

基于星型三苯胺小分子给体材料的合成及性能研究

殷志红*, 吴昊哲, 刘 柳, 彭天英, 游一兰

湖南城市学院材料与化学工程学院, 湖南 益阳

收稿日期: 2025年10月5日; 录用日期: 2025年10月29日; 发布日期: 2025年11月5日

摘 要

星型小分子由于具有三维电荷传输特性、强光捕获能力和易于调节的能级, 在有机太阳能电池(OSCs)中引起了极大的关注。以星型三苯胺(TPA)为中心骨架, 桥连不同烷基噻吩为 π 桥, 通过改变端基单元, 设计合成了一系列星型A- π -D- π -A型小分子给体材料(TPA-SEHC₂、TPA-SEHC₄、TPA-SEHC₆、TPA-SEHCNC₆、TPA-SC₂、TPA-SC₄、TPA-SC₆以及TPA-SCNC₆)。通过紫外-可见吸收光谱和循环伏安法研究了它们光学和电化学性质。测试结果表明: 8个小分子给体材料的吸收范围相差不大, 其中TPA-SEHC₄和TPA-SC₄小分子给体材料的最高分子占有轨道(HOMO)能级更低(-5.56 eV和-5.57 eV)。以富勒烯PCBM为受体, 8种小分子给体材料为给体分别共混制备了本体异质结有机光伏器件。其中基于TPA-SEHCNC₆材料制备的器件获得了最高的光电转换效率(PCE)为1.09%, 而基于TPA-SEHC₄和TPA-SC₄获得了较高的开路电压(V_{oc})分别为0.92 V和0.93 V, 但其PCE为0.32%和0.78%。本研究为用于高效有机太阳能电池的星型小分子给体材料提供了有效的策略。

关键词

三苯胺, 小分子给体, 星型结构, 有机太阳能电池

Design and Properties of Star-Shaped Organic Small Molecule Donors Based on Triphenylamine

Zhihong Yin*, Haozhe Wu, Liu Liu, Tianying Peng, Yilan You

College of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan

Received: October 5, 2025; accepted: October 29, 2025; published: November 5, 2025

*第一作者。

文章引用: 殷志红, 吴昊哲, 刘柳, 彭天英, 游一兰. 基于星型三苯胺小分子给体材料的合成及性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(11): 1989-1999. DOI: 10.12677/ms.2025.1511211

Abstract

Star-shaped small molecules have attracted great attention for organic solar cells (OSCs) because they have three-dimensional charge-transport characteristics, strong light absorption capacities and easily tunable energy levels. In this work, we design a series of A- π -D- π -A type star-shaped small molecule donor materials (TPA-SEHC₂, TPA-SEHC₄, TPA-SEHC₆, TPA-SEHCNC₆, TPA-SC₂, TPA-SC₄, TPA-SC₆ and TPA-SCNC₆), based on the star-shaped triphenylamine (TPA) as the core framework, with different alkyl-thiophenes bridging each other as π bridges for altering the electron-deficient terminal units. The ultraviolet-visible (UV-vis) spectra and cyclic voltammetry (CV) are utilized to explore their optical and electrochemical performance, showing similar absorption region between the above donor materials, and exhibiting lower highest molecular orbital (HOMO) energy level (−5.56 eV and −5.57 eV) of TPA-SEHC₄ and TPA-SC₄ small molecule donor materials. Then, intrinsic heterojunction organic photovoltaic devices were fabricated, by blending fullerene PCBM as the acceptor and small molecule donor materials as the donor. The device fabricated using TPA-SEHCNC₆ material achieved the highest photoelectric conversion efficiency (PCE) of 1.09%, while the devices based on TPA-SEHC₄ and TPA-SC₄ obtained higher open-circuit voltages (V_{oc}) of 0.92 V and 0.93 V respectively, but their PCE was 0.32% and 0.78% respectively. This study provides an effective strategy for star-shaped small molecule donor materials for high-efficiency organic solar cells.

Keywords

Triphenylamine, Small Molecule Donor, Star-Shaped Structure, Organic Solar Cells

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

星型小分子材料由于具有三维电荷输运特性、强的光吸收能力和易于调节的能级在有机太阳能电池 (OSCs) 领域引起了极大关注, 无数星型小分子受体材料被成功开发[1]-[5]。基于此的 OSCs 器件的光电转换效率(PCE)已超过 19% [3] [4] [6]。然而, 很少有研究关注星型小分子给体材料, 迄今为止基于星型小分子给体材料的 OSCs 器件效率远远低于星型小分子受体材料, 主要原因是缺乏强给电子单元, 因此开发新型强给电子的小分子给体材料具有重要意义。

近年来, 由于星型的三苯胺(TPA)的强给电子特性、强氧化还原性、强发光特性以及高空穴传输特性等优点而备受关注[7]。例如, 三苯胺衍生物被认为是染料敏感太阳能电池(DSSCs)中最强的电子给体之一[8] [9]。与咪唑类化合物相比, 三苯胺表现出扩展的 π 共轭, 导致吸收和发射红移。诸如 D- π -A [10] [11] 和 A- π -D- π -A 型分子结构[12] [13], 其中 A 指电子受体单元, D 指电子给体单元, 在发光材料和给体材料中都 very 常见[14] [15]。这些类型的化合物也被称为推拉材料, 在激发时表现出强烈的分子内电荷转移 (ICT) [15]。通过改变给体单元、受体片段和受体与给体单元之间可能存在的 π 共轭间隔, 可以很容易地调控分子的结构性质以及最高分子占有轨道(HOMO)能级和最低分子占有轨道(LUMO)能级。因此, 开发基于 TPA 的高性能星型给体材料具有重要的战略意义。

