

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 5 月 14 日 (14.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/093286 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 333/24 (2006.01) H01L 51/46 (2006.01)
C07D 333/78 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/114431

(22) 国际申请日: 2018 年 11 月 7 日 (07.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811316140.4 2018 年 11 月 7 日 (07.11.2018) CN

(71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路
866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: 李昌治(LI, Changzhi); 中国浙江省杭州
市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。
余志鹏(YU, Zhipeng); 中国浙江省杭州市西湖
区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 刘
志玺(LIU, Zhixi); 中国浙江省杭州市西湖区
余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 秦冉
(QIN, Ran); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘
路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 陈红征(CHEN,
Hongzheng); 中国浙江省杭州市西湖区余杭
塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 杭州求是专利事务所有
限公司(HANGZHOU QIUSHI PATENT OFFICE
CO.,LTD.); 中国浙江省杭州市西湖区玉古

路 147 号 黄鸿年科技综合大楼 215 室 / 傅
朝栋, Zhejiang 310013 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: NON-FUSED ELECTRON ACCEPTOR MATERIAL, PREPARATION METHOD AND ORGANIC SOLAR CELL
CONSTRUCTED USING SAME

(54) 发明名称: 一种非耦合电子受体材料、制备方法及其构筑的有机太阳能电池

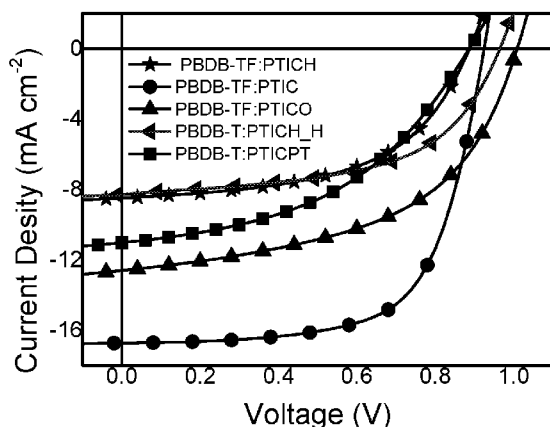


图 1

(57) Abstract: A non-fused electron acceptor material, a preparation method and an organic solar cell constructed using same. The organic solar cell comprises a substrate, a negative electrode, an electron transport layer, an active layer, a positive electrode modification layer and a positive electrode, the active layer being a blend film of a polymer donor and a novel acceptor. The prepared organic solar cell has a high open-circuit voltage V_{oc} (0.9 to 1.1 V) and a broadened spectral response range (300-850nm), and the energy conversion efficiency (PCE) can exceed 10.00%.

(57) 摘要: 一种非耦合电子受体材料、制备方法及其构筑的有机太阳能电池, 它包括衬底、阴极、电子传输层、活性层、阳极修饰层和阳极, 其中活性层为聚合物给体和新型受体的共混膜。所制备的有机太阳能电池具有很高的开路电压 V_{oc} (0.9 ~ 1.1V) 和拓宽的光谱响应范围(300-850nm), 能量转换效率(PCE)最高可超过10.00%。

WO 2020/093286 A1

一种非稠合电子受体材料、制备方法及其构筑的有机太阳能电池

技术领域

本发明属于能源材料领域，尤其涉及一种非稠合电子受体材料及其应用。

背景技术

基于非富勒烯受体的有机光伏材料近年来发展迅猛。其中，二元器件的最高效率已经超过 14% (Adv. Mater. 2018, 1800868)，而叠层器件的最高效率已经超过 17% (Science DOI: 10.1126/science.aat2612)。然而，目前高效的非富勒烯受体大都属于稠环类材料。这不仅可以保持材料的平面性，以确保分子内电荷转移过程 (ICT) 的有效进行，同时，利用稠环分子上 sp^3 碳原子延伸出来的侧基可以有效避免分子过度堆积，以调控相形貌。(Nat. Mater. 2018, 17, 119; Nat. Rev. Mater. 2018, 3, 18003; Nat. Photon. 2018, 12, 131.) 然而，稠环类分子合成过程繁琐，这不仅增加了材料合成成本、不利于推进其工业化进程，也对深入研究非富勒烯受体的构效关系造成了一定的阻碍。

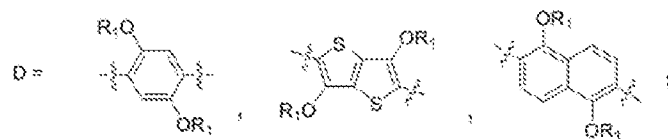
发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足，并提供一种非稠合电子受体材料。该材料制备简便，在优化受体结构和反应路线的同时，相应的太阳能电池仍能保持高的光电转化效率。

