



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104851979 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201510277837. 5

(22) 申请日 2015. 05. 27

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 谢素原 戴思敏 邓林龙 张欣

李翔 陈威伊 田成波 王鑫

湛新星 朱佩

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

H01L 51/46(2006. 01)

H01L 51/42(2006. 01)

H01L 51/44(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

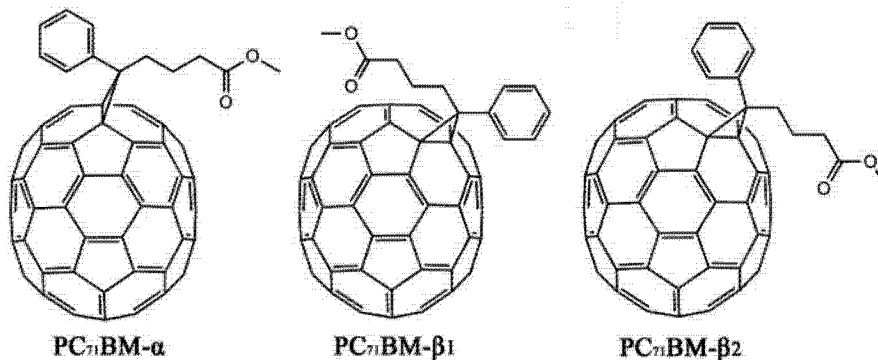
(54) 发明名称

一种富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料配方

(57) 摘要

一种富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料配方,涉及太阳能电池。所述富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料的配方包括异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ 、 $PC_{71}BM-\beta_1$ 和 $PC_{71}BM-\beta_2$,所述异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ 按质量百分比占富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料总质量的 70%~95%,异构体 $PC_{71}BM-\beta_1$ 按质量百分比占富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料总质量的 2.5%~15%,异构体 $PC_{71}BM-\beta_2$ 按质量百分比占富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料总质量的 2.5%~15%。具有极大改善电子受体成膜性的作用,对于提高钙钛矿型太阳能电池的效率有明显效果,能够获得高达 18%的能量转化效率。

1. 一种富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料配方, 其特征在于包括异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ 、 $PC_{71}BM-\beta_1$ 和 $PC_{71}BM-\beta_2$, 异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ 、 $PC_{71}BM-\beta_1$ 和 $PC_{71}BM-\beta_2$ 的分子结构特征分别为:



所述异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ 按质量百分比占富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料总质量的 70%~95%, 异构体 $PC_{71}BM-\beta_1$ 按质量百分比占富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料总质量的 2.5%~15%, 异构体 $PC_{71}BM-\beta_2$ 按质量百分比占富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料总质量的 2.5%~15%。

2. 如权利要求 1 所述一种富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料配方, 其特征在于异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ 、 $PC_{71}BM-\beta_1$ 和 $PC_{71}BM-\beta_2$ 的质量百分比为 85% : 5% : 10%。

3. 一种富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料在制备光伏器件中的应用。

4. 如权利要求 3 所述应用, 其特征在于其应用方法如下:

将异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ 、 $PC_{71}BM-\beta_1$ 和 $PC_{71}BM-\beta_2$ 按要求配比, 或通过有机合成方法按照上述比例制得 $PC_{71}BM$ 的异构体混合物后, 溶解于一氯代苯溶剂中, 配制成总质量浓度为 30~40mg/mL 的溶液, 经过 40~50℃ 加热搅拌 30min 处理、自然冷却、静置 20min 处理, 在钙钛矿基底表面上均匀铺展后, 经过 10h 以上的溶剂退火, 形成厚度为 60~90nm 的电子受体固体薄膜, 在电子受体薄膜表面, 通过真空热蒸镀的方法覆盖一层厚度 60nm 以上的铝、银或金电极, 得到光伏器件。

一种富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料配方

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池,尤其是涉及一种富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物 [PC₇₁BM] 电子受体材料配方。

