式 MOTT-Gurney 为:

$$J' = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3}, \quad (3)$$

式中:  $J'$  为电流密度;

$\varepsilon_0$  为真空介电常数;

$\varepsilon_r$  为相对介电常数;

$V$  为有效电压;

$d$  为共混膜厚度。

由图 6a~6b 可知: 无后处理条件下, PhQx-2FIC 的  $\mu_e$  和  $\mu_h$  分别是  $3.95 \times 10^{-5}$ ,  $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 添加质量分数为 0.5% 的氯萘 (1-chloronaphthalene, CN), 110 °C 下经热退火处理 (thermal annealing, TA) 后, PhQx-2FIC 的  $\mu_e$  和  $\mu_h$  分别提升至  $4.4 \times 10^{-5}$ ,  $2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外,  $\mu_h/\mu_e$  值通常用来表征迁移率的平衡性, 更高和更平衡的迁移率有利于器件实现更高的  $J_{\text{sc}}$  和 FF。优化前后器件的  $\mu_h/\mu_e$  值分别是 4.6 和 5.0, 这表明 CN 和 TA 虽然在一定程度上提高了 PBDB-T: PhQx-2FIC 共混膜的迁移率, 却降低了平衡迁移率。较低和较不平衡的迁移率导致 CN 和 TA 对 PhQx-2FIC 器件的  $J_{\text{sc}}$  和 FF 提升有限。

此外, 激子解离和收集效率也会影响  $J_{\text{sc}}$  和 FF。本课题组通过光电流 ( $J_{\text{ph}}$ ) 随有效电压 ( $V_{\text{eff}}$ ) 的变化曲线 [15] 来研究 CN 和 TA 对激子解离和收集的影响。

$$J_{\text{ph}} = J_{\text{L}} - J_{\text{D}}, \quad (4)$$

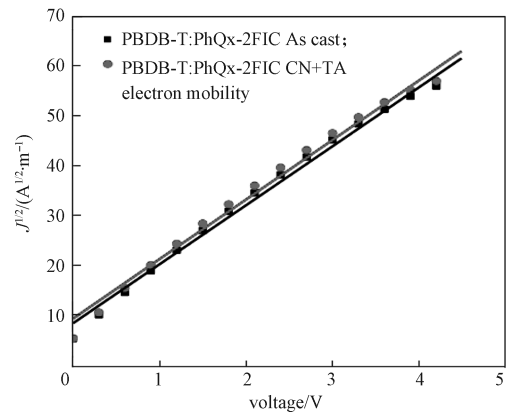
$$V_{\text{eff}} = V_0 - V_{\text{appl}0} \quad (5)$$

式中:  $J_{\text{L}}$  和  $J_{\text{D}}$  分别为光照和黑暗条件下的电流密度;

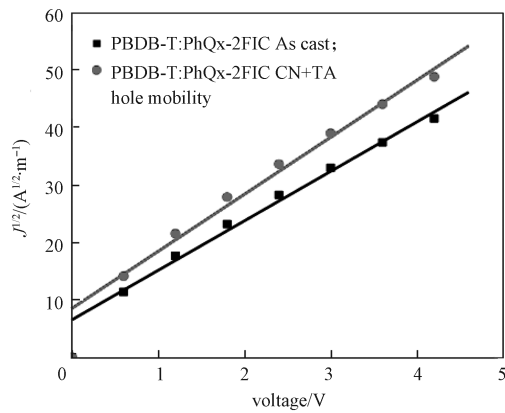
$V_0$  为当  $J_{\text{L}} = J_{\text{D}}$  时的电压;

