



厦门大学学报(自然科学版)

*Journal of Xiamen University(Natural Science)*

ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

## 《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: C<sub>70</sub> 苜基衍生物的合成及其在钙钛矿太阳能电池中的应用  
作者: 姚春瑞, 李姝慧, 邢舟, 邓林龙, 张前炎, 谢素原, 黄荣彬, 郑兰荪  
收稿日期: 2019-04-16  
网络首发日期: 2019-06-27  
引用格式: 姚春瑞, 李姝慧, 邢舟, 邓林龙, 张前炎, 谢素原, 黄荣彬, 郑兰荪. C<sub>70</sub> 苜基衍生物的合成及其在钙钛矿太阳能电池中的应用[J/OL]. 厦门大学学报(自然科学版). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190625.1043.008.html>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# C<sub>70</sub> 苄基衍生物的合成及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

姚春瑞<sup>1</sup>, 李姝慧<sup>1</sup>, 邢舟<sup>1</sup>, 邓林龙<sup>2</sup>, 张前炎<sup>1</sup>, 谢素原<sup>1</sup>✉,

黄荣彬<sup>1</sup>, 郑兰荪<sup>1</sup>

(1.厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

2.厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005)

✉通信作者 syxie@xmu.edu.cn

**摘要** 富勒烯及其衍生物具有高的电子传输效率, 是倒置平面异质结钙钛矿太阳能电池器件中优异的电子传输层材料 (electron transport materials, ETMs)。其中, 富勒烯 C<sub>70</sub> 通常存在众多的异构体产物, 通过常规的手段难以实现有效分离, 故关于结构明确的富勒烯衍生物对钙钛矿太阳能电池的影响, 目前尚缺乏系统的研究和理解。本文基于对一种结构明确的 C<sub>70</sub> 衍生物 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 的成功合成和分离, 并将其作为电子传输材料构建平面异质结倒置太阳能电池器件, 最终实现了 12.77% 的光电转换效率, 通过对富勒烯衍生物中分子的晶体结构堆积的研究, 分析富勒烯衍生物结构对钙钛矿太阳能电池器件性能的影响。该工作对于拓展和丰富富勒烯衍生物在钙钛矿电池中的应用有着重要的意义。

**关键词** 钙钛矿太阳能电池; 电子传输材料; 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub>; 分子堆积; 光电转换效率

中图分类号 O613.42; O613.71

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201904016

## Synthesis and application of C<sub>70</sub> benzyl derivative in perovskite solar cells

YAO Chunrui<sup>1</sup>, LI Shuhui<sup>1</sup>, XING Zhou<sup>1</sup>, DENG Linlong<sup>2</sup>, ZHANG Qianyan<sup>1</sup>, XIE Suyuan<sup>1</sup>✉, HUANG Rongbin<sup>1</sup>,

ZHENG Lansun<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2.Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Fullerene and its derivatives are the most efficient electron transport materials (ETMs) in the perovskite solar cells (PSCs) due to their superior electron transport ability. However, due to enormous obstacles in the separation of C<sub>70</sub> derivative isomers, the influence of fullerene derivatives with different structures on the PSCs has not been systematically explored heretofore. Herein, based on the successful preparation of a C<sub>70</sub> derivative, 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> and subsequent incorporation into the p-i-n PSCs as the ETMs, a champion photoelectric conversion efficiency (PCE) of 12.77% was obtained. Furthermore, the influence of the fullerene derivative structure was figured out through crystallographic understanding of molecular packing. This work will be of great significance for further application of fullerene derivatives in the PSCs.

**Key words** perovskite solar cells; electron transport materials; 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub>; molecular packing; photoelectric conversion efficiency

通过太阳能电池将太阳能转化为电能, 一直被认为是最具前景的解决能源问题的途径。传统的硅太阳能电池因其高昂的成本和复杂的工艺等问题, 工业应用上的进一步发展面临着巨大的瓶颈。以金属有机卤化物作为吸光材料的钙钛矿太阳能电池, 作为一种新型的太阳能电池, 因其高转换效率和低成本优势成为这一领域最具竞争力的选手。自首次发现以来, 钙钛矿太阳能电池经历了极为迅速的发展, 其光电转换效率从 2009 年的 3.8%<sup>[1]</sup>提升到如今的 24.2%<sup>[2]</sup>, 同时发展出了众多可供选择的电池

