富勒烯类界面修饰材料在聚合物太阳能电池中的应用

赵富稳^{①②}, 蒋礼^①, 王春儒^{①*}

① 中国科学院分子纳米结构与纳米技术重点实验室; 中国科学院化学研究所, 北京 100190

② 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: crwang@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-03-04; 接受日期: 2016-04-15; 网络版发表日期: 2016-06-21

国家自然科学基金(编号: 21273006, 11179006)资助项目

摘要 聚合物太阳能电池具有质量轻、成本低、可大面积柔性制备等优点, 近年来成为国内外研究的热点. 界面修饰是实现器件效率最大化的有效途径. 与无机、高分子类界面修饰材料相比, 富勒烯类界面修饰材料因富勒烯本身良好的电子亲和性及与受体分子结构相似而表现出优异的兼容性, 在提高聚合物太阳能电池性能方面表现尤为突出. 本文介绍了聚合物太阳能电池的结构与光伏参数, 综述了富勒烯衍生物作为界面修饰材料, 在聚合物太阳能电池中的研究进展, 并对富勒烯类界面修饰材料的进一步发展进行了探讨.

关键词 富勒烯, 界面修饰, 聚合物太阳能电池

1 引言

环境污染和能源危机严重制约人类社会可持续发展. 开发光伏器件, 直接将太阳能转换为电能, 是解决这一问题的有效途径之一. 与硅基等无机光伏器件相比, 本体异质结聚合物太阳能电池具有质量轻、造价低、可大面积柔性制备等优点^[1-4]. 近20年来, 得益于新型高效给体^[5-7]、受体^[8-11]材料的研发以及器件制备工艺^[12-14]的不断优化, 目前, 单节聚合物太阳能电池的效率已经由原来的不到1%提高到10%以上, 初步满足大规模应用的要求.

当前有机聚合物太阳能电池研究的焦点主要是如何提高其效率与稳定性. 近年来许多研究表明, 除了对光活性层材料进行改进, 界面修饰也是一种提高

电池器件性能的有效方法, 如富勒烯类大量界面修饰材料已经被广泛开发应用到聚合物太阳能电池中, 并显著地提高器件的能量转换效率. 本文详细整理了近年来富勒烯衍生物界面修饰材料在聚合物太阳能电池中的研究进展, 对其中存在的一些问题进行了评述, 并对这类材料的发展前景进行了展望.

2 太阳能电池的结构和光伏参数

2.1 太阳能电池的器件结构

本体异质结太阳能电池器件有两种结构: 传统器件结构与倒置器件结构(图1). 传统器件结构以氧化铟锡(ITO)为阳极, 低功函的Al电极为阴极, 中间是由互

引用格式: 赵富稳, 蒋礼, 王春儒. 富勒烯类界面修饰材料在聚合物太阳能电池中的应用. 中国科学: 化学, 2016, 46: 961-972
Zhao F, Jiang L, Wang C. Progress of fullerene-based interfacial materials in polymer solar cells. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 961-972, doi: 10.1360/N032016-00054

图1 (a) 传统器件结构示意图; (b) 倒置器件结构示意图(网络版彩图)

穿网络结构的给受体组成的光活性层. 器件中空穴传输层通常是几十纳米厚的PEDOT:PSS (聚-3,4-乙撑二噻吩: 聚苯乙烯磺酸盐), 因为PEDOT:PSS呈酸性, 将会腐蚀ITO, 所以会降低器件的效率与稳定性; 而电子传输层通常为Ca金属, 由于Ca金属对空气中的水、氧极为敏感, 大大降低了器件在空气中的性能, 从而限制了传统器件结构的实际应用. 与此相反, 倒置器件结构中ITO作为收集电子的阴极, 而高功函金属作为阳极, 很大程度上避免了传统太阳能器件结构的缺点, 所以逐步成为研究的主流. 倒置器件结构中穴传输层一般采用氧化钼, 电子传输层则通常选择无机ZnO薄层. 但由于ZnO表面缺陷态的存在以及与有机活性层兼容性不理想, 导致界面接触势垒以及界面载流子复合的增加, 降低了电子的提取与收集. 因此, 需要增加界面修饰层以改善器件的性能. 研究表明, 增加界面修饰层对于提高器件效率与稳定性作用极大, 实际上不但对于倒置结构电池器件, 选择合适的界面修饰层对传统的太阳能电池器件性能亦有很大的提高.

