



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104710386 B

(45)授权公告日 2017.11.17

(21)申请号 201310689314.2

(22)申请日 2013.12.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104710386 A

(43)申请公布日 2015.06.17

(73)专利权人 华为技术有限公司

地址 518129 广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼

(72)发明人 李慧 夏圣安 谢封超

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51)Int.Cl.

G07D 285/14(2006.01)

G07D 417/06(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

(56)对比文件

US 7446207 B2,2008.11.04,说明书全文.

CN 101665563 A,2010.03.10,权利要求1.

Jin Uk Ju, et al.Synthesis and Characterization of Novel Red-Light-Emitting Materials with Push-Pull Structure Based on Benzo[1,2,5]thiadiazole Containing Arylamine as an Electron Donor and Cyanide as an Electron Acceptor.《Bull.Korean Chem.Soc.》.2008,第29卷(第2期),第335-338页.

Jin Uk Ju, et al.Synthesis and Characterization of Novel Red-Light-Emitting Materials with Push-Pull Structure Based on Benzo[1,2,5]thiadiazole Containing Arylamine as an Electron Donor and Cyanide as an Electron Acceptor.《Bull.Korean Chem.Soc.》.2008,第29卷(第2期),第335-338页.

审查员 石继仙

权利要求书6页 说明书21页

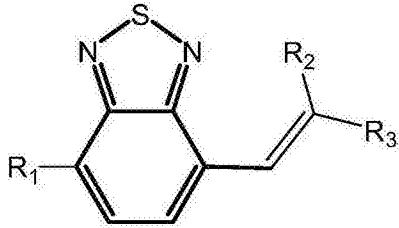
(54)发明名称

一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物及其制备方法和应用

(57)摘要

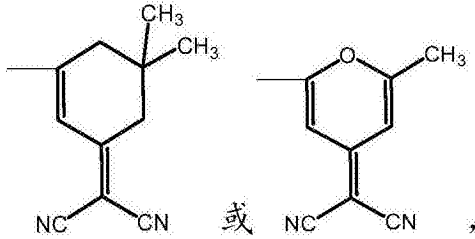
本发明实施例提供了一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物;其化学式中R<sub>1</sub>为富电子取代基,R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子,或R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中两个均为缺电子取代基。该2,1,3-苯并噻二唑衍生物电子传输性能良好,且材料性质稳定。本发明实施例第二方面提供了一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法,该方法简单,制得的2,1,3-苯并噻二唑衍生物电子传输性能良好。本发明实施例第三方面提供了一种阴极界面修饰材料,该阴极界面修饰材料电子传输性能良好且性质稳定,用于有机太阳能电池可以提高有机太阳能电池的能量转换效率。本发明实施例第四方面提供了一种有机太阳能电池。

1. 一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物,其特征在于,化学结构式如式(I)所示:



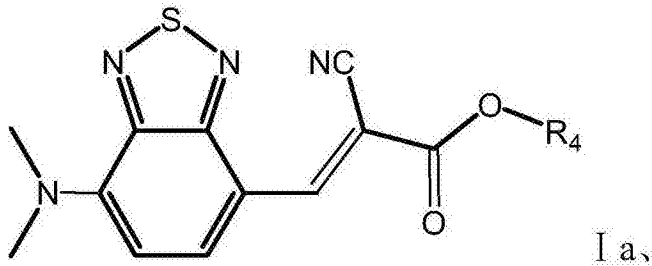
式(I),

其中, $R_1$ 为二甲氨基或二乙氨基, $R_2$ 和 $R_3$ 中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子,或 $R_2$ 和 $R_3$ 中两个均为缺电子取代基,所述缺电子取代基为 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOR_4$ 、

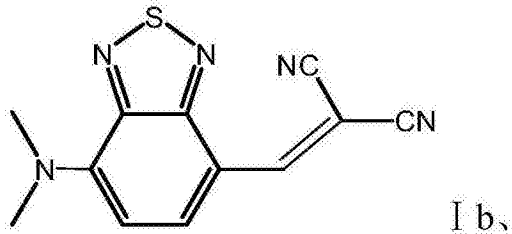


其中, $R_4$ 为碳原子数为0~6的烷基。

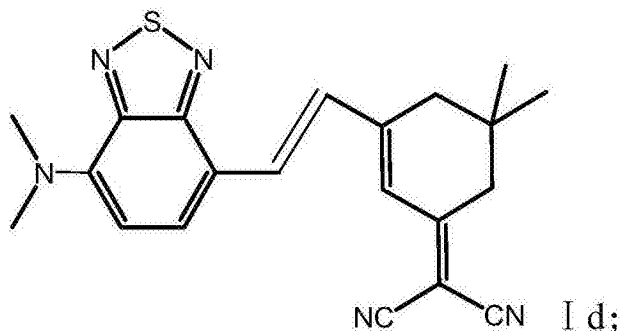
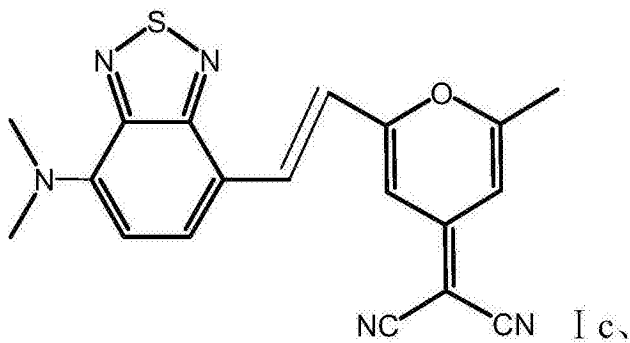
2. 如权利要求1所述的一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物,其特征在于,所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式为式Ia~式Id中的一种:



I a,

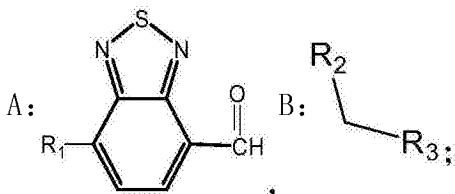


I b,



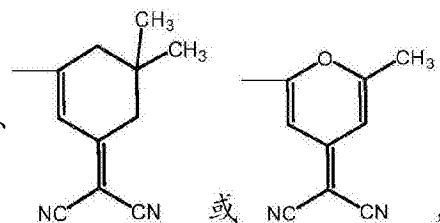
其中, R<sub>4</sub>为碳原子数为0~6的烷基。

3. 一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:  
分别提供化学结构式如式A所示的化合物和如式B所示的化合物,



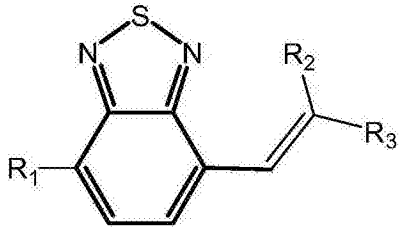
其中, R<sub>1</sub>为二甲氨基或二乙氨基, R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子, 或R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中

两个均为缺电子取代基; 所述缺电子取代基为-CN、-NO<sub>2</sub>、-COOR<sub>4</sub>、



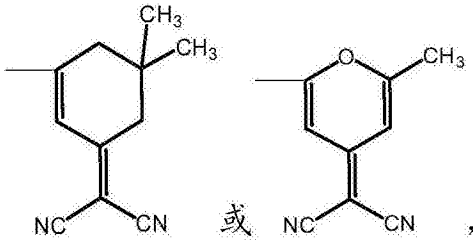
其中, R<sub>4</sub>为碳原子数为0~6的烷基;

在无氧环境下, 将摩尔比为1:1~1:10的如式A所示的化合物和如式B所示的化合物添加入含有催化剂的有机溶剂中溶解, 得到混合溶液, 将所述混合溶液在40℃~150℃下进行克脑文盖尔缩合反应, 反应时间为4~48小时, 得到产物, 所述有机溶剂为乙腈、乙酸、甲苯、乙酸酐或N,N-二甲基甲酰胺; 然后停止反应并冷却到室温, 将所述产物用硅胶柱层析方法提纯, 得到结构式如式(I)所示的所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物;



式 (1),

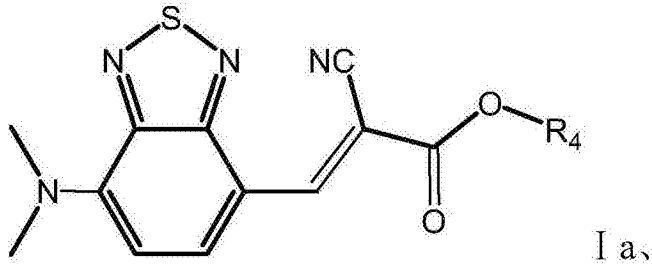
其中,  $R_1$  为二甲氨基或二乙氨基,  $R_2$  和  $R_3$  中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子, 或  $R_2$  和  $R_3$  中两个均为缺电子取代基, 所述缺电子取代基为  $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOR_4$ 、



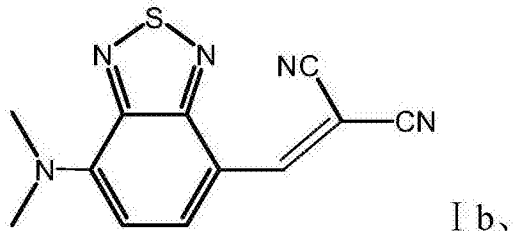
其中,  $R_4$  为碳原子数为 0~6 的烷基。

4. 如权利要求 3 所述的 2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为哌啶、碱性三氧化二铝或三乙胺。

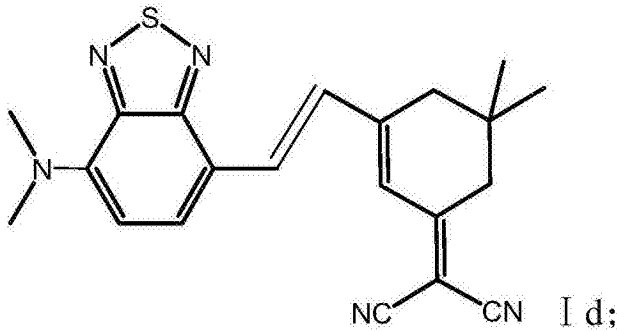
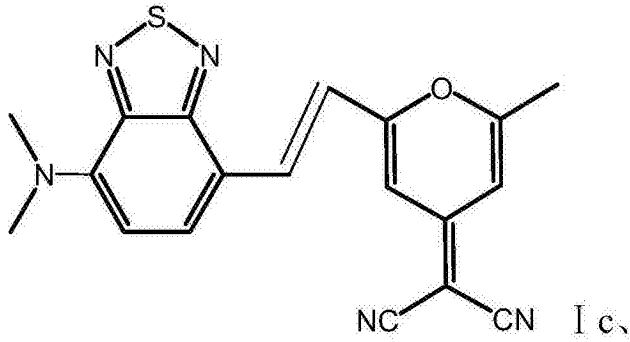
5. 如权利要求 3 所述的 2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法, 其特征在于, 所述 2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式为式 Ia~式 Id 中的一种:



I a、

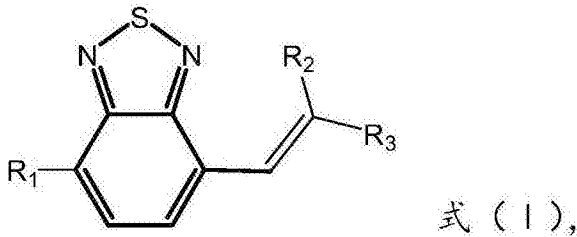


I b、

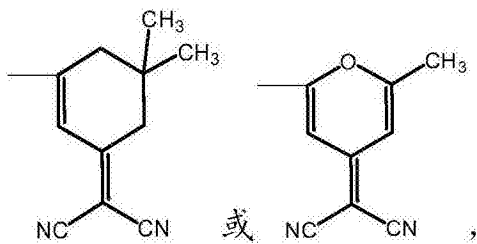


其中, R<sub>4</sub>为碳原子数为0~6的烷基。

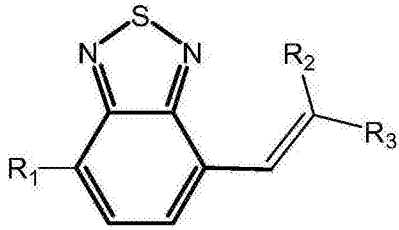
6. 一种阴极界面修饰材料, 其特征在于, 所述阴极界面修饰材料的化学结构式如式 (I) 所示:



其中, R<sub>1</sub>为二甲氨基或二乙氨基, R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子, 或R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中两个均为缺电子取代基, 所述缺电子取代基为 -CN、-NO<sub>2</sub>、-COOR<sub>4</sub>、

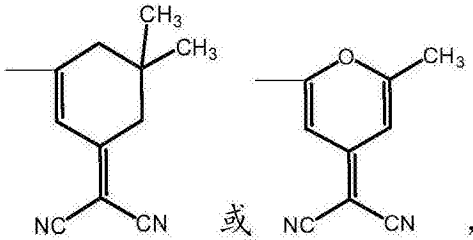


7. 一种有机太阳能电池, 所述太阳能电池为正式太阳能电池或反式太阳能电池, 所述正式太阳能电池包括依次层叠的透明衬底、阳极层、阳极修饰层、光电活性层、阴极界面修饰层和阴极层, 所述反式太阳能电池包括依次层叠的透明衬底、阴极层、阴极界面修饰层、光电活性层、阳极界面修饰层和阳极层, 其特征在于, 所述阴极界面修饰层的材料的化学结构式如式 (I) 所示:



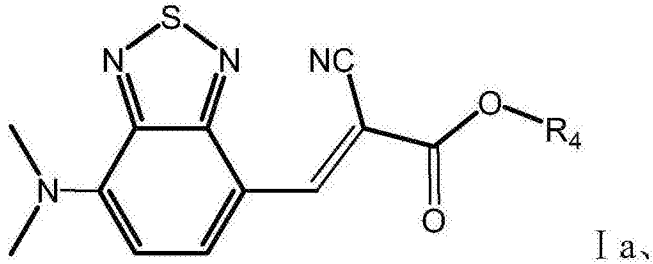
式 (1),

其中,  $R_1$  为二甲氨基或二乙氨基,  $R_2$  和  $R_3$  中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子, 或  $R_2$  和  $R_3$  中两个均为缺电子取代基, 所述缺电子取代基为  $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOR_4$ 、

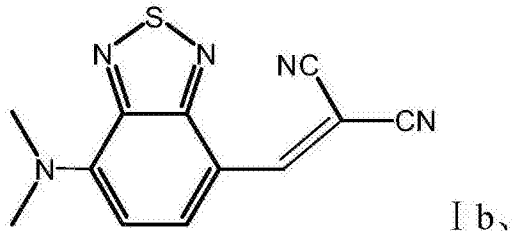


其中,  $R_4$  为碳原子数为 0~6 的烷基。

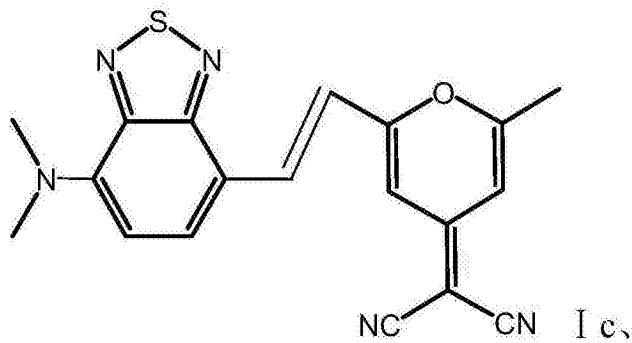
8. 如权利要求 7 所述的一种有机太阳能电池, 其特征在于, 所述阴极界面修饰层的材料的化学结构式为式 Ia~式 Id 中的一种:



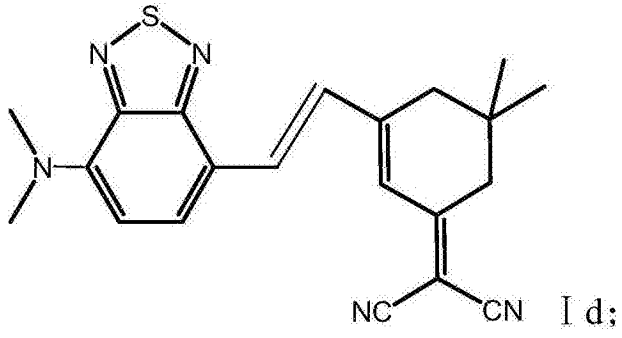
I a、



I b、



I c、



其中, R<sub>4</sub>为碳原子数为0~6的烷基。

## 一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机材料领域,特别是涉及一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物及其制备方法和应用。

### 背景技术

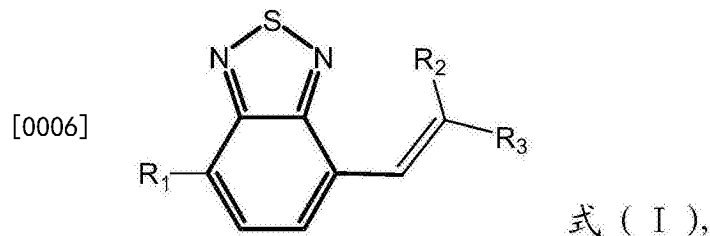
[0002] 与传统的无机太阳能电池相比,有机太阳能电池可以在柔性基底上制备,具有柔性、轻便、不易破碎和生产工艺简单的优点,越来越受到人们的重视。但是有机太阳能电池能量转换效率较低,主要原因为有机太阳能电池中的活性层材料的电荷传输性能较差,使得有机太阳能电池吸收光能后所产生的电子和空穴并不能形成有效的电流,而是复合后转化成热能等能量浪费掉。为了使电子和空穴更良好的传输,越来越多的研究者开始着眼于电极界面修饰层和电极界面修饰材料的研究。

[0003] 阴极界面修饰材料需要具有电荷传输性能良好的优点,目前,阴极界面修饰材料主要为聚合物材料,例如聚[9,9-二辛基芴-9,9-双(N,N-二甲基胺丙基)芴](PFN)。但聚合物材料不是足够理想的阴极界面修饰材料,因为聚合物材料易因制备过程中聚合程度的不同而具有不一致的相对分子量,这将导致其在使用时性质不稳定性。因此,寻求一种电荷传输性能良好且性质稳定的新型阴极界面修饰材料显得非常重要。

### 发明内容

[0004] 为解决上述问题,本发明实施例第一方面旨在提供一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物,该2,1,3-苯并噻二唑衍生物的电子传输性能良好且性质稳定。本发明实施例第二方面旨在提供一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法,该方法简单,制得的2,1,3-苯并噻二唑衍生物电子传输性能良好且性质稳定;本发明实施例第三方面旨在提供一种阴极界面修饰材料,该阴极界面修饰材料电子传输性能良好且性质稳定,用于有机太阳能电池时可以提高有机太阳能电池的能量转换效率;本发明实施例第四方面旨在提供一种有机太阳能电池,该有机太阳能电池能量转换效率高且性能稳定。

[0005] 第一方面,本发明实施例提供了一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物,所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式如式(I)所示:

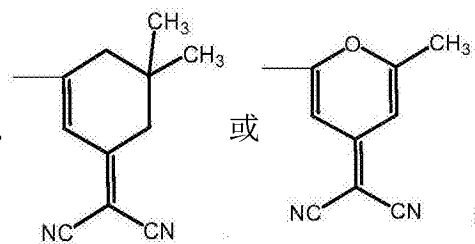


[0007] 其中, $R_1$ 为富电子取代基, $R_2$ 和 $R_3$ 中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子,或 $R_2$ 和 $R_3$ 中两个均为缺电子取代基。

[0008] 优选地,所述 $R_1$ 为氨基、二甲氨基或二乙氨基。

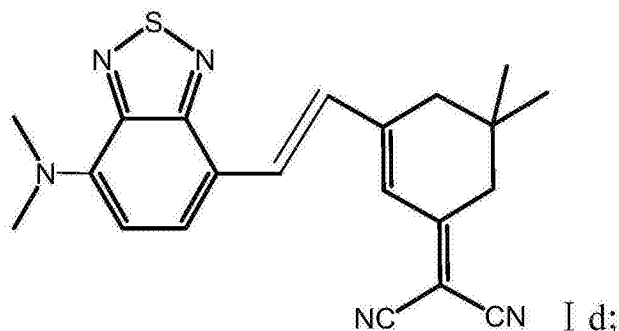
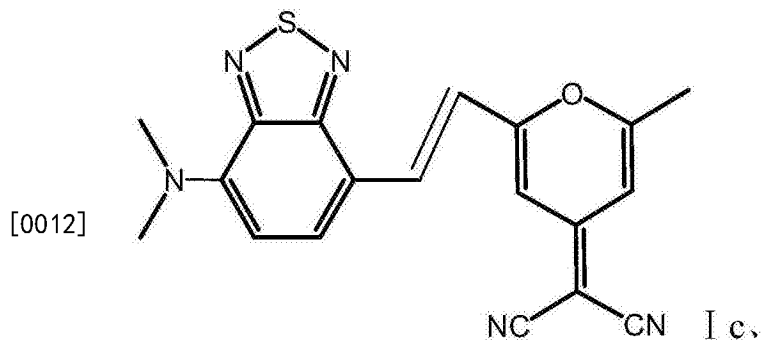
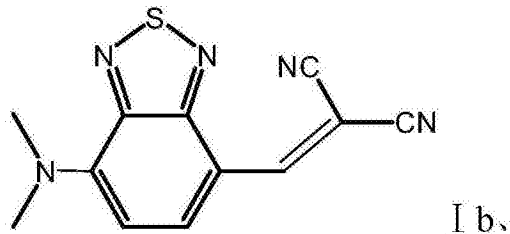
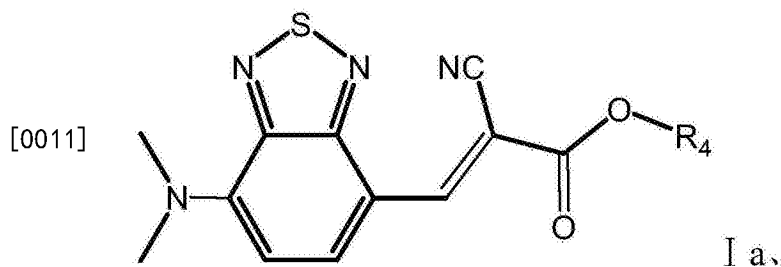