$V_{\text{appl}}$  为施加在器件上的偏压。

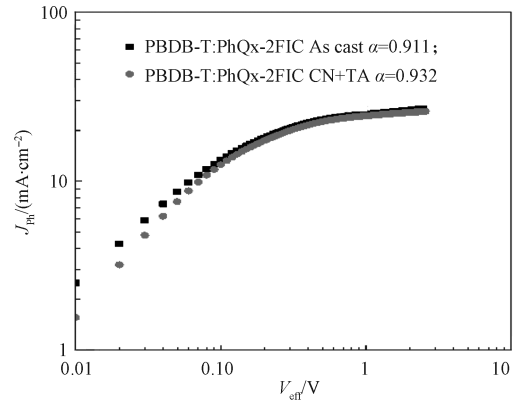
由图 6c 可知: 随着  $V_{\text{eff}}$  的提高,  $J_{\text{ph}}$  逐渐达到饱和值, 该值称为饱和电流密度 ( $J_{\text{sat}}$ ), 这说明此时器件内部的激子解离比较彻底。  $J_{\text{ph}}/J_{\text{sat}}$  ( $P_{\text{diss}}$ ) 通常可以反映器件内部的激子解离和收集效率。PhQx-2FIC 在优化前后的  $P_{\text{diss}}$  分别是 91.1% 和 93.2%, 这说明 CN 和 TA 可以在一定程度上提高 PBDB-T: PhQx-2FIC 共混膜内部的激子解离和收集效率, 进而提升器件的 FF。



a) 电子迁移率



b) 空穴迁移率



c) 光电流和偏压图

图 6 基于 PBDB-T:PhQx-2FIC 的电子迁移率和空穴迁移率、光电流和偏压关系图

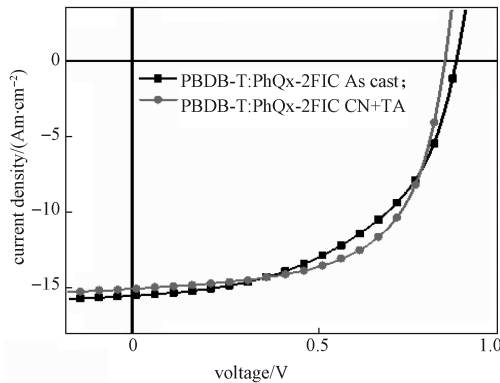
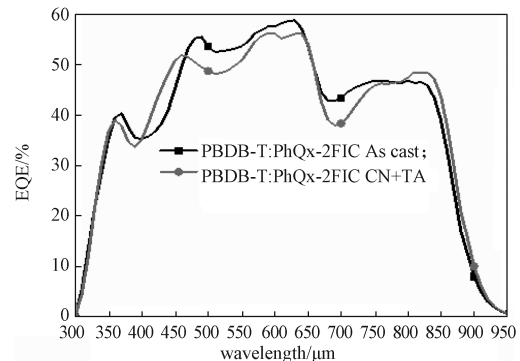
Fig. 6 The electron mobilities and hole mobilities of PBDB-T:PhQx-2FIC, and the relationship between  $V_{\text{eff}}$  and  $J_{\text{ph}}$ 

### 3.4 光伏性能

本课题组研究了以 PBDB-T 为给体、PhQx-2FIC 为受体制备的 OSCs 光伏性能。电池采用传统器件结构: ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T:PhQx-2FIC /PDINO/Al,

并在 AM 1.5G、100  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  的模拟光下对器件性能进行测试。

器件优化前后的  $J-V$  和 EQE 曲线如图 7 所示, 具体数据见表 2。

a)  $J-V$  曲线

b) EQE 曲线

图 7 基于 PBDB-T:PhQx-2FIC 的  $J-V$  和 EQE 曲线图Fig. 7 The  $J-V$  and EQE curves of the OSCs based on PBDB-T:PhQx-2FIC表 2 在 AM 1.5G、100  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  模拟太阳光下, PBDB-T:PhQx-2FIC 共混膜的光伏性能Table 2 Photovoltaic performance for inverted devices based on PBDB-T:PhQx-2FIC under the illumination of AM 1.5 G, 100  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 

活性层 <sup>a</sup>	质量比	CN 质量分数 /%		热退火温度 /°C	
		优化前	优化后	优化前	优化后
PBDB-T:PhQx-2FIC	1:1.2	0	0.5	未退火处理	110
		$V_{\text{oc}}/\text{V}$		$J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	
优化前	优化后	优化前	优化后	FF/%	PCE/%
0.87	0.84	15.52	15.13	51.68	60.96
				6.98	7.74