基于上述讨论, 本文以星型三苯胺(TPA)为中心骨架, 烷基噻吩为 π 桥, 通过 Knoevenagel 缩合反应与四种不同罗丹宁端基(3-乙基罗丹宁、3-丁基罗丹宁、3-己基罗丹宁、2-(3-己基-4-氧代噻唑烷-2-亚基)丙

二腈)反应设计合成了一系列星型 A- π -D- π -A 型小分子给体材料(TPA-SEHC₂、TPA-SEHC₄、TPA-SEHC₆、TPA-SEHCNC₆、TPA-SC₂、TPA-SC₄、TPA-SC₆以及 TPA-SCNC₆, 图 1)。通过紫外-可见吸收光谱和循环伏安法研究了它们光学和电化学性质。8 个小分子给体材料的光学带隙相差不大, 其中 TPA-SEHC₄ 和 TPA-SC₄ 小分子给体材料的最高分子占有轨道(HOMO)能级较低, 有利于获得较高的开路电压。以富勒烯 PCBM 为受体, 分别与 8 种小分子给体材料共混制备了 OSCs 器件。其中基于 TPA-SEHC₄ 和 TPA-SC₄ 小分子给体材料制备的 OSCs 器件获得了较高的开路电压(V_{oc})分别为 0.92 V 和 0.93 V, 但其获得了较低的 PCE 为 0.32% 和 0.78%。TPA-SEHC₂、TPA-SEHC₆、TPA-SC₂、TPA-SC₆ 以及 TPA-SCNC₆ 制备的 OSCs 器件分别获得了 0.45%、0.77%、0.85%、0.85%、1%。其中基于 TPA-SEHCNC₆ 小分子给体材料制备的 OSCs 器件获得了最高的光电转换效率(PCE)为 1.09%。结果表明通过 π 桥和端基的协同调控可以有效地调控光伏性能。

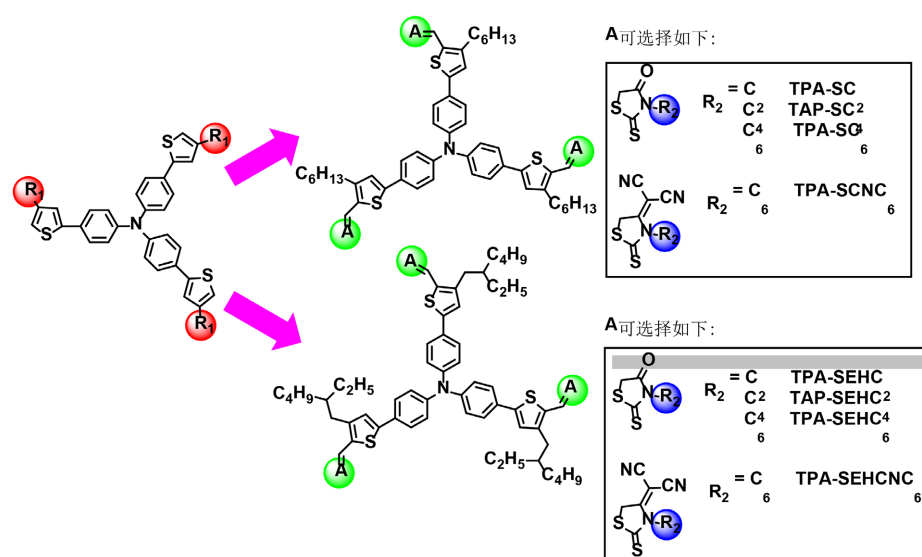


Figure 1. Chemical structures and design of small molecule donor materials

图 1. 小分子给体材料的化学结构及设计

2. 实验

2.1. 实验原料

三(4-溴苯基)胺、3-己基噻吩、3-(2-乙基己氧基)噻吩、正丁基锂、四(三苯基膦)钯购买于毕得医药科技股份有限公司。石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、四氢呋喃、乙腈、四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆)购买于国药集团化学试剂有限公司。三丁基氯化锡购买于北京伊诺凯科技有限公司。3-乙基-2-硫代噻唑烷-4-酮、3-丁基-2-硫代噻唑烷-4-酮、3-己基-2-硫代噻唑烷-4-酮以及 2-(3-己基-4-氧代噻唑烷-2-亚基)丙二腈购买于苏州纳凯科技有限公司。

2.2. 性能表征与测试仪器

本文合成的中间体及最终产物的结构采用 BrukerAV400 核磁谱仪进行确认; 理论计算部分利用 Gaussian 09 软件在 B3LYP/6-31G(d)水平下借助密度泛函理论(DFT)对分子的基态最优结构、电子云密度分布以及静电势分布进行了简化计算。采用 AgilentHP8453-UV3100 紫外-分光光度计对分子的溶液状态和固态膜的光吸收性质进行测试, 溶剂为三氯甲烷, 扫描波长范围为 300~1000 nm; 目标分子的循环伏安

(CV)曲线使用三电极体系(铂丝电极、玻碳电极和银电极)由 CHI610D 电化学工作站得到,以二茂铁的氧化还原电位作为内标参数,配制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液作为电解液,测试材料的氧化和还原电位;光伏性能由 Keithley 2400 系统测试得到。

2.3. 目标分子的合成

本研究以三苯胺作为中心给电子单元,直链烷基噻吩和支链烷基噻吩作为 π 桥,不同缺电子罗丹宁端基作为吸电子单元设计合成了一系列小分子给体材料,其合成路线如图 2 和图 3 所示。