2.2 太阳能电池的光伏参数

太阳能电池的输出性能一般用电流密度-电压(J - V)曲线表示(图2). 其中, 太阳能电池的能量转换效率(PCE)取决于3个参数的乘积, 即短路电流密度(J_{sc})、开路电压(V_{oc}), 以及填充因子(FF). 其中短路电流密度(J_{sc})是指太阳能电池在光照下正负极短路时的电流, 即太阳能电池的最大输出电流. 短路电流密度与活性层的吸光效率、激子的产生与解离、电荷的传输以及电极处电荷的收集直接相关. 开路电压(V_{oc})是指太阳能电池正负极断路时的电压, 即太阳能电池的最大输出电压. 开路电压与活性层中给体的最高占据分子轨

道(HOMO)能级与受体的最低未占分子轨道(LUMO)能级之差有关. 在活性层与电极形成欧姆接触的情况下, 开路电压取决于光致电子与光致空穴的准费米能级之差, 即达到器件开路电压的最高值. 若存在接触势垒, 器件的开路电压将会降低. 填充因子(FF)由器件的串联电阻(R_s)与并联电阻(R_{sh})共同决定. 串联电阻取决于电极的体电导率、活性层、界面层的电阻以及层间接触电阻. 并联电阻取决于活性层与界面的质量. 若器件的并联电阻较小, 则会使器件性能降低. 因为并联电阻偏低是由薄膜中的小孔造成载流子泄露以及载流子在传输过程中发生复合或受限引起的. 由此可见, 活性层与电极之间的接触性质将会显著影响上述器件参数, 而通过引入合适的界面层对界面进行修饰, 能够有效降低其接触电阻, 抑制界面载流子复合, 从而提高聚合物太阳能电池的效率.

3 富勒烯类界面修饰材料

富勒烯因其独特的三维立体结构、合适的电子亲和势、较高的电子迁移率, 在聚合物太阳能电池中除了被广泛应用为电子受体材料外, 亦被选择作为高性能界面修饰材料. 由于富勒烯界面修饰材料与活性层中的受体材料存在结构与性质上的相似性, 因此, 在与活性层的兼容性方面, 是金属氧化物、高分子电解质等其他种类界面修饰材料所无法比拟的. 下面我们将从修饰基团入手综述目前报道的富勒烯类界面修饰材料.

3.1 基于极性基团的富勒烯界面修饰材料

3.1.1 富勒烯表面活性剂界面修饰材料

2008年报道的氟烷基-PCBM衍生物(F-PCBM)^[15]以及随后报道的聚乙二醇- C_{60} 衍生物(PEG- C_{60})^[16,17]是

图2 太阳能电池电流密度-电压曲线及相关公式(网络版彩图)

两种巧妙地利用基团表面能的差异而制备的富勒烯界面修饰材料. 根据表面偏析原理, 将少量该类富勒烯界面修饰材料加入到活性层(P3HT:PC₆₁BM)后, 表面能较低的F-PCBM或PEG-C₆₀在活性层溶剂退火的过程中会自发迁移到活性层表面, 从而在活性层与Al电极之间自组装形成阴极界面层(图3). 这两种富勒烯表面活性剂与Al电极相互作用, 形成合适的表面偶极矩, 从而使活性层与电极之间形成更好的欧姆接触, 降低了接触电阻并提高了器件效率. 这种方法的特点是其简便性, 通过一步溶液旋涂法就可同时完成活性层与界面修饰层的制备, 但是其缺点是应用范围较窄. 因为此类界面修饰材料对成膜动力学过程十分敏感, 而给受体材料不同, 溶剂挥发动力学过程也不同, 所以不能应用到其他异质结体系.