[0009] 优选地,所述R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>独立地为-CN、-NO<sub>2</sub>、-COOR<sub>4</sub>、



其中,R<sub>4</sub>为碳原子数为0~6的烷基。

[0010] 优选地,所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式为式Ia~式Id中的一种:



[0013] 其中,R<sub>4</sub>为碳原子数为0~6的烷基。

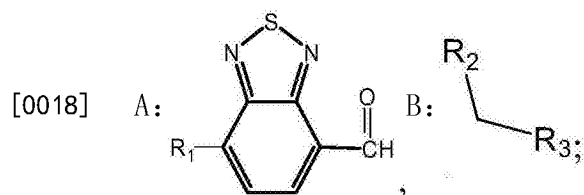
[0014] 所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物中含有富电子取代基和缺电子取代基,为非对称结构,在2,1,3-苯并噻二唑衍生物分子内产生电偶极矩,使得电子在该分子内的传输具有方向性,提高了电子传输效率。该2,1,3-苯并噻二唑衍生物在制备成膜的过程中,由于其自组装的特性,缺电子取代基易富集在电池的光电活性层位置,而富电子取代基则易富集在阴

极材料位置。缺电子取代基易于从光电活性层中的有机活性层材料抽取电子,并将电子以电偶极矩的方向传输到富电子取代基位置,然后被阴极材料抽取,有利于电子的方向性传输,从而提高电池的光电转换效率。同时,苯并噻二唑单元和缺电子取代基形成大的共轭体系,具有较宽的能带和高的电子亲和能,提高了2,1,3-苯并噻二唑衍生物的电子传输效率。

[0015] 所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物为小分子有机材料,分子量固定,性质稳定,克服了现有技术中阴极界面修饰材料为聚合物材料时,材料分子量不一致导致有机太阳能电池稳定性差的问题,从而提高了有机太阳能电池的稳定性和能量转化效率。

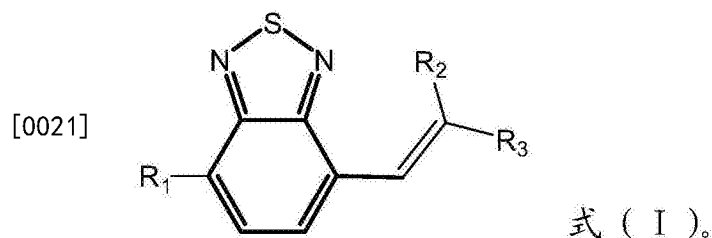
[0016] 第二方面,本发明实施例提供了一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法,包括以下步骤:

[0017] 分别提供化学结构式如式A所示的的化合物和如式B所示的化合物,



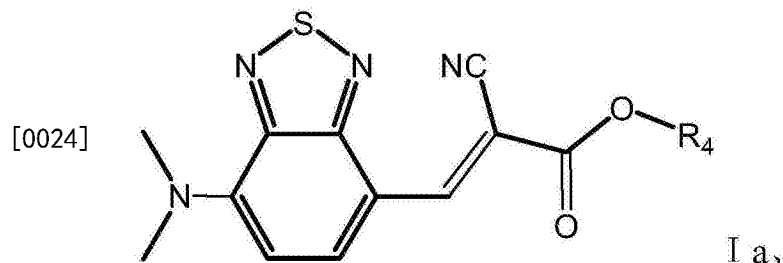
[0019] 其中, $R_1$ 为富电子取代基, $R_2$ 和 $R_3$ 中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子,或 $R_2$ 和 $R_3$ 中两个均为缺电子取代基;

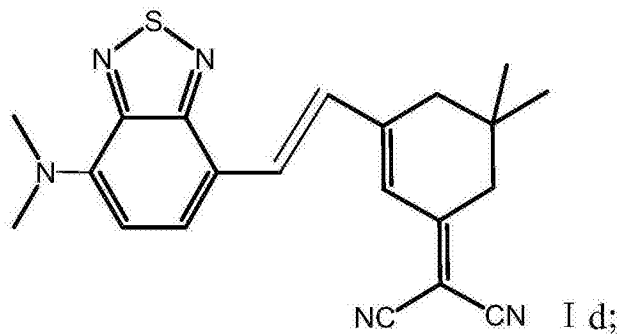
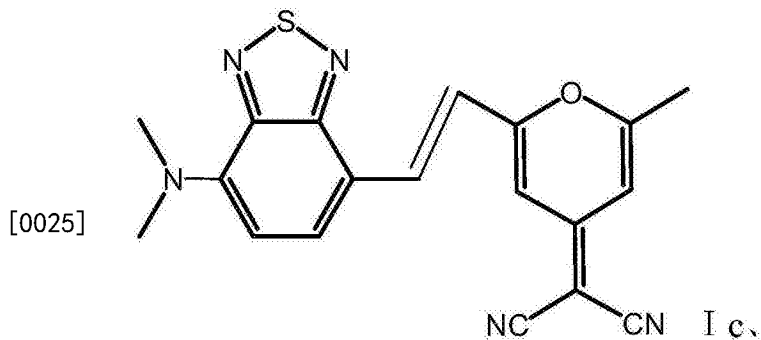
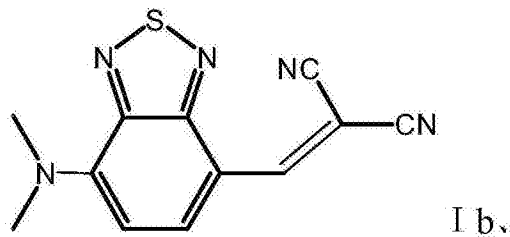
[0020] 在无氧环境下,将摩尔比为1:1~1:10的如式A所示的的化合物和如式B所示的化合物添加入含有催化剂的有机溶剂中溶解,得到混合溶液,将所述混合溶液在 $40^{\circ}\text{C}$ ~ $150^{\circ}\text{C}$ 下进行克脑文盖尔缩合反应,反应时间为4~48小时,得到产物,所述有机溶剂为乙腈、乙酸、甲苯、乙酸酐或N,N-二甲基甲酰胺;然后停止反应并冷却到室温,将所述产物用硅胶柱层析方法提纯,得到结构式如式(I)所示的所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物:



[0022] 优选地,所述催化剂为哌啶、碱性三氧化二铝或三乙胺。

[0023] 优选地,所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式为式Ia~式Id中的一种:

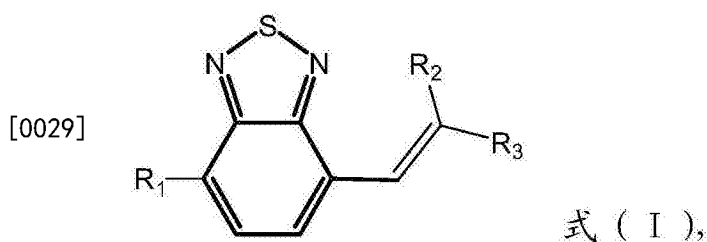




[0026] 其中,  $R_4$  为碳原子数为 0~6 的烷基。

[0027] 本发明实施例第二方面提供了一种 2,1,3-苯并噁二唑衍生物的制备方法, 该制备方法简单, 制得的 2,1,3-苯并噁二唑衍生物电子传输性能良好和性质稳定。

[0028] 第三方面, 本发明实施例提供了一种阴极界面修饰材料, 所述阴极界面修饰材料的化学结构式如式 (I) 所示:

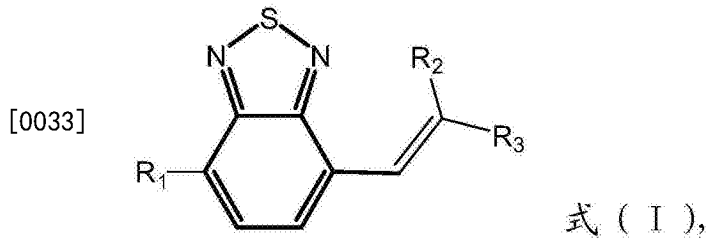


[0030] 其中,  $R_1$  为富电子取代基,  $R_2$  和  $R_3$  中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子, 或  $R_2$  和  $R_3$  中两个均为缺电子取代基。

[0031] 发明实施例第三方面提供了一种阴极界面修饰材料, 该阴极界面修饰材料电子传输性能良好和性质稳定, 用于有机太阳能电池时可以提高有机太阳能电池的能量转换效率。

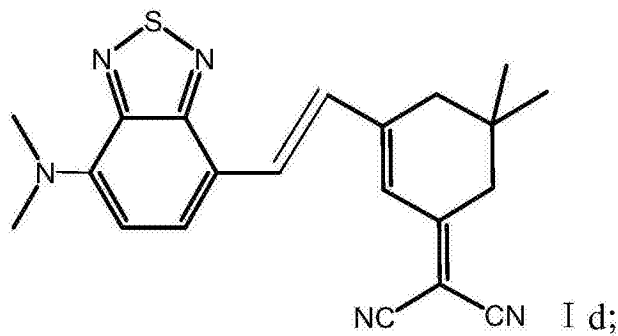
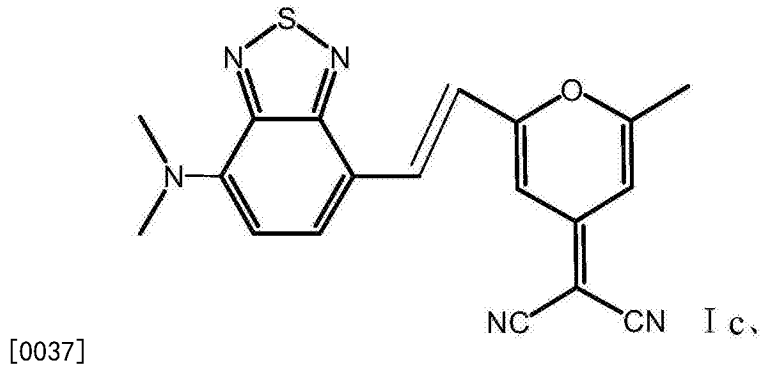
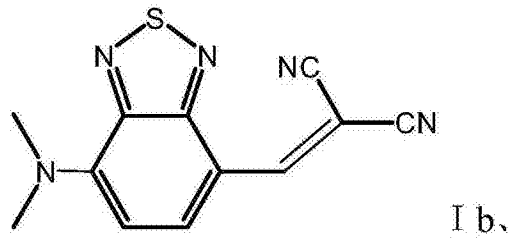
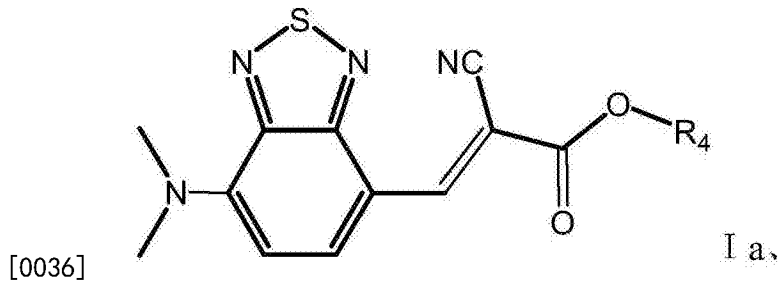
[0032] 第四方面, 本发明实施例提供了一种有机太阳能电池, 所述太阳能电池为正式太阳能电池或反式太阳能电池, 所述正式太阳能电池包括依次层叠的透明衬底、阳极层、阳极修饰层、光电活性层、阴极界面修饰层和阴极层, 所述反式太阳能电池包括依次层叠的透明