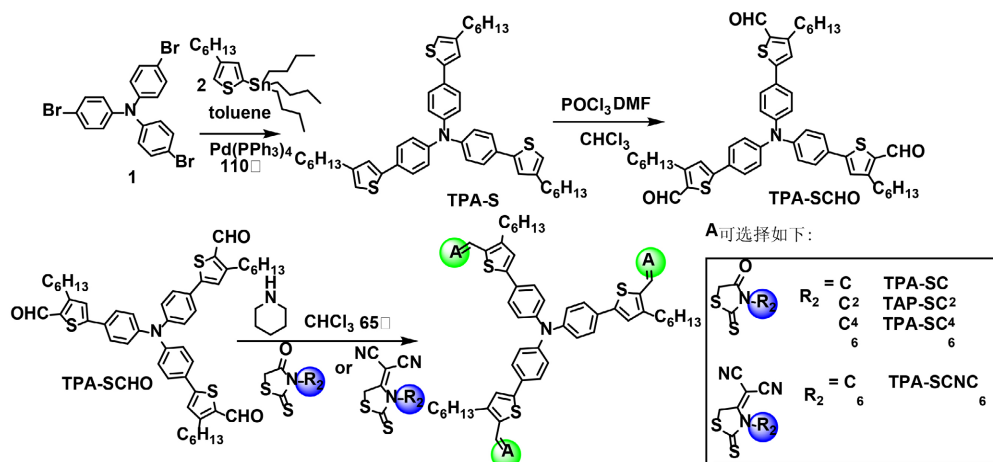


Figure 2. Synthetic routes of TPA-SC₂, TPA-SC₄, TPA-SC₆ and TPA-SCNC₆

图 2. TPA-SC₂、TPA-SC₄、TPA-SC₆ 以及 TPA-SCNC₆ 分子的合成路线

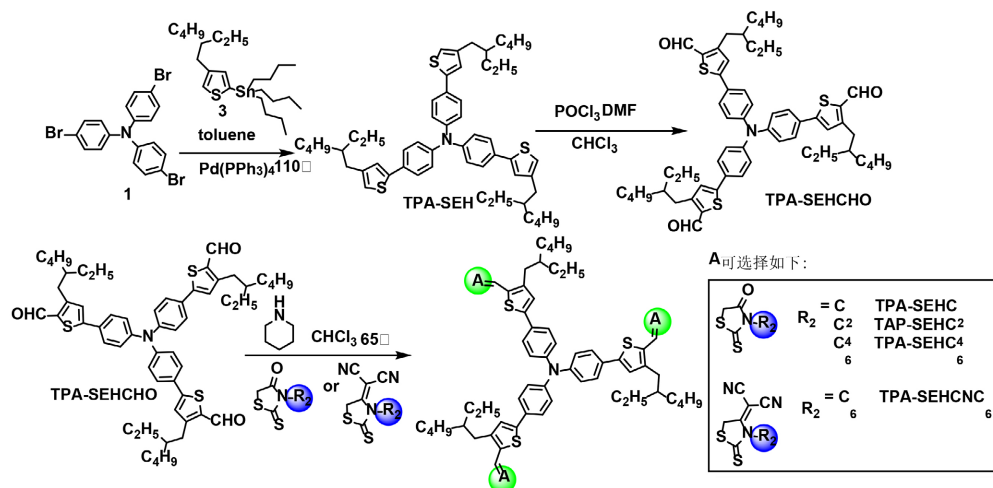


Figure 3. Synthetic routes of TPA-SEHC₂, TPA-SEHC₄, TPA-SEHC₆ and TPA-SEHCNC₆

图 3. TPA-SEHC₂、TPA-SEHC₄、TPA-SEHC₆ 以及 TPA-SEHCNC₆ 分子的合成路线

2.3.1. 小分子 TPA-SC₂、TPA-SC₄、TPA-SC₆ 以及 TPA-SCNC₆ 的合成与表征

目标分子 TPA-SC₂、TPA-SC₄、TPA-SC₆ 以及 TPA-SCNC₆ 的合成路线如图 2 所示,中间产物 TPA-S、TPA-SCHO 参照文献合成[1] [10] [11]。

化合物 TPA-SC₂ 的合成: 在氮气环境下,将化合物 TPA-SCHO (150 mg, 0.18 mmol)、3-乙基罗丹宁端基(103 mg, 0.5 mmol)以及干净磁子加入到 50 mL 两口瓶中,用氮气保护反应。用注射器一次取 25 mL

CHCl_3 和 1 mL 哌啶依次打入反应瓶。将反应装置放入 65°C 油浴锅中反应 7 h 后, 将反应液冷却至室温, 直接旋干, 经硅胶柱层析分离提纯, 以 $V_{(\text{二氯甲烷})}:V_{(\text{石油醚})}=1:2$ 作为洗脱剂, 纯化后旋干得到暗红色目标产物 TPA-SC₂ (0.11 g, 71%)。

化合物 TPA-SC₂: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.94 (s, 3H), 7.59~7.57 (d, 6H), 7.20 (s, 3H), 7.18~7.16 (d, 6H), 4.14~4.11 (t, 6H), 2.82~2.78 (t, 6H), 1.72~1.63 (m, 6H), 1.43~1.29 (m, 18H), 0.98~0.95 (t, 9H), 0.91~0.88 (t, 9H).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 192.32, 167.52, 151.71, 150.46, 147.19, 131.45, 128.40, 127.12, 125.89, 124.62, 123.73, 119.15, 39.94, 31.65, 31.18, 29.16, 29.09, 22.60, 14.11, 12.34.

