聚合物太阳能电池中富勒烯受体材料研究进展

孟祥悦^{①②}, 蒋礼^①, 舒春英^①, 王春儒^{①*}

① 北京分子科学国家实验室, 中国科学院化学研究所分子纳米结构与纳米技术实验室, 北京 100190;

② 中国科学院研究生院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: crwang@iccas.ac.cn

2012-06-13 收稿, 2012-08-13 接受

国家自然科学基金重点项目(91027018)、国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金(21121063)、国家自然科学基金青年科学基金(20903107, 51002102)和国家重点基础研究发展计划(2012CB932900, 2011CB302100)资助

摘要 聚合物太阳能电池具有成本低、质量轻以及柔性可弯曲等优点, 近年来受到了国内外的广泛关注. 太阳能电池光电转换效率也得到了飞速的提高, 从原来不到 1% 提高到了目前的 8% 以上. 富勒烯是公认的聚合物太阳能电池最佳受体材料, 其化学修饰和物理化学性质表征是过去十几年聚合物太阳能电池研究领域的热点. 本文就近年来富勒烯衍生物受体材料的开发和改进研究进行归纳, 阐述聚合物太阳能电池性能与富勒烯衍生物受体材料结构之间的密切关系, 为今后开发高效的聚合物太阳能电池受体材料提供参考.

关键词

富勒烯
电子受体
聚合物
太阳能电池

1 聚合物太阳能电池简介

太阳能电池(又称光伏器件)是一种重要的可再生能源器件, 按主要功能材料可划分为无机光伏器件和有机光伏器件两大类. 目前, 以单晶硅和多晶硅为代表的无机光伏器件已经形成大规模的工业化应用, 但是受器件制备的高成本限制, 进一步扩大市场的难度加大. 与此同时, 以聚合物太阳能电池为代表的有机光伏器件由于具有加工简单、成本低廉、可实现大面积柔性器件制备等优点^[1~3], 近些年发展迅速, 展现了极大的市场发展潜力. 目前聚合物太阳能电池的能量转化效率已经达到 8% 以上^[4,5], 其大规模工业化应用的进程也已经开启.

聚合物太阳能电池的典型结构为三明治夹心结构(如图 1 所示), 由 ITO 导电玻璃(阳极)、光活性层和 Al (阴极) 组成. 聚合物太阳能电池活性层通常由共轭高分子给体材料和富勒烯衍生物受体材料共混组成, 给体材料通常是以聚 3-己基噻吩(P3HT)为代表的共轭高分子聚合物, 受体材料常用的是 6,6-苯基-C₆₁-丁酸甲酯([60]PCBM).

图 1 本体异质结器件结构

聚合物太阳能电池之所以选择富勒烯衍生物作为电子受体材料, 是因为富勒烯特有的低重组能^[6]和高还原电位使其能够加速光致电荷转移并有效抑制电子回传, 从而大大提高光伏器件的性能和效率. 1992 年, *Science* 上发表了关于共轭高分子聚苯乙烯撑衍生物 MEH-PPV 与 C₆₀ 之间的光诱导电子转移现象^[7], C₆₀ 作为电子受体材料的双层器件光诱导电子转移效率比单层的 MEH-PPV 高 2 个数量级, 开启了聚合物:富勒烯太阳能电池体系的研究热潮. 1995 年, Yu 等人^[8]将 C₆₀ 衍生物 PCBM 和 MEH-PPV 共混旋涂成膜制作太阳能电池, MEH-PPV 和 PCBM 形成的

英文引用格式: Meng X Y, Jiang L, Shu C Y, et al. Fullerene derivatives as acceptors for polymer solar cells (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2012, 57: 3437–3449, doi: 10.1360/972012-955

连续互穿网络结构使此类电池又被称为本体异质结太阳能电池. 本体异质结器件是将给体和受体材料的混合溶液以旋涂的方式制备成器件, 给体和受体在整个活性层范围内充分混合, 给体:受体界面分布于整个活性层, 形成给体和受体材料互穿的连续网络结构. 这种结构在很大程度上增加了给体材料和受体材料的界面面积, 从而很好地解决了激子有效分离的问题. 而且由于产生的电子和空穴可以分别在各自的连续相中传输到达对应的收集电极, 电子和空穴也不容易相互接近而复合, 这使得电池效率有了突破性的提高. 目前高效率的聚合物太阳能电池都采用这种结构, 具有极大的发展潜力.

聚合物太阳能电池的工作原理不同于无机太阳能电池, 共轭聚合物吸收光子以后并不直接产生可以自由移动的电子(electron)和空穴(hole), 而是产生具有正负偶极的电子空穴对(激子). 只有当这些激子被解离成可以自由移动的电荷载流子, 并被相应的电极收集以后才能产生光伏效应. 如图 2 所示, 聚合物太阳能电池的工作原理包括: (1) 活性层光伏材料吸收光子产生电子空穴对(激子), 这就要求材料对太阳光具有较好的吸收性质; (2) 激子扩散至给体:受体界面. 激子在扩散途中容易发生复合, 通过发光、弛豫等方式重新回到基态, 只有到达界面处的激子才有可能被分离成电荷载流子, 产生光伏效应. 聚合物半导体中激子的扩散长度通常只有 10 nm 左右^[9], 这就要求活性层中给体和受体相分离的尺寸不超过 20 nm; (3) 电荷分离要求所选用电子给体的最低空轨道 LUMO 能级比电子受体的 LUMO 能级高 0.3~0.5 eV 以上, 这样在电势差驱动之下, 电子由给体的 LUMO 能级转移到受体的 LUMO 能级上; (4) 电荷载流子

图 2 聚合物太阳能电池工作原理

的传输. 被分离的空穴沿着给体材料形成的通道传输到正极, 而电子则沿着受体材料形成的通道传输到负极. 这一过程需要给体和受体形成纳米尺寸相分离的互穿网络结构, 并且给体具有高的空穴迁移率, 受体具有高的电子迁移率, 避免电子和空穴在传输过程中复合, 提高电荷载流子的传输效率; (5) 电荷载流子的收集. 空穴和电子分别被阳极和阴极收集形成光电流和光电压, 从而产生光伏效应. 这就要求电极和活性层之间欧姆接触良好, 同时要求阳极和阴极具有合适的能级结构, 通常引入界面修饰材料改善界面接触和能级.