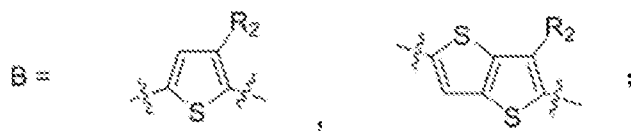
本发明所采用的具体技术方案如下：

一种非稠合电子受体材料，分子结构为 A-B-D-B-A 形式。

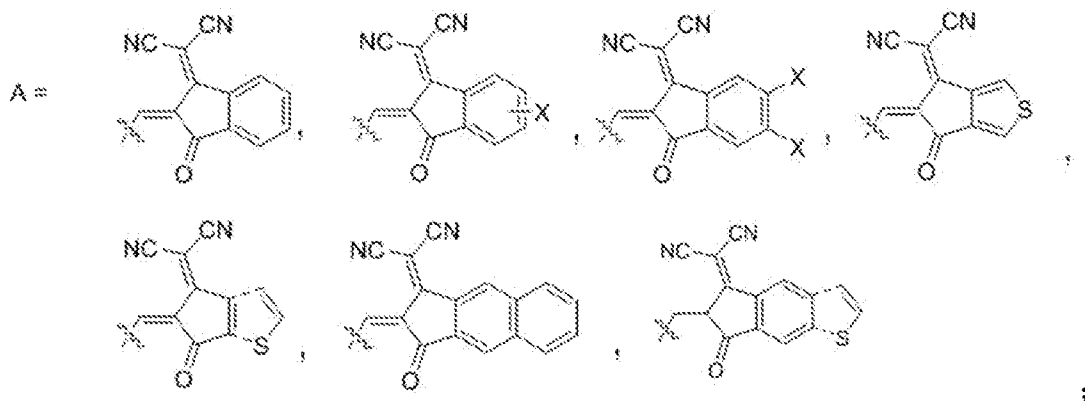
其中，D 为如下化学结构式中的一种，作为给体基团：



其中，B 为如下化学结构式中的一种，作为桥连基团：



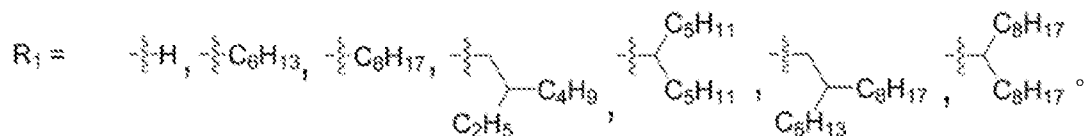
其中，A为如下化学结构式中的一种，作为受体基团：



式中， R_1 及 R_2 为修饰增溶基团， X 为卤素原子。

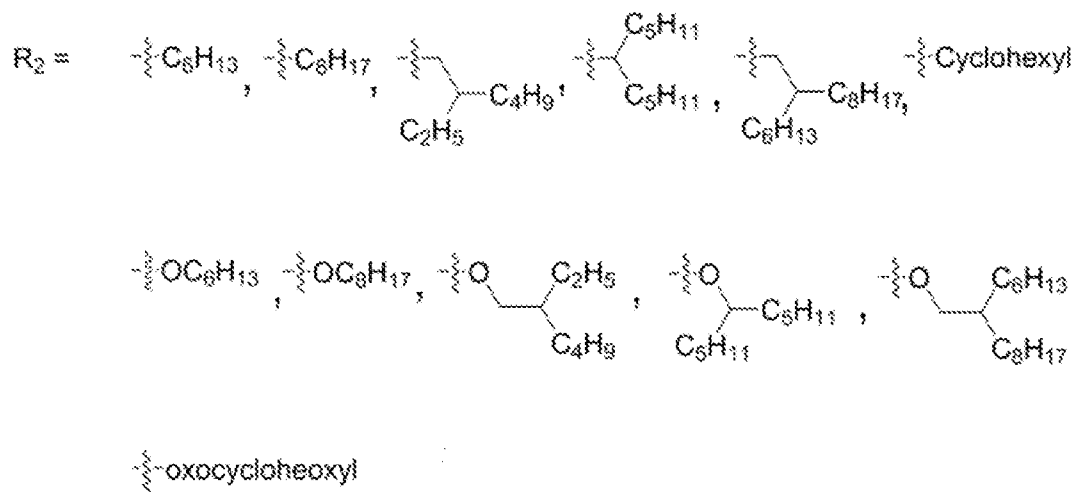
作为优选，修饰增溶基团 R₁ 包括 H、C1-C18 的支链烷基及 C1-C18 的直链烷基。

进一步优选，修饰增溶基团 R_1 为如下化学结构式中的一种：



作为优选，修饰增溶基团 R₂ 包括 C1-C18 的支链烷基、C1-C18 的支链烷氧基、C1-C18 的直链烷基、C1-C18 的直链烷氧基、C3-C7 的环烷基及 C3-C7 的环烷氧基。

进一步优选，修饰增溶基团 R_2 为如下化学结构式中的一种：



本发明还提供了一种非稠合电子受体材料的制备方法，包括如下步骤：

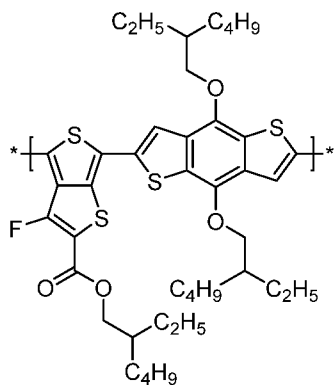
1) 以含二溴二醇的芳基及烷基醇为原料，通过 SN2 反应，制备给体基团 D 两侧连有 Br 的化合物 1；

2) 以化合物 1 为原料，在醋酸钯及三环己基膦氟硼酸盐的催化下，偶联噻吩醛基化合物或并二噻吩醛基化合物，得到化合物 2；

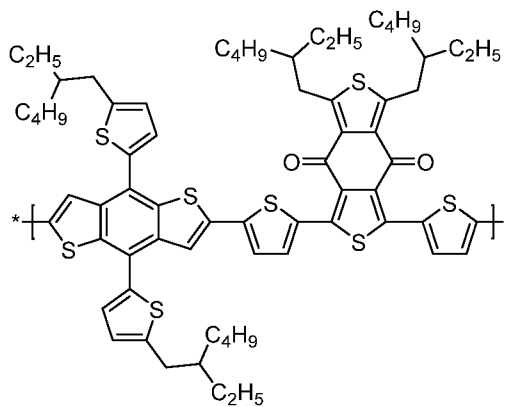
3) 以化合物 2 及 3-(二氰基亚甲基)茚-1-酮或其衍生物为原料，以氯仿为溶剂、吡啶为催化剂，通过 Knoevenagel 反应得到所述非稠合电子受体材料。

本发明还提供了一种有机太阳能电池，包括活性层。活性层包括供体材料及所述的一种非稠合电子受体材料。

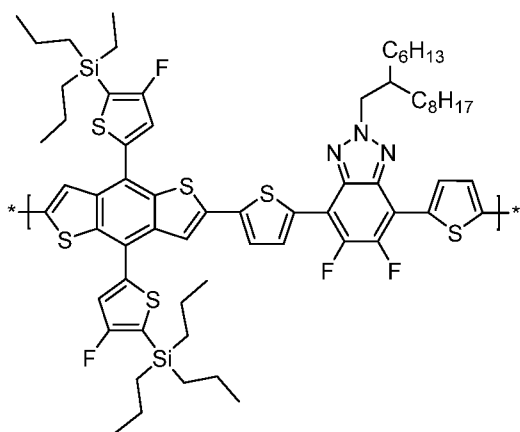
作为优选，活性层为非稠合电子受体材料及供体材料的共混膜。其中供体材料为如下化学结构式中的一种：



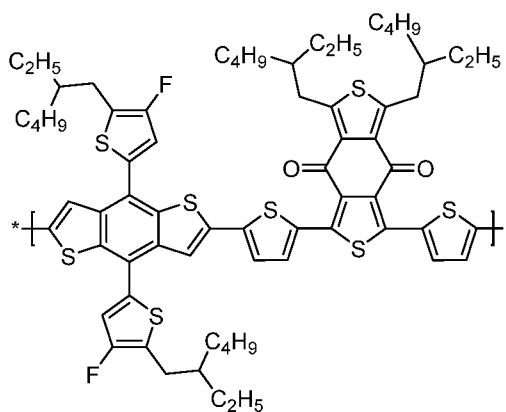
PTB7



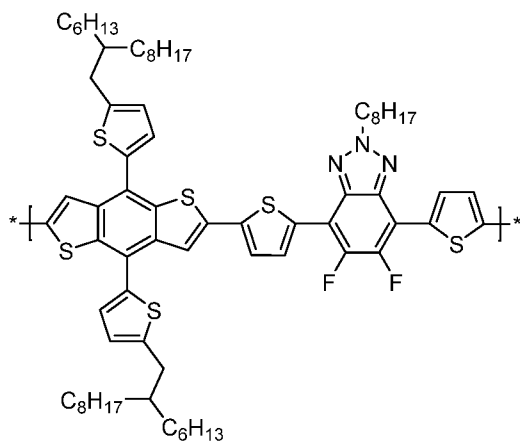
PBDB-T



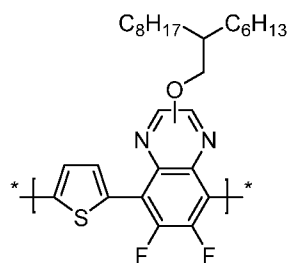
J71



PBDB-TF



J51



PTQ10

进一步优选, 活性层中供体材料与非耦合电子受体材料的质量比为 1: 5~5: 1, 活性层的厚度为 10~1000 nm。

进一步优选, 活性层经过退火处理, 退火温度为 20~250 °C, 退火时间为 1~60 min。

作为优选,有机太阳能电池为层状结构,其顺序由下至上分别为衬底、阴极、电子传输层、活性层、空穴传输层、和阳极。其结构如图 2 所示。

进一步优选,电子传输层为 ZnO ,空穴传输层为 MoO_3 ,所述阴极为 ITO,所述的阳极为 Ag。

本发明相对于现有技术而言,具有以下有益效果:

本发明利用碳氢活化反应构建非稠合共轭骨架、制备出新型的有机太阳能电池的受体。反应过程简洁高效、符合原子经济学。此外,基于非稠合骨架的有机太阳能电池受体材料合成成本低廉,且吸收范围广,能级合适。基于这类分子,可以构筑一系列高效的有机光伏材料。

附图说明

图 1 为各有机太阳能电池在光照下的电流-电压曲线。

图 2 为太阳能电池基本结构。

图中:阳极 1、空穴传输层 2、活性层 3、电子传输层 4、阴极 5、衬底 6。

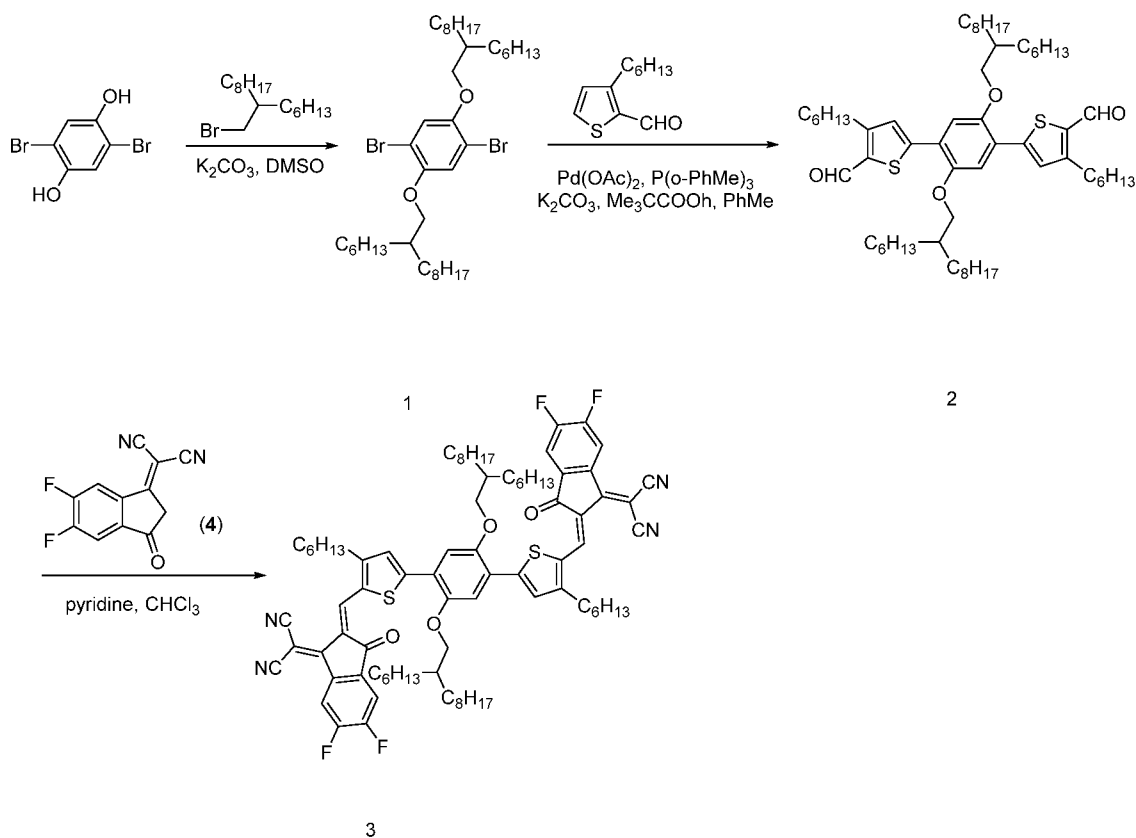
具体实施方式

下面结合附图和具体实施方式对本发明做进一步阐述和说明。本发明中各个实施方式的技术特征在没有相互冲突的前提下,均可进行相应组合。

需要说明的是,下述各实施例中的试剂、材料,如无特殊说明,均可采用市售材料。另外,各实施例的合成路线方程式中部分化合物带有编号,在后续的描述中考虑描述方便,将在部分位置用编号表示该化合物。实施例中所采用的供体材料结构式如发明内容部分所述。

实施例 1

利用 1,4-二溴-2,5-二羟基苯为初始原料合成 PTIC,反应方程式为:



其中, 中间体 **1** 用文献 *Angewandte Chemie, International Edition*, **2016**, 55(2), 703-707;报道的方法合成。中间体 **2** 及最终产物 **3** 的合成步骤为:

氩气保护下, 将中间体 **1** (395 mg, 0.55 mmol), 3-己基噻吩甲醛 (320 mg, 1.64 mmol), 三环己基膦氟硼酸盐 (8.1 mg, 0.022 mmol), 三甲基乙酸 (17 mg, 0.17 mmol), 碳酸钾 (114 mg, 0.83 mmol), 甲苯 (20 mL) 置于 Schlenk 真空密封瓶。液氮冷冻后, 然后进行三次抽真空充氩气的循环, 随后加入 $Pd(OAc)_2$ (2.5 mg, 0.011 mmol), 再冻抽三次。在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 加热回流 24 小时。反应结束后, 用二氯甲烷对反应液进行萃取, 收集有机相, 然后水洗, 旋蒸除去溶剂, 粗产物最后用在硅胶柱色谱上进行纯化, 得到 0.34 g 产物 **2** (黄色固体, 产率 65%)。

氩气保护下, 将中间体 **2** (0.15 g, 0.16 mmol), **4** (110 mg, 0.48 mmol) 溶于氯仿 (30 mL) 中, 并加入吡啶 (0.5 mL)。在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 加热回流 12 小时。反应结束后, 用二氯甲烷对反应液进行萃取, 收集有机相, 然后水洗, 旋蒸除去溶剂, 粗产物最后依次用甲醇、丙酮洗, 随后在氯仿和甲醇混合溶液中重结晶, 得到 0.14 g 产物 **3** (PTIC, 黑色固体, 产率 67%)。