化合物 TPA-SC₄、TPA-SC₆ 以及 TPA-SCNC₆ 参照 TPA-SC₂ 同样的合成方法分别得到暗红色的固体, 产率分别为 72%、70% 和 65%。

化合物 TPA-SC₄: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.94 (s, 3H), 7.60~7.57 (d, 6H), 7.22 (s, 3H), 7.18~7.16 (d, 6H), 4.15~4.11 (t, 6H), 2.82~2.79 (t, 6H), 1.72~1.65 (m, 6H), 1.43~1.30 (m, 30H), 0.98~0.95 (t, 9H), 0.91~0.88 (t, 9H).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 192.57, 167.80, 151.68, 150.45, 147.19, 131.47, 128.40, 127.11, 125.89, 124.62, 123.72, 119.07, 44.64, 31.64, 31.18, 29.16, 29.12, 29.09, 22.60, 20.12, 14.11, 13.75.

化合物 TPA-SC₆: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.94 (s, 3H), 7.60~7.57 (d, 6H), 7.22 (s, 3H), 7.18~7.16 (d, 6H), 4.13~4.09 (t, 6H), 2.82~2.79 (t, 6H), 1.71~1.64 (m, 6H), 1.33~1.31 (m, 42H), 0.91~0.88 (t, 18H).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 192.56, 167.78, 151.68, 150.44, 147.20, 131.48, 128.41, 127.12, 125.89, 124.63, 11.10, 44.88, 31.65, 31.38, 29.16, 29.10, 26.99, 26.49, 22.61, 22.53, 14.12, 14.06.

化合物 TPA-SCNC₆: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.94 (s, 3H), 7.60~7.53 (d, 6H), 7.22 (s, 3H), 7.18~7.16 (d, 6H), 4.13~4.09 (t, 6H), 2.82~2.79 (t, 6H), 1.71~1.64 (m, 6H), 1.33~1.31 (m, 42H), 0.91~0.88 (t, 18H).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 192.57, 167.80, 151.68, 150.44, 147.19, 131.47, 128.40, 127.11, 125.89, 124.62, 123.72, 119.07, 44.64, 31.64, 31.18, 29.16, 29.12, 29.09, 22.60, 20.12, 14.11, 13.75.

2.3.2. 小分子 TPA-SEHC₂、TPA-SEHC₄、TPA-SEHC₆ 以及 TPA-SEHCNC₆ 的合成与表征

目标分子 TPA-SEHC₂、TPA-SEHC₄、TPA-SEHC₆ 以及 TPA-SEHCNC₆ 的合成路线如图 3 所示, 中间产物 TPA-SEH、TPA-SEHCHO 参照文献合成[1] [10] [11]。

化合物 TPA-SEHC₂ 的合成: 在氮气环境下, 将化合物 TPA-SEHCHO (150 mg, 0.16 mmol)、3-乙基罗丹宁端基 (93 mg, 0.5 mmol) 以及干净磁子加入到 50 mL 两口瓶中, 用氮气保护反应。用注射器一次取 25 mL CHCl_3 和 1 mL 哌啶依次打入反应瓶。将反应装置放入 65°C 油浴锅中反应 7 h 后, 将反应液冷却至室温, 直接旋干, 经硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂为石油醚:二氯甲烷 = 1:1。纯化后旋干得到暗红色目标产物 TPA-SC₂ (0.11 g, 71%)。

化合物 TPA-SEHC₄、TPA-SEHC₆ 以及 TPA-SEHCNC₆ 参照 TPA-SC₂ 同样的合成方法分别得到暗红色的固体, 产率分别为 68%、72% 和 65%。

化合物 TPA-SEHC₂: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.96 (s, 3H), 7.61~7.58 (d, 6H), 7.19 (d, 6H), 7.18~7.17 (s, 3H), 4.21~4.19 (t, 6H), 2.75~2.73 (t, 6H), 1.68~1.63 (m, 27H), 1.36~1.28 (m, 27H), 0.94~0.88 (t, 27H).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 192.38, 167.51, 150.97, 150.16, 147.22, 132.06, 128.41, 127.14, 126.37, 124.64, 123.91, 119.16, 41.39, 39.94, 33.50, 32.56, 28.81, 25.79, 23.04, 14.13, 12.33, 10.95.

化合物 TPA-SEHC₄: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.94 (s, 3H), 7.60~7.58 (d, 6H), 7.19 (d, 6H), 7.17 (s, 3H), 4.14~4.10 (t, 6H), 2.74~2.72 (t, 6H), 1.72~1.63 (m, 3H), 1.43~1.25 (m, 36H), 0.98~0.87 (t, 27H).

¹³CNMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 192.62, 167.78, 150.93, 150.15, 147.21, 132.08, 128.41, 127.14, 126.37, 124.63, 123.89, 119.03, 44.66, 41.37, 33.49, 32.54, 29.72, 29.68, 29.12, 28.79, 25.78, 23.04, 20.12, 14.12, 13.74, 10.94.

化合物 TPA-SEHC₆: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.94 (s, 3H), 7.60~7.58 (d, 6H), 7.19 (d, 6H), 7.17 (s, 3H), 4.13~4.09 (t, 6H), 2.74~2.72 (t, 6H), 1.73~1.69 (m, 3H), 1.36~1.30 (m, 48H), 0.93~0.87 (t, 27H).

¹³CNMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 192.61, 167.76, 150.93, 150.14, 147.21, 132.08, 128.41, 127.14, 126.36, 124.64, 123.89, 119.11, 44.89, 41.37, 33.49, 32.54, 31.37, 28.79, 26.98, 25.77, 23.04, 22.52, 14.12, 14.04, 10.94.

化合物 TPA-SEHCNC₆: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.14 (s, 3H), 7.64~7.62 (d, 6H), 7.22~7.21 (d, 6H), 7.19 (s, 3H), 4.24~4.20 (t, 6H), 2.75~2.73 (t, 6H), 1.75 (m, 3H), 1.42~1.25 (m, 48H), 0.93~0.87 (t, 27H).