理论上聚合物太阳能电池光电转换效率(PCE)等于器件的开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})和填充因子(FF)的乘积除以输入功率(P_{in}), 其中开路电压 V_{oc} 是指外电路开路时阴阳两极之间的器件电压, 短路电流 J_{sc} 是指外电路短路时通过器件的电流, 填充因子 FF 则定义为最大输出功率与 V_{oc} 、 J_{sc} 乘积的比值. 可见, 为了提高聚合物太阳能电池的光电转换效率, 必须从提高 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 入手, 这不但需要改进器件的构筑方法和制备工艺, 也要求研究人员发展新的给体材料^[10,11]和受体材料^[12,13]. 下面我们就近年来报道的富勒烯衍生物受体材料进行系统归纳阐述, 为今后的高效聚合物太阳能电池受体材料研究提供重要参考.

2 富勒烯衍生物受体材料

富勒烯(Fullerene)是由 12 个五元环和不同数目的六元环所构成的笼状分子的统称, 它是继金刚石、石墨之后碳的第三种同素异形体. 1985 年, Kroto 等人^[14]在真空中利用激光溅射石墨发现了 C_{60} 和 C_{70} 原子簇, 并因此获得了 1996 年的诺贝尔化学奖, 1990 年, Krätschmer 等人^[15]在氦气下用电弧气化高纯石墨制备并分离出克量级的 C_{60} , 从此富勒烯的应用研究逐步开展, 目前富勒烯已经广泛应用到光电、力学、生物医学以及催化等领域, 显示出了重要的科学意义和巨大的市场价值.

富勒烯独特的三维共轭结构使其具有较好的得电子特性和电子传输性质, 是聚合物太阳能电池优良电子受体材料. 但未经修饰的富勒烯溶解性较差而且容易聚集成簇, 与给体材料成膜的质量较差, 因而在光伏器件应用中一般需要对富勒烯进行化学修饰以改善其溶解性和成膜特性. 1995 年, PCBM 被

首次合成^[16],并应用于聚合物太阳能电池中^[8],此后的十几年时间里[60]PCBM以及后来报道的[70]PCBM成为了应用最广泛的电子受体材料.其中[60]PCBM与最具代表性的给体材料P3HT共混,制备的太阳能电池器件效率为4%左右^[17-19],进一步研究发现,制约P3HT:PCBM聚合物太阳能电池性能的原因主要是:(1)从电子能级的角度考虑,它们的给体受体能级匹配性也不好,激子电荷分离时存在很大的能量损失,导致其开路电压较低,一般只有0.6 V左右.(2)P3HT只能吸收450~650 nm范围内的太阳光,而PCBM的吸收主要在紫外区,在可见区的吸收非常弱,导致P3HT:PCBM体系对太阳光长波段的利用率较低,限制了太阳能电池效率的进一步提高.适当改善给体和受体材料的吸收和能级结构是提高太阳能电池器件光电转换效率的有效途径.研究人员近年来针对受体材料做了大量研究工作,当然绝大部分受体材料还是富勒烯衍生物,同时也有少量有机小分子或者高分子受体材料^[20],不过由于这些非富勒烯类受体材料的太阳能电池性能一般都比较差,本文不予赘述,我们将重点评述近几年富勒烯衍生物受体材料在聚合物太阳能电池中的研究进展.

2.1 基于PCBM结构的富勒烯受体材料

由于绝大多数聚合物太阳能电池器件都采用了PCBM作为受体材料,因此基于PCBM再修饰的研究非常多.根据PCBM的结构特点,人们从改变碳笼结构,或改变其上所带苯环、碳链和酯基等官能团入手展开研究,期望得到富勒烯受体材料结构与性能之间的关系.

(1) 改变碳笼. 因为富勒烯是一个碳笼家族的统称,因此,对于PCBM的修饰人们首先想到能否将C₆₀换成其他富勒烯分子以取得高的能量转化效率. C₇₀是富勒烯家族中产率仅次于C₆₀的另一个明星分子,它的能级结构与C₆₀相近,但在可见光区的吸收比C₆₀强很多,理论上它可以吸收更多的太阳光能,从而在一定程度上提高光伏器件的效率. Hummelen研究小组^[21]用C₇₀代替C₆₀制备了[70]PCBM, [70]PCBM在可见光区的吸收比[60]PCBM明显变强(如图3所示),并将其与聚苯乙烯撑衍生物MDMO-PPV共混构建太阳能电池.发现[70]PCBM作为受体材料构筑的太阳能电池其V_{oc}和FF都与[60]PCBM受体材料电池相近,但J_{sc}却比[60]PCBM电池提高了50%,

图3 富勒烯衍生物在氯仿溶液(10^{-5} mol/L)中的紫外-可见吸收光谱

所以最终使得电池能量转化效率有了较大提高.最近报道的高效率太阳能电池采用的受体均为[70]PCBM.

那么,能否通过进一步增加碳笼的尺寸以达到太阳能电池更高的能量转化效率呢? Hummelen研究组尝试合成了[84]PCBM^[22],虽然C₈₄比C₇₀的吸收范围更广,可达到近红外区,但是[84]PCBM的LUMO能级却比[60]PCBM低约0.35 eV,使其与MDMO-PPV共混构建的太阳能电池V_{oc}比[60]PCBM太阳能电池V_{oc}低约500 mV.并且由于[84]PCBM的溶解性较差,导致太阳能电池J_{sc}也比较低,最终获得的太阳能电池转换效率只有0.25%.

富勒烯的碳笼内还可以内嵌金属原子或团簇形成内嵌金属富勒烯.在本体异质结器件中,一般开路电压V_{oc}与受体材料LUMO和给体材料HOMO间的能级差成正比.内嵌金属原子或团簇可以改变富勒烯的LUMO能级,其中三金属氮化物内嵌富勒烯的LUMO能级比空心富勒烯的LUMO能级高,因而能够获得较高的开路电压及光电转换效率. Ross等人^[23]制备了Lu₃N@C₈₀-PCBX (X=M; B; H; O)等一系列内嵌金属富勒烯衍生物,并将其应用于太阳能电池.其中Lu₃N@C₈₀-PCBH与C₆₀-PCBM具有相似的溶解性、载流子迁移率,且与P3HT的共混性能也较好.更重要的是, Lu₃N@C₈₀-PCBH的LUMO能级比PCBM提高0.28 eV,所以将其与P3HT共混制备成太阳能电池器件的开路电压达到0.89 V,同时光电转换效率最高到4.2%.更重要的是,金属富勒烯可以

通过改变内嵌基团的种类、数量等调节能级使之与给体材料实现更好的能级匹配^[24], 获得更高的开路电压. Ross 等人^[25]还详细研究了 P3HT:Lu₃N@C₈₀-PCBH 体系构筑的太阳能电池的影响因素. 他们发现当 Lu₃N@C₈₀-PCBH 受体材料质量百分数为 45%~55%时, 器件性能最好. 受体材料百分含量过高时会破坏 P3HT 的微晶结构, 导致吸收光谱蓝移, 外量子效率降低, 最终使得器件性能下降; 而当受体材料百分含量过低时, 不能形成有效的互穿网络结构, 载流子迁移率会降低, 进而使器件性能也会下降. 他们还研究了热退火对器件性能的影响, 在镀 LiF/Al 之前, 低温 110℃下退火 10 min, 可以使活性层形貌均匀表面平整; 镀完 LiF/Al 后, 再高温 140℃下退火 30 min, 可以使活性层与 LiF/Al 电极之间的电阻减小, 器件性能得到提高. 未退火处理的器件最高效率不到 2%, 退火后的器件效率达到 4%以上, 说明退火处理对器件性能有重要影响.