实施例 2

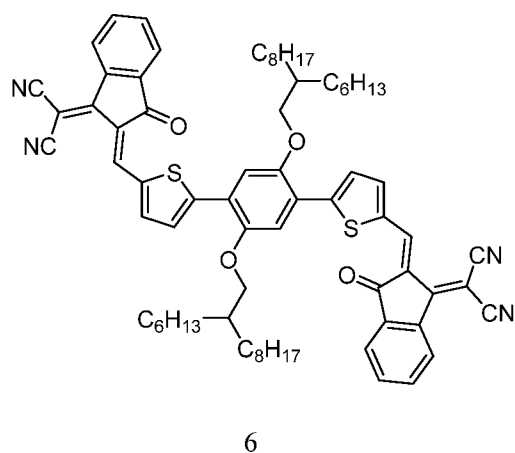
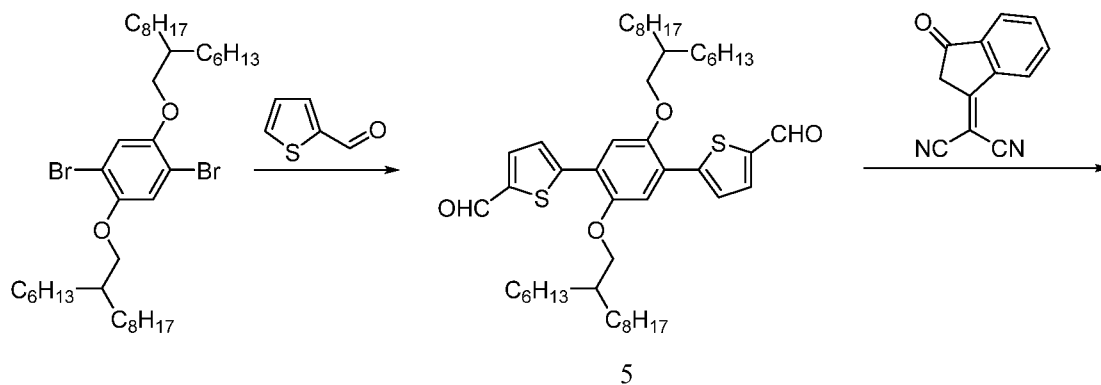
将表面刻蚀有条状 ITO（阴极）的透明导电玻璃依次用清洗剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声振荡清洗后，烘干，再用氧等离子体处理 15 分钟；然后在导电玻璃表面上旋涂氧化锌，转速为 3000 r/min，150 °C 干燥 10 分钟；接着，在其上旋涂 PBDB-TF 与 PTIC 的混合溶液，转速为 3000 r/min，溶液的总浓度为 15 mg/mL，溶剂为氯苯，PBDB-TF 与 PTIC 的重量比为 1: 1.2，旋涂时间为 40 秒，得到一层厚度为 100 nm 的 PBDB-TF 与 PTIC 的共混膜（活性层）；120 °C 退火处理 10 分钟；然后在活性层上旋涂上一层 MoO_3 ，转速为 3000 r/min，溶液的浓度为 2 mg/ml；最后，在压力低于 5×10^{-4} Pa 的真空下蒸镀上一层 100 nm 厚的 Ag，从而得到了一个完整的有机太阳能电池器件。

在光照强度为 100 mW/cm^2 的 AM1.5 模拟太阳光照射下，测试该器件的电流—电压曲线，从中得到开路电压为 0.93 V，短路电流密度为 16.73 mA/cm^2 ，填充因子为 0.66，光电能量转换效率为 10.27 %。

图 1 给出了该器件在光照强度为 100 mW/cm^2 的 AM1.5 模拟太阳光照射下的电流—电压曲线。

实施例 3

利用 1, 4-二溴-2, 5-二羟基苯为初始原料合成 PTICH_H，反应方程式为：



其中, 中间体 **1** 用文献 *Angewandte Chemie, International Edition*, **2016**, 55(2), 703-707;报道的方法合成。中间体 **5** 及目标产物 **6** 的合成步骤为:

将 **1** (395 mg, 0.55 mmol), K_2CO_3 (114 mg, 0.83 mmol), 醋酸钯 (2.5 mg, 0.011 mmol), $PCy_3 \cdot HBF_4$ (8.1 mg, 0.022 mmol) 和三甲基乙酸 (17 mg, 0.17 mmol) 加入 50 mL 两口圆底烧瓶。烧瓶接连 N_2 三次抽换气。然后在 N_2 保护下加入 2-噻吩甲醛 (185 mg, 1.65 mmol) 和甲苯 (15 mL)。反应液在 N_2 氛围下 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 加热回流 16 小时。反应结束后, 冷却到室温, 加入饱和食盐水, 并用二氯甲烷萃取三次, 合并有机层, 使用无水硫酸镁干燥并过滤, 使用减压蒸馏移除溶剂, 并用硅胶柱以正己烷和二氯甲烷的混合液作为洗脱剂过柱提纯, 得到黄色固体产物 **5** (300 mg, 产率 70%)。

将 **5** (200 mg, 0.26 mmol) 和 2-(3-氧-2,3-二氢茚-1-亚基) 丙二腈 (250 mg, 1.29 mmol) 加入 50 mL 两口圆底烧瓶。烧瓶接连 N_2 三次抽换气。然后在 N_2 保护下, 加入氯仿 (30 mL) 和吡啶 (1 mL)。反应液在 N_2 氛围下 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 加热回流 12 小时。

反应结束后，冷却到室温，加入饱和食盐水，并用氯仿萃取三次，合并有机层，使用无水硫酸镁干燥并过滤，使用减压蒸馏移除溶剂，并用硅胶柱以氯仿作为洗脱剂过柱提纯，得到深蓝色固体产物 **6** (PTICH_H, 256 mg, 产率 87%)。

实施例 4

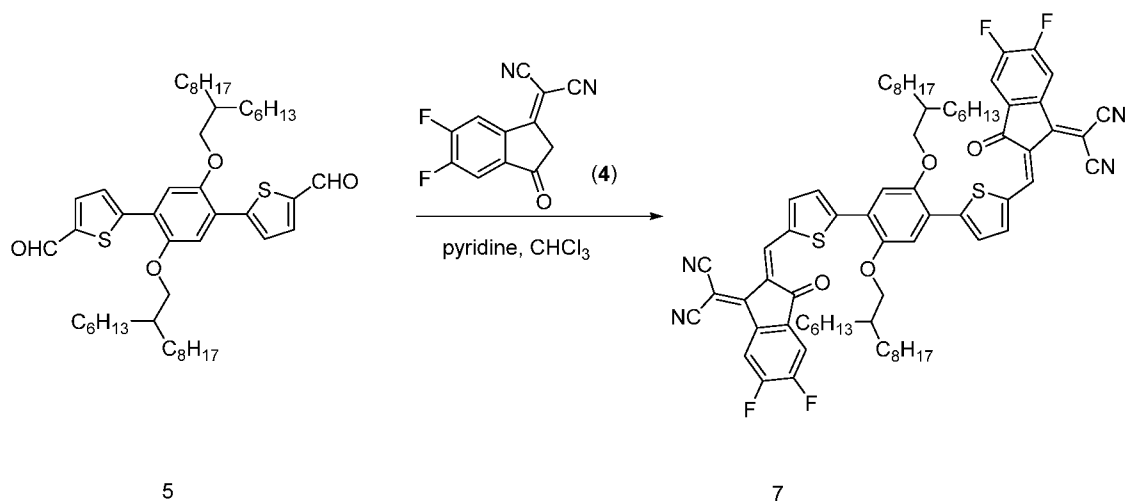
将表面刻蚀有条状 ITO (阴极) 的透明导电玻璃依次用清洗剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声振荡清洗后，烘干，再用氧等离子体处理 15 分钟；然后在导电玻璃表面上旋涂氧化锌，转速为 3000 r/min, 150 °C 干燥 10 分钟；接着，在其上旋涂 PBDB-T 与 PTICH_H 的混合溶液，转速为 3000 r/min, 溶液的总浓度为 15 mg/ml, 溶剂为氯苯, PBDB-T 与 PTICH_H 的重量比为 1: 1.1, 旋涂时间为 40 秒, 得到一层厚度为 100 nm 的 PBDB-T 与 PTICH_H 的共混膜 (活性层); 120 °C 退火处理 10 分钟; 然后在活性层上旋涂上一层 MoO₃, 转速为 3000 r/min, 溶液的浓度为 2 mg/ml; 最后, 在压力低于 5×10^{-4} Pa 的真空下蒸镀上一层 100 nm 厚的 Ag, 从而得到了一个完整的有机太阳能电池器件。