背景技术

[0002] 近年来,新一代的太阳能电池发展迅速,尤其是具有成本低、可制成柔性、可调控、制作工艺简单等优点的有机太阳能电池和钙钛矿型太阳能电池的发展令人瞩目。目前,有机太阳能电池的能量转化效率已经超过 10%,而钙钛矿型太阳能电池能量转化效率增长的速度更是迅猛,逼近商业化的硅电池,已经超过 15% 能量转化效率的钙钛矿型太阳能电池具有广阔的前景^[1,2]。

[0003] 富勒烯及其衍生物由于具有良好的电荷分离、传输能力,可调控的 LUMO 能级,良好的溶解性和成膜性等优良性能,被广泛应用于钙钛矿型太阳能电池、有机太阳能电池、有机光导体等光电子器件中,其中 C₆₀ 衍生物 [6,6]-苯基-碳 61-丁酸甲酯 [PC₆₁BM] 是应用最多的富勒烯电子受体材料,而与 PC₆₁BM 相类似的 C₇₀ 衍生物 [6,6]-苯基-碳 71-丁酸甲酯 [PC₇₁BM] 由于具备更好的吸光性、溶解性和成膜性,已被证明是更为出色的富勒烯电子受体材料^[3-8]。虽然许多工作已将 PC₇₁BM 应用于有机太阳能电池和钙钛矿型太阳能电池中,但是忽略了 PC₇₁BM 异构体之间的相互作用的影响,加上不同批次合成的 PC₇₁BM 的异构体相对含量并不相同,导致所获得的能量转换效率时高时低,因此如何分配 PC₇₁BM 的三种主要异构体在电子受体材料中的含量才能使得太阳能电池获得高的能量转换效率也尚不知晓^[9,10]。

[0004] 参考文献:

[0005] [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 6050-6051.

[0006] [2] H. J. Snaith, Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 (2013) 3623-3630.

[0007] [3] Y. He, Y. Li, Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 1970-1983.

[0008] [4] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, 42 (2003) 3371-3375.

[0009] [5] M. Williams, N. R. Tummala, S. G. Aziz, C. Risko, J. -L. Bredas, Influence of Molecular Shape on Solid-State Packing in Disordered PC61BM and PC71BM Fullerenes, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014) 3427-3433.

[0010] [6] S. Paek, N. Cho, H. Choi, H. Jeong, J. S. Lim, J. -Y. Hwang, J. K. Lee, J. Ko, Improved External Quantum Efficiency from Solution-Processed (CH₃NH₃)

PbI₃Perovskite/PC71BM Planar Heterojunction for High Efficiency Hybrid Solar Cells, Journal of Physical Chemistry C, 118(2014) 25899–25905.

[0011] [7] C. -H. Chiang, Z. -L. Tseng, C. -G. Wu, Planar heterojunction perovskite/PC71BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a(2/1)-step spin-coating process, Journal of Materials Chemistry A, 2(2014) 17897–17903.

[0012] [8] T. Ameri, T. Heumueller, J. Min, N. Li, G. Matt, U. Scherf, C. J. Brabec, IR sensitization of an indene-C60bisadduct(ICBA) in ternary organic solar cells, Energy&Environmental Science, 6(2013) 1796–1801.

[0013] [9] Y. Liu, Z. Hong, Q. Chen, W. Chang, H. Zhou, T. -B. Song, E. Young, Y. Yang, J. You, G. Li, Integrated Perovskite/Bulk-Heterojunction toward Efficient Solar Cells, Nano Letters, 17(2017) 662–668.

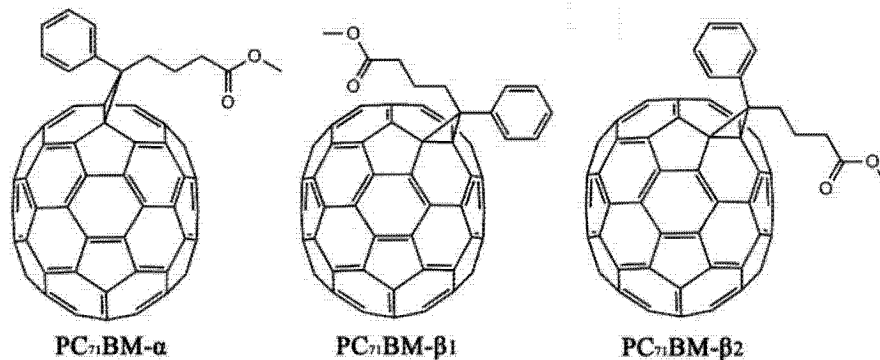
[0014] [10] Y. Santo, I. Jeon, K. S. Yeo, T. Nakagawa, Y. Matsuo, Mixture of [60] and [70] PCBM giving morphological stability in organic solar cells, Applied Physics Letters, 103(2013).