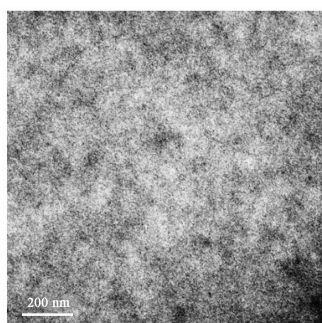
注: 上标 a 表示质量浓度为 16  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

由图 7a 可知, PBDB-T 和 PhQx-2FIC 的最优质量比为 1:1.2。优化前, PBDB-T:PhQx-2FIC 共混膜的 PCE 为 6.98%,  $V_{oc}$  为 0.87 V,  $J_{sc}$  为  $15.52 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , FF 为 51.68%。器件优化对于光伏性能的提升非常重要, 溶剂添加剂<sup>[16]</sup>和热退火<sup>[17]</sup>是最常用的优化手段。经过添加质量分数为 0.5% 的 CN 和 110 °C TA 处理后, 器件的  $V_{oc}$  和  $J_{sc}$  略有降低, 分别是 0.84 V 和  $15.13 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而 FF 则大幅提升至 60.96%, 最终 PCE 提升至 7.74%。

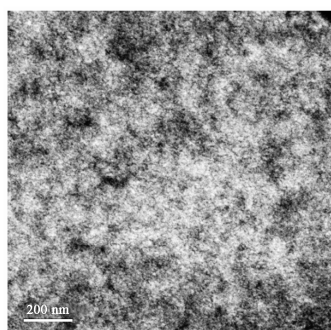
由图 7b 可知, 共混膜在 300~900 nm 内有较宽的响应, 优化前后 PBDB-T:PhQx-2FIC 共混膜有相似的 EQE 曲线, 甚至共混膜在优化前的最大响应值要略大一些。从 EQE 曲线计算得到优化前后的  $J_{sc}$  分别是 15.68,  $15.47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 这与  $J-V$  测试得到的  $J_{sc}$  的误差在 3% 以内, 验证了测试结果的准确性。

### 3.5 共混膜形貌

共混膜形貌对载流子迁移率和激子解离及收集有较大影响。通过透射电子显微镜对 PBDB-T:PhQx-2FIC 共混膜的表面形貌进行了探究, 如图 8 所示。



a) 优化前



b) 优化后

图 8 优化前后 PBDB-T:PhQx-2FIC 的共混膜形貌

Fig. 8 The as cast and optimal device active layer based on PBDB-T:PhQx-2FIC

由图可知, 优化前后, PBDB-T 和 PhQx-2FIC 都

有良好的相容性。优化前, 共混膜的相分离尺寸过小; 优化后, 共混膜形成有合适的相分离和良好的网络互穿结构, 有利于激子的解离和载流子的传输, 因而获得了较高的 FF。

## 4 结论

本课题组合成了基于苯环侧链喹啉的稠环电子受体 PhQx-2FIC, 并以 PBDB-T 为给体材料、PhQx-2FIC 为受体材料制备了光伏器件。分子中多条烷基链的存在保证了 PhQx-2FIC 在常用有机溶剂中的良好溶解性, 且 PhQx-2FIC 在 300~900 nm 都有较强的吸收光谱。在无任何后处理的情况下, 器件的 PCE 为 6.98%。通过添加质量分数为 0.5% 的 CN 和 110 °C TA 处理后, 器件的 PCE 提高至 7.74%。可见, CN 和 TA 处理提高了器件内部的激子解离激离及收集效率, 有更合适的相分离尺寸, 较为显著提高了 FF, FF 的提高弥补了  $J_{sc}$  和  $V_{oc}$  的下降。

### 参考文献:

- [1] XIAO B, TANG A L, ZHANG J Q, et al. Achievement of High  $V_{oc}$  of 1.02 V for P3HT-Based Organic Solar Cell Using a Benzotriazole-Containing Non-Fullerene Acceptor[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(8): 1602269.
- [2] HOU J H, INGANÄS O, FRIEND R H, et al. Organic Solar Cells Based on Non-Fullerene Acceptors[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(2): 119-128.
- [3] XU W D, GAO F. The Progress and Prospects of Non-Fullerene Acceptors in Ternary Blend Organic Solar Cells[J]. *Materials Horizons*, 2018, 5(2): 206-221.
- [4] HUANG W C, CHENG P, YANG Y, et al. High-Performance Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells Based on Multiple-Donor or Multiple-Acceptor Components[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(8): 1705706.
- [5] ZHAO Y Y, CHEN H G, ZHU C, et al. Fine-Tuning the Energy Levels and Morphology via Fluorination and Thermal Annealing Enable High Efficiency Non-Fullerene Organic Solar Cells[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(11): 3310-3318.
- [6] LUO M, ZHAO C Y, YUAN J, et al. Semitransparent Solar Cells with over 12% Efficiency Based on a New Low Bandgap Fluorinated Small Molecule Acceptor[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3(11): 2483-