基于上述富勒烯界面修饰材料的优缺点, 近年来人们开展了广泛的研究. 实际上, 如果通过器件制备工艺的设计和进步将界面修饰层单独通过溶液加工法引入到活性层与电极之间, 即可有效地避免界面修饰层对活性层成膜的依赖性, 从而大大拓宽界面修饰层的应用范围. 以下详细论述几种有效的富勒烯类界面修饰材料.

3.1.2 有机酸类富勒烯界面修饰材料

Jen课题组^[18]通过Prato-等反应合成含单个羧基的富勒烯衍生物C₆₀-COOH(图4), 将羧基作为锚定基团, 在TiO₂表面形成自组装单层(SAM), 这是富勒烯衍生

物首次作为界面修饰材料应用到倒置聚合物太阳能电池中. 与含有羧基的非富勒烯界面修饰材料相比, 羧基富勒烯界面修饰材料具有更多功能. 例如, 抑制载流子界面复合、钝化无机表面陷阱态等, 从而有效地提高载流子在聚合物/TiO₂界面的分离效率, 并作为模板优化P3HT:PC₆₁BM共混膜的相分离、形貌及结晶性, 提高载流子的选择性, 可以使器件能量转换效率提高35%. 随后, 该课题组通过合成一系列C₆₀-自组装单层^[19](图4), 研究了SAM的锚定基团种类、官能团与碳笼的连接方式、加成基团数目等对器件光伏参数的影响(表1). 实验发现, 一些参数如官能团与碳笼的连接方式、加成基团数目等对器件光伏参数影响较小, 而锚定基团种类则对器件性能影响显著. 例如, 磷酸基酸性过强腐蚀ZnO, 会降低器件效率, 而选用弱酸性锚定基团在ZnO表面形成自组装单层, 则可有效地提高器件性能, 其中, 羧基类-SAM提高器件效率高达2倍左右; 至于邻苯二酚羟基修饰对于器件效率提高不明显, 主要是因其降低了器件开路电压. 随后, Brabec等^[20]用不同烷基链长度的磷酸基富勒烯修饰Al掺杂ZnO(AZO)表面, 降低器件串联电阻同时提高并联电阻, 从而使器件转换效率提高近15%.

但是, 自组装单层存在覆盖率不足, 以及浸润过程中可能发生脱附等缺点^[21]. 为克服这一问题, 丁黎明课题组^[22]利用三级醇酯在ZnO表面热解, 从而原位引入羧基富勒烯缓冲层MCAs(图4), 改善ZnO与活性层兼容性, 降低串联电阻, 提高激子分离与电子传输.

图3 (a) F-PCBM分子及器件结构示意图^[15]; (b) PEG-C₆₀分子及其成膜动力学示意图^[16]

图4 有机酸类富勒烯界面修饰材料

结果使P3HT:PC₆₁BM器件效率从3.44%提高至3.79% (MCA1)、4.10% (MCA2), PBDTTT-C:PC₇₁BM从6.95%提高至7.13% (MCA1)、7.57% (MCA2)(表1)。同时, 在传统器件结构中, 方俊锋等^[23]通过Prato-反应合成三羧基富勒烯衍生物CPTA作为阴极缓冲层, 也将PTB7:PC₇₁BM能量转换效率大幅度提高至7.92%; 许千树等^[24]利用Li₂CO₃对合成的羧基富勒烯修饰层

EGMC-COOH (图4)进行掺杂, 提高了P3HT:PC₆₁BM和PCDCTBT-C8:PC₇₁BM传统器件结构性能(表1)。此外, 龚雄等^[25]设计合成的pH中性多羧基富勒烯衍生物PC₆₀BM-G2, 通过提高表面电导率, 在不形成表面偶极的情况下, 同样实现了倒置器件光伏参数的提升, 表明高表面电导率界面修饰材料在提高倒置器件效率方面发挥了极其重要的作用。