发明内容

[0015] 本发明的目的在于为了解决使用 PC₇₁BM 作为电子受体材料难以获得稳定高效的能量转化效率的问题, 提供能够提高太阳能电池能量转化效率的一种。

[0016] 所述富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料的配方包括异构体 PC₇₁BM- α 、PC₇₁BM- β_1 和 PC₇₁BM- β_2 , 异构体 PC₇₁BM- α 、PC₇₁BM- β_1 和 PC₇₁BM- β_2 的分子结构特征分别为:

[0017]



[0018] 所述异构体 PC₇₁BM- α 按质量百分比占富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料总质量的 70%~95%, 异构体 PC₇₁BM- β_1 按质量百分比占富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料总质量的 2.5%~15%, 异构体 PC₇₁BM- β_2 按质量百分比占富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料总质量的 2.5%~15%;

[0019] 异构体 PC₇₁BM- α 、PC₇₁BM- β_1 和 PC₇₁BM- β_2 的质量百分比优选为 85% : 5% : 10%, 即异构体 PC₇₁BM- α 、PC₇₁BM- β_1 和 PC₇₁BM- β_2 的质量比优选为 17 : 1 : 2。

[0020] 所述异构体 PC₇₁BM- α 的化学名称为 α 型 C₇₀ 衍生物 [6, 6]- 苯基 - 碳 71- 丁酸甲酯 [PC₇₁BM- α]。

[0021] 所述异构体 $PC_{71}BM-\beta_1$ 的化学名称为 β_1 型 C_{70} 衍生物 [6, 6]- 苯基 - 碳 71- 丁酸甲酯 [$PC_{71}BM-\beta_1$]。

[0022] 所述异构体 $PC_{71}BM-\beta_2$ 的化学名称为 β_2 型 C_{70} 衍生物 [6, 6]- 苯基 - 碳 71- 丁酸甲酯 [$PC_{71}BM-\beta_2$]。

[0023] 所述富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物电子受体材料的使用方法是：将异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ 、 $PC_{71}BM-\beta_1$ 和 $PC_{71}BM-\beta_2$ 按要求配比，或通过有机合成方法按照上述比例制得 $PC_{71}BM$ 的异构体混合物后，溶解于一氯代苯溶剂中，配制成总质量浓度为 30 ~ 40mg/mL 的溶液，经过 40 ~ 50°C 加热搅拌 30min 处理、自然冷却、静置 20min 处理，在钙钛矿基底表面上均匀铺展后，经过 10h 以上的溶剂退火，形成厚度为 60 ~ 90nm 的电子受体固体薄膜，在电子受体薄膜表面，通过真空热蒸镀的方法覆盖一层厚度 60nm 以上的铝、银或金电极，得到光伏器件。

[0024] 本发明提供一种富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物 [$PC_{71}BM$] 电子受体材料配方，其有益效果表现在：具有极大改善电子受体成膜性的作用，对于提高钙钛矿型太阳能电池的效率有明显效果，能够获得高达 18% 的能量转化效率。

附图说明

[0025] 图 1 为通过高效液相色谱法分离得到纯 $PC_{71}BM-\alpha$ 和 $PC_{71}BM-\beta_1$ 与 $PC_{71}BM-\beta_2$ 的混合物。