¹³CNMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 166.31, 165.93, 152.60, 151.14, 147.42, 131.03, 128.08, 127.52, 127.34, 126.57, 124.66, 113.55, 112.52, 112.22, 55.23, 45.33, 41.48, 33.57, 32.54, 31.28, 28.81, 28.78, 25.79, 25.65, 23.01, 22.44, 14.11, 13.97, 10.93.

3. 结果分析与讨论

3.1. 理论计算

为了预测所设计分子结构的基态最优结构,前线轨道(最高占据分子轨道 HOMO, 最低占据分子轨道 LUMO)电子云密度分布以及静电势(ESP)分布,本文使用 DFT 函数对所选代表性的 5 个小分子给体材料进行了模拟计算,计算结果如图 4 所示,相关数据汇总在表 1。

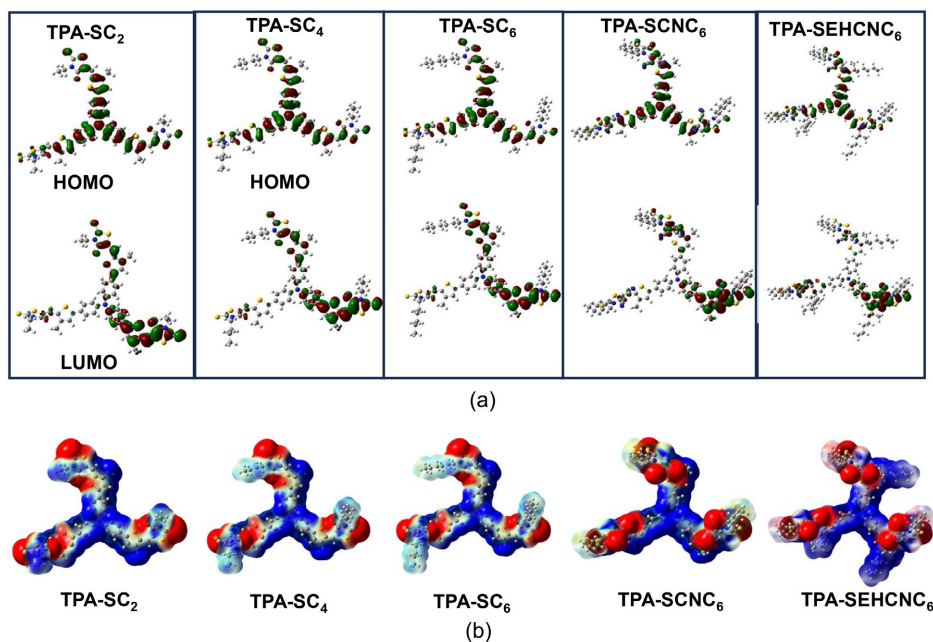


Figure 4. Optimal molecular structure, HOMO/LUMO energy level distribution and electrostatic distribution of small molecule donor materials

图 4. 小分子给体材料的最优分子结构、HOMO/LUMO 能级分布和静电势分布

Table 1. Calculation results of DFT functions for representative small molecule donor materials
表 1. 代表性小分子给体材料的 DFT 函数的计算结果

Materials	HOMO (eV)	LUMO (eV)	D (u)
TPA-SC ₂	-5.20	-2.75	6.49
TPA-SC ₄	-5.19	-2.74	6.38
TPA-SC ₆	-5.19	-2.73	6.33
TPA-SCNC ₆	-5.47	-3.39	11.76
TPA-SEHCNC ₆	-5.42	-3.33	12.77

如图 4(a)和表 1 中理论计算结果所知, 其中 TPA-SC₂、TPA-SC₄ 以及 TPA-SC₆ 分子的端基烷基链不同, 对其分子的 HOMO 能级、LUOMO 能级以及偶极矩影响不大。另外, 相较于 TPA-SC₆ 分子, 由于端基的不同有效地降低了 TPA-SCNC₆ 分子的 HOMO、LUMO 能级, 这是由于氰基的强缺电子能力, 有效地降低了 HOMO 和 LUMO 能级, 有助于提高器件的开路电压(V_{OC}), 进一步提高 PCE。另外相应的偶极矩的增加, 也有助于提高激子解离能力[16]。此外, TPA-SCNC₆ 和 TPA-SEHCNC₆ 具有较大的偶极矩可以降低库仑引力和激子结合能, 有利于电荷的有效分离和快速运输, 为此可以获得较高的短路电流(J_{SC})。如图 4(b)所示, TPA-SC₂、TPA-SC₂ 以及 TPA-SC₂ 的 ESP 正负分布相差不大, 说端基烷基链的不同对其 ESP 改变不大, 而其中氰基端基对其整体 ESP 的分布相较于端基烷基链的不同偏负, 这主要是氰基为强缺电子基团, 有效降低了分子的势能, 更加有利于电荷的有效分离[16], 可以有效地提高 J_{SC} 。

3.2. 光吸收性质

为了探究不同 π 桥和不同端基对分子光学性能的影响, 分别测试了 8 个小分子给体材料在三氯甲烷溶液状态和固态薄膜状态下的紫外 - 可见光吸收光谱图如图 5 所示, 相关数据汇总于表 2 中。

在溶液状态下, 8 个小分子给体材料的吸收范围在 300~650 nm 之间均呈现出 2 个主要吸收峰, 300~450 nm 处的吸收峰归属于分子内的 π - π^* 跃迁, 550 nm 左右处的吸收峰由 HOMO $\rightarrow$ LUMO 能级的跃迁产生。但其最大吸收峰相差不大, 表明分子间 π - π 堆积相互作用不强烈。但其不管在溶液状态下还是固态薄膜状态下 TPA-SEHCNC₆ 相比前面其他几个小分子给体材料的最大吸收峰都发生了明显红移现象, 有效地拓宽了吸收范围, 说明 TPA-SEHCNC₆ 分子具有较强的分子间相互作用力, 更加有利于获得较高的 J_{SC} 。综上证明需要烷基链调控和端基调控的协同效应才能进一步提高分子间的电荷转移, 拓宽分子的吸收范围获得较高的 J_{SC} 。