表 1 基于有机酸类富勒烯界面修饰材料的器件的光伏参数

器件结构	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	Ref.
ITO/TiO ₂ /C ₆₀ -COOH/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	0.62	10.6	57.2	3.8	[18]
ITO/ZnO/C ₆₀ -COOH/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	0.56	2.36	52.4	0.69	[19]
ITO/ZnO/C ₆₀ -CAT/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	0.48	2.23	51.9	0.56	[19]
ITO/ZnO/C ₆₀ -PA/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	0.56	1.11	39.6	0.25	[19]
ITO/ZnO/PCBM-COOH/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	0.63	2.49	45.6	0.72	[19]
ITO/ZnO/C ₆₀ -COOH ₂ /P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	0.52	2.36	54.8	0.68	[19]
ITO/AZO/C ₆₀ -C ₆₀ /P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	0.578	10.46	57.1	3.46	[20]
ITO/AZO/C ₁₈ -C ₆₀ /P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	0.577	9.90	56.8	3.25	[20]
ITO/ZnO/MCA1/P3HT:PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Ag	0.59	11.6	55	3.79	[22]
ITO/ZnO/MCA2/P3HT:PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Ag	0.59	12.4	56	4.10	[22]
ITO/ZnO/MCA1/PBDTTT-C:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	0.72	16.0	62	7.13	[22]
ITO/ZnO/MCA2/PBDTTT-C:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	0.72	16.7	63	7.57	[22]
ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC ₇₁ BM/CPTA/Al	0.74	16.95	63	7.92	[23]
ITO/PEDOT:PSS/PCDCTBT-C8:PC ₇₁ BM/EGMC-COOH+Li ₂ CO ₃ /Al	0.72	11.10	56	4.51	[24]
ITO/ZnO/PC ₆₀ BM-G2/PBDT-DTBT:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	0.73	15.1	64.0	6.71	[25]

3.1.3 酯基富勒烯界面修饰材料

为避免强酸基团对ZnO或TiO₂的腐蚀作用, 弱酸性的酯基富勒烯衍生物被开发作为倒置器件界面修饰材料. 方俊锋等^[26]设计的PyC₆₀ (图5), 利用羧酸酯的弱酸性及对ZnO的亲性和, 通过改善ZnO与活性层的界面接触, 提高了电子的注入与收集效率, 实现了器件填充因子和能量转换效率的提高; 曹镛课题组^[27]设计合成的双加成磷酸二乙酯富勒烯衍生物B-PCPO (图5), 可作为独立电子传输层直接用在ITO与活性层之间, 降低ITO功函, 显著提高器件开路电压, 并且B-PCPO的n-型属性使其具有很好的电子传输能力, 最终使PCDTBT:PC₇₁BM器件效率从4.83%提高至6.20%.

图 5 酯基富勒烯界面修饰材料

3.1.4 氨基、季铵盐富勒烯界面修饰材料

丁黎明课题组设计合成氮杂环功能富勒烯 $\mathbf{1}$ (图6), 利用氮杂环对Zn²⁺的螯合作用^[28], 以及 $\mathbf{1}$ 与ZnO表面羟基的氢键作用, 在ZnO表面形成自组装单层, 降低接触电阻, 提高界面处激子解离, 提高器件电流密度与填充因子, 将P3HT:PC₆₁BM器件效率提升了15%^[29].

由于氨基形成的表面偶极矩可有效降低阴极功函, 氨基富勒烯衍生物被广泛应用为传统器件结构的阴极修饰材料. 李永航课题组设计合成的两种氨基富勒烯界面修饰材料PEGN-C₆₀^[30]和DMAPA-C₆₀^[31] (图6), 与传统的阴极修饰层Ca相比, 器件效率均有所提高; 曹镛课题组^[32]利用三级胺功能化PC₇₁BM, 得到阴极修饰层PC₇₁BM-N (图6), 优化功函并在活性层与电极之间引入接触掺杂, 从而提高了器件效率. 最近, Page等^[33]报道了氨基吡咯环富勒烯C₆₀-N (图6), 利用表面偶极矩将Ag、Cu、Au的功函降低至3.65 eV, 使器件的能量转换效率均达到8.5%以上, 这是目前报道的基于高功函电极器件的最高效率.