[0026] 图 2 为通过高效液相色谱法分离得到纯 $PC_{71}BM-\beta_1$ 和纯 $PC_{71}BM-\beta_2$ 。

[0027] 图 3 为钙钛矿型太阳能电池器件示意图。

[0028] 图 4 为钙钛矿型太阳能电池的 I-V 曲线。

[0029] 图 5 为实施例 3 所制备的电子受体薄膜表面形貌。在图 5 中，(a) 单纯采用异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ ；(b) 单纯采用 $PC_{71}BM-\beta_1$ ；(c) 单纯采用 $PC_{71}BM-\beta_2$ ；(d) 采用除本发明所述配方外任意一配比（以 1 : 1 : 1 为例）：将异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ ， $PC_{71}BM-\beta_1$ ， $PC_{71}BM-\beta_2$ ，按照质量比 1 : 1 : 1 的配比；(e) 采用本发明所述配方：将异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ ， $PC_{71}BM-\beta_1$ ， $PC_{71}BM-\beta_2$ ，按照质量比 17 : 1 : 2 的配比混合。

[0030] 图 6 为有机太阳能电池光伏器件示意图。

[0031] 图 7 为有机太阳能电池光伏器件 I-V 曲线。

具体实施方式

[0032] 以下结合实施例对本发明作进一步说明：

[0033] 实施例 1

[0034] 一种富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物 [$PC_{71}BM$] 电子受体材料配方，将异构体 $PC_{71}BM-\alpha$ ， $PC_{71}BM-\beta_1$ ， $PC_{71}BM-\beta_2$ ，按照质量比 17 : 1 : 2 的配比进行混合。

[0035] 实施例 2

[0036] 制备基于实施例 1 电子受体 [$PC_{71}BM$] 的异构体配方的钙钛矿型太阳能电池光伏器件：

[0037] 在清洗干净的导电玻璃 [FTO] 上涂覆一层聚 [3,4- 乙烯基二氧噻吩] / 聚 [苯乙炔磺酸盐] [PEDOT:PSS]，其中 PEDOT:PSS 的摩尔比为 1 : 1。将二碘化铅溶解于氮，氮 - 二甲基甲酰胺溶剂中配制成物质量浓度为 1M 的溶液，涂覆在 PEDOT:PSS 表面，制成二碘化铅

基底。随后在二碘化铅基底周围撒上 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 粉末,置于真空烘箱 150°C 反应 5h 后取出,制成钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 基底。将实施例 1 中的富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物 [PC_{71}BM] 电子受体材料配方,溶解于 $0.75 \sim 1\text{mL}$ 一氯代苯溶液中,配制成总浓度为 $30 \sim 40\text{mg/mL}$ 的溶液,并将其涂覆于钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 基底。最后蒸镀上一层厚度为 100nm 的金属 Al 电极,制成钙钛矿型太阳能电池光伏器件如图 3。

[0038] 基于实施例 1、实施例 2 富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物 [PC_{71}BM] 电子受体材料配方的钙钛矿型太阳能电池光伏器件的 I-V 曲线如图 4,此器件的开路电压为 0.95V ,短路电流为 $20.64\text{mA}/\text{cm}^2$,填充因子为 53.98% ,能量转换效率为 10.52% 。

[0039] 实施例 3

[0040] 单纯采用异构体 $\text{PC}_{71}\text{BM}-\alpha$ 所制备的电子受体薄膜表面形貌如图 5(a);单纯采用 $\text{PC}_{71}\text{BM}-\beta_1$ 所制备的电子受体薄膜表面形貌如图 5(b);单纯采用 $\text{PC}_{71}\text{BM}-\beta_2$ 所制备的电子受体薄膜表面形貌如图 5(c);采用除本发明所述配方外任意一配比(以 $1:1:1$ 为例):将异构体 $\text{PC}_{71}\text{BM}-\alpha$, $\text{PC}_{71}\text{BM}-\beta_1$, $\text{PC}_{71}\text{BM}-\beta_2$,按照质量比 $1:1:1$ 的配比所制备的电子受体薄膜表面形貌如图 5(d);采用本发明所述配方:将异构体 $\text{PC}_{71}\text{BM}-\alpha$, $\text{PC}_{71}\text{BM}-\beta_1$, $\text{PC}_{71}\text{BM}-\beta_2$,按照质量比 $17:1:2$ 的配比进行混合后所制备的电子受体薄膜表面形貌如图 5(e);