(2) 改变苯环. Hummelen 研究小组^[26]通过向 PCBM 中苯环的邻、间、对位引入甲氧基、甲硫基和氟原子而合成了一系列的 PCBM 类似物. 分子的还原电势越低, 其 LUMO 能级就越高, 因此具有吸电子的 F 取代基会使 LUMO 能级降低, 而烷氧基则由于给电子效应可以使 LUMO 能级提高^[27], 并且烷氧基个数越多, LUMO 能级越高. 其中三取代烷氧基 2, 3, 4-OMe PCBM 的 LUMO 能级比 PCBM 高 0.034 eV, 能够有效提高电池器件的 V_{oc} . 所以我们可以引入各种给电子基团来提高富勒烯衍生物的 LUMO 能级, 进而提高太阳能电池的开路电压.

Jen 研究小组^[28]将 PCBM 的苯环换成三苯胺或芴, 合成了新型的受体 TPA-PCBM 和 MF-PCBM, 并与 P3HT 共混构筑了太阳能电池. 一方面由于三苯胺和芴的给电子效应, 改性后受体材料的 LUMO 能级有所提高, V_{oc} 提高了 20 mV, 另一方面又由于引入的三苯胺和芴的体积较大, 电子迁移率比 PCBM 低, 使短路电流下降. 两种效应互相抵消的结果使电池的效率在 4%左右, 与 PCBM 相近, 但器件的热稳定性却得到了很大改善, 由 TPA-PCBM, MF-PCBM 构筑的光伏器件在 150℃下热处理 10 h 后, 电池效率下降很小, 而 PCBM:P3HT 电池在同样条件下热处理后其效率由 4%下降到 1.8%. 究其原因, P3HT:PCBM 体系在长时间受热后 PCBM 的晶粒不断长大, 由纳米级长到微米级, 使得给受体相互接触界面减小, 因而影

响了光伏器件的效率, 而 TPA-PCBM、MF-PCBM 均是无定型的, 不存在结晶行为, 所以长时间热处理对器件的形貌影响较小.

Choi 等人^[29]将 PCBM 中的苯环换成噻吩合成了 TCBM, 其与 P3HT 构筑的太阳能电池效率与 PCBM 相当. 中国科学院长春应用化学研究所的研究人员在此基础上合成了一系列由噻吩替代苯基的 PCBM 富勒烯衍生物, 并在噻吩的 5 位连接了不同的烷基链^[30], 然后与 P3HT 共混制成太阳能电池器件. 他们发现这种新受体材料与 PCBM 相比 LUMO 能级几乎不变, 但溶解性有了很大提高. 其中 TCBM-C6 在氯苯中的溶解度达到 180 mg/mL, 比 PCBM 在氯苯中的溶解度 80 mg/mL 提高了一倍多, 因此光伏器件的性能得到了较大的提高. 类似地, 还有一些其他的改造 PCBM 上苯环官能团的方案^[31,32], 但其性能大多接近 PCBM, 这里从略.

(3) 改变碳链长度. 李永舫研究小组^[33]合成了一系列不同碳链长度的 PCBM 类似物, 研究了碳链长度对富勒烯受体材料太阳能电池性能的影响. 他们发现尽管 PCBM 不同碳链长度的衍生物具有几乎相同的吸收光谱和电化学性质, 但是它们与 P3HT 共混后构筑的太阳能电池性能却有一定的差别, F1 3.7%, F4 3.6%与 F2(PCBM)3.5%效率相近, 而 F3 2.3%, F5 2.8%效率较低(分子结构见图 4). 说明碳链长度对富勒烯受体材料太阳能电池性能有一定的影响.

(4) 改变酯基. 李玉良等人^[34]将 PCBM 的酯基改成酰胺基团, 合成了 PCB-n-BA, 由于酰胺基团间具有较强的氢键作用, 会影响富勒烯分子间的聚集形态. 所以在没有对器件进行热处理的条件下, PCB-n-BA 与 P3HT 共混制备的太阳能电池效率(0.78%)比 PCBM(0.59%)高. Troshin 等人^[35]研究了不同个数酯基修饰对太阳能电池性能的影响, 首先用循环伏安法测定了它们的能级结构, 由于它们都属于单加成富勒烯衍生物, LUMO 能级相差不大. 溶解度测试表明, 碳链长短、支链还是直链都会影响溶解度, 其中支链的溶解度会更高一点. 进一步研究表明, 当富勒烯衍生物在氯苯中的溶解度为 30~80 mg/mL 时, 与 P3HT 的溶解度(50~70 mg/mL)最为匹配, 在此条件下构筑的太阳能电池性能也最好. 因此, 调整给体与受体材料较高又相近的溶解度, 也是提高太阳能电池器件性能的一种有效手段.

曹镛研究小组^[36]将 PCBM 的甲酯基用不同长度

图4 基于PCBM结构的富勒烯受体材料分子结构

的烷基链取代, 合成了从丁酯到十六烷基酯的PCBM衍生物, 以研究其作为电子受体对太阳能电池性能的影响. 发现随着酯基链的增长, PCBM类似物在有机溶剂中的溶解性也随之增加. 循环伏安法测得它们的能级结构相差不大, 吸收光谱也很相近. 但与MEH-PPV构筑的太阳能电池器件时, 其效率变化则很大. 以丁酯衍生物PCBB构筑的太阳能电池器

件的效率(2.45%)高于相同条件下的PCBM(2.0%)器件效率. 当用 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 取代时, 尽管链长的增加提高了溶解性, 但也阻止了富勒烯分子间的聚集程度, 不利于电子的有效传输, 导致器件性能急剧下降. 因此, 通过适当调控PCBM酯基碳链的长度, 可以优化聚合物太阳能电池的性能.