衬底、阴极层、阴极界面修饰层、光电活性层、阳极修饰层和阳极层,所述阴极界面修饰层的材料的化学结构式如式(I)所示:



[0034] 其中,  $R_1$  为富电子取代基,  $R_2$  和  $R_3$  中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子, 或  $R_2$  和  $R_3$  中两个均为缺电子取代基。

[0035] 优选地, 所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式为式Ia~式Id中的一种:



[0038] 其中,  $R_4$  为碳原子数为0~6的烷基。

[0039] 本发明实施例第四方面提供了一种有机太阳能电池, 该有机太阳能电池的阴极界

面修饰层的材料为本发明第一方面所述的一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物,该有机太阳能电池能量转换效率高且性质稳定。

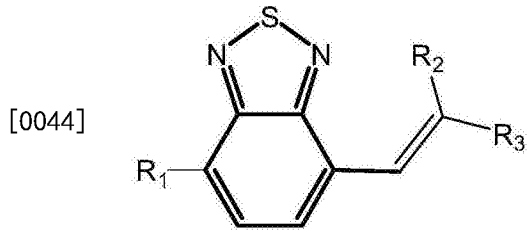
[0040] 本发明实施例第一方面提供了一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物,该2,1,3-苯并噻二唑衍生物中同时含有富电子取代基和缺电子取代基,为非对称结构,导致2,1,3-苯并噻二唑衍生物分子内产生电偶极矩,使得电子在该分子内的传输具有方向性,提高了电子传输效率。该2,1,3-苯并噻二唑衍生物在制备成膜的过程中,由于其自组装的特性,缺电子取代基易富集在电池的光电活性层位置,而富电子取代基则易富集在阴极材料位置。缺电子取代基易于从光电活性层中的有机活性层材料抽取电子,并将电子以电偶极矩的方向传输到富电子取代基位置,然后被阴极材料抽取,有利于电子的方向性传输,从而提高电池的光电转换效率。同时,苯并噻二唑单元和缺电子取代基形成大的共轭体系,具有较宽的能带和高的电子亲和能,提高了2,1,3-苯并噻二唑衍生物的电子传输效率。所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物为小分子有机材料,分子量固定,性质稳定,克服了现有技术中阴极界面修饰材料为聚合物材料时,材料分子量不一致导致有机太阳能电池稳定性差的问题,从而提高了有机太阳能电池的稳定性和能量转化效率。本发明实施例第二方面旨在提供一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法,该制备方法简单,制得的2,1,3-苯并噻二唑衍生物电子传输性能良好且性质稳定。发明实施例第三方面旨在提供一种阴极界面修饰材料,该阴极界面修饰材料电子传输性能良好且性质稳定,用于有机太阳能电池时可以提高有机太阳能电池的能量转换效率。本发明实施例第四方面旨在提供一种有机太阳能电池,该有机太阳能电池的阴极界面修饰层的材料为本发明第一方面所述的2,1,3-苯并噻二唑衍生物,该有机太阳能电池能量转换效率高且性能稳定。

### 具体实施方式

[0041] 以下所述是本发明实施例的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明实施例原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

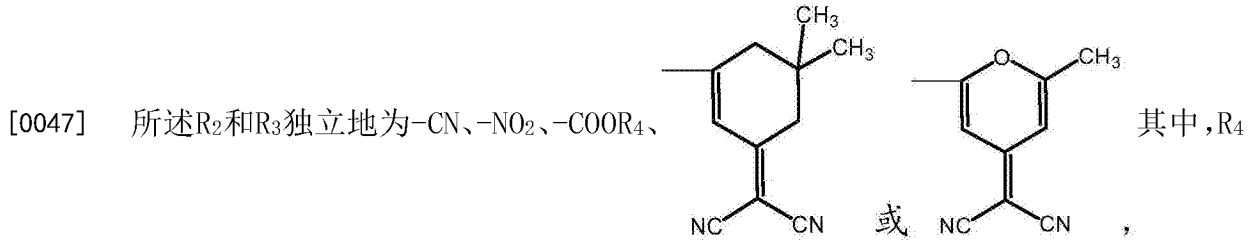
[0042] 本发明实施例第一方面提供了一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物,该2,1,3-苯并噻二唑衍生物中同时含有富电子取代基和缺电子取代基,有利于电子的方向性传输,从而提高电池的光电转换效率,同时该2,1,3-苯并噻二唑衍生物的分子量单一,性质稳定。本发明实施例第二方面旨在提供一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法,该制备方法简单,制得的2,1,3-苯并噻二唑衍生物电子传输性能良好且性质稳定。发明实施例第三方面旨在提供一种阴极界面修饰材料,该阴极界面修饰材料电子传输性能良好且性质稳定,用于有机太阳能电池时可以提高有机太阳能电池的能量转换效率。本发明实施例第四方面旨在提供一种有机太阳能电池,该有机太阳能电池的阴极界面修饰层的材料为本发明第一方面所述的2,1,3-苯并噻二唑衍生物,该有机太阳能电池能量转换效率高且性能稳定。

[0043] 第一方面,本发明实施例提供了一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物,所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式如式(I)所示:



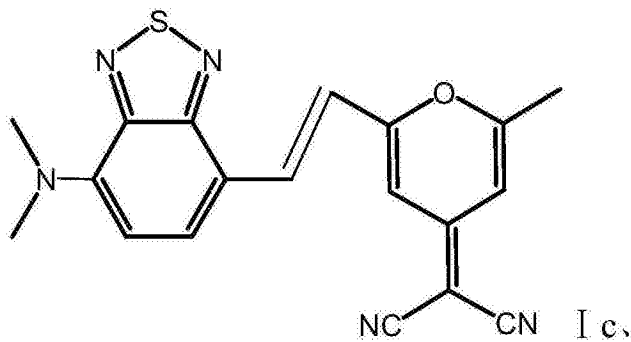
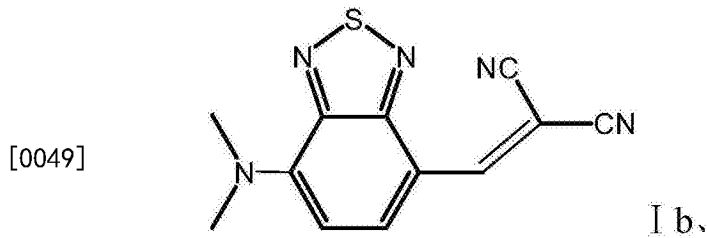
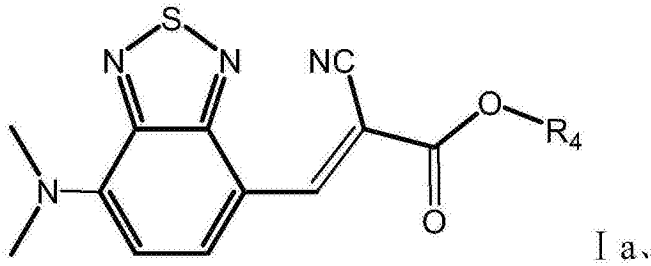
[0045] 其中,  $R_1$  为富电子取代基,  $R_2$  和  $R_3$  中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子, 或  $R_2$  和  $R_3$  中两个均为缺电子取代基。

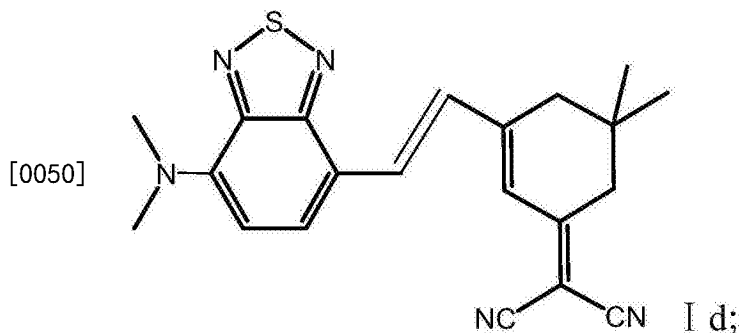
[0046] 所述  $R_1$  为氨基、二甲氨基或二乙氨基。



为碳原子数为 0~6 的烷基。

[0048] 所述 2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式为式 Ia~式 Id 中的一种:





[0051] 其中,  $R_4$  为碳原子数为 0~6 的烷基。

[0052] 本发明实施例第一方面提供了一种 2,1,3-苯并噻二唑衍生物, 该 2,1,3-苯并噻二唑衍生物中同时含有富电子取代基和缺电子取代基, 为非对称结构, 导致 2,1,3-苯并噻二唑衍生物分子内产生电偶极矩, 使得电子在该分子内的传输具有方向性, 提高了电子传输效率。该 2,1,3-苯并噻二唑衍生物在制备成膜的过程中, 由于其自组装的特性, 缺电子取代基易富集在电池的光电活性层位置, 而富电子取代基则易富集在阴极材料位置。缺电子取代基易于从光电活性层中的有机活性层材料抽取电子, 并将电子以电偶极矩的方向传输到富电子取代基位置, 然后被阴极材料抽取, 有利于电子的方向性传输, 从而提高电池的光电转换效率。同时, 该 2,1,3-苯并噻二唑衍生物中苯并噻二唑单元和缺电子取代基形成大的共轭体系, 具有较宽的能带和高的电子亲和能, 提高了 2,1,3-苯并噻二唑衍生物的电子传输效率。