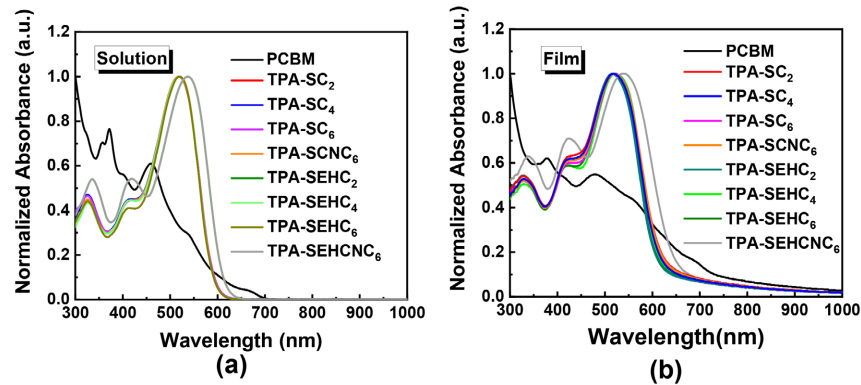


Figure 5. Absorption curves of the donor/acceptor materials in solution and film states
图 5. 小分子给体材料以及受体材料的溶液和薄膜的紫外吸收曲线图

Table 2. Optical performance parameters of small molecule donor materials
表 2. 小分子给体材料的光学性能参数

Materials	Solution/ $\lambda_{\max}$ (nm)	Film/ $\lambda_{\max}$ (nm)
TPA-SC ₂	518	522
TPA-SC ₄	520	520
TPA-SC ₆	518	524
TPA-SCNC ₆	519	518
TPA-SEHC ₂	538	515
TPA-SEHC ₄	520	525
TPA-SEHC ₆	522	521
TPA-SEHCNC ₆	538	543

3.3. 电化学性质

图 6 是 TPA-SC₂、TPA-SC₄、TPA-SC₆、TPA-SCNC₆、TPA-SEHC₂、TPA-SEHC₄、TPA-SEHC₆ 和 TPA-SEHCNC₆ 和二茂铁的循环伏安曲线，相关数据汇总在表 3。试验条件如下：用二茂铁为内标，以铂盘电极为工作电极，以铂丝作为对电极，以 Ag/AgCl 作为参比电极，0.1 M 四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液作为电解质，在相同条件下测 8 个小分子给体材的起始氧化电位分别为 1.05、1.18、1.10、1.28、1.16、1.17、1.17、和 1.24 V vs Ag/Ag⁺，起始还原电位分别为-0.55、-0.63、-0.82、-0.83、-0.58、-0.49、-0.82、和 -0.81 V vs Ag/Ag⁺，二茂铁的电位为 0.419 eV，能级公式如下：

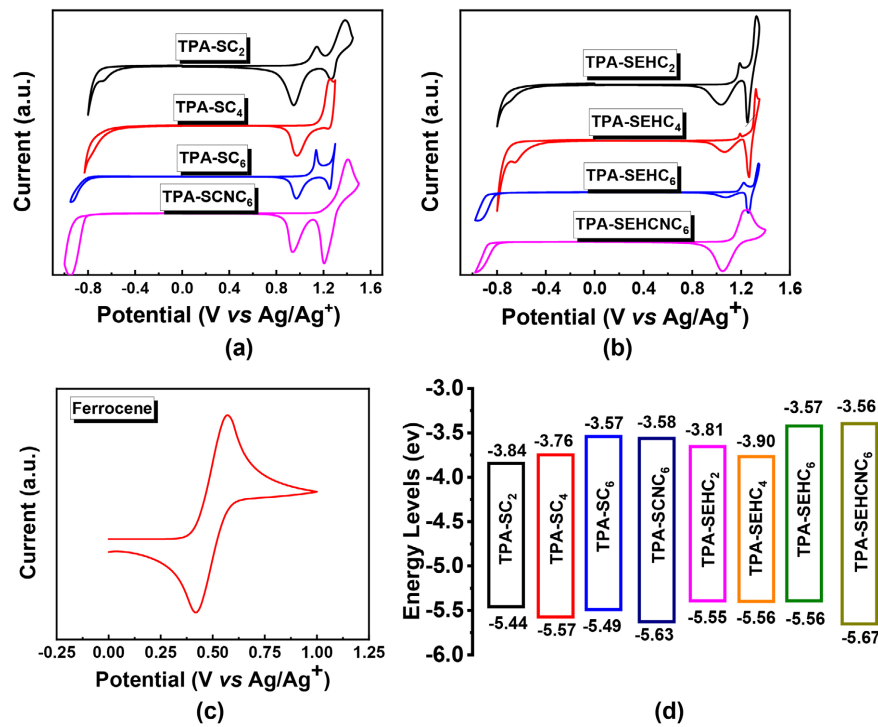


Figure 6. Cyclic voltammogram of small molecule donor materials and energy level diagram
图 6. 小分子给体材料的循环伏安曲线图以及能级示意图

Table 3. Electrochemical performance parameters of small molecule donor materials
表 3. 小分子给体材料的电化学性能参数