Mikroyannidis等人^[37]在PCBM的酯基部位通过

表 1 富勒烯衍生物受体材料太阳能电池性能

受体材料	给体材料	开路电压 $V_{oc}(V)$	短路电流 $J_{sc}(mA\ cm^{-2})$	填充因子	光电效率 (%)	参考文献
[60]PCBM	P3HT	0.61	10.6	0.67	4.37	[17]
[60]PCBM	MDMO-PPV	0.77	5.1	0.51	2.0	[21]
[70]PCBM	MDMO-PPV	0.77	7.6	0.51	3.0	[21]
[84]PCBM	MDMO-PPV	0.335	1.38	0.446	0.25	[22]
$Lu_3N@C_{80}$ -PCBH	P3HT	0.81	8.64	0.61	4.2	[23]
TPA-PCBM	P3HT	0.65	9.9	0.62	4.0	[28]
MF-PCBM	P3HT	0.65	9.8	0.59	3.8	[28]
TCBM	P3HT	0.60	10.9	0.61	3.97	[29]
TCBM-C6	P3HT	0.63	10.61	0.64	4.26	[30]
F1	P3HT	0.564	10.8	0.603	3.7	[33]
F2(PCBM)	P3HT	0.571	9.6	0.646	3.5	[33]
F3	P3HT	0.535	8.1	0.532	2.3	[33]
F4	P3HT	0.596	9.9	0.615	3.6	[33]
F5	P3HT	0.540	9.3	0.564	2.8	[33]
F6	P3HT	0.60	10.2	0.45	2.8	[35]
F7	P3HT	0.58	5.1	0.29	0.9	[35]
PCBB	MEH-PPV	0.85	5.22	0.432	2.45	[36]
F-NHCS	P3HT	0.81	10.3	0.63	5.25	[37]
Bis-PCBM	P3HT	0.724	9.14	0.68	4.5	[40]
Tris-PCBM	P3HT	0.81	0.99	0.37	0.21	[41]
IPCBM	P3HT	0.72	9.49	0.64	4.39	[42]
CH_2 -PCBM	P3HT	0.69	8.03	0.69	3.81	[43]
DPM-12	P3HT	0.65	4.7	0.58	2.3	[44]
DPM-6	P3HT	0.69	8.47	0.50	2.6	[46]
F8	P3HT	0.65	11.3	0.57	4.2	[47]
SIMEF	卟啉	0.75	10.5	0.65	5.2	[49]
$IC_{60}BA$	P3HT	0.84	9.67	0.67	5.44	[50]
$IC_{60}BA$	P3HT	0.84	10.61	0.727	6.48	[51]
$IC_{70}BA$	P3HT	0.84	9.73	0.69	5.64	[54]
$IC_{70}BA$	P3HT	0.86	10.79	0.721	6.69	[55]
$BC_{60}BA$	P3HT	0.82	1.92	0.43	0.67	[57]
$NC_{60}BA$	P3HT	0.82	9.88	0.67	5.37	[59]
$NC_{70}BA$	P3HT	0.83	10.71	0.67	5.95	[60]
DMPBCBA	P3HT	0.87	9.05	0.655	5.2	[61]
Bis-TOQC	P3HT	0.86	7.7	0.66	5.1	[62]
[60]PCBM	P3HT	0.60	9.42	0.66	3.74	[60]
[70]PCBM	P3HT	0.61	10.45	0.68	4.32	[60]

反应, 连接一个共轭的苯撑乙烯结构(NHCS), 合成了 F-NHCS. F-NHCS 不仅具有较好的溶解性, 同时由于引入了一个有机生色团, 提高了 F-NHCS 的光谱吸收性能, 光谱吸收范围拓宽至 250~900 nm. 电化学测试表明, F-NHCS 的 LUMO 能级比 PCBM 高 0.25 eV, 其与 P3HT 共混制备的太阳能电池器件效率达到 5.25%, 开路电压(0.81 V)和短路电流($10.3\ mA\ cm^{-2}$)

相比于 PCBM ($V_{oc} = 0.68\ V$, $J_{sc} = 8.0\ mA\ cm^{-2}$)都有所提高. 而且, F-NHCS 与其他共轭聚合物给体材料共混制备的太阳能电池效率相比于 PCBM 体系也有所提高^[38,39], 说明 F-NHCS 是一种很有发展前景的受体材料.

(5) 多加成改性. Blom 研究小组^[40]将双加成的 PCBM 应用于太阳能电池, 发现 Bis-PCBM 的 LUMO

能级比 PCBM 的 LUMO 能级高约 0.1 eV, 其与 P3HT 共混构筑的太阳能电池器件 V_{oc} 为 0.73V 比 P3HT:PCBM 器件 V_{oc} 高约 0.15 V, 同时器件的光电转换效率为 4.5%, 也明显高于 PCBM:P3HT 器件效率(3.8%), 表明双加成的受体结构设计思路是提高光伏器件能量转换效率的有效途径. 随后 Blom 研究小组^[41]又研究了三加成的 PCBM 衍生物, 尽管 Tris-PCBM 与 P3HT 构筑的太阳能电池 V_{oc} 高达 0.813 V, 但短路电流却急剧降低, 所以最后器件的光电转换效率不足 1%. 这可能是由于三加成 PCBM 立体结构是无规的, 导致结晶、聚集结构不够有序, 影响电子传输性能.

基于多加成的设计思路, 李永舫研究小组^[42]合成了茚加成的 PCBM(IPCBM), 其 LUMO 能级相比于 PCBM 提高 0.12 eV, 与 P3HT 共混制备成太阳能电池器件开路电压为 0.72 V, 太阳能电池效率达到 4.39%. Jen 研究小组^[43]又合成了亚甲基加成的 PCBM (CH_2 -PCBM), 其相比于 PCBM 的 LUMO 能级提高 0.15 eV, 由于亚甲基对富勒烯碳笼之间的堆积影响较小, CH_2 -PCBM 具有较高的电子迁移率, 达 $0.014 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 其与 P3HT 共混制备成太阳能电池器件开路电压为 0.69 V, 太阳能电池效率达到 3.81%.

2.2 非 PCBM 结构的富勒烯受体材料

虽然 PCBM 富勒烯衍生物作为受体材料在聚合物太阳能电池研究中占主要地位, 但一些非 PCBM 结构的富勒烯衍生物受体材料也具有优良的性能, 近几年来引起越来越多的关注. 按富勒烯碳笼上所加成的化学基团数目可分为单加成富勒烯受体材料和双加成富勒烯受体材料两大类.