收稿日期: 2019-04-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2014CB845601, 2015CB932301); 国家自然科学基金(21771152, 21721001, 21390390, 51572231, 21701134); 福建省科技厅高校产学研合作项目(2016H6023); 中央高校基本科研业务费(20720170028, 20720160084)

网络首发时间: 2019-06-27 09:10:48

网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190625.1043.008.html>

材料和器件构型。

在众多材料和结构中, 具有导电玻璃基底/PEDOT:PSS/钙钛矿/富勒烯衍生物/金属对电极构型的倒置平面异质结钙钛矿太阳能电池, 因其结构简单、可低温溶液处理和低的迟滞效应而受到格外的关注<sup>[3-6]</sup>。在此之前, 传统的正置结构钙钛矿太阳能电池常用的电子传输层材料是  $\text{TiO}_2$ , 但  $\text{TiO}_2$  在制备过程中需要在高达  $500\text{ }^\circ\text{C}$  的高温下烧结, 同时基于  $\text{TiO}_2$  电子传输层的钙钛矿太阳能电池还常常面临严重的迟滞现象<sup>[5-8]</sup>, 限制了钙钛矿太阳能电池的发展。为了解决这些问题, 人们将富勒烯及其衍生物作为电子传输层引入倒置平面异质结钙钛矿太阳能电池中。2013年, Guo 等<sup>[9]</sup>首次将[6,6]-苯基- $\text{C}_{61}$ -丁酸甲酯 ( $\text{PC}_{61}\text{BM}$ ) 应用到平面异质结倒置电池器件中, 并得到了 3.9% 的光电转换效率。2014年, Huang 等<sup>[10]</sup>研究了钙钛矿太阳能电池中迟滞现象的起源, 证明了富勒烯及其衍生物可以有效消除迟滞效应并提高电池效率。之后, Nie 等<sup>[11]</sup>和 Im 等<sup>[12]</sup>通过优化器件工艺, 将以  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  为电子传输材料的电池器件的光电转换效率提高到 18%。这些结果表明, 富勒烯及其衍生物可以作为一种优异的电子传输材料应用于钙钛矿太阳能电池中。

到目前为止, 虽然富勒烯及其衍生物已经被广泛应用于有机太阳能电池<sup>[13-17]</sup>, 但用于钙钛矿太阳能电池的富勒烯及其衍生物的结构比较单一<sup>[9,18-29]</sup>, 对于钙钛矿太阳能电池性能的影响尚未得到系统的研究和解释。其中, 富勒烯  $\text{C}_{70}$  的衍生物 (如[6,6]-苯基- $\text{C}_{71}$ -丁酸甲酯<sup>[30]</sup>, 即  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ ) 由于具有众多的异构体, 难以通过常规的手段实现有效分离, 所以结构明确的  $\text{C}_{70}$  衍生物应用于钙钛矿太阳能电池的案例非常少, 亟待进一步开发和研究。

在这里, 本研究实现了  $\text{C}_{70}$  加成衍生物 2,5-( $\text{PhCH}_2$ ) $_2\text{C}_{70}$  (1)<sup>[31]</sup> 的成功制备与异构体分离, 然后以分离得到的具有明确结构的富勒烯衍生物 1 作为新型电子传输层材料构建平面异质结倒置结构器件, 其光电转换效率达到 12.77%。该研究成果对于钙钛矿太阳能电池中新型富勒烯衍生物材料的结构设计具有一定的参考意义。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\text{C}_{70}$  购于河南濮阳市永新富勒烯科技有限公司; FTO 导电玻璃购于辽宁营口优选科技有限公司; 空穴传输层材料 (PEDOT:PSS) 购于德国贺利氏公司; 锌粉购于西陇化工有限公司; 碘化铅和碘甲烷购于西安宝莱特光电有限公司; 四丁基高氯酸铵 (TBAP)、苜基溴、乙酰丙酮钛和金属银购于阿法埃莎 (中国) 化学有限公司; 甲苯、苜基、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、邻二氯苯、三氯甲烷、丙酮、异丙醇、甲醇等溶剂购于西格玛-奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 高纯氮气 (99.999%) 购于福州新航气体公司。