[0041] 基于实施例 3,采用本发明所述配方:将异构体 $\text{PC}_{71}\text{BM}-\alpha$, $\text{PC}_{71}\text{BM}-\beta_1$, $\text{PC}_{71}\text{BM}-\beta_2$,按照质量比 $17:1:2$ 的配比进行混合后,所制备的电子受体薄膜平整度明显得到提高。

[0042] 实施例 4

[0043] 制备基于实施例 1 富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物 [PC_{71}BM] 电子受体材料配方的有机太阳能电池光伏器件:

[0044] 在清洗干净的在清洗干净的导电玻璃 [ITO] 上涂覆一层聚 [3,4-乙炔基二氧噻吩]/聚 [苯乙烯磺酸盐] [PEDOT:PSS],其中 PEDOT:PSS 的摩尔比为 $1:1$ 。涂覆在 PEDOT:PSS 表面,制成二碘化铅基底。将聚 (3-己基噻吩) [P3HT] 和实施例 1 中的富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物 [PC_{71}BM] 电子受体材料配方,按质量比 $1:1$ 溶解于邻二氯苯溶液中,得到溶液浓度为 40mg/mL 的溶液,并将溶液旋转涂覆于 PEDOT:PSS 膜表面,作为光活性层,厚度约为 200nm ,溶剂退火 3h , 150°C 热退火 10min 。通过真空蒸镀的方法镀上 10nm 厚度的 Ca 后,再蒸镀上 80nm 厚的 Al,得到有机太阳能电池光伏器件如图 6。

[0045] 基于实施例 1、实施例 4 富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物 [PC_{71}BM] 电子受体材料配方的有机太阳能电池光伏器件的 I-V 曲线如图 7,此器件的开路电压为 0.60V ,短路电流为 $7.89\text{mA}/\text{cm}^2$,填充因子为 63.3% ,能量转换效率为 3.0% 。

[0046] 本发明提供一种富勒烯苯基丁酸甲酯衍生物 [PC_{71}BM] 电子受体材料配方,具有改善电子传输层表面形貌,改善光活性层与电极之间接触,促进载流子分离和传导,减少钙钛矿电池磁滞效应,防止空气中水分对钙钛矿光活性层腐蚀的作用,对于提高有机太阳能电池和钙钛矿型太阳能电池能量转化效率有明显效果。