(1) 非 PCBM 结构的单加成富勒烯受体材料. Martín 研究小组^[44,45]将双烷氧基苯 C_{60} 富勒烯衍生物 DPM-12 应用于太阳能电池, 虽然其 LUMO 能级与 PCBM 相近, 但烷氧基提供了很好的溶解性, 使器件的 V_{oc} 提高 100 mV. 但该材料的电子迁移率较低, 从而使太阳能电池电流密度较低, 致使器件的整体效率不高(2.3%). 为提高富勒烯衍生物的电子迁移率, Martín 研究小组^[46]将 DPM 衍生物的碳链长度从 C12 改为 C6, 合成了富勒烯衍生物 DPM-6, 发现 DPM-6 的电子迁移率明显提高, 相应的太阳能电池效率提高到 2.6%, 但比起 P3HT:PCBM 器件的光电转换效率 3.1% 仍然略低一些.

Frechet 研究小组^[47]合成了二氢化萘类富勒烯衍

生物(F8, 结构见图 5), F8 的 LUMO 能级与 PCBM 相比所差不多, 与 P3HT 共混构造的太阳能电池器件性能与 P3HT:PCBM 光伏器件相比, 两者 V_{oc} 相差不多, J_{sc} 和 FF 也基本相近, 但因为 F8 在 $CHCl_3$ 中的溶解度非常高(大于 30 mg/mL), 利用其构筑的光伏器件 P3HT:F8 的 PCE 效率为 4.2%, 比 P3HT:PCBM 稍高一些.

Matsumoto 等人^[48]通过 Prato 反应合成了不同的富勒烯吡咯烷衍生物 FP (结构如图 5 所示). 他们研究发现苯环上的氢被氟、氯、溴或三氟甲基等吸电子基团取代后, 开路电压较低, 太阳能电池效率低于 3%; 而当苯环上的氢被甲基或甲氧基等给电子基团取代后, 开路电压会有所提高, 从而使太阳能电池效率最高达 3.4%. 但是, 当进一步增加甲氧基的个数, 即苯环上连有 2 或 3 个甲氧基后, 太阳能电池效率又降低到 1% 以下. 此外, 研究还发现取代基在苯环上的取代位点也会对太阳能电池效率有影响. 这些研究表明在设计新型的富勒烯衍生物受体材料时, 需要同时考虑取代基的种类、数量及取代位点等多个因素.

值得一提的是, Nakamura 研究小组^[49]合成了含 Si 的富勒烯衍生物 SIMEF, 其 LUMO 能级与 PCBM 材料相比提高了 0.1 eV, 而且这种材料具有较好的结晶性能, 他们以 SIMEF 作为受体与卟啉给体构筑了 p-i-n 太阳能电池器件, 结晶后的卟啉和 SIMEF 可以形成交错的柱状结构, 由此得到较高的太阳能电池

图 5 非 PCBM 结构的单加成富勒烯受体材料分子结构

效率 5.2%，开路电压为 0.75 V.

(2) 非 PCBM 结构的双加成富勒烯受体材料. 相比于单加成富勒烯衍生物, 双加成富勒烯衍生物可以有效减弱富勒烯碳笼上电子共轭和离域, 从而提高富勒烯衍生物材料的 LUMO 能级, 进而提高太阳能电池器件的开路电压达到高光电转换效率的目的. 如前所述 Bis-PCBM^[40]的 LUMO 能级比 PCBM 提高约 0.1 eV, 其与 P3HT 共混构筑的太阳能电池器件 V_{oc} 和光电转换效率相比于 P3HT:PCBM 器件都有所提高, 这种双加成结构为我们设计新型富勒烯受体材料提供了参考.

李永舫研究小组^[50]合成了一类完全不同于 PCBM 结构的新型高效率富勒烯受体材料: 茚双加成 C_{60} 富勒烯衍生物 IC₆₀BA. 如图 6 所示, IC₆₀BA (图 7) 的起始还原电位较 PCBM 有明显负移, 通过公式计算, IC₆₀BA 的 LUMO 能级较 PCBM 提高 0.17 eV, 有效提高 P3HT:IC₆₀BA 光伏器件的开路电压到 0.84 V, 能量转换效率达到 5.44%, 而同样条件下, P3HT:PCBM 体系的开路电压只有 0.58 V, 能量转换效率 3.88%. 李永舫研究小组^[51]进一步对 P3HT:IC₆₀BA 光伏器件进行了优化, P3HT:IC₆₀BA 按质量比 1:1 共混, 在 150℃ 下前热处理 10 min, 器件效率达到 6.48%, 其中开路电压 0.84 V, 短路电流 10.61 mA m⁻², 填充因子 72.7%. 未经热处理情况下, 开路电压 0.84 V, 短路电流 9.67 mA m⁻², 填充因子 67%, 效率只有 5.44%. 说明热处理可以有效提高太阳能电池效率, 而且热处理的温度、时间要适当. 没有热处理的情况下, P3HT:IC₆₀BA 所形成的连续互穿网络结构较差. 热处理温度过高, P3HT 或 IC₆₀BA 会聚集, 形成相分离,

图 6 IC₆₀BA 和 PCBM 的循环伏安曲线^[50]

短路电流急剧降低. 150℃ 下前热处理 10 min 器件效率最高, 活性层形态最适宜, 系统电阻较低, 从而外量子效率、填充因子和短路电流都较高. 他们还与台湾交通大学合作, 制备的基于 P3HT:IC₆₀BA 的反向结构器件的效率达到 6.22%^[52]. 他们在此基础上通过引入一种可交联的 C_{60} 纳米棒阵列作为界面修饰层, 将这种反向光伏器件的效率进一步提高至 7.3%^[53], 创造了基于 P3HT 的太阳能电池能量转换效率的新纪录. 最近, Dou 等人^[5]将 IC₆₀BA 应用于制备叠层结构光伏器件, 效率达到 8.6%.

同 PCBM 一样, 人们也探索了将 IC₆₀BA 的分子结构加以修饰, 期望能够进一步提高聚合物太阳能电池的光电转化效率. 首先, 将富勒烯碳笼从 C_{60} 换成 C_{70} , 得到茚双加成 C_{70} 富勒烯衍生物 IC₇₀BA^[54], 其与 P3HT 共混制备的太阳能电池器件开路电压高达 0.86 V, 光电转化效率达到 6.7%^[55,56], 具有非常好的实际应用前景. 但是, 对于 IC₆₀BA 茚官能团所作的一些修饰效果却不理想, 例如, 联茚单加成和双加成 C_{60} 衍生物(BC₆₀MA 和 BC₆₀BA)^[57], 以及联茚单加成 C_{70} 衍生物 BC₇₀MA^[58], 作为受体材料的光伏性能并不理想, 虽然开路电压有所提高, 但短路电流有大幅下降, 所以最后器件的光电转换效率不但没有改进还有所下降.

