

学校编码: 10384
学号: 20520141151512

分类号__密级__
UDC__

廈門大學

硕士学位论文

太阳能电池受体材料 PC₇₁BM 的分离表征

Separation and Characterization of the Solar Cell Acceptor

PC₇₁BM

张欣

指导教师姓名: 谢素原教授
专业名称: 无机化学
论文提交日期: 2017年5月
论文答辩时间: 2017年5月
学位授予日期: 2017年6月

答辩委员会主席: __

评阅人: __

2017年5月

厦门大学博硕士学位论文摘要库



Separation and Characterization of the Solar Cell Acceptor PC₇₁BM

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master Philosophy

By

Xin Zhang

Supervised by

Prof. Su-Yuan Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2017

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

中文摘要	i
英文摘要.....	iii
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.1.1 富勒烯的合成.....	1
1.1.2 富勒烯的分离.....	3
1.1.3 富勒烯的表征.....	5
1.2 手性富勒烯及其衍生物.....	6
1.2.1 手性富勒烯的分类.....	6
1.2.2 手性富勒烯.....	7
1.2.3 C ₆₀ 手性衍生物.....	9
1.2.4 C ₇₀ 手性衍生物.....	11
1.2.5 手性富勒烯及其衍生物分离方法.....	14
1.2.5.1 动力学拆分.....	14
1.2.5.2 手性柱高效液相色谱分离.....	15
1.3 富勒烯及其衍生物在太阳能电池中的应用.....	16
1.3.1 富勒烯及其衍生物在聚合物太阳能电池中的应用.....	16
1.3.1.1 聚合物太阳能电池的发展历史简介.....	16
1.3.1.2 聚合物太阳能电池机理.....	18
1.3.1.3 富勒烯及其衍生物在聚合物太阳能电池中的应用.....	20
1.3.2 富勒烯及其衍生物在钙钛矿太阳能电池中的应用.....	25
1.3.2.1 钙钛矿太阳能电池的发展历史简介.....	25
1.3.2.2 富勒烯在钙钛矿太阳能电池中的作用.....	26
1.4 本课题的提出.....	28
参考文献.....	30
第二章 PC₇₁BM 异构体的合成、分离、表征.....	45

2.1 引言	45
2.2 实验部分.....	47
2.2.1 实验试剂和仪器.....	47
2.2.1.1 试剂.....	47
2.2.1.2 仪器.....	47
2.2.2 PC ₇₁ BM 的合成.....	48
2.2.2.1 合成路线.....	48
2.2.2.2 合成方法.....	48
2.2.3 PC ₇₁ BM 异构体的分离方法.....	49
2.2.3.1 柱色谱分离.....	49
2.2.3.2 高效液相色谱分离.....	49
2.2.4 PC ₇₁ BM 异构体的质谱表征.....	55
2.2.5 PC ₇₁ BM 异构体的核磁表征.....	56
2.2.5.1 α -PC ₇₁ BM 的核磁表征.....	56
2.2.5.2 β_1 -PC ₇₁ BM 的核磁表征.....	58
2.2.5.3 β_2 -PC ₇₁ BM 的核磁表征.....	60
2.2.6 分离产物的晶体结构表征.....	62
2.2.6.1 β_1 -PC ₇₁ BM 的单晶结构分析.....	62
2.2.6.2 β_2 -PC ₇₁ BM 的单晶结构分析.....	63
2.3 实验结果和讨论.....	64
2.3.1 β_1 -PC ₇₁ BM 单晶结构分析.....	64
2.3.2 β_2 -PC ₇₁ BM 单晶结构分析.....	66
2.4 PC₇₁BM 异构体在太阳能电池中的应用.....	69
2.4.1 PC ₇₁ BM 异构体在钙钛矿太阳能电池中的应用.....	69
2.4.2 PC ₇₁ BM 异构体在聚合物太阳能电池中的应用.....	70
2.5 本章小结	71
参考文献.....	73
第三章 PC₇₁BM 手性异构体的分离表征.....	77
3.1 引言.....	77
3.2 实验部分	78