- 2490.
- [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] LIU Q S, JIANG Y F, JIN K, et al. 18% Efficiency Organic Solar Cells[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(4): 272–275.
- [9] WANG T, JIANG L H, YUAN J, et al. A New Fluoropyrido[3, 4-b]Pyrazine Based Polymer for Efficient Photovoltaics[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(14): 2227–2234.
- [10] XU S T, FENG L L, YUAN J, et al. Hexafluoroquinoxaline Based Polymer for Nonfullerene Solar Cells Reaching 9.4% Efficiency[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 18816–18825.
- [11] ZHOU Z C, LIU W R, ZHOU G Q, et al. Subtle Molecular Tailoring Induces Significant Morphology Optimization Enabling over 16% Efficiency Organic Solar Cells with Efficient Charge Generation[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(4): 1906324.
- [12] ZHAO Y Y, ZHOU L Y, WU X B, et al. Ternary Organic Solar Cells: Improved Optical and Morphological Properties Allow an Enhanced Efficiency[J/EB]. *Chinese Chemical Letters*, 2020.[2020-11-07]. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.09.032>.
- [13] ZHOU L Y, LAU T K, PENG H J, et al. Realizing 8.6% Efficiency from Non-Halogenated Solvent Processed Additive Free all Polymer Solar Cells with a Quinoxaline Based Polymer[J]. *Solar RRL*, 2019, 3(4): 1800340.
- [14] FAN L, CHEN G H, JIANG L H, et al. Benzodichalcogenophene-Diketopyrrolopyrrole Small Molecules as Donors for Efficient Solution Processable Solar Cells[J]. *Chemical Physics*, 2017, 493: 77–84.
- [15] LI Z, LIN J D A, PHAN H, et al. Competitive Absorption and Inefficient Exciton Harvesting: Lessons Learned from Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics Utilizing the Polymer Acceptor P(NDI2OD-T2)[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(44): 6989–6998.
- [16] ZHU H N, LI M, HU J P, et al. Ultrafast Investigation of Intramolecular Charge Transfer and Solvation Dynamics of Tetrahydro[5]-Helicene-Based Imide Derivatives[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 24313.
- [17] XIAO Z, YE G, LIU Y, et al. Pushing Fullerene Absorption into the Near-IR Region by Conjugately Fusing Oligothiophenes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(36): 9038–9041.

(责任编辑: 邓 彬)

## Synthesis and Photovoltaic Properties of Quinoxaline Non-Fullerene Acceptors Containing Benzene Side Chain

WANG Xiaosha<sup>1</sup>, WU Xiaobo<sup>2</sup>, JIANG Lihui<sup>1</sup>, ZHAO Yingying<sup>1</sup>, ZOU Yingping<sup>1</sup>

( 1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** A seven ring electron acceptor PhQx-2FIC was designed and synthesized by using quinoxaline (Qx) containing fluorinated phenylalkoxy side chain as intermediate nucleus. The existence of multiple alkyl chains in the molecule ensured that PhQx-2FIC exhibited good solubility in common organic solvents and had strong absorption in the range of 300–800 nm. The energy conversion efficiency (PCE) of the device was 6.98% using PBDB-T as the donor material. The efficiency of devices based on PBDB-T:PhQx-2FIC( $w(\text{PBDB-T}):w(\text{PhQx-2FIC})=1.0:1.2$ ) reached 7.74% after 0.5% 1-Chloronaphthalene(CN) and 110 °C annealing treatment due to the improvement in the exciton dissociation and collection efficiency in the device..

**Keywords:** quinoxaline (Qx); fluorine atom; non-fullerene acceptor; side chain strategy