王春儒研究小组^[59]合成了一种新型富勒烯衍生物受体材料, 二氢化萘类[60]富勒烯双加成衍生物(NC₆₀BA). NC₆₀BA 的 LUMO 能级比 PCBM 提高了 0.16 eV, 所以利用其作为受体材料与 P3HT 共混构筑的聚合物太阳能电池器件具有较高的开路电压 V_{oc} (0.82 V)和光电转换效率 PCE(5.37%). 而且由于 NC₆₀BA 的无定形结构, 使得其构筑的太阳能电池器件具有较高的热稳定性. 研究发现, P3HT:NC₆₀BA 太阳能电池器件在 150℃ 下加热 20 h 后, 器件的光电转换效率从 5.17% 衰减到 4.55% (图 8(a)), 而对照组 P3HT:PCBM 光伏器件在相同条件下效率从 4.27% 急剧下降到 1.94% (图 8(b)). 光学显微分析表明 NC₆₀BA 具有优异的热稳定性使其不易发生聚集(图 9(a)), 而 PCBM 则在加热过程中发生了聚集造成给体-受体相分离(如图 9(b)), 从而使光电转换效率降低. 随后, 王春儒研究小组^[60]又合成了 NC₇₀BA, 并以之作为受体材料与 P3HT 共混构筑了光伏器件, NC₇₀BA 相比于 NC₆₀BA 在可见光区具有较强的吸收和较宽的吸收范围, LUMO 能级比 PCBM 提高 0.2 eV. 与 P3HT

图7 非PCBM结构的双加成富勒烯受体材料分子结构

图8 在150℃下加热不同时间, P3HT:NC₆₀BA(a)和 P3HT:PCBM(b)太阳能电池器件I-V曲线^[59] 图9 太阳能电池薄膜光学显微分析^[59]

共混构筑的聚合物太阳能电池器件短路电流提高到 10.71 mA cm^{-2} , 开路电压为 0.83 V , 光电转换效率达 5.95% . 同时, P3HT:NC₇₀BA 太阳能电池器件也具有很好的热稳定性, 器件在 150°C 下加热 20 h 后, 太阳

能电池效率仍然保持在 80% 以上.

除了 ICBA 和 NCBA 外, 富勒烯双加成衍生物还有许多其他修饰方案被提出. Cheng 等人^[61]合成了双加成富勒烯衍生物 DMPCBA, 其 LUMO 能级比

PCBM 提高 0.1 eV. P3HT:DMPCBA 太阳能电池开路电压为 0.87 V, 电池效率达到 5.2%. 丁黎明研究小组^[62]最近合成了噻吩双加成的富勒烯衍生物 bis-TOQC, 其与 P3HT 具有较好的共混性, LUMO 能级比 PCBM 高 0.16 eV, 与 P3HT 共混构筑的聚合物太阳能电池开路电压为 0.86 V, 光电转换效率达 5.1%. 由于双加成富勒烯衍生物材料具有较高的 LUMO 能级, 可以有效提高太阳能电池器件的开路电压进而提高光电转换效率, 使得双加成富勒烯衍生物成为一类非常有发展前景的受体材料^[63-67].

最后还需要指出的是, 富勒烯衍生物不仅可以作为受体材料应用于聚合物太阳能电池中, 还可以作为聚合物太阳能电池的电极界面修饰材料^[68-74]和活性层稳定剂^[75,76], 说明富勒烯衍生物在聚合物太阳能电池中具有广泛的应用价值.

3 结论与展望

综上所述, 随着富勒烯衍生物受体材料的不断改进, 聚合物太阳能电池的性能在过去十年里得到了一定的提升. 进一步改善富勒烯受体光伏材料, 应该考虑下列影响因素: (1) 在本体异质结器件中, 开路电压与受体材料 LUMO 和给体材料 HOMO 的能级差成正比, 因此提高受体材料的 LUMO 能级可以有效地提高开路电压, 通过设计合成双加成富勒烯衍

生物或以内嵌金属富勒烯代替 C_{60} 均可有效提高受体材料的 LUMO 能级, 例如 ICBA, NCBA 和 $Lu_3N@C_{80}$ -PCBH 都是有发展前景的受体材料; (2) 拓宽和增强受体材料的光谱吸收性质, 使材料吸收更多的太阳光能, 可以有效提高短路电流, 进而提高光电转换效率, 具体可通过设计合成 C_{70} 衍生物, 或引入有机生色团改善受体材料的光谱吸收性质; (3) 聚合物太阳能电池的光激子产生并实现电荷分离后, 需要将电荷迅速传导到相应的电极上才能形成电流, 因此必须提高富勒烯衍生物受体材料的电子迁移率; (4) 在本体异质结器件中富勒烯与给体材料共混后必须形成给体和受体互穿的连续网络结构, 才能有利于激子电荷分离和光生电荷的高效传输, 因此富勒烯受体材料还需要具有良好的溶解性和成膜性.

经过十多年的发展, 聚合物太阳能电池在光伏材料和器件制备方面都有了很大的进展, 太阳能电池效率也不断提高. 美国的 Solarmer, Plextronics, 英国的 Konarka, 德国的 Heliatek 和日本的三菱等公司都在从事聚合物太阳能电池的工业化方面做出了很大的努力. 可以预期, 在光伏材料和器件研究工作者们的共同努力下, 未来 5 年实验室小面积器件的效率将有望突破 15%, 大面积产品的效率将有可能超过 10%, 聚合物太阳能电池的商品化应用将指日可待.

参考文献

- 1 Thompson B C, Frechet J M J. Organic photovoltaics polymer-fullerene composite solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 58-77
- 2 Dennler G, Scharber M C, Brabec C J. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv Mater*, 2009, 21: 1323-1338
- 3 Brabec C J, Gowrisanker S, Halls J J M, et al. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv Mater*, 2010, 22: 3839-3856
- 4 He Z, Zhong C, Huang X, et al. Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells. *Adv Mater*, 2011, 23: 4636-4643
- 5 Dou L, You J, Yang J, et al. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer. *Nat Photon*, 2012, 6: 180-185
- 6 Imahori H, Tamaki K, Yamada H, et al. Photosynthetic electron transfer using fullerenes as novel acceptors. *Carbon*, 2000, 38: 1599-1605
- 7 Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 1992, 258: 1474-1476
- 8 Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995, 270: 1789-1791
- 9 Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem Rev*, 2007, 107: 1324-1338
- 10 Chen J, Cao Y. Development of novel conjugated donor polymers for high-efficiency bulk-heterojunction photovoltaic devices. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1709-1718
- 11 Cheng Y J, Yang S H, Hsu C-S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chem Rev*, 2009, 109: 5868-5923
- 12 He Y, Li Y. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 1970-1983
- 13 Li C Z, Yip H L, Jen A K Y. Functional fullerenes for organic photovoltaics. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4161-4177