### 1.2 仪器

Bruker AV500 核磁谱仪 (氘代试剂为  $\text{CDCl}_3$ , 内标物为四甲基硅烷), 电喷雾-傅里叶变换-离子回旋共振质谱 (ESI FT-ICR MS), IKA RCT bas 磁力搅拌器, N-1300 型旋转蒸发仪, 岛津 LC-6AD 型高效液相色谱仪。

中科院 KW-4A 型旋涂仪, Newport Oriel Solar Simulators 太阳模拟器, Keithley 2420 SourceMeter 数字源表, 台湾光焱科技外量子效率 (EQE) 测试系统。

CHI-660C 型电化学工作站。以玻碳电极作为工作电极, Pt 丝作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 通过二茂铁校准参比电极。

### 1.3 富勒烯衍生物的合成及器件的制备表征

#### 1.3.1 2,5-( $\text{PhCH}_2$ ) $_2\text{C}_{70}$ 的合成及分离

2,5-( $\text{PhCH}_2$ ) $_2\text{C}_{70}$  的合成路线如图 1。在氮气气氛下, 含有  $0.1\text{ mol/L}$  的 TBAP 的苜基溶液中, 以饱和甘汞电极为参比电极,  $-1.10\text{ V}$  的恒电位下持续电解  $\text{C}_{70}$  ( $100\text{ mg}, 0.12\text{ mmol}$ )。待电解完成后, 关闭电化学工作站, 氮气气氛下加入过量的苜基溴淬灭反应, 并在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  下持续该反应  $3\text{ h}$ , 详细步骤参考文献<sup>[31]</sup>。

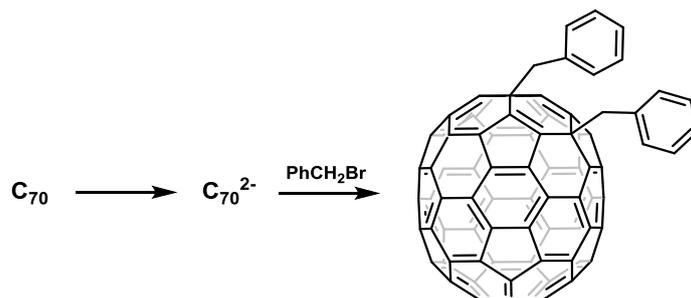


图1 衍生物 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> (1) 的合成路线  
Fig.1 Synthese of 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> (1) derivative

反应结束后, 缓慢冷却至室温, 将反应溶液旋干得到粗产物, 甲醇充分洗涤以除去 TBAP 和过量的苄基溴。洗涤后的粗产物溶于甲苯中, 超声充分溶解, 通过两次高效液相色谱分离纯化。第一次分离中, 以甲苯为洗脱剂, 流速为 3.7 mL/min, 通过半制备性 Buckyprep 柱除去大部分杂质, 得到 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 及其异构体的混合物。第二次分离中, 以甲苯-环己烷 (体积比 7:3) 混合溶剂为洗脱剂, 流速为 3.7 mL/min, 通过半制备性 Buckyprep 柱实现了具有单一明确结构 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 的有效分离。最终产率为 36%, 并通过电喷雾质谱 (ESI FT-ICR MS) 和核磁氢谱 (<sup>1</sup>H-NMR) 对其进行验证表征<sup>[31]</sup>。

### 1.3.2 钙钛矿太阳能电池平面异质结倒置器件的制备

器件的制备方法主要参照 Huang 课题组报道的两步法<sup>[32]</sup>, 依次制备空穴传输层、钙钛矿层、电子传输层及其修饰层、银电极。器件结构如图 2 所示。

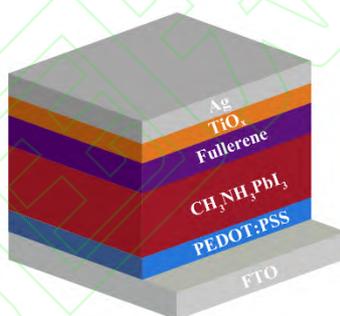


图2 以衍生物 1 为电子传输层的平面异质结钙钛矿太阳能电池器件结构图  
Fig.2 Device structure of the planar heterojunction perovskite solar cells (PSCs) incorporating fullerene derivative 1 as the electron transport materials (ETMs)