在光照强度为 100 mW/cm² 的 AM1.5 模拟太阳光照射下, 测试该器件的电流-电压曲线, 从中得到开路电压为 0.97 V, 短路电流密度为 8.29 mA/cm², 填充因子为 0.55, 光电能量转换效率为 4.43 %。

图 1 给出了该器件在光照强度为 100 mW/cm² 的 AM1.5 模拟太阳光照射下的电流-电压曲线。

实施例 5

利用 1, 4-二溴-2, 5-二羟基苯为初始原料合成 PTICH, 反应方程式为:



氩气保护下，将中间体 **5** (0.12 g, 0.16 mmol), **4** (110 mg, 0.48 mmol) 溶于氯仿 (30 mL) 中，并加入吡啶 (0.5 mL)。在 80 °C 加热回流 12 小时。反应结束后，用二氯甲烷对反应液进行萃取，收集有机相，然后水洗，旋蒸除去溶剂，粗产物最后依次用甲醇、丙酮洗，随后在氯仿和甲醇混合溶液中重结晶，得到 0.13 g 产物 **7** (PTICH, 黑色固体, 产率 68 %)。

实施例 6

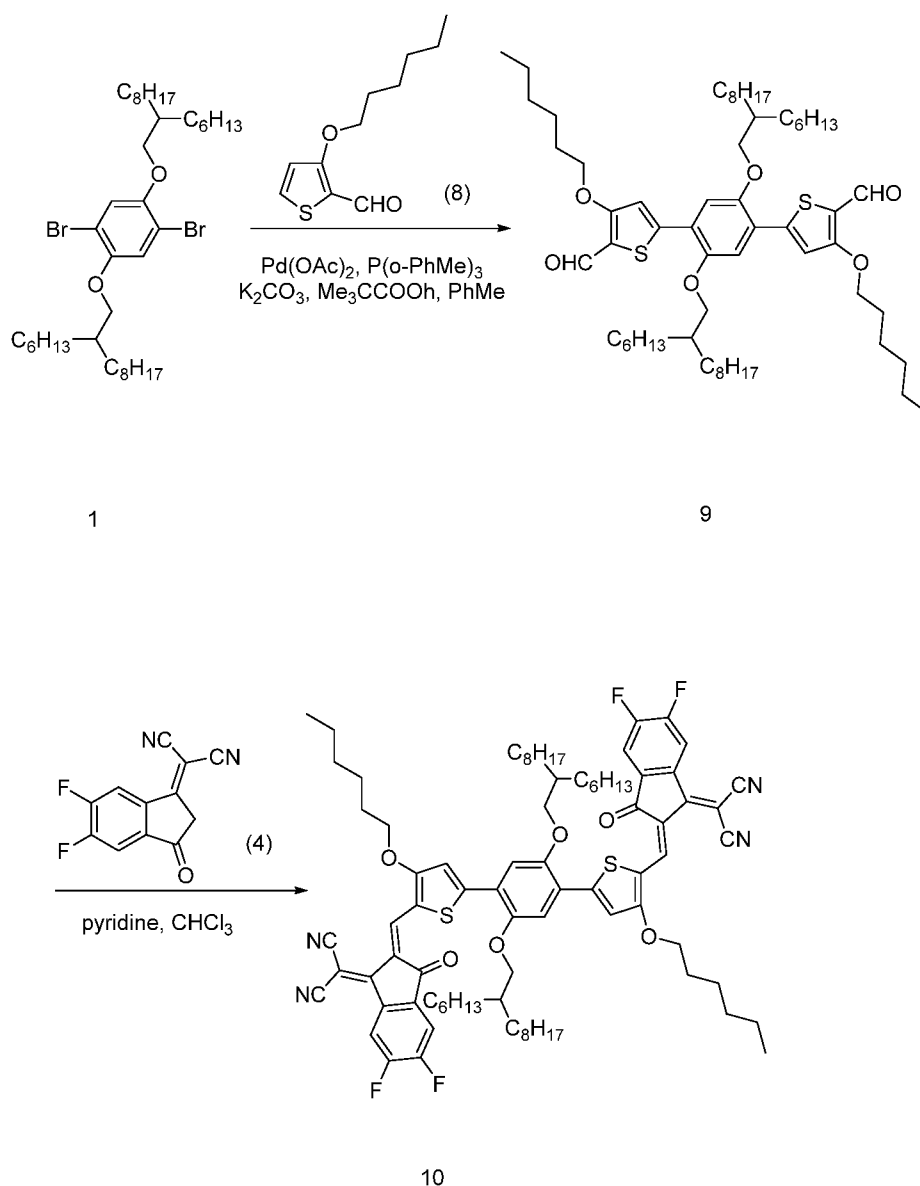
将表面刻蚀有条状 ITO (阴极) 的透明导电玻璃依次用清洗剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声振荡清洗后，烘干，再用氧等离子体处理 15 分钟；然后在导电玻璃表面上旋涂氧化锌，转速为 3000 r/min, 150 °C 干燥 10 分钟；接着，在其上旋涂 PBDB-TF 与 PTICH 的混合溶液，转速为 3000 r/min, 溶液的总浓度为 15 mg/mL, 溶剂为氯苯, PBDB-TF 与 PTICH 的重量比为 1: 1, 旋涂时间为 40 秒，得到一层厚度为 100 nm 的 PBDB-TF 与 PTICH 的共混膜 (活性层)；120 °C 退火处理 10 分钟；然后在活性层上旋涂上一层 MoO₃, 转速为 3000 r/min, 溶液的浓度为 2 mg/ml; 最后，在压力低于 5×10^{-4} Pa 的真空下蒸镀上一层 100 nm 厚的 Ag, 从而得到了一个完整的有机太阳能电池器件。

在光照强度为 100 mW/cm² 的 AM1.5 模拟太阳光照射下，测试该器件的电流-电压曲线，从中得到开路电压为 0.92 V, 短路电流密度为 8.22 mA/cm², 填充因子为 0.54, 光电能量转换效率为 4.11 %。

图 1 给出了该器件在光照强度为 100 mW/cm² 的 AM1.5 模拟太阳光照射下的电流-电压曲线。

实施例 7

利用 1, 4-二溴-2, 5-二羟基苯为初始原料合成 PTICO, 反应方程式为:



将 **1** (395 mg, 0.55 mmol), K_2CO_3 (114 mg, 0.83 mmol), 醋酸钯 (2.5 mg, 0.011 mmol), $\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$ (8.1 mg, 0.022 mmol) 和三甲基乙酸 (17 mg, 0.17 mmol) 加入 50 mL 两口圆底烧瓶。烧瓶接连 N_2 三次抽换气。然后在 N_2 保护下加入 **8** (350 mg, 1.65 mmol) 和甲苯 (15 mL)。反应液在 N_2 氛围下 80°C 加热回流 16 小时。反应结束后, 冷却到室温, 加入饱和食盐水, 并用二氯甲烷萃取三次, 合并有机层, 使用无水硫酸镁干燥并过滤, 使用减压蒸馏移除溶剂, 并用硅胶柱以正己烷和二氯甲烷的混合液作为洗脱剂过柱提纯, 得到黄色固体产物 **9** (350 mg, 产率 68%)。

将 **9** (200 mg, 0.20 mmol) 和 **4** (184 mg, 0.80 mmol) 加入 50 mL 两口圆底烧瓶。烧瓶接连 N_2 三次抽换气。然后在 N_2 保护下, 加入氯仿 (30 mL) 和吡啶