季铵盐富勒烯通过阴离子诱导电荷转移(AIET)的原理可实现界面修饰材料的n-型掺杂, 从而提高富勒烯界面修饰材料的电导率^[34,35]. Jen课题组^[36,37]将吡咯环富勒烯碘甲烷化得到Mono-C₆₀和Bis-C₆₀富勒烯界面修饰材料, 该类材料不但具有高的电导率, 而且还可以优化功函, 实现高效率器件的制备. 雷鸣等人^[38,39]

图6 氨基富勒烯界面修饰材料

报道了一系列季铵盐富勒烯衍生物PCBANI、PCBDANI、PCBDANBr (图7)。值得一提的是, PCBDANI的电导率高达 $1.98 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 在修饰层厚度为82 nm的情况下, 依然能使器件有理想的效率, 有望实现界面修饰材料通过打印的方式应用于大面积电池中。随后, 薄志山等^[40]设计合成了FN-C₆₀ (图7)用于提高传统器件效率。

需要指出的是, 上述季铵盐富勒烯界面修饰材料中的可移动阴离子或者阳离子, 可以很容易进入活性层, 从而影响器件效率^[41]。因此, 含有不可移动对离子的两性界面修饰材料具有更大潜力。Page等^[33]基于吡咯环富勒烯设计合成含有两性离子的富勒烯界面修饰材料C₆₀-SB (图7), 在活性层与电极之间形成永久偶极, 从而降低阴极功函, 在高功函Ag电极器件中, 仍然

图7 季铵盐富勒烯界面修饰材料

可以实现PTB7-Th:PC₇₁BM器件8.57%的效率.

另外, 陈寿安等^[42]利用富勒烯前驱体PCBE-OH与醋酸锌反应, 高温烧结后得到有机无机杂化电子传输层, 实现了C₆₀富集在电子传输层表面, 提高无机ZnO与有机活性层的兼容性, 并且经过富勒烯掺杂后, 电子传输层的LUMO能级降低, 为电子提供新的传输通道, 从而使PTB7-Th:PC₇₁BM器件效率达到9.35%, 这是当时报道的单节器件的最高效率(图8).

3.2 基于交联基团的富勒烯界面修饰材料

交联富勒烯界面修饰材料可通过热、光、引发剂等形成强韧的、可粘附的、抗溶剂的薄膜, 用于提高倒置器件的效率和稳定性. 2010年, 许千树等设计合成了基于苯乙烯基交联富勒烯界面修饰材料C-PCBSD(图9), 可提高激子解离效率、减少载流子复合、降低接触电阻、诱导活性层垂直相分离, 不

但延长器件寿命, 并将P3HT:PC₆₀BM器件效率由3.5%提高至4.4%^[43], P3HT:IC₆₀BA器件效率由4.8%提高至6.2%^[44]. 随后, 许千树等运用阳极氧化铝(AAO)模板辅助法制备C-PCBSD有序纳米阵列, 为电子传输提供垂直有序通道, 使电子迁移率由 9.4×10^{-4} 提高至 $2.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, P3HT:IC₆₀BA器件效率高达7.3%, 这是目前基于P3HT:IC₆₀BA的最高器件效率^[45]. 为提高交联富勒烯界面修饰材料的电导率, Jen等^[46]利用缺电子的十甲基二茂钴(DMC)掺杂PCBM-S交联富勒烯界面层, 将电导率提高6个数量级, 大大提高了器件效率. Cheng等^[47]利用氧杂环丁基在TiO₂表面的开环反应, 使PCBO和PCBOD(图9)在TiO₂表面形成自组装交联富勒烯界面修饰层(图10), 该修饰层兼具自组装修饰层与交联富勒烯修饰层的优点, 减少TiO₂表面电子缺陷, 避免活性层与电极的相互渗入, 分别使P3HT:PC₆₀BM器件效率提高14%和26%. 2013年, Hsu等^[48]利用相似

图 8 (a) Zn-C₆₀反应示意图; (b) 器件所用材料能级图^[42](网络版彩图)

图9 交联富勒烯界面修饰材料

图10 分子组装及PCBOD在TiO₂表面交联机理^[47](网络版彩图)