首先进行空穴传输层材料的 FTO/PEDOT:PSS 基片的制备。使用盐酸和锌粉对 FTO 导电玻璃进行图案化刻蚀, 并依次用三氯甲烷、清洗剂、超纯水、丙酮和异丙醇超声清洗。高压氮气吹净 FTO 基片, 使用紫外臭氧清洗机处理 15 min。取用适量 PEDOT:PSS 溶液滴于 FTO 导电玻璃上, 2 000 r/min 转速下旋涂 30 s。旋涂完毕后于 150 °C 条件下退火 20 min。

钙钛矿层主要通过碘甲胺扩散到碘化铅层中反应形成。于 DMF 中配制 1 mol/L 的碘化铅溶液, 吸取适量滴于基片上, 5 000 r/min 转速下旋涂 30 s 得到碘化铅层, 70 °C 下退火 20 min。将碘甲胺粉末均匀撒在表面皿边缘, 基片放置于表面皿中央。将表面皿放入真空烘箱中, 150 °C 下通过蒸汽法反应 3 h, 完成钙钛矿层的制备。

电子传输层及其修饰层的制备。于邻二氯苯中配制不同浓度的 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 溶液, 取适量于钙钛矿薄膜基片上, 2 000 r/min 转速下旋涂 20 s。配制 1 mg/mL 的乙酰丙酮钛溶液, 取适量旋涂在电子传输层上 (转速为 6 000 r/min, 时间为 30 s), 最后将基片置于 100 °C 下退火 10 min, 制得 TiO<sub>x</sub> 修饰层。

对照器件的电子传输层的制备。于邻二氯苯中配制 20 mg/mL 的 PC<sub>71</sub>BM 溶液, 取适量旋涂于钙钛矿薄膜基片上 (转速为 2 000 r/min, 时间为 20 s), 随后制备 TiO<sub>x</sub> 修饰层。于邻二氯苯和氯苯的混合溶剂 (体积比为 6:4) 中配制 20 mg/mL 的 C<sub>70</sub> 溶液, 取适量旋涂于钙钛矿薄膜基片上 (转速为 2 000 r/min, 时间为 50 s) [18], 随后制备 TiO<sub>x</sub> 修饰层。不含富勒烯电子传输材料的器件则直接在钙钛矿薄膜基片上制备 TiO<sub>x</sub> 修饰层。

在完成上述功能层的制备后, 将基片置于  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 的真空蒸镀腔内, 蒸镀 70 nm 厚度的金属银电极。

### 1.3.3 器件的性能表征

所有的光伏性能表征均是使用配备了 300 W 氙灯的太阳模拟器 (Newport Oriel Solar Simulators) 在 AM1.5G、100 mW/cm<sup>2</sup> 的光照下进行。电池器件的面积均为 0.06 cm<sup>2</sup>。电流-电压 (*J-V*) 曲线通过 Keithley 2420 SourceMeter 数字源表进行测试。EQE 由 Merlin 锁相放大器、CS260 单色器和 300 W 氙灯组合的测试系统测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 的结构和电化学性能分析

富勒烯衍生物 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 中苯基的引入大大提高了其溶解性, 为电池器件的制备带来了极大的便利。同时因为苯基具有较小的体积和一定的灵活性, 以及其与相邻的 C<sub>70</sub> 笼之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 使得富勒烯衍生物分子间可以形成紧密有序的堆积 (如图 3)。2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 的单晶结构分析证实了这一点, 其 2,5-位的两个苯基的苯环在取向上对应不同方向上的 C<sub>70</sub> 球, 距离分别为 0.324 和 0.338 nm, 说明有较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用存在 [33]。