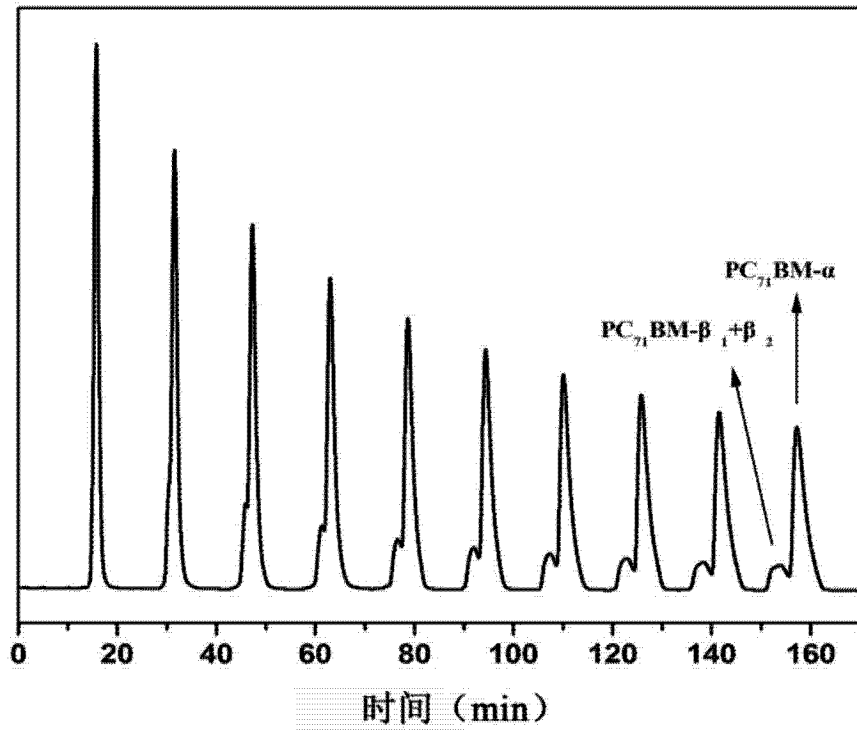


图 1

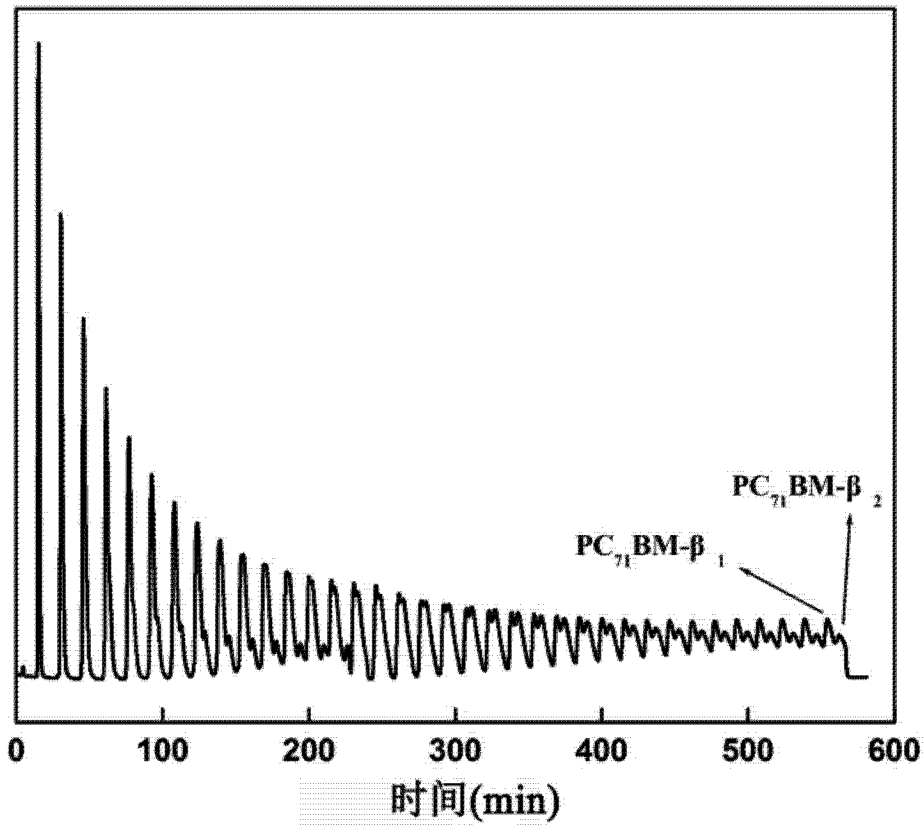


图 2