- 14 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C₆₀: Buckminster fullerene. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- 15 Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Solid C₆₀: A new form of carbon. *Nature*, 1990, 347: 354–358
- 16 Hummelen J C, Knight B W, Lepeq F, et al. Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives. *J Org Chem*, 1995, 60: 532–538
- 17 Li G, Shrotriya V, Huang J, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat Mater*, 2005, 4: 864–868
- 18 Ma W, Yang C, Gong X, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1617–1622
- 19 Kim Y, Cook S, Tuladhar S M, et al. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: Fullerene solar cells. *Nat Mater*, 2006, 5: 197–203
- 20 Anthony J E, Facchetti A, Heeney M, et al. n-Type organic semiconductors in organic electronics. *Adv Mater*, 2010, 22: 3876–3892
- 21 Wienk M M, Kroon J M, Verhees W J H, et al. Efficient methano [70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 3371–3375
- 22 Kooistra F B, Mihailetschi V D, Popescu L M, et al. New C-84 derivative and its application in a bulk heterojunction solar cell. *Chem Mater*, 2006, 18: 3068–3073
- 23 Ross R B, Cardona C M, Guldi D M, et al. Endohedral fullerenes for organic photovoltaic devices. *Nat Mater*, 2009, 8: 208–212
- 24 Shu C, Xu W, Slebodnick C, et al. Syntheses and structures of phenyl-C₈₁-butyric acid methyl esters (PCBM)s from M3N@C₈₀. *Org Lett*, 2009, 11: 1753–1756
- 25 Ross R B, Cardona C M, Swain F B, et al. Tuning conversion efficiency in metallo endohedral fullerene-based organic photovoltaic devices. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2332–2337
- 26 Kooistra F B, Knol J, Kastenbergh F, et al. Increasing the open circuit voltage of bulk-heterojunction solar cells by raising the LUMO level of the acceptor. *Org Lett*, 2007, 9: 551–554
- 27 Yang C, Kim J Y, Cho S, et al. Functionalized methanofullerenes used as n-type materials in bulk-heterojunction polymer solar cells and in field-effect transistors. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6444–6450
- 28 Zhang Y, Yip H L, Acton O, et al. A simple and effective way of achieving highly efficient and thermally stable bulk-heterojunction polymer solar cells using amorphous fullerene derivatives as electron acceptor. *Chem Mater*, 2009, 21: 2598–2600
- 29 Choi J H, Son K I, Kim T, et al. Thienyl-substituted methanofullerene derivatives for organic photovoltaic cells. *J Mater Chem*, 2010, 20: 475–482
- 30 Zhao H, Guo X, Tian H, et al. Alkyl substituted [6,6]-thienyl-C₆₁-butyric acid methyl esters: Easily accessible acceptor materials for bulk-heterojunction polymer solar cells. *J Mater Chem*, 2010, 20: 3092–3097
- 31 Kuhlmann J C, Bruyn P D, Bouwer R K M, et al. Improving the compatibility of fullerene acceptors with fluorene-containing donor-polymers in organic photovoltaic devices. *Chem Commun*, 2010, 46: 7232–7234
- 32 Troshin P A, Khakina E A, Egginger M, et al. Self-assembly of thiophene- and furan-appended methanofullerenes with poly(3-Hexylthiophene) in organic solar cells. *Chem Sus Chem*, 2010, 3: 356–366
- 33 Zhao G, He Y, Xu Z, et al. Effect of carbon chain length in the substituent of PCBM-like molecules on their photovoltaic properties. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1480–1487
- 34 Liu C, Li Y, Li C, et al. New methanofullerenes containing amide as electron acceptor for construction photovoltaic devices. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 21970–21975
- 35 Troshin P A, Hoppe H, Renz J, et al. Material solubility-photovoltaic performance relationship in the design of novel fullerene derivatives for bulk heterojunction solar cells. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 779–788
- 36 Zheng L P, Zhou Q M, Deng X Y, et al. Methanofullerenes used as electron acceptors in polymer photovoltaic devices. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 11921–11926
- 37 Mikroyannidis J A, Kabanakis A N, Sharma S S, et al. A simple and effective modification of PCBM for use as an electron acceptor in efficient bulk heterojunction solar cells. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 746–755
- 38 Mikroyannidis J A, Tsagkournos D V, Balraju P, et al. Efficient bulk heterojunction solar cells using an alternating phenylenevinylene copolymer with dithienyl(thienothiadiazole) segments as donor and PCBM or modified PCBM as acceptor. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 3025–3035
- 39 Mikroyannidis J A, Kabanakis A N, Suresh P, et al. Efficient bulk heterojunction solar cells based on a broadly absorbing phenylenevinylene copolymer containing thiophene and pyrrole Rings. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 7056–7066
- 40 Lenes M, Wetzelaer G, Kooistra F B, et al. Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells. *Adv Mater*, 2008, 20: 2116–2119