Materials	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ (eV)	$E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ (eV)
TPA-SC ₂	5.44	-3.84	1.05	-0.55
TPA-SC ₄	-5.57	-3.76	1.18	-0.63
TPA-SC ₆	-5.49	-3.57	1.10	-0.82
TPA-SCNC ₆	-5.67	-3.56	1.28	-0.83
TPA-SEHC ₂	-5.55	-3.81	1.16	-0.58
TPA-SEHC ₄	-5.56	-3.90	1.17	-0.49
TPA-SEHC ₆	-5.56	-3.57	1.17	-0.82
TPA-SEHCNC ₆	-5.63	-3.58	1.24	-0.81

$$E_{\text{HOMO}} = -\left[E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8\text{-Ferrocene eV}\right]$$
$$E_{\text{LUMO}} = -\left[E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 4.8\text{-Ferrocene eV}\right]$$

图 6(d)是 8 个小分子给体材料的能级示意图, 该图明显地反映出, 不同 π 桥和不同端基的协同作用对其 HOMO 能级和 LUMO 能级的影响最大。

3.4. 光伏性质

为了初步探索这 8 个小分子给体材料的光伏性质, 基于 TPA-SC₂: PCBM, TPA-SC₄: PCBM, TPA-SC₆: PCBM, TPA-SCNC₆: PCBM, TPA-SEHC₂: PCBM、TPA-SEHC₄: PCBM、TPA-EHSC₆: PCBM 和 TPA-SEHCNC₆: PCBM 组活性层, 制备了一系列的正向 OSCs 器件。器件结构为: ITO/PEDOT: PSS/active layer/PFN-Br/Ag, 如图 7 所示。图 7 为基于 8 种活性层的最优 OSCs 的 J - V 曲线, 相应的光伏参数总结在表 4 中。可以看出, 基于 TPA-SEHCNC₆: PCBM 体系构筑的 OSCs 取得的最高的光伏效率, 对应的 PCE 为 1.09%、 V_{OC} 为 0.856V、 J_{SC} 为 4.40 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、填充因子(FF)为 28.8%。此组活性层的效率比基于 TPA-SEHC₄: PCBM 体系构筑的 OSCs 的效率(0.32%)提高将近 70%。另外, 基于 TPA-SC₂: PCBM, TPA-SC₄: PCBM, TPA-SC₆: PCBM, TPA-SCNC₆: PCBM, TPA-SEHC₂: PCBM 以及 TPA-SEHC₆: PCBM 构筑的器件光伏效率分别为 0.85%, 0.78%, 0.85%, 1%、0.45%和 0.77%。从这些结果可以看出, 基于 TPA-SEHCNC₆ 的器件效率都要比其他 7 个小分子给体材料的器件效率高。具体而言, 8 个小分子给体材料的器件效率都具有相对较高的 V_{OC} 和极低的 J_{SC} 与 FF。由于 TPA-SC₂、TPA-SC₄、TPA-SC₆、TPA-SCNC₆、TPA-SEHC₂、TPA-SEHC₄ 和 TPA-EHSC₆ 具有类似的吸收光谱, 因此可以推断出, 影响器件 J_{SC} 与 FF 的主要因素就是活性层形貌较差, 可能是小分子给体材料的溶解性不够, 导致给受体相容性较差造成的。

Table 4. Photovoltaic performance of small molecule donor materials
表 4. 基于小分子给体材料的光伏性能参数

Active layer	V_{OC}	J_{SC}	FF	PCE
	(V)	($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	(%)	(%)
TPA-SC ₂ : PCBM	0.868	4.14	27.7	0.85
TPA-SC ₄ : PCBM	0.925	3.06	27.6	0.78

续表

TPA-SC ₆ :PCBM	0.892	3.46	27.4	0.85
TPA-SCNC ₆ :PCBM	0.868	4.14	27.7	1.0%
TPA-SEHC ₂ :PCBM	0.865	1.93	28.7	0.48
TPA-EHSC ₄ :PCBM	0.923	1.33	26.3	0.32
TPA-SEHC ₆ :PCBM	0.840	3.47	26.4	0.77
TPA-SEHCNC ₆ :PCBM	0.856	4.40	28.8	1.09

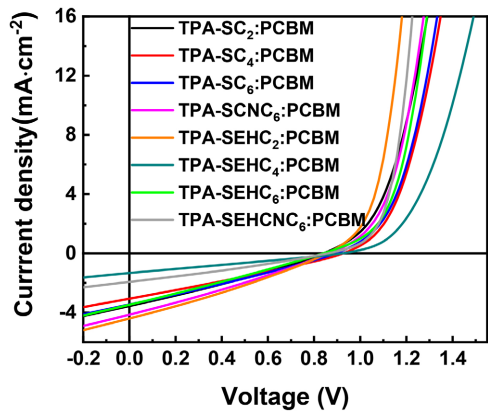


Figure 7. J-V curve diagram based on the PCBM: TPA-series
图 7. 基于 PCBM: TPA-系列的 J-V 曲线图

4. 结论

从改变 π 桥和端基单元出发，设计合成了 8 种新型的基于三苯胺骨架的 D- π -A 型小分子给体材料，分别为 TPA-SC₂、TPA-SC₄、TPA-SC₆、TPA-SCNC₆、TPA-SEHC₂、TPA-SEHC₄、TPA-EHSC₆ 和 TPA-SEHCNC₆。其中以富勒烯 PCBM 为受体的 OSCs 光伏器件表现出较高的开路电压，以支链噻吩为 π 桥以及 2-(3-己基-4-氧代噻唑烷-2-亚基)丙二腈为端基的 TPA-SEHCNC₆ 的吸收最宽，且其 HOMO 能级最低，因此基于 TPA-SEHCNC₆:PCBM 获得了最高的光电转化效率为 1.09%。实验结果证明了通过 π 桥和端基的协同作用可以有效地降低材料的 HOMO 能级，提升开路电压，最终实现调控光伏性能的目的。

基金项目

湖南省教育厅一般项目(23C0322)。

参考文献

[1] 王雅洁, 李艳芹, 殷伦祥. 基于 TPA-DPP 骨架的新型 D-A-D'有机小分子给体的设计与性能[J]. 分子科学学报, 2023, 39(2): 146-153.