3.2.1 实验试剂及仪器.....	78
3.2.2.1 试剂.....	78
3.2.2.2 仪器.....	78
3.2.2 PC ₇₁ BM 手性异构体的高效液相色谱分离.....	79
3.2.3 PC ₇₁ BM 手性异构体的质谱表征.....	79
3.2.4 PC ₇₁ BM 手性异构体的核磁表征.....	81
3.2.4.1 α_1 -PC ₇₁ BM 的核磁表征.....	81
3.2.4.2 α_2 -PC ₇₁ BM 的核磁表征	83
3.3 实验结果与讨论.....	85
3.3.1 PC ₇₁ BM 手性异构体的紫外吸收表征.....	85
3.3.2 PC ₇₁ BM 手性异构体的圆二色光谱表征.....	86
3.3.3 PC ₇₁ BM 手性异构体的电化学性质.....	86
3.3.4 α -PC ₇₁ BM 晶体数据分析.....	88
3.3.4.1 α -PC ₇₁ BM 异构体的单晶结构表征.....	88
3.3.4.2 α -PC ₇₁ BM 异构体的晶体排列分析.....	89
3.4 本章小结.....	90
参考文献.....	92
第四章 总结与展望.....	95
附录.....	96
致谢.....	97

Table of Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English.....	iii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 background	1
1.1.1 Synthesis of fullerenes.....	1
1.1.2 Separation of fullerenes.....	3
1.1.3 Characterization of fullerenes.....	5
1.2 Chiral fullerenes and derivatives.....	6
1.2.1 Classification of chiral fullerenes.....	6
1.2.2 Chiral fullerenes.....	7
1.2.3 C ₆₀ chiral derivatives.....	9
1.2.4 C ₇₀ chiral derivatives.....	11
1.2.5 Separation method of chiral fullerenes and derivatives.....	14
1.2.5.1 Dynamic separation.....	14
1.2.5.2 Chiral HPLC columns separation.....	15
1.3 Application of fullerenes and derivatives in solar cells.....	16
1.3.1 Application in polymer solar cells	16
1.3.1.1 Introduction to the history of polymer solar cells.....	16
1.3.1.2 Mechanism of polymer solar cells.....	18
1.3.1.3 Application of fullerenes and derivatives in solar cells.....	20
1.3.2 Application in perovskite solar cells.....	25
1.3.2.1 Introduction to the history of perovskite solar cells.....	25
1.3.2.2 Function of fullerenes in perovskite solar cells.....	26
1.4 The working-out of the subject	28
References.....	30
Chapter 2 Synthesis, Separation and Characterization of PC₇₁BM.....	45
2.1 Introduction	45
2.2 Experiment section.....	47

2.2.1 Reagents and instruments.....	47
2.2.1.1 Reagents.....	47
2.2.1.2 Instruments.....	47
2.2.2 Synthesis of PC ₇₁ BM.....	48
2.2.2.1 Synthesis route.....	48
2.2.2.3 Synthesis method.....	48
2.2.3 Separation of PC ₇₁ BM isomers.....	49
2.2.3.1 Silicon column separation.....	49
2.2.3.2 HPLC separation.....	49
2.2.4 Mass characterization of PC ₇₁ BM isomers.....	55
2.2.5 NMR characterization of PC ₇₁ BM isomers.....	56
2.2.5.1 NMR characterization of α -PC ₇₁ BM.....	56
2.2.5.2 NMR characterization of β_1 -PC ₇₁ BM.....	58
2.2.5.3 NMR characterization of β_2 -PC ₇₁ BM.....	60
2.2.6 Crystal characterization of separation products.....	62
2.2.6.1 Crystal characterization of β_1 -PC ₇₁ BM.....	62
2.2.6.2 Crystal characterization of β_2 -PC ₇₁ BM.....	63
2.3 Results and discussion.....	64
2.3.1 Analysis of β_1 -PC ₇₁ BM Single crystal structure.....	64
2.3.2 Analysis of β_2 -PC ₇₁ BM Single crystal structure.....	66
2.4 Application of PC₇₁BM isomers in solar cells.....	69
2.4.1 Application of PC ₇₁ BM isomers in perovskite solar cells.....	69
2.4.2 Application of PC ₇₁ BM isomers in polymer solar cells.....	70
2.5 Conclusion	71
References.....	73
Chapter 3 Separation and characterization of PC₇₁BM Chiral Isomers.....	77
3.1 Introduction	77
3.2 Experiment section	78
3.2.1 Reagents and instruments.....	78
3.2.2.1 Reagents.....	78
3.2.2.2 Instruments.....	78
3.2.2 HPLC Separation of PC ₇₁ BM chiral isomers.....	79