的原理, 将三氯硅烷基富勒烯衍生物TSMC (图9)在TiO₂表面形成自组装交联富勒烯界面修饰层, 将器件效率提高了22%。

3.3 基于双官能团的富勒烯界面修饰材料

受上述自组装交联富勒烯界面修饰层的启发, 越来越多的双功能富勒烯界面修饰材料被开发出来. Jen

等^[49]将交联富勒烯与自掺杂富勒烯bis-C₆₀ (bis-FPI)进行集成, 实现交联富勒烯的原位n-掺杂, 得到强韧的、高电导率的富勒烯界面修饰层, 使器件效率由2.43%提高到5.26% (图11). 随后, 该课题组^[50]将少量聚电解质PEIE加入自掺杂富勒烯FPI中 (图12(a)), 制备的

阴极界面修饰层既具有高导电性, 同时由于PEIE的加入, 降低了电极功函, 抑制了载流子复合, 提高了PBDTT-TT:PC₇₁BM器件的填充因子和开路电压, 得到9.6%的能量转换效率. 陈寿安等^[51]利用铟离子和富勒烯衍生物同时掺杂氧化锌 (图12(b)), 与普通ZnO相比,

图11 (a) 交联富勒烯分子结构及合成方法; (b) 交联富勒烯单晶结构; (c) bis-FPI分子结构及掺杂原理示意图; (d) bis-FPI原位n-掺杂交联富勒烯Full-x阴极修饰层示意图^[49](网络版彩图)

图12 (a) bis-OMe FPI、PEIE分子结构及工作原理^[50]; (b) BisNPC60-OH分子结构及双掺杂ZnO示意图^[51]; (c) EEMC分子结构及自组装交联电子传输层示意图^[52](网络版彩图)

图13 器件结构示意图(a), 以及PCMI (b)、PCMI:K⁺ (c)、PCBC (d)和PTB7-Th (e)的分子结构(网络版彩图)

这种双掺杂氧化锌的上层富集富勒烯衍生物, 下层富集钼, 表面电导率提高了270倍, 电子迁移率提高了132倍, 使PTB7-Th:PC₇₁BM器件效率由8.25%提高至10.31%, 这是当时报道的单节器件的最高效率. 陈义旺等^[52]设计合成了同时含有交联基团乙烯基与自组装基团三烷氧基的界面修饰材料EEMC (图12(c)), 兼备交联界面修饰材料与自组装界面修饰材料的功能.

最近, 本课题组^[53]将内嵌钾离子的18-冠-6官能团与n-型掺杂富勒烯相结合, 制备出高效富勒烯界面修饰材料PCMI:K⁺ (图13). 该修饰层在可见-近红外区吸收较弱, 减少了活性层的光学损失, 并可有效改善ZnO与有机活性层的兼容性, 形成表面偶极矩, 降低接触势垒, 减少ZnO表面缺陷, 抑制由缺陷引起的载流子复合, 从而同时提高器件的开路电压、短路电流以及填充因子, 使PTB7-Th:PC₇₁BM器件效率由8.41%提高至10.30%^[53], 这是单节器件目前报道的最高效率之一. 需要指出的是, PCMI:K⁺在PBDTTT-C-T:PC₇₁BM器件中也有优异的性能, 表明该修饰层非常有潜能应用于不同的给受体体系中. 另外, 以只含有18-冠-6官能团的富勒烯衍生物PCBC作为参照, 证明了在提高器件性能方面, 18-冠-6官能团与富勒烯的n-型掺杂具有协

同作用, 揭示了界面修饰材料结构与性能的关系, 为富勒烯界面修饰的设计与合成提供参考.

4 结论与展望

理想的界面修饰材料须具有以下功能: (1) 在电极与活性层之间形成欧姆接触; (2) 具有合适的能级, 提高电极处载流子的选择性; (3) 宽带隙, 能够将激子限域在活性层内; (4) 足够的电导率, 减少电阻损失; (5) 在可见-近红外区吸收较弱, 减少光学损失; (6) 具有化学与物理上的稳定性, 阻止电极与活性层间的界面反应; (7) 可实现低温溶液加工; (8) 机械强韧, 能够承受多层溶液加工过程; (9) 良好的成膜性及对厚度不敏感; (10) 合成简单, 成本低廉. 但是, 无论是上述的极性、交联富勒烯界面修饰材料, 还是日益增多的双官能团富勒烯界面修饰材料, 都不能够同时满足上述要求. 因此, 界面修饰材料的多功能化是必然趋势. 在该趋势的引导下, 集更多功能于一体的高性能富勒烯界面修饰材料将不断被开发. 我们相信, 在进一步提高有机聚合物太阳能电池性能的进程中, 富勒烯界面修饰材料所起的作用将越来越重要.