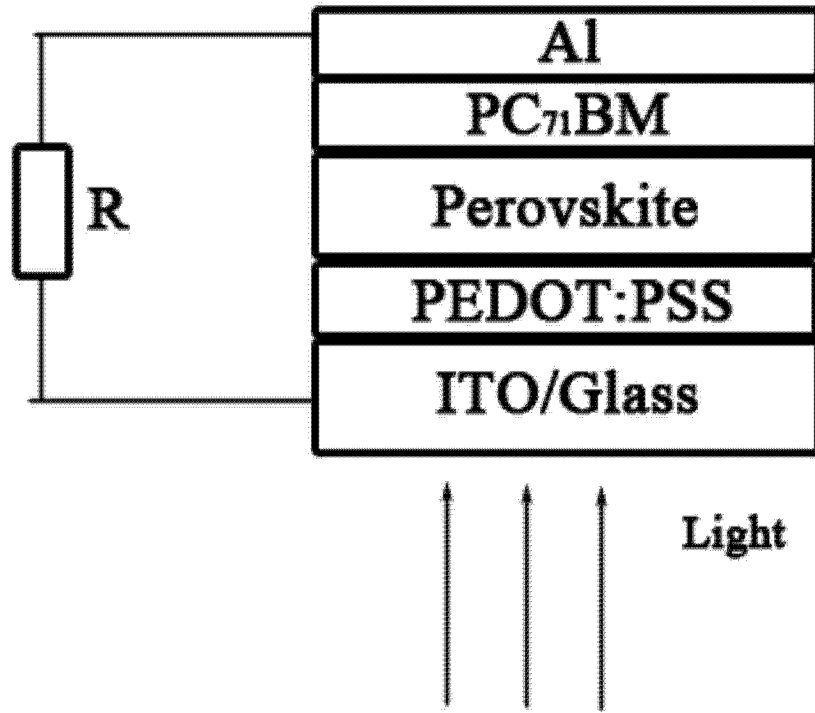


图 3

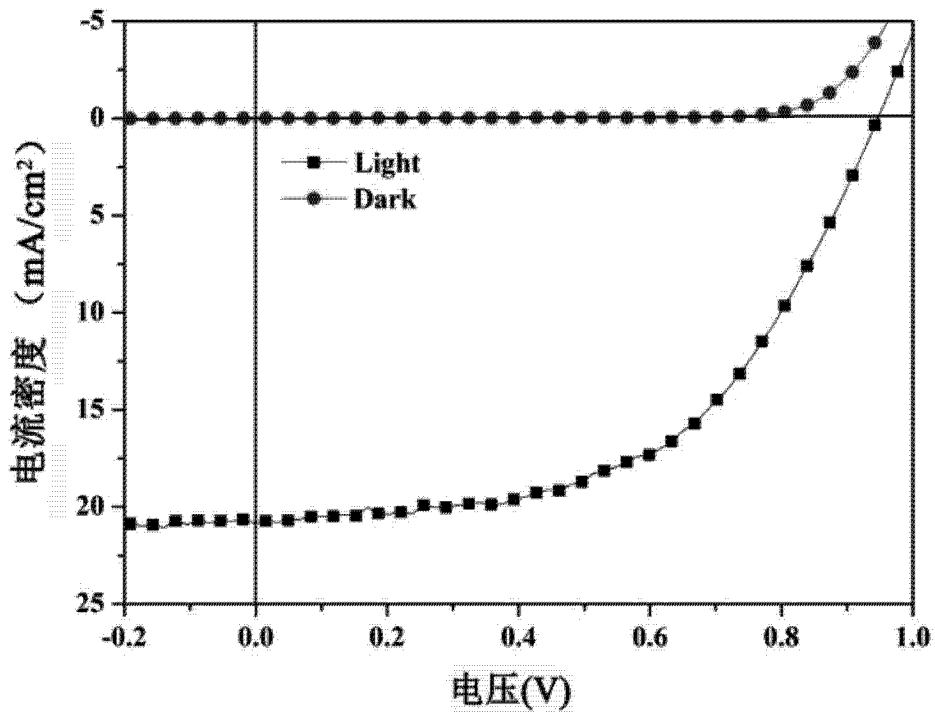


图 4

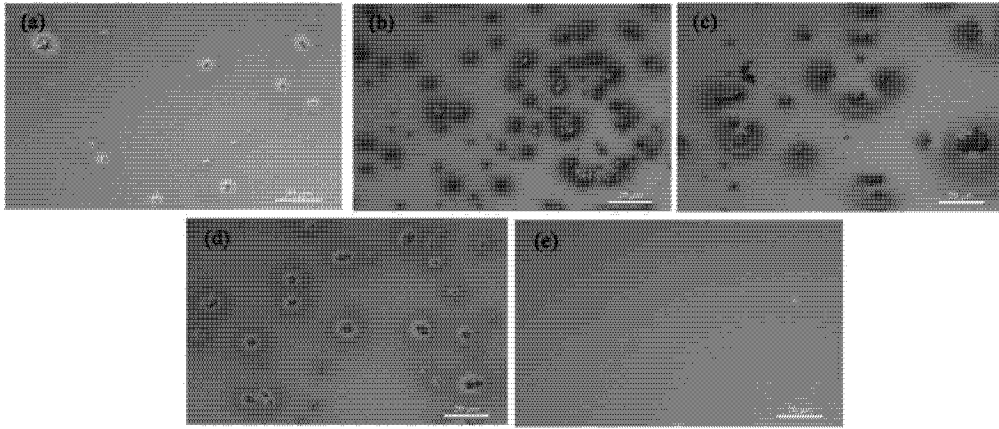