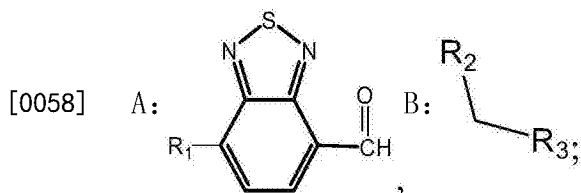
[0053] 所述 2,1,3-苯并噻二唑衍生物为小分子有机材料, 分子量固定, 性质稳定, 克服了现有技术中阴极界面修饰材料为聚合物材料时, 材料分子量不一致导致有机太阳能电池稳定性差的问题, 从而提高了有机太阳能电池的稳定性和能量转化效率。

[0054] 同时, 2,1,3-苯并噻二唑衍生物中具有缺电子取代基, 使该衍生物的带隙下移, 避免了空穴从光电活性层运输到阴极, 缺电子取代基的存在还会提高所述 2,1,3-苯并噻二唑衍生物的导电性。

[0055] 另外, 当富电子取代基为二甲氨基时, 可以提高 2,1,3-苯并噻二唑衍生物的水/醇溶解性, 将所述 2,1,3-苯并噻二唑衍生物制备成溶液旋涂制膜时, 不会对太阳能电池中的光电活性层材料产生溶解作用, 有利于 2,1,3-苯并噻二唑衍生物后续的加工和应用。将 2,1,3-苯并噻二唑衍生物用于太阳能电池的阴极界面修饰层时, 有利于电子的方向性传输, 从而提高电池器件的效率。

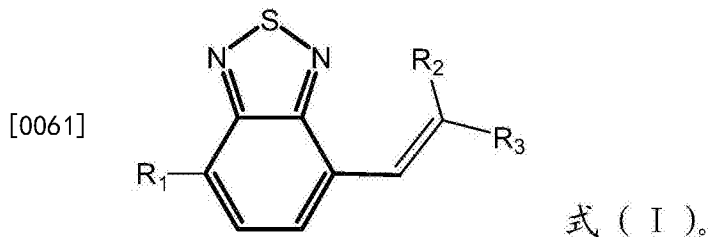
[0056] 第二方面, 本发明实施例提供了一种 2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法, 包括以下步骤:

[0057] 分别提供化学结构式如式 A 所示的化合物和如式 B 所示的化合物,



[0059] 其中,  $R_1$  为富电子取代基,  $R_2$  和  $R_3$  中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子, 或  $R_2$  和  $R_3$  中两个均为缺电子取代基;

[0060] 在无氧环境下,将摩尔比为1:1~1:10的如式A所示的的化合物和如式B所示的化合物添加入含有催化剂的有机溶剂中溶解,得到混合溶液,将所述混合溶液在40℃~150℃下进行克脑文盖尔缩合反应,反应时间为4~48小时,得到产物,所述有机溶剂为乙腈、乙酸、甲苯、乙酸酐或N,N-二甲基甲酰胺;然后停止反应并冷却到室温,将所述产物用硅胶柱层析方法提纯,得到结构式如式(I)所示的所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物:



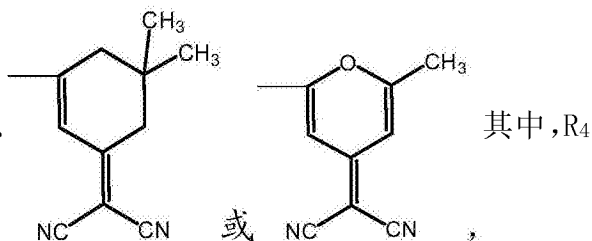
[0062] 所述催化剂为哌啶、碱性三氧化二铝或三乙胺。

[0063] 所述催化剂的摩尔量是如式A所示的化合物的摩尔量的2%~10%。

[0064] 如式A所示的化合物在所述混合溶液中的浓度为20mg/ml~50mg/ml。

[0065] 所述R1为氨基、二甲氨基或二乙氨基。

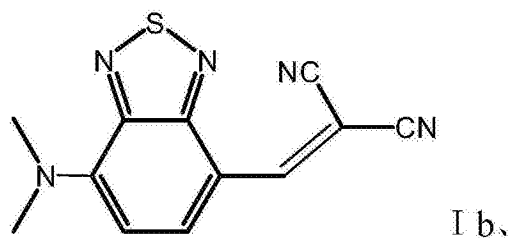
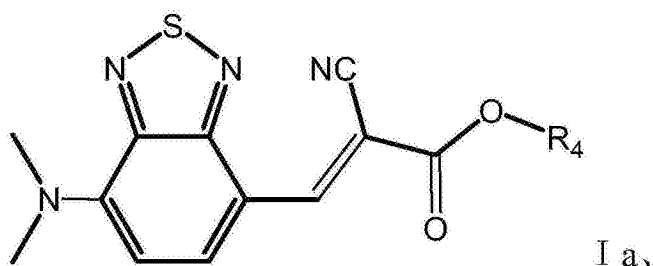
[0066] 所述R2和R3独立地为-CN、-NO2、-COOR4、



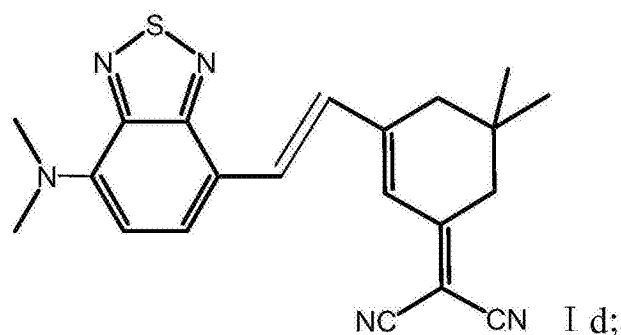
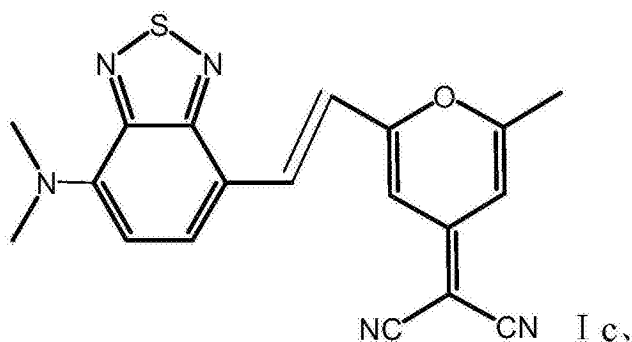
为碳原子数为0~6的烷基。

[0067] 所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式为式Ia~式Id中的一种:





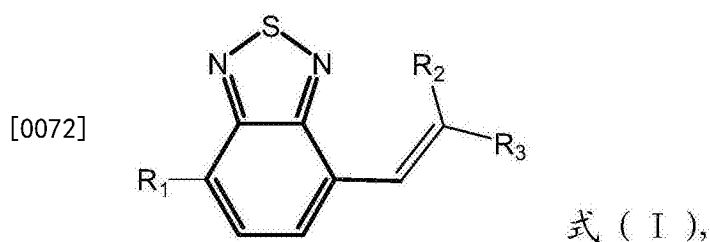
[0068]



[0069] 其中,  $R_4$  为碳原子数为 0~6 的烷基。

[0070] 本发明实施例第二方面提供了一种 2,1,3-苯并噁二唑衍生物的制备方法, 该制备方法简单, 制得的 2,1,3-苯并噁二唑衍生物电子传输性能良好且性质稳定。

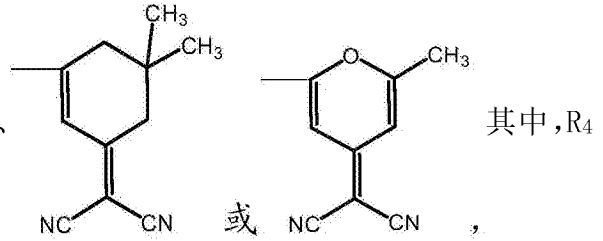
[0071] 第三方面, 本发明实施例提供了一种阴极界面修饰材料, 所述阴极界面修饰材料的化学结构式如式 (I) 所示:



[0073] 其中,  $R_1$  为富电子取代基,  $R_2$  和  $R_3$  中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子, 或  $R_2$  和  $R_3$  中两个均为缺电子取代基。

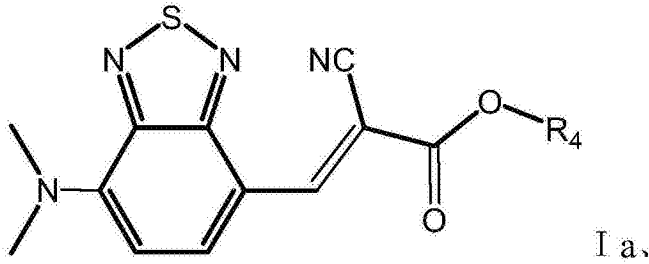
[0074] 所述R<sub>1</sub>为氨基、二甲氨基或二乙氨基。

[0075] 所述R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>独立地为-CN、-NO<sub>2</sub>、-COOR<sub>4</sub>、

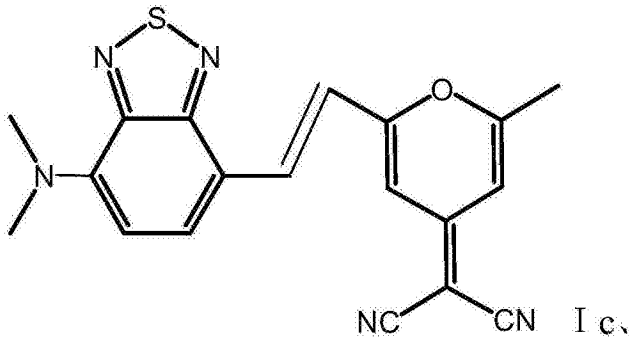
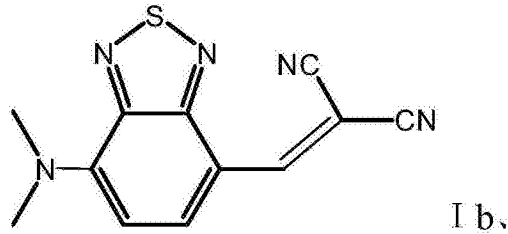


为碳原子数为0~6的烷基。

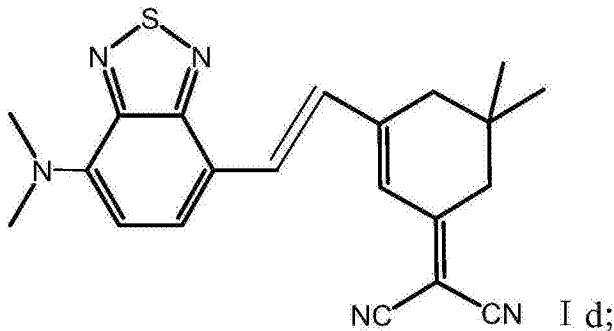
[0076] 所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式为式Ia~式Id中的一种:



[0077]