[2] Gao, X., Wu, Y., Song, X., Tao, X., He, Y., Yang, T., *et al.* (2021) Star-Shaped Small Molecular Donors Based on a Zn-Porphyrin Core and DPP Arms via Different Linkers for Organic Solar Cells. *Dyes and Pigments*, **188**, Article ID: 109216. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109216>

[3] Sun, C., Wang, J., Bi, F., Jiang, H., Yang, C., Li, Y., *et al.* (2025) Non-Fused Core-Linked Star-Shaped Oligomer Acceptors for Stable Binary Organic Solar Cells with over 19% Efficiency. *Energy & Environmental Science*, **18**, 862-873. <https://doi.org/10.1039/d4ee04149f>

[4] Zhou, W., Liu, J., Xie, J., You, S., Deng, J., Yu, F., *et al.* (2024) Non-Fused Star-Shape Giant Trimer Electron Acceptors

- for Organic Solar Cells with Efficiency over 19%. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, e202415141. <https://doi.org/10.1002/anie.202415141>
- [5] Wang, W., An, R., Wang, T., Li, H., Zhang, J., Tian, H., *et al.* (2022) Nitrogen-Bridged Star-Shaped Fused-Ring Electron Acceptors for Organic Solar Cells. *Giant*, **10**, Article ID: 100093. <https://doi.org/10.1016/j.giant.2022.100093>
 - [6] Wang, B., Xu, J., Lin, Y., Xiao, C., Liang, S., Tang, Z., *et al.* (2024) Controllable Phase Separation with Star-Shaped Y-type Electron Acceptors for High-Efficiency and Stable Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article ID: 2418659. <https://doi.org/10.1002/adfm.202418659>
 - [7] Wang, X., Liu, C., Yin, L., Liu, Y., Jiang, P. and Li, Y. (2024) Fine Structural Design and Configuration Regulation of DPP-Based Organic Small Molecule Photovoltaic Donors. *New Journal of Chemistry*, **48**, 17177-17191. <https://doi.org/10.1039/d4nj02432j>
 - [8] Qin, C., Islam, A. and Han, L. (2012) Panchromatic Donor-Acceptor-Acceptor Sensitizers Based on 4H-Cyclopenta[2,1-B:3,4-B']Dithiophene-4-One as a Strong Acceptor for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments*, **94**, 553-560. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.03.002>
 - [9] Farokhi, A., Shahroosvand, H., Zisti, F., Pilkington, M. and Nazeeruddin, M.K. (2023) Influence of Triphenylamine Derivatives in Efficient Dye-Sensitized/Organic Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 25136-25215. <https://doi.org/10.1039/d3ta03585a>
 - [10] He, Q., Shahid, M., Panidi, J., Marsh, A.V., Huang, W., Daboczi, M., *et al.* (2019) A Versatile Star-Shaped Organic Semiconductor Based on Benzodithiophene and Diketopyrrolopyrrole. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 6622-6629. <https://doi.org/10.1039/c9tc00905a>
 - [11] Luponosov, Y.N., Solodukhin, A.N., Mannanov, A.L., Savchenko, P.S., Raul, B.A.L., Peregodova, S.M., *et al.* (2021) Effect of Oligothiophene π -Bridge Length in D- π -A Star-Shaped Small Molecules on Properties and Photovoltaic Performance in Single-Component and Bulk Heterojunction Organic Solar Cells and Photodetectors. *Materials Today Energy*, **22**, Article ID: 100863. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100863>
 - [12] Kervella, Y., Andrés Castán, J.M., Avalos-Quiroz, Y.A., Khodr, A., Eynaud, Q., Koganezawa, T., *et al.* (2023) Star-Shape Non-Fullerene Acceptor Featuring an Aza-Triangulene Core for Organic Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry C*, **11**, 8161-8169. <https://doi.org/10.1039/d2tc05424h>
 - [13] Laxman, K., Che, Y., Raj, K.A., Perepichka, D.F. and Rao, M.R. (2023) Trifluoroacetic Acid Prompted Unexpected Visible to NIR Switching of Ketoenamine-Substituted Triphenylamines. *Journal of Materials Chemistry C*, **11**, 2680-2687. <https://doi.org/10.1039/d2tc04959g>
 - [14] Balakirev, D.O., Luponosov, Y.N., Mannanov, A.L., Savchenko, P.S., Minenkov, Y., Paraschuk, D.Y., *et al.* (2020) Star-Shaped Benzotrindole-Based Donor-Acceptor Molecules: Synthesis, Properties and Application in Bulk Heterojunction and Single-Material Organic Solar Cells. *Dyes and Pigments*, **181**, Article ID: 108523. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108523>
 - [15] Yadav, I.S., Alsaleh, A.Z., Martin, B., Misra, R. and D'Souza, F. (2022) Star-Shaped Triphenylamine-Tetracyanobutadiene-Phenothiazine Push-Pull Systems: Role of Terminal Phenothiazine in Improving Charge Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, **126**, 13300-13310. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03495>
 - [16] Liao, Q., Kang, Q., Yang, Y., An, C., Xu, B. and Hou, J. (2019) Tailoring and Modifying an Organic Electron Acceptor toward the Cathode Interlayer for Highly Efficient Organic Solar Cells. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 1906557. <https://doi.org/10.1002/adma.201906557>