图 5

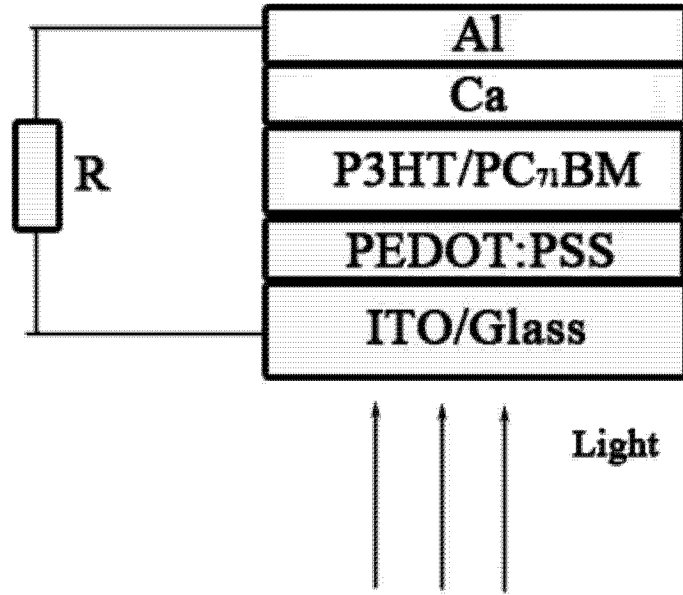


图 6

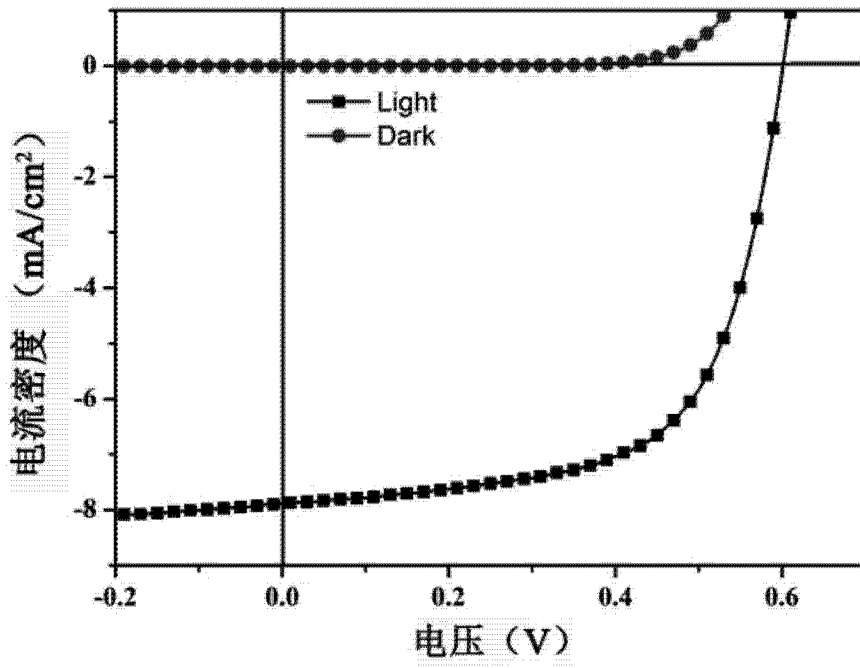


图 7