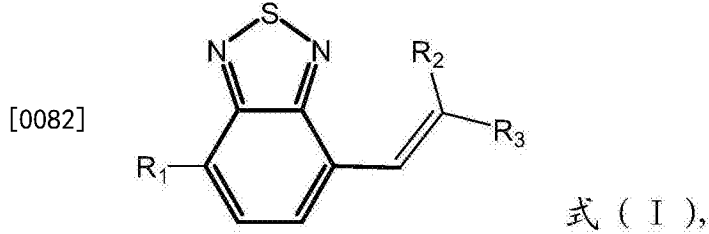
[0078]



[0079] 其中, R<sub>4</sub>为碳原子数为0~6的烷基。

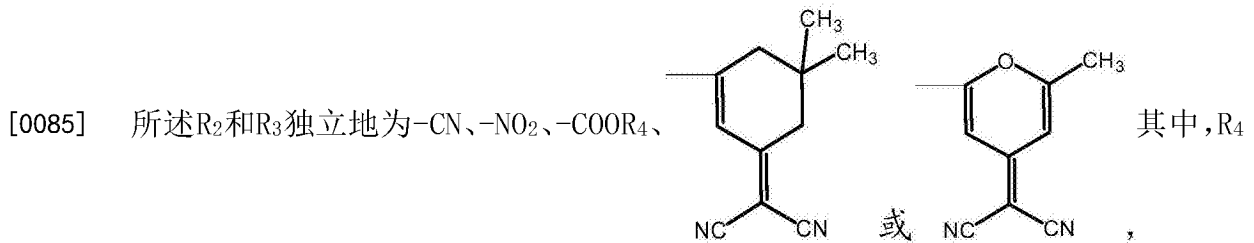
[0080] 发明实施例第三方面提供了一种阴极界面修饰材料,该阴极界面修饰材料电子传输性能良好和性质稳定,用于有机太阳能电池时可以提高有机太阳能电池的能量转换效率。

[0081] 第四方面,本发明实施例提供了一种有机太阳能电池,所述太阳能电池为正式太阳能电池或反式太阳能电池,所述正式太阳能电池包括依次层叠的透明衬底、阳极层、阳极修饰层、光电活性层、阴极界面修饰层和阴极层,所述反式太阳能电池包括依次层叠的透明衬底、阴极层、阴极界面修饰层、光电活性层、阳极修饰层和阳极层,所述阴极界面修饰层的材料的化学结构式如式(I)所示:



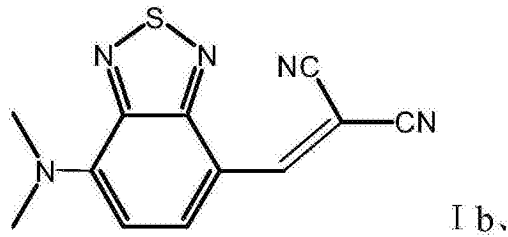
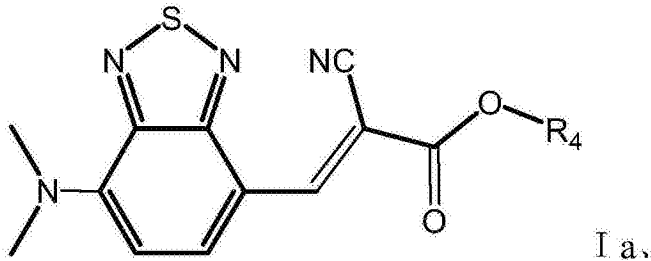
[0083] 其中, $R_1$ 为富电子取代基, $R_2$ 和 $R_3$ 中一个为缺电子取代基且另一个为氢原子,或 $R_2$ 和 $R_3$ 中两个均为缺电子取代基。

[0084] 所述 $R_1$ 为氨基、二甲氨基或二乙氨基。

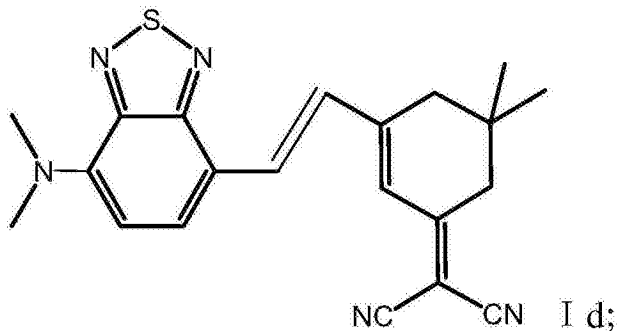
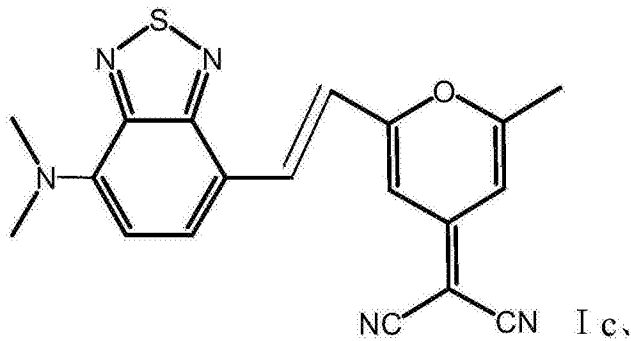


为碳原子数为0~6的烷基。

[0086] 所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式为式Ia~式Id中的一种:



[0087]



[0088] 其中,  $R_4$  为碳原子数为 0~6 的烷基。

[0089] 所述阴极界面修饰层的厚度为 5nm~20nm。

[0090] 所述透明衬底选用玻璃或聚酯薄膜。

[0091] 所述阳极层的材质为氧化铟锡 (ITO)、铝、银或金。

[0092] 所述阳极修饰层为聚乙撑二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸钠的复合膜或氧化钼膜。

[0093] 所述光电活性层中的电子给体材料的化学式中含有电子给体单元和电子受体单元,或含有一种或几种电子给体单元。

[0094] 所述电子给体材料为含噻吩、二噻吩并苯、噻吩并噻吩、二噻吩并噻咯或茱的聚合物或小分子。所述电子受体材料为富勒烯及其衍生物。

[0095] 所述光电活性层的中电子给体为聚-3己基噻吩 (P3HT), 所述电子受体为 [6,6]-苯基 C71 丁酸甲酯 (PCBM, [6,6]-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester)。

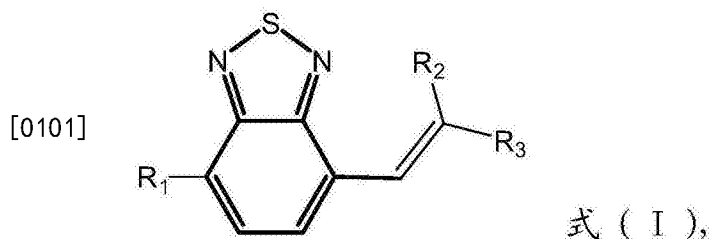
[0096] 所述阴极层材质为铝、银、铜或者 ITO。

[0097] 本发明实施例第四方面提供了一种有机太阳能电池,该有机太阳能电池的阴极界面修饰层的材料为本发明第一方面所述的一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物,该有机太阳能电池能量转换效率高且性质稳定。

[0098] 一种正式有机太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0099] (1) 在透明衬底上依次制备阳极层、阳极修饰层和光电活性层;

[0100] (2) 将化学结构式化学结构式如式(I)所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物溶解于溶剂中,得到2,1,3-苯并噻二唑衍生物浓度为10mg/ml~15mg/ml的混合液,在所述光电活性层表面上旋涂所述混合液,旋涂速度为500rpm~2000rpm,旋涂时间为1~5分钟,旋涂结束后,静置20分钟~1小时,得到阴极界面修饰层,所述溶剂为异丙醇、异辛醇、乙醇、乙酸、乙酸乙酯、石油醚、甲醇或水;

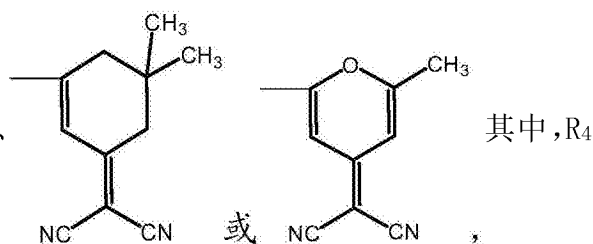


[0102] 其中,R<sub>1</sub>为富电子取代基,R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>独立地为氢原子或缺电子取代基,R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>至少有一个为缺电子取代基;

[0103] (3) 在所述阴极界面修饰层上制备阴极层,得到所述有机太阳能电池。

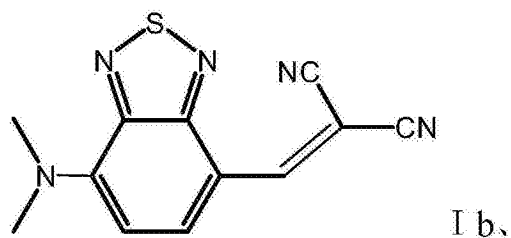
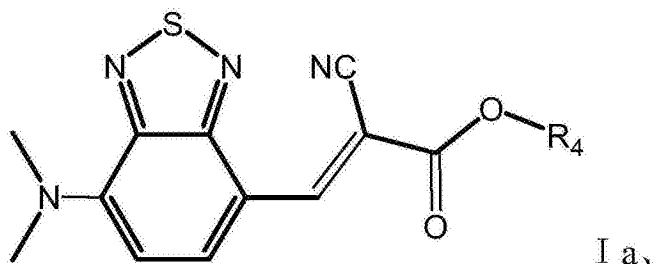
[0104] 所述R<sub>1</sub>为氨基、二甲氨基或二乙氨基。

[0105] 所述R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>独立地为-CN、-NO<sub>2</sub>、-COOR<sub>4</sub>、

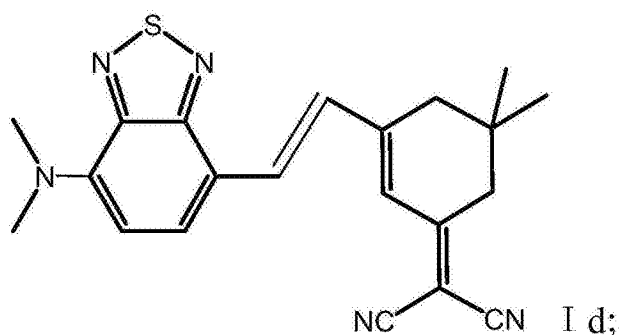
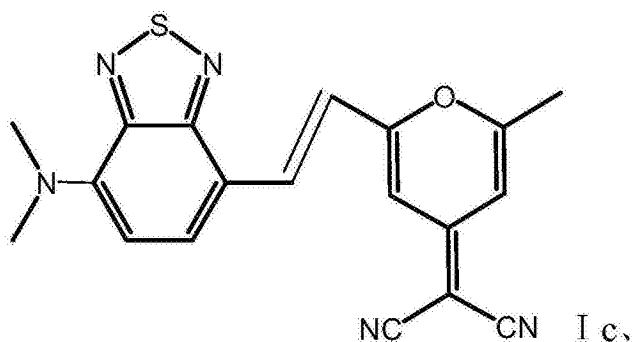