参考文献

- 1 Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. *Science*, 1995, 270: 1789-1791

- 2 Günes S, Neugebauer H, Sariciftci NS. *Chem Rev*, 2007, 107: 1324–1338
- 3 Thompson BC, Fréchet JMJ. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 58–77
- 4 Dennler G, Scharber MC, Brabec CJ. *Adv Mater*, 2009, 21: 1323–1338
- 5 Chen J, Cao Y. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1709–1718
- 6 Cheng YJ, Yang SH, Hsu CS. *Chem Rev*, 2009, 109: 5868–5923
- 7 Li Y. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 723–733
- 8 He Y, Li Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 1970–1983
- 9 He D, Du X, Xiao Z, Ding L. *Org Lett*, 2014, 16: 612–615
- 10 Li Y. *Chem Asian J*, 2013, 8: 2316–2328
- 11 Li CZ, Yip HL, Jen AKY. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4161–4177
- 12 Steim R, Kogler FR, Brabec CJ. *J Mater Chem*, 2010, 20: 2499–2512
- 13 Yip HL, Jen AKY. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5994–6011
- 14 Jørgensen M, Norrman K, Gevorgyan SA, Tromholt T, Andreasen B, Krebs FC. *Adv Mater*, 2012, 24: 580–612
- 15 Wei Q, Nishizawa T, Tajima K, Hashimoto K. *Adv Mater*, 2008, 20: 2211–2216
- 16 Jung JW, Jo JW, Jo WH. *Adv Mater*, 2011, 23: 1782–1787
- 17 Tai Q, Li J, Liu Z, Sun Z, Zhao X, Yan F. *J Mater Chem*, 2011, 21: 6848–6853
- 18 Hau SK, Yip HL, Acton O, Baek NS, Ma H, Jen AKY. *J Mater Chem*, 2008, 18: 5113–5119
- 19 Hau SK, Cheng YJ, Yip HL, Zhang Y, Ma H, Jen AKY. *ACS Appl Mater Interf*, 2010, 2: 1892–1902
- 20 Stubhan T, Salinas M, Ebel A, Krebs FC, Hirsch A, Halik M, Brabec CJ. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 532–535
- 21 Goh C, Scully SR, McGehee MD. *J Appl Phys*, 2007, 101: 114503
- 22 Chen S, Du X, Ye G, Cao J, Sun H, Xiao Z, Ding L. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11170–11176
- 23 Li X, Zhang W, Wu Y, Min C, Fang J. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 12413–12416
- 24 Lai YY, Shih PI, Li YP, Tsai CE, Wu JS, Cheng YJ, Hsu CS. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 5122–5128
- 25 Yi C, Yue K, Zhang WB, Lu X, Hou J, Li Y, Huang L, Newkome GR, Cheng SZD, Gong X. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 14189–14195
- 26 Li P, Li X, Sun C, Wang G, Li J, Jiu T, Fang J. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2014, 126: 36–41
- 27 Duan C, Zhong C, Liu C, Huang F, Cao Y. *Chem Mater*, 2012, 24: 1682–1689
- 28 Hövel S, Kolczewski C, Wühn M, Albers J, Weiss K, Staemmler V, Wöll C. *J Chem Phys*, 2000, 112: 3909–3916
- 29 Yang P, Chen S, Liu Y, Xiao Z, Ding L. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 17076–17078
- 30 Zhang ZG, Li H, Qi Z, Jin Z, Liu G, Hou J, Li Y, Wang J. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 143902
- 31 Zhang ZG, Li H, Qi B, Chi D, Jin Z, Qi Z, Hou J, Li Y, Wang J. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9624–9629
- 32 Duan C, Cai W, Hsu BBY, Zhong C, Zhang K, Liu C, Hu Z, Huang F, Bazan GC, Heeger AJ, Cao Y. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3022–3034
- 33 Page ZA, Liu Y, Duzhko VV, Russell TP, Emrick T. *Science*, 2014, 346: 441–444
- 34 Li CZ, Chueh CC, Ding F, Yip HL, Liang PW, Li X, Jen AKY. *Adv Mater*, 2013, 25: 4425–4430
- 35 Li CZ, Chueh CC, Yip HL, Ding F, Li X, Jen AKY. *Adv Mater*, 2013, 25: 2457–2461
- 36 Li CZ, Chueh CC, Yip HL, O'malley KM, Chen WC, Jen AKY. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8574–8578
- 37 O'malley KM, Li CZ, Yip HL, Jen AKY. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 82–86
- 38 Li S, Lei M, Lv M, Watkins SE, Tan Z, Zhu J, Hou J, Chen X, Li Y. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 1569–1574
- 39 Jiao W, Ma D, Lv M, Chen W, Wang H, Zhu J, Lei M, Chen X. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14720–14728
- 40 Mei Q, Li C, Gong X, Lu H, Jin E, Du C, Lu Z, Jiang L, Meng X, Wang C, Bo Z. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 8076–8080
- 41 Ouyang X, Peng R, Ai L, Zhang X, Ge Z. *Nat Photon*, 2015, 9: 520–524
- 42 Liao SH, Jhuo HJ, Cheng YS, Chen SA. *Adv Mater*, 2013, 25: 4766–4771
- 43 Hsieh CH, Cheng YJ, Li PJ, Chen CH, Dubosc M, Liang RM, Hsu CS. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4887–4893
- 44 Cheng YJ, Hsieh CH, He Y, Hsu CS, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17381–17383
- 45 Chang CY, Wu CE, Chen SY, Cui C, Cheng YJ, Hsu CS, Wang YL, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9386–9390
- 46 Cho N, Yip HL, Hau SK, Chen KS, Kim TW, Davies JA, Zeigler DF, Jen AKY. *J Mater Chem*, 2011, 21: 6956–6961
- 47 Cheng YJ, Cao FY, Lin WC, Chen CH, Hsieh CH. *Chem Mater*, 2011, 23: 1512–1518
- 48 Liang WW, Chang CY, Lai YY, Cheng SW, Chang HH, Lai YY, Cheng YJ, Wang CL, Hsu CS. *Macromolecules*, 2013, 46: 4781–4789
- 49 Cho N, Li CZ, Yip HL, Jen AKY. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 638–643
- 50 Li CZ, Chang CY, Zang Y, Ju HX, Chueh CC, Liang PW, Cho N, Ginger DS, Jen AKY. *Adv Mater*, 2014, 26: 6262–6267
- 51 Liao SH, Jhuo HJ, Yeh PN, Cheng YS, Li YL, Lee YH, Sharma S, Chen SA. *Sci Rep*, 2014, 4: 6813