(1 mL)。反应液在 N_2 氛围下 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 加热回流 12 小时。反应结束后，冷却到室温，加入饱和食盐水，并用氯仿萃取三次，合并有机层，使用无水硫酸镁干燥并过滤，使用减压蒸馏移除溶剂，并用硅胶柱以氯仿作为洗脱剂过柱提纯，得到深蓝色固体产物 **10** (PTICO, 235 mg, 产率 85%)。

实施例 8

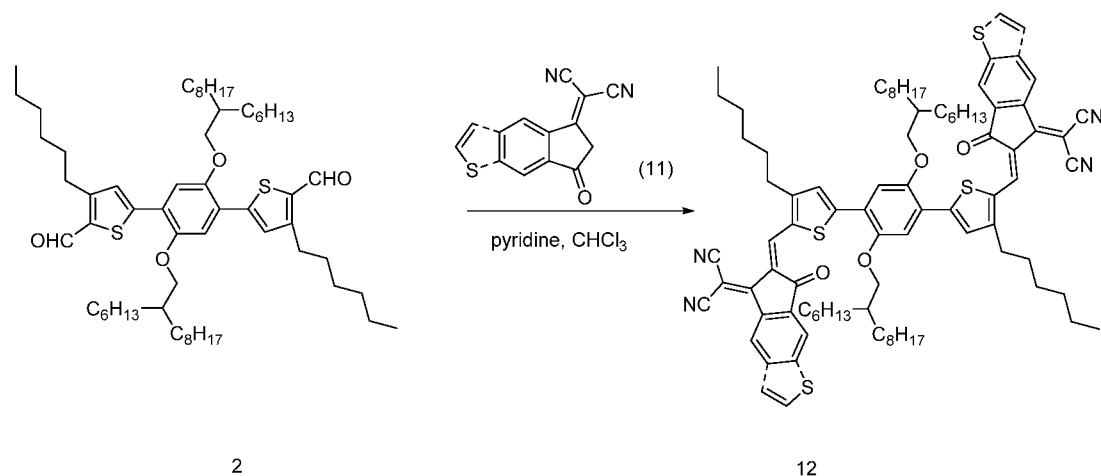
将表面刻蚀有条状 ITO (阴极) 的透明导电玻璃依次用清洗剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声振荡清洗后，烘干，再用氧等离子体处理 15 分钟；然后在导电玻璃表面上旋涂氧化锌，转速为 3000 r/min, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 10 分钟；接着，在其上旋涂 PBDB-TF 与 PTICO 的混合溶液，转速为 3000 r/min, 溶液的总浓度为 15 mg/ml, 溶剂为氯苯, PBDB-TF 与 PTICO 的重量比为 1: 1.2, 旋涂时间为 40 秒，得到一层厚度为 100 nm 的 PBDB-TF 与 PTICO 的共混膜 (活性层)； $120\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理 10 分钟；然后在活性层上旋涂上一层 MoO_3 , 转速为 3000 r/min, 溶液的浓度为 2 mg/ml；最后，在压力低于 $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 的真空下蒸镀上一层 100 nm 厚的 Ag，从而得到了一个完整的有机太阳能电池器件。

在光照强度为 100 mW/cm^2 的 AM1.5 模拟太阳光照射下，测试该器件的电流-电压曲线，从中得到开路电压为 1.01 V，短路电流密度为 12.60 mA/cm^2 ，填充因子为 0.52，光电能量转换效率为 6.62 %。

图 1 给出了该器件在光照强度为 100 mW/cm^2 的 AM1.5 模拟太阳光照射下的电流-电压曲线。

实施例 9

利用 1, 4-二溴-2, 5-二羟基苯为初始原料合成 PTICPT，反应方程式为：



将 **2** (200 mg, 0.21 mmol) 和 **11** (315 mg, 1.30 mmol) 加入 50 mL 两口圆底烧瓶。烧瓶接连 N₂ 三次抽换气。然后在 N₂ 保护下, 加入氯仿 (30 mL) 和吡啶 (1 mL)。反应液在 N₂ 氛围下 70 °C 加热回流 12 小时。反应结束后, 冷却到室温, 加入饱和食盐水, 并用氯仿萃取三次, 合并有机层, 使用无水硫酸镁干燥并过滤, 使用减压蒸馏移除溶剂, 并用硅胶柱以氯仿作为洗脱剂过柱提纯, 得到深蓝色固体产物 **12** (PTICPT, 230 mg, 产率 82%)。

实施例 10

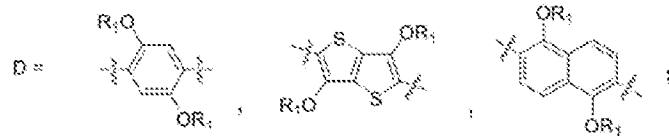
将表面刻蚀有条状 ITO (阴极) 的透明导电玻璃依次用清洗剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声振荡清洗后, 烘干, 再用氧等离子体处理 15 分钟; 然后在导电玻璃表面上旋涂氧化锌, 转速为 3000 r/min, 150 °C 干燥 10 分钟; 接着, 在其上旋涂 PBDB-T 与 PTICPT 的混合溶液, 转速为 3000 r/min, 溶液的总浓度为 18 mg/ml, 溶剂为氯苯, PBDB-T 与 PTICPT 的重量比为 1: 1, 旋涂时间为 40 秒, 得到一层厚度为 100 nm 的 PBDB-T 与 PTICPT 的共混膜 (活性层); 120 °C 退火处理 10 分钟; 然后在活性层上旋涂上一层 MoO₃, 转速为 3000 r/min, 溶液的浓度为 2 mg/ml; 最后, 在压力低于 5×10^{-4} Pa 的真空下蒸镀上一层 100 nm 厚的 Ag, 从而得到了一个完整的有机太阳能电池器件。

在光照强度为 100 mW/cm² 的 AM1.5 模拟太阳光照射下, 测试该器件的电流-电压曲线, 从中得到开路电压为 0.88 V, 短路电流密度为 11.02 mA/cm², 填充因子为 0.45, 光电能量转换效率为 4.39 %。

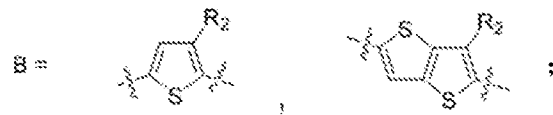
以上所述的实施例只是本发明的一种较佳的方案, 然其并非用以限制本发明。有关技术领域的普通技术人员, 在不脱离本发明的精神和范围的情况下, 还可以做出各种变化和变型。因此凡采取等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案, 均落在本发明的保护范围内。