为碳原子数为0~6的烷基。

[0106] 所述2,1,3-苯并噻二唑衍生物的化学结构式为式Ia~式Id中的一种:



[0107]

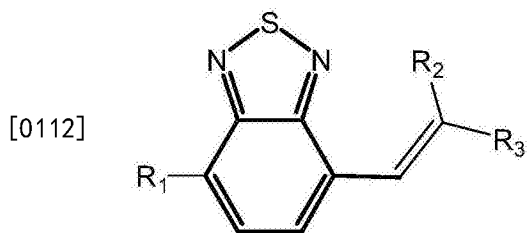


[0108] 其中,  $R_4$  为碳原子数为 0~6 的烷基。

[0109] 一种反式有机太阳能电池的制备方法, 包括以下步骤:

[0110] (1) 在透明衬底上制备阴极层;

[0111] (2) 将化学结构式化学结构式如式 (I) 所示的 2,1,3-苯并噁二唑衍生物溶解于溶剂中, 得到 2,1,3-苯并噁二唑衍生物浓度为 10mg/ml~15mg/ml 的混合液, 在所述阴极层表面上旋涂所述混合液, 旋涂速度为 500rpm~2000rpm, 旋涂时间为 1~5 分钟, 旋涂结束后, 静置 20 分钟~1 小时, 得到阴极界面修饰层, 所述溶剂为异丙醇、异辛醇、乙醇、乙酸、乙酸乙酯、石油醚、甲醇或水;



[0113] 其中,  $R_1$  为富电子取代基,  $R_2$  和  $R_3$  独立地为氢原子或缺电子取代基,  $R_2$  和  $R_3$  至少有一个为缺电子取代基;

[0114] (3) 在所述阴极界面修饰层上依次制备光电活性层、阳极修饰层和阳极层, 得到所述有机太阳能电池。

[0115] 步骤(2)中所将化学结构式化学结构式如式(I)所示的阴极界面修饰材料溶解于溶剂后, 置于搅拌器中搅拌6h~10h, 得到所述混合液。

[0116] 所述阴极界面修饰层的厚度为5nm~20nm。

[0117] 所述溶剂能够溶解阴极界面修饰材料, 且不与光电活性层和阴极中的材料发生溶解等作用。

[0118] 所述溶剂为异丙醇、乙醇、乙酸或甲醇。

[0119] 所述透明衬底选用玻璃或聚酯薄膜。

[0120] 所述阳极层的材质为氧化铟锡(ITO)、铝, 银或金。

[0121] 所述阳极修饰层为聚乙撑二噻吩与聚苯乙烯磺酸钠的复合膜或氧化钼膜。

[0122] 所述光电活性层中的电子给体材料的化学式中含有电子给体单元和电子受体单元, 或含有一种或几种电子给体单元。

[0123] 所述电子给体材料为含噻吩、二噻吩并苯、噻吩并噻吩、二噻吩并噻咯或茚的聚合物或小分子。所述电子受体材料为富勒烯及其衍生物。

[0124] 所述光电活性层的中电子给体为聚-3己基噻吩(P3HT), 所述电子受体为[6,6]-苯基C71丁酸甲酯(PCBM, [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)。

[0125] 所述阴极层材质为铝、银、铜或者ITO。

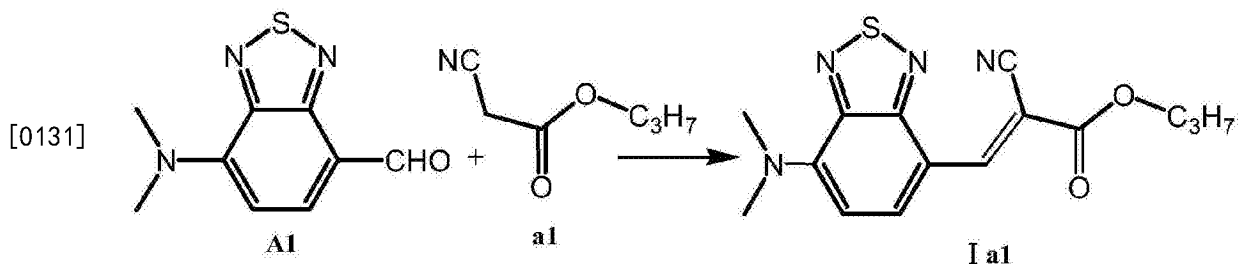
[0126] 本发明以旋涂方法制备阴极界面修饰层, 阴极界面修饰层的厚度和分布的均匀性容易控制, 制备方法不会破坏光电活性层, 且制备得到的有机太阳能电池的性能稳定, 电子传输性良好, 方法简单, 成本低廉。

[0127] 本发明实施例的优点将会在下面的说明书中部分阐明, 一部分根据说明书是显而易见的, 或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

[0128] 实施例一

[0129] 一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法, 包括以下步骤:

[0130] 将化学结构式如式A1所示的4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑与化学结构式如式a1所示氰乙酸基丙基酯等摩尔比溶解于含有催化剂哌啶的乙腈中, 得到混合溶液, 4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑在混合溶液中的浓度为20mg/ml, 哌啶的摩尔量为4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑摩尔量的2%; 氮气保护状态下, 在80℃下搅拌混合溶液, 混合溶液中4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑和氰乙酸基烷基酯发生克脑文盖尔缩合反应得到产物, 反应时间为4小时。将产物用硅胶柱层析的方法提纯得到Ia1所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物, 反应方程式如下:



[0132] 一种正式有机太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0133] (1)将溅射有ITO的透明导电玻璃依次用洗洁精、去离子水、丙酮、异丙醇超超声清洗,然后用臭氧处理玻璃表面,在透明导电玻璃上旋涂聚乙撑二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸钠的混合溶液作为阳极修饰层,然后将聚-3己基噻吩(P3HT)和PCBM的混合溶液旋涂于阳极修饰层上,得到光电活性层;

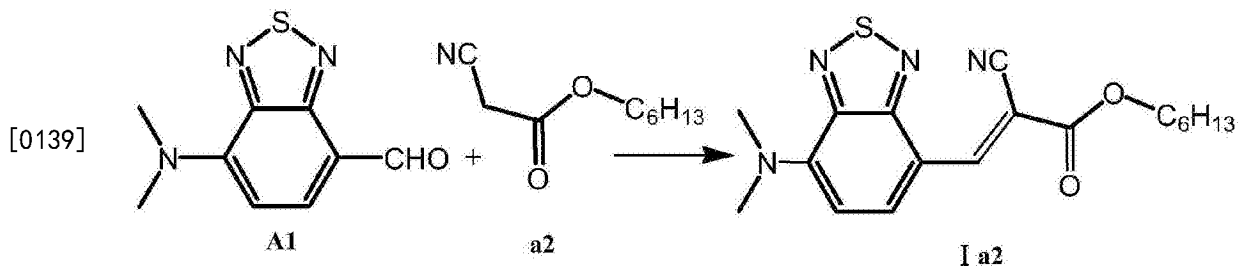
[0134] (2)将Ia1所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物溶解于甲醇中,在搅拌器上搅拌6小时,得到2,1,3-苯并噻二唑衍生物浓度为15mg/ml的混合液,在光电活性层表面上旋涂混合液,旋涂速度为1000rpm,旋涂时间为2分钟,旋涂结束后,静置20分钟,得到厚度为20nm的阴极界面修饰层;

[0135] (3)在阴极界面修饰层采用真空蒸镀的方法蒸镀铝作为阴极,得到正式有机太阳能电池。

[0136] 实施例二

[0137] 一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法,包括以下步骤:

[0138] 将化学结构式如式A1所示的4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑与化学结构式如式a2所示氰乙酸基己基酯按摩尔比为1:10溶解于含有催化剂碱性三氧化二铝的甲苯中,得到混合溶液,4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑在混合溶液中的浓度为50mg/ml,碱性三氧化二铝的摩尔量为4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑摩尔量的10%;氮气保护状态下,在40℃下搅拌混合溶液,混合溶液中4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑和氰乙酸基烷基酯发生克脑文盖尔缩合反应得到产物,反应时间为24小时。将产物用硅胶柱层析的方法提纯得到Ia2所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物,反应方程式如下:



[0140] 一种正式有机太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0141] (1)将溅射有ITO的透明导电玻璃依次用洗洁精、去离子水、丙酮、异丙醇超超声清洗,然后用臭氧处理玻璃表面,在透明导电玻璃上旋涂聚乙撑二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸钠的混合溶液作为阳极修饰层,然后将聚-3己基噻吩(P3HT)和PCBM的混合溶液旋涂于阳极修饰层上,得到光电活性层;

[0142] (2)将Ia2所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物溶解于甲醇中,在搅拌器上搅拌6小时,得到2,1,3-苯并噻二唑衍生物浓度为15mg/ml的混合液,在光电活性层表面上旋涂混合液,



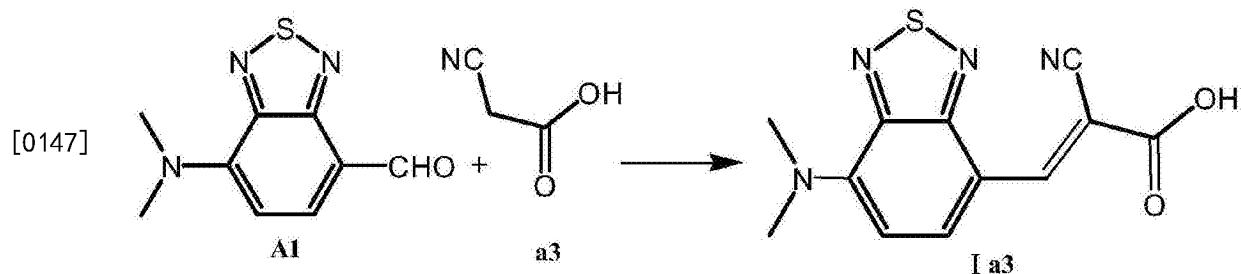
旋涂速度为500rpm,旋涂时间为5分钟,旋涂结束后,静置20分钟,得到厚度为20nm的阴极界面修饰层;

[0143] (3)在阴极界面修饰层采用真空蒸镀的方法蒸镀铝作为阴极,得到有机太阳能电池。

[0144] 实施例三

[0145] 一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法,包括以下步骤:

[0146] 将化学结构式如式A1所示的4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑与化学结构式如式a3所示氰乙酸按摩尔比为1:5溶解于含有催化剂三乙胺的乙酸中,得到混合溶液,4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑在混合溶液中的浓度为40mg/ml,三乙胺的摩尔量为4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑摩尔量的5%;氮气保护状态下,在100℃下搅拌混合溶液,混合溶液中4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑和氰乙酸发生克脑文盖尔缩合反应得到产物,反应时间为24小时。将产物用硅胶柱层析的方法提纯得到Ia3所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物,反应方程式如下:



[0148] 一种正式有机太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0149] (1)将溅射有ITO的透明导电玻璃依次用洗洁精、去离子水、丙酮、异丙醇超超声清洗,然后用臭氧处理玻璃表面,在透明导电玻璃上旋涂聚乙撑二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸钠的混合溶液作为阳极修饰层,然后将聚-3己基噻吩(P3HT)和PCBM的混合溶液旋涂于阳极修饰层上,得到光电活性层;

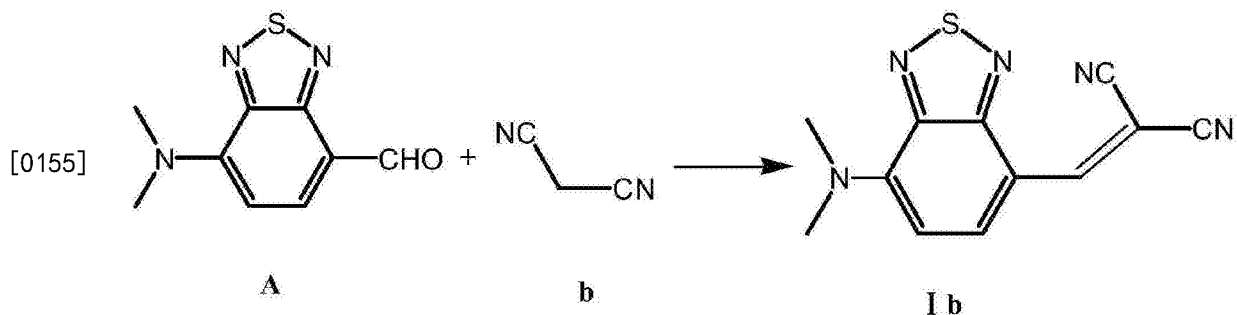
[0150] (2)将Ia3所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物溶解于甲醇中,在搅拌器上搅拌6小时,得到2,1,3-苯并噻二唑衍生物浓度为15mg/ml的混合液,在光电活性层表面上旋涂混合液,旋涂速度为1000rpm,旋涂时间为2分钟,旋涂结束后,静置20分钟,得到厚度为20nm的阴极界面修饰层;

[0151] (3)在阴极界面修饰层采用真空蒸镀的方法蒸镀铝作为阴极,得到有机太阳能电池。

[0152] 实施例四

[0153] 一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法,包括以下步骤:

[0154] 将化学结构式如式A1所示的4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑与化学结构式如式b所示的丙二腈等摩尔比溶解于含有催化剂哌啶的乙酸酐中,得到混合溶液,4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑在混合溶液中的浓度为40mg/ml,哌啶的摩尔量为4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑摩尔量的4%;氮气保护状态下,50℃下搅拌混合溶液,混合溶液中4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑和丙二腈发生克脑文盖尔缩合反应得到产物,反应时间为10小时。将产物用硅胶柱层析的方法提纯得到Ib所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物,反应方程式如下:



[0156] 一种反式有机太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0157] (1)将蒸镀有铝的透明导电玻璃依次用洗洁精、去离子水、丙酮、异丙醇超超声清洗,然后用臭氧处理玻璃表面;

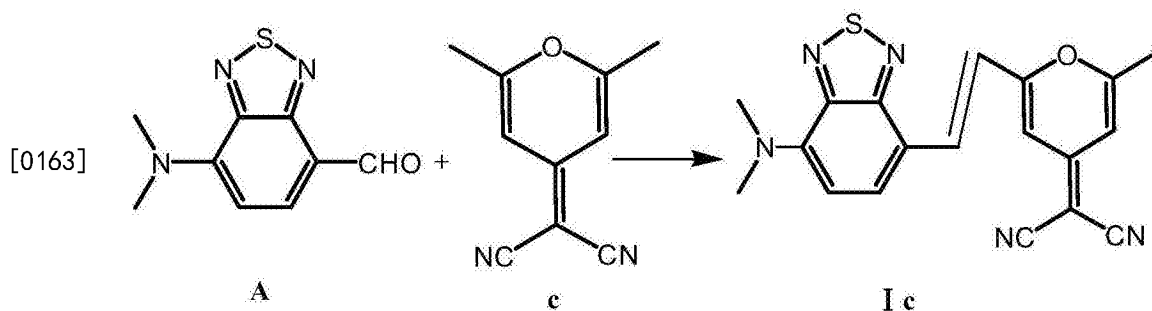
[0158] (2)将Ib所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物溶解于甲醇中,在搅拌器上搅拌10小时,得到2,1,3-苯并噻二唑衍生物浓度为15mg/ml的混合液,在透明导电玻璃表面上旋涂混合液,旋涂速度为1000rpm,旋涂时间为2分钟,旋涂结束后,静置20分钟,得到厚度为20nm的阴极界面修饰层;

[0159] (3)将P3HT和PCBM的混合溶液旋涂于阴极界面修饰层上,得到光电活性层;然后将聚乙撑二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸钠的混合溶液旋涂于光电活性层上得到阳极修饰层,在阳极界面修饰层采用真空蒸镀的方法蒸镀铝作为阳极,得到有机太阳能电池。

[0160] 实施例五

[0161] 一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法,包括以下步骤:

[0162] 将化学结构式如式A1所示的4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑与化学结构式如式c所示的2,6-二甲基-4-吡喃亚基丙二腈等摩尔比溶解于含有催化剂哌啶的N,N-二甲基甲酰胺中,得到混合溶液,4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑在混合溶液中的浓度为40mg/ml,哌啶的摩尔量为4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑摩尔量的6%;氮气保护状态下,在100℃下搅拌混合溶液,混合溶液中4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑和2,6-二甲基-4-吡喃亚基丙二腈发生克脑文盖尔缩合反应得到产物,反应时间为10小时。将产物用硅胶柱层析的方法提纯得到Ic所示的阴极界面修饰材料,反应方程式如下:



[0164] 一种正式有机太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0165] (1)将溅射有ITO的透明导电玻璃依次用洗洁精、去离子水、丙酮、异丙醇超超声清洗,然后用臭氧处理玻璃表面,在透明导电玻璃上旋涂聚乙撑二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸钠的混合溶液作为阳极修饰层,然后将P3HT和PCBM的混合溶液旋涂于阳极修饰层上,得到光电活性层;

[0166] (2)将Ic所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物溶解于乙酸中,在搅拌器上搅拌8小时,

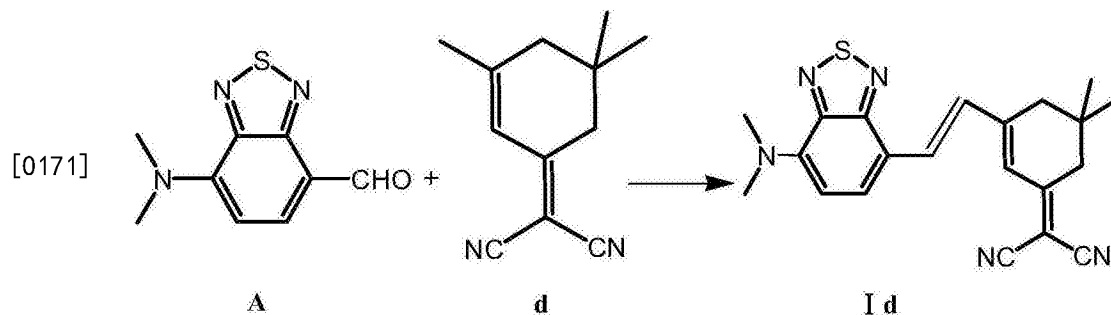
得到2,1,3-苯并噻二唑衍生物浓度为10mg/ml的混合液,在光电活性层表面上旋涂混合液,旋涂速度为1000rpm,旋涂时间为3分钟,旋涂结束后,静置1小时,得到厚度为15nm的阴极界面修饰层;

[0167] (3)在阴极界面修饰层采用真空蒸镀的方法蒸镀铝作为阴极,得到有机太阳能电池。

[0168] 实施例六

[0169] 一种2,1,3-苯并噻二唑衍生物的制备方法,包括以下步骤:

[0170] 将化学结构式如式A1所示的4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑与化学结构式如式d所示的2-(3,5,5-三甲基环己烷-2-烯基-1-亚基)丙二腈等摩尔比溶解于含有催化剂哌啶的乙腈中,得到混合溶液,4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑在混合溶液中的浓度为40mg/ml,哌啶的摩尔量为4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑摩尔量的5%;氮气保护状态下,在80℃下搅拌混合溶液,混合溶液中4-醛基-7-二甲氨基苯并噻二唑和2-(3,5,5-三甲基环己烷-2-烯基-1-亚基)丙二腈发生克脑文盖尔缩合反应得到产物,反应时间为15小时。将产物用硅胶柱层析的方法提纯得到Id所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物,反应方程式如下:



[0172] 一种正式有机太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0173] (1)将溅射有ITO的透明导电玻璃依次用洗洁精、去离子水、丙酮、异丙醇超超声清洗,然后用臭氧处理玻璃表面,在透明导电玻璃上旋涂聚乙撑二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸钠的混合溶液作为阳极修饰层,然后将P3HT和PCBM的混合溶液旋涂于阳极修饰层上,得到光电活性层;

[0174] (2)将Id所示的2,1,3-苯并噻二唑衍生物溶解于乙酸中,在搅拌器上搅拌10小时,得到2,1,3-苯并噻二唑衍生物浓度为10mg/ml的混合液,在光电活性层表面上旋涂混合液,旋涂速度为2000rpm,旋涂时间为1分钟,旋涂结束后,静置1小时,得到厚度为5nm的阴极界面修饰层;

[0175] (3)在阴极界面修饰层采用真空蒸镀的方法蒸镀铝作为阴极,得到有机太阳能电池。

[0176] 对比实施例

[0177] 一种正式有机太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0178] (1)将溅射有ITO的透明导电玻璃依次用洗洁精、去离子水、丙酮、异丙醇超声清洗,然后用臭氧处理玻璃表面,在透明导电玻璃上旋涂聚乙撑二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸钠的混合溶液作为阳极修饰层,然后将聚-3己基噻吩(P3HT)和PCBM的混合溶液旋涂于阳极修饰层上,得到光电活性层;

[0179] (2)在光电活性层上采用真空蒸镀的方法蒸镀铝作为阴极,得到有机太阳能电池。

[0180] 本实施例1~6制备得到的有机太阳能电池和对比实施例制备得到的有机太阳能电池相比,本实施例1~6制备得到的有机太阳能电池能量转换效率提高了10%~20%。这说明,本发明实施例第一方面提供的2,1,3-苯并噻二唑衍生物电子传输性能良好且性质稳定,该2,1,3-苯并噻二唑衍生物用于有机太阳能电池阴极界面修饰层时可以提高有机太阳能电池的能量转换效率。