- 41 Lenes M, Shelton S W, Sieval A B, et al. Electron trapping in higher adduct fullerene-based solar cells. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 3002–3007
- 42 He Y, Peng B, Zhao G, et al. Indene addition of [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester for high-performance acceptor in polymer solar cells. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 4340–4344
- 43 Li C Z, Chien S C, Yip H L, et al. Facile synthesis of a 56[small pi]-electron 1,2-dihydromethano-[60]PCBM and its application for thermally stable polymer solar cells. *Chem Commun*, 2011, 47: 10082–10084
- 44 Riedel I, von Hauff E, Parisi H, et al. Diphenylmethanofullerenes: New and efficient acceptors in bulk-heterojunction solar cells. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1979–1987
- 45 Sánchez-Díaz A, Izquierdo M, Filippone S, et al. The origin of the high voltage in DPM12/P3HT organic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 2695–2700
- 46 Bolink H J, Coronado E, Forment-Aliaga A, et al. Polymer solar cells based on diphenylmethanofullerenes with reduced sidechain length. *J Mater Chem*, 2011, 21: 1382–1386
- 47 Backer S A, Sivula K, Kavulak D F, et al. High efficiency organic photovoltaics incorporating a new family of soluble fullerene derivatives. *Chem Mater*, 2007, 19: 2927–2929
- 48 Matsumoto K, Hashimoto K, Kamo M, et al. Design of fulleropyrrolidine derivatives as an acceptor molecule in a thin layer organic solar cell. *J Mater Chem*, 2010, 20: 9226–9230
- 49 Matsuo Y, Sato Y, Niinomi T, et al. Columnar structure in bulk heterojunction in solution-processable three-layered p-i-n organic photovoltaic devices using tetrabenzoporphyrin precursor and silylmethyl [60]fullerene. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16048–16050
- 50 He Y, Chen H Y, Hou J, et al. Indene-C₆₀ bisadduct: A new acceptor for high-performance polymer solar cells. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1377–1382
- 51 Zhao G, He Y, Li Y. 6.5% Efficiency of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and indene-C₆₀ bisadduct by device optimization. *Adv Mater*, 2010, 22: 4355–4358
- 52 Cheng Y J, Hsieh C H, He Y, et al. Combination of indene-C₆₀ bis-adduct and cross-linked fullerene interlayer leading to highly efficient inverted polymer solar cells. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17381–17383
- 53 Chang C Y, Wu C E, Chen S Y, et al. Enhanced performance and stability of a polymer solar cell by incorporation of vertically aligned, cross-linked fullerene nanorods. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9386–9390
- 54 He Y J, Zhao G J, Peng B, et al. High-yield synthesis and electrochemical and photovoltaic properties of indene-C₇₀ bisadduct. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3383–3389
- 55 Sun Y, Cui C, Wang H, et al. Efficiency enhancement of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/indene-C₇₀ bisadduct via methylthiophene additive. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1058–1061
- 56 Fan X, Cui C, Fang G, et al. Efficient polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene): Indene-C₇₀ bisadduct with a MoO₃ buffer layer. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 585–590
- 57 He Y, Chen H Y, Zhao G, et al. Biindene-C₆₀ adducts for the application as acceptor in polymer solar cells with higher open-circuit-voltage. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 899–903
- 58 He Y, Chen H Y, Zhao G, et al. Synthesis and photovoltaic properties of biindene-C₇₀ monoadduct as acceptor in polymer solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 1762–1766
- 59 Meng X Y, Zhang W Q, Tan Z A, et al. Dihydronaphthyl-based [60]fullerene bisadducts for efficient and stable polymer solar cells. *Chem Commun*, 2012, 48: 425–427
- 60 Meng X Y, Zhang W Q, Tan Z A, et al. Highly efficient and thermally stable polymer solar cells with dihydronaphthyl-based [70]fullerene bisadduct derivative as the acceptor. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2187–2193
- 61 Cheng Y J, Liao M H, Chang C Y, et al. Di(4-methylphenyl)methano-C₆₀ bis-adduct for efficient and stable organic photovoltaics with enhanced open-circuit voltage. *Chem Mater*, 2011, 23: 4056–4062
- 62 Zhang C, Chen S, Xiao Z, et al. Synthesis of mono- and bisadducts of thieno-o-quinodimethane with C₆₀ for efficient polymer solar cells. *Org Lett*, 2012, 14: 1508–1511
- 63 Kim K H, Kang H, Nam S Y, et al. Facile synthesis of o-xylenyl fullerene multiadducts for high open circuit voltage and efficient polymer solar cells. *Chem Mater*, 2011, 23: 5090–5095
- 64 Voroshazi E, Vasseur K, Aernouts T, et al. Novel bis-C₆₀ derivative compared to other fullerene bis-adducts in high efficiency polymer photovoltaic cells. *J Mater Chem*, 2011, 21: 17345–17352
- 65 Chang C L, Liang C W, Syu J J, et al. Triphenylamine-substituted methanofullerene derivatives for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cell*, 2011, 95: 2371–2379
- 66 Deng L L, Feng J, Sun L C, et al. Functionalized dihydronaphthyl-C₆₀ derivatives as acceptors for efficient polymer solar cells with tunable photovoltaic properties. *Sol Energy Mater Sol Cell*, 2012, 96: 113–120

- 67 Liu C, Xiao S, Shu X, et al. Synthesis and photovoltaic properties of novel monoadducts and bisadducts based on amide methanofullerene. *ACS Appl Mater Interf*, 2012, 4: 1065–1071
- 68 Wei Q, Nishizawa T, Tajima K, et al. Self-organized buffer layers in organic solar cells. *Adv Mater*, 2008, 20: 2211–2216
- 69 Hsieh C H, Cheng Y J, Li P J, et al. Highly efficient and stable inverted polymer solar cells integrated with a cross-linked fullerene material as an interlayer. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4887–4893
- 70 Cheng Y J, Cao F Y, Lin W C, et al. Self-assembled and cross-linked fullerene interlayer on titanium oxide for highly efficient inverted polymer solar cells. *Chem Mater*, 2011, 23: 1512–1518
- 71 Cho N, Yip H L, Hau S K, et al. n-Doping of thermally polymerizable fullerenes as an electron transporting layer for inverted polymer solar cells. *J Mater Chem*, 2011, 21: 6956–6961
- 72 Jung J W, Jo J W, Jo W H. Enhanced performance and air stability of polymer solar cells by formation of a self-assembled buffer layer from fullerene-end-capped poly(ethylene glycol). *Adv Mater*, 2011, 23: 1782–1787
- 73 Li C Z, Chueh C C, Yip H L, et al. Effective interfacial layer to enhance efficiency of polymer solar cells via solution-processed fullerene-surfactants. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8574–8578
- 74 Yip H L, Jen A K Y. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5994–6011
- 75 Lee J U, Jung J W, Emrick T, et al. Synthesis of C₆₀-end capped P3HT and its application for high performance of P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells. *J Mater Chem*, 2010, 20: 3287–3294
- 76 Cheng Y J, Hsieh C H, Li P J, et al. Morphological stabilization by *in situ* polymerization of fullerene derivatives leading to efficient, thermally stable organic photovoltaics. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 1723–1732

Fullerene derivatives as acceptors for polymer solar cells

MENG XiangYue^{1,2}, JIANG Li¹, SHU ChunYing¹ & WANG ChunRu¹

¹Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Polymer solar cells (PSCs) have drawn broad attention because of their advantages of low cost, light weight, and flexibility. Tremendous progress has been made on polymer solar cells to achieve high power conversion efficiency (PCE), and PCE of PSCs has already reached to 8%. The fullerene derivative is used as the excellent electron acceptor for PSCs, and the development of highly efficient fullerene acceptors has become the hot research field in recent years. In this paper, we reviewed the recent research progress on several types of fullerene derivative acceptors and their relevant photovoltaic device properties, which could afford some reference for the development of high performance fullerene derivative acceptors.

fullerene derivatives, electron acceptor, polymer, solar cells

doi: 10.1360/972012-955