权利要求书

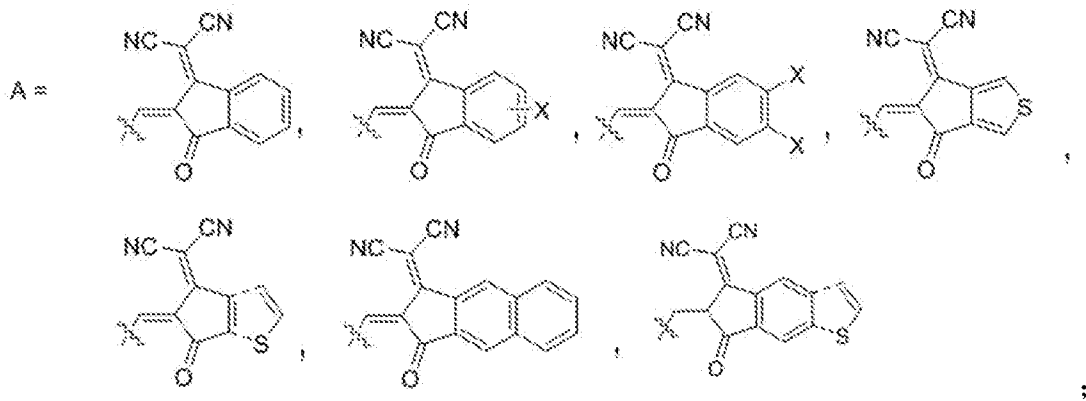
1. 一种非耦合电子受体材料，其特征在于，分子结构为 A-B-D-B-A 形式；
所述 D 为如下化学结构式中的一种，作为给体基团：



所述 B 为如下化学结构式中的一种，作为桥连基团：

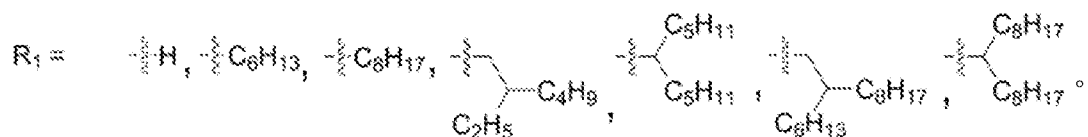


所述 A 为如下化学结构式中的一种，作为受体基团：

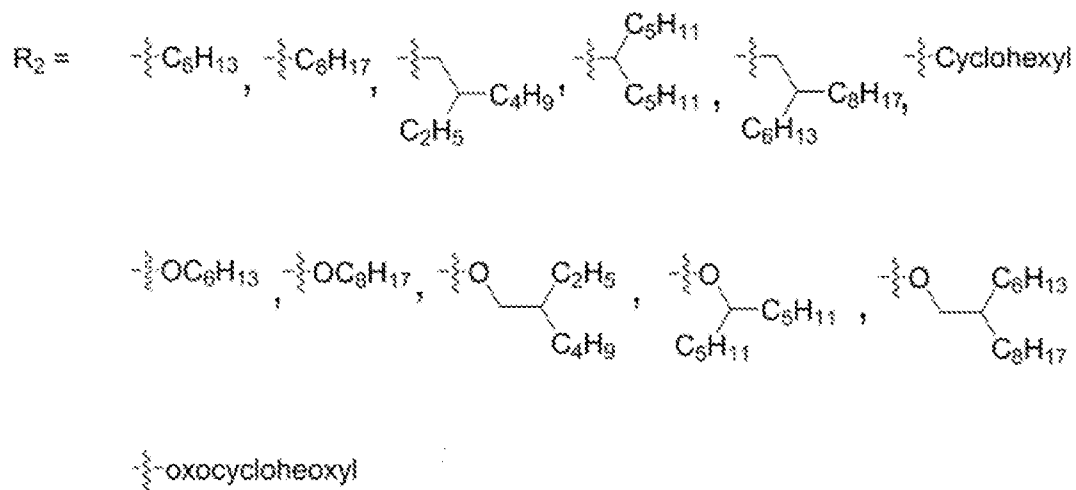


式中， R_1 及 R_2 为修饰基团，X 为卤素原子。

2. 如权利要求 1 所述的一种非耦合电子受体材料，其特征在于，所述的修饰基团 R_1 包括 H、C1-C17 的直链烷基及 C3-C17 的支链烷基；进一步优选，修饰增溶基团 R_1 为如下化学结构式中的一种：



3. 如权利要求 1 所述的一种非耦合电子受体材料，其特征在于，所述的修饰基团 R_2 包括 C1-C17 的直链烷基、C1-C17 的直链烷氧基、C3-C17 的支链烷基、C3-C17 的支链烷氧基、C3-C6 的环烷基及 C3-C6 的环烷氧基；进一步优选，修饰增溶基团 R_2 为如下化学结构式中的一种：



4. 一种如权利要求 1 所述的非稠合电子受体材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

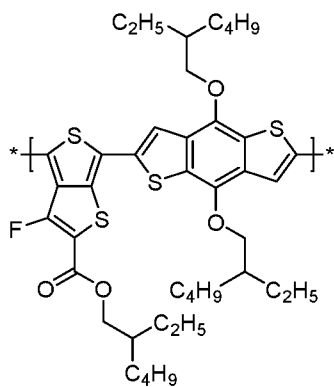
1) 以含二溴二醇的芳基及烷基醇为原料,通过 SN2 反应,制备给体基团 D 两侧连有 Br 的化合物 1;

2) 以化合物 1 为原料,在醋酸钯及三环己基膦氟硼酸盐的催化下,偶联噻吩醛基化合物或并二噻吩醛基化合物,得到化合物 2;

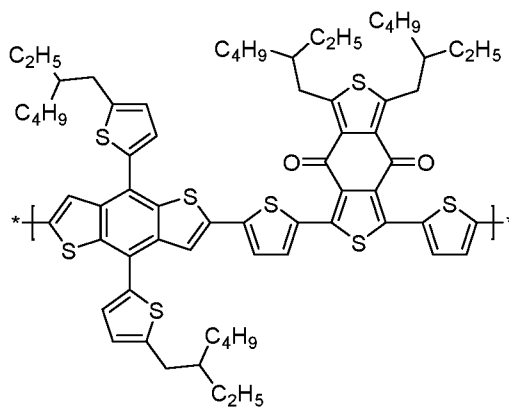
3) 以化合物 2 及 3-(二氰基亚甲基)茚-1-酮或其衍生物为原料,以氯仿为溶剂、吡啶为催化剂,通过 Knoevenagel 反应得到所述非稠合电子受体材料。

5. 一种有机太阳能电池,其特征在于,包括活性层;所述活性层包括供体材料及如权利要求 1 所述的一种非稠合电子受体材料。

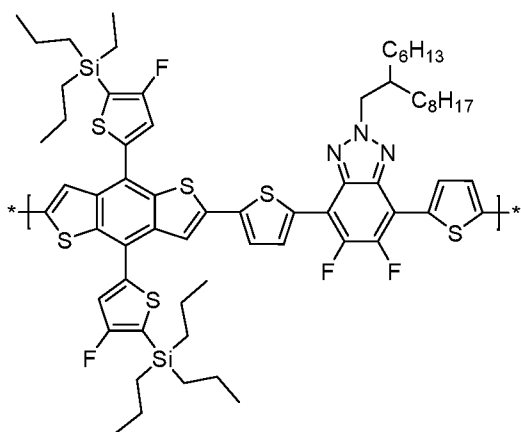
6. 如权利要求 5 所述的一种有机太阳能电池,其特征在于,所述活性层为供体材料及非稠合电子受体材料的共混膜;其中供体材料为如下化学结构式中的一种:



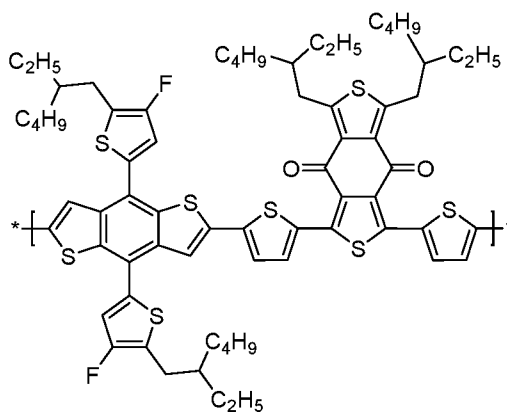
PTB7



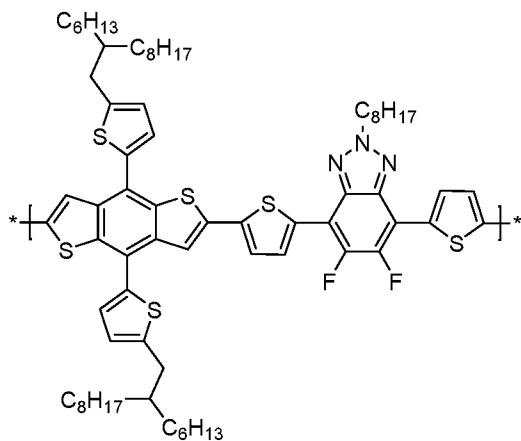
PBDB-T



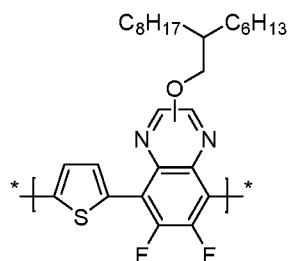
J71



PBDB-TF



J51



PTQ10

7. 如权利要求 6 所述的一种有机太阳能电池, 其特征在于, 所述活性层中供体材料与非稠合电子受体材料的质量比为 1: 5~5: 1, 活性层的厚度为 10~1000 nm。

8. 如权利要求 6 所述的一种有机太阳能电池, 其特征在于, 所述活性层经

过退火处理，退火温度为 20~250 °C，退火时间为 1~60 min。

9. 如权利要求 5 所述的一种有机太阳能电池，其特征在于，所述有机太阳能电池为层状结构，其顺序由下至上分别为衬底、阴极、电子传输层、活性层、空穴传输层和阳极。

10. 如权利要求 9 所述的一种有机太阳能电池，其特征在于所述的电子传输层为 ZnO；空穴传输层为 MoO₃；所述阴极为 ITO，所述的阳极为 Ag。

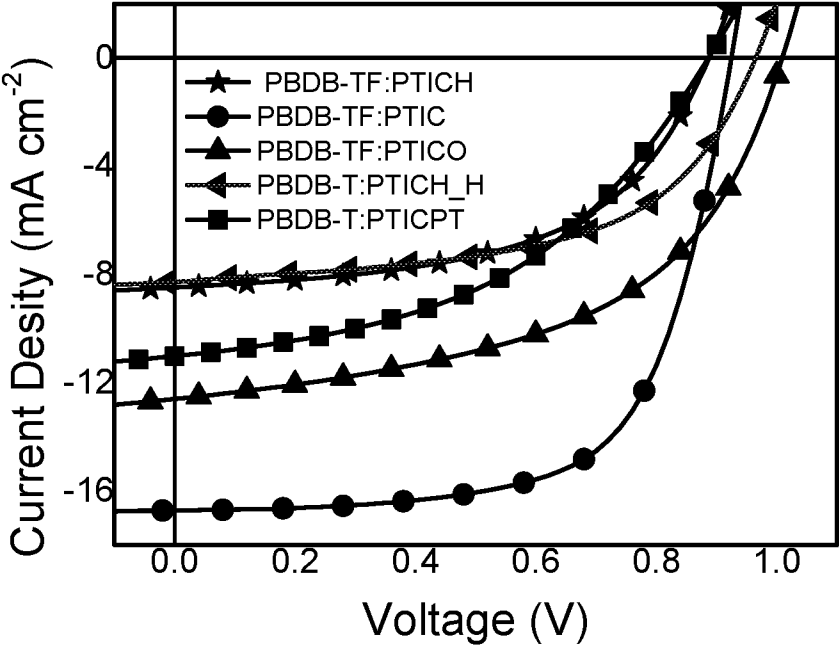


图 1

1
2
3
4
5
6

图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/114431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 333/24(2006.01)i; C07D 333/78(2006.01)i; H01L 51/46(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE: 李昌治, 电子, 非稠合, 受体, 太阳能, 电池, 溴, 醇, 活性, electron, acceptor, solar, cell, battery, Br, alcohol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHANG, Zhongqiang et al. "A Simple Electron Acceptor with Unfused Backbone for Polymer Solar Cells" <i>Acta Physico-Chimica Sinica</i> , Vol. 35, No. (4), 09 May 2018 (2018-05-09), ISSN: 1000-6818, page 395, right-hand column, paragraph 2 to page 397, right-hand column, paragraph 2, figures 1-3, and table 1	1-10
A	章中强 等 (ZHANG, Zhongqiang et al.). "基于吡咯并吡咯二酮的二元和三元共轭聚合物的光电性能研究 (Photovoltaic Properties of DPP-based Two-and Three-component Polymers)" <i>高分子学报 (Acta Polymerica Sinica)</i> , No. no. 2, 28 February 2018 (2018-02-28), ISSN: 1000-3304, entire document	1-10
A	GOUJON, A. et al. "Hierarchical Self-Assembly of Supramolecular Muscle-Like Fibers" <i>Angewandte Chemie, International Edition</i> , Vol. 55, No. (2), 19 November 2015 (2015-11-19), ISSN: 1433-7851, entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 2019

Date of mailing of the international search report

28 June 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/114431**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107011361 A (NANKAI UNIVERSITY) 04 August 2017 (2017-08-04) entire document	1-10
A	CN 104177378 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 03 December 2014 (2014-12-03) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/114431

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	107011361	A	04 August 2017	None	
CN	104177378	A	03 December 2014	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/114431

A. 主题的分类

C07D 333/24(2006.01)i; C07D 333/78(2006.01)i; H01L 51/46(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC, GOOGLE: 李昌治, 电子, 非稠合, 受体, 太阳能, 电池, 溴, 醇, 活性, electron, acceptor, solar, cell, battery, Br, alcohol

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	ZHANG, Zhongqiang 等. "A Simple Electron Acceptor with Unfused Backbone for Polymer Solar Cells" 物理化学学报, 第35卷, 第4期, 2018年 5月 9日 (2018 - 05 - 09), ISSN: 1000-6818, 第395页右栏第2段至第397页右栏第2段, 图1-图3, 表1	1-10
A	章中强 等. "基于吡咯并吡咯二酮的二元和三元共轭聚合物的光电性能研究" 高分子学报, 第2期, 2018年 2月 28日 (2018 - 02 - 28), ISSN: 1000-3304, 全文	1-10
A	GOUJON, Antoine 等. "Hierarchical Self-Assembly of Supramolecular Muscle-Like Fibers" Angewandte Chemie, International Edition, 第55卷, 第2期, 2015年 11月 19日 (2015 - 11 - 19), ISSN: 1433-7851, 全文	1-10
A	CN 107011361 A (南开大学) 2017年 8月 4日 (2017 - 08 - 04) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 6月 17日

国际检索报告邮寄日期

2019年 6月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

赵中琴

电话号码 86-(10)-53961473

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/114431

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104177378 A (中国科学院化学研究所) 2014年 12月 3日 (2014 - 12 - 03) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/114431

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107011361	A	2017年 8月 4日	无	
CN	104177378	A	2014年 12月 3日	无	