3.2.3 MASS of PC ₇₁ BM chiral isomers.....	79
3.2.4 NMR of PC ₇₁ BM chiral isomers.....	81
3.2.4.1 NMR of α_1 -PC ₇₁ BM.....	81
3.2.4.2 NMR of α_2 -PC ₇₁ BM	83
3.3 Results and discussion.....	85
3.3.1 UV-vis of PC ₇₁ BM chiral isomers.....	85
3.3.2 Circular dichroism (CD) of PC ₇₁ BM chiral isomers.....	86
3.3.3 Electrochemical property of PC ₇₁ BM chiral isomers.....	86
3.3.4 Analysis of α -PC ₇₁ BM crystal data.....	88
3.3.4.1 Single crystal structure of α -PC ₇₁ BM.....	88
3.3.4.2 Arrangement analysis of α -PC ₇₁ BM crystal.....	89
3.4 Conclusion.....	90
References.....	92
Chapter 4 Conclusion and Prospect of fullerene.....	95
Appendix.....	96
Acknowledgement.....	97

摘要

钙钛矿太阳能电池和聚合物太阳能电池是太阳能电池领域最前沿的研究对象,富勒烯及其衍生物因其高的电子亲和性和高效的电荷传输能力而一直是有独特优势的电子受体材料。

PC₇₁BM ([6,6]-苯基-C₇₁-丁酸甲酯),因其电子传输能力好、光谱吸收强、重组能低、溶解度高、能级匹配性好等特点,是目前高效聚合物太阳能电池和钙钛矿太阳能电池中常用的受体材料。然而,商业购买的 PC₇₁BM 是由传统的化学方法合成的,反应不可避免地发生在 C₇₀ 的不同位点而生成不同比例的 α 、 β -PC₇₁BM 和 β ₂-PC₇₁BM 异构体混合物。由于分离像 PC₇₁BM 异构体这种结构非常相似的物质极其困难,分离 β 位异构体的尝试都没有成功。

一旦分离这几种异构体成为现实,我们不仅可研究不同异构体各自的物理化学性质,还可探究不同的异构体对比对钙钛矿太阳能电池和聚合物太阳能电池性能的影响。因此,建立 PC₇₁BM 的分离方法体系,积累足够样品进行太阳能电池受体材料配方工程的研究显得尤为重要。

迄今为止,手性受体材料在太阳能电池方面的应用研究极少。 α -PC₇₁BM,合成 PC₇₁BM 时 1,3 偶极加成在 C₇₀ 最活泼的双键 (α 键) 上的异构体,是两个手性异构体构成的对映异构体,通过调节洗脱剂比例建立分离体系可将其在手性色谱柱上分开。对于比较有特色的受体材料 PC₇₁BM,能建立其手性异构体分离方法,并研究其手性异构体对太阳能电池光伏性能的影响有一定意义。

基于上述问题,本论文的主要工作如下:

- (1) 合成、分离、表征了 PC₇₁BM 的三个异构体。优化了这种结构及其相似的异构体的分离方法,并为后续混合不同异构体结构的富勒烯衍生物来制备高效电子受体的受体配方工程研究提供了足够样品。表征了 PC₇₁BM 异构体的单晶结构,为从微观上分析异构体电子受体最优配方的原因提供了一些有利条件。
- (2) 手性电子传输材料对太阳能电池性能的影响一直鲜有报道。本文中,分离了 PC₇₁BM 的对映异构体 α -PC₇₁BM,得到了 α ₁-PC₇₁BM 和 α ₂-PC₇₁BM 两

个手性物质，并进行了紫外、圆二色、质谱、核磁、循环伏安等表征，为探究手性电子受体材料对太阳能电池光伏性能的影响提供了物质条件和实验基础。

关键词：PC₇₁BM；异构体；手性

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库