52 Hu L, Chen L, Hu X, Chen Y. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 10282–10290

53 Zhao F, Wang Z, Zhang J, Zhu X, Zhang Y, Fang J, Deng D, Wei Z, Li Y, Jiang L, Wang C. *Adv Energy Mater*, 2016, 6, doi: 10.1002/aenm.201502120

Progress of fullerene-based interfacial materials in polymer solar cells

Fuwen Zhao^{1,2}, Li Jiang¹, Chunru Wang^{1*}

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

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

* Corresponding author (email: crwang@iccas.ac.cn)

Abstract: Polymer solar cells (PSCs) have drawn extensive attention because of their advantages of light weight, low cost and flexibility. Interfacial modification is an effective approach to maximize the efficiency of PSCs. Compared to inorganic metal oxides or polymer electrolytes, fullerene-based interfacial materials show excellent compatibility with active layer due to their proper electron affinity and structural similarity with electron acceptors. Thus, fullerene-based interfacial materials make great contribution to performance enhancement of PSCs. In this review, the device structure and photovoltaic parameters were introduced, and especially, recent progress in fullerene-based interfacial materials was reviewed in detail.

Keywords: fullerene, interfacial modification, polymer solar cells

doi: [10.1360/N032016-00054](https://doi.org/10.1360/N032016-00054)