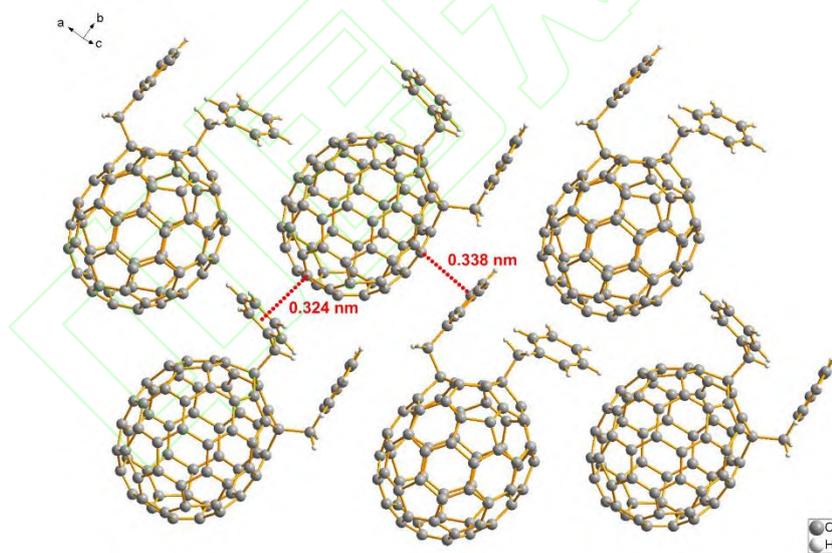


图 3 衍生物 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 的晶体堆积图

Fig.3 Crystallographic packing of fullerene derivative 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub>

在含有 0.1 mol/L 的 TBAP 的苯腈溶液中, 以饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 氮气保护下测定 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 和 PC<sub>71</sub>BM 的循环伏安特性。循环伏安曲线如图 4 所示 (以二茂铁电极 Fc/Fc<sup>+</sup> 作为标定电极, 实验条件下测得 Fc/Fc<sup>+</sup> 对应于 SCE 的电位为 0.5 V), 相应的还原电位、起始还原电位 ( $E_{\text{red}}^{\text{on}}$ ) 和 LUMO (最低未占分子轨道) 能级数据见于表 1。由表 1 中数据可知, 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 的第一还原电位 ( $E_1$ )、第二还原电位 ( $E_2$ ) 和第三还原电位 ( $E_3$ ) 相对于 PC<sub>71</sub>BM 的第一、第二和第三还原电位均往负方向有一定的移动。LUMO 能级利用如下公式计算得到 [34]:  $\text{LUMO} = -e (E_{\text{red}}^{\text{on}} + 4.80)$

eV, 式中,  $E_{\text{red}}^{\text{on}}$  是相对于二茂铁  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  参比电极的起始还原电位值。2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 和 PC<sub>71</sub>BM 的 LUMO 能级分别为 -3.99 V 和 -3.84 V, 因此 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 的开路电压会稍低于 PC<sub>71</sub>BM。

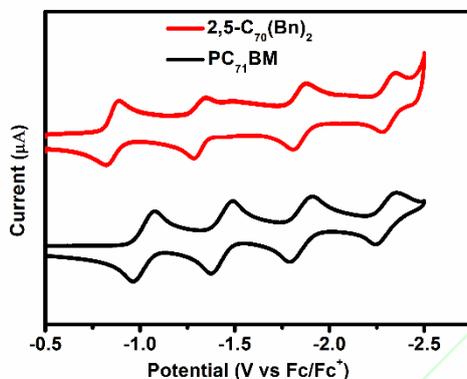


图 4 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 和 PC<sub>71</sub>BM 的循环伏安图  
Fig.4 Cyclic voltammograms of 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> and PC<sub>71</sub>BM

表 1 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 和 PC<sub>71</sub>BM 的还原电位, 起始还原电位和 LUMO 能级

Tab. 1 Reduction potentials, onset reduction potentials, and LUMO energy levels of 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> and PC<sub>71</sub>BM

化合物	第一还原电位/V	第二还原电位/V	第三还原电位/V	起始还原电位/V	最低未占分子轨道能级/eV
2,5-(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>70</sub>	-0.89	-1.35	-1.88	-0.81	-3.99
PC <sub>71</sub> BM	-1.08	-1.49	-1.91	-0.96	-3.84

## 2.2 J-V 和 EQE 曲线测试

在 AM 1.5 G、100 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟光强下, 不同浓度的电子传输层材料制备的器件的 J-V 曲线如图 5。开路电压 ( $V_{\text{oc}}$ )、短路电流 ( $J_{\text{sc}}$ )、填充因子 (FF) 和光电转换效率的数据见于表 2。在 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 质量浓度为 20 mg/mL 时, 得到的光电转换效率最高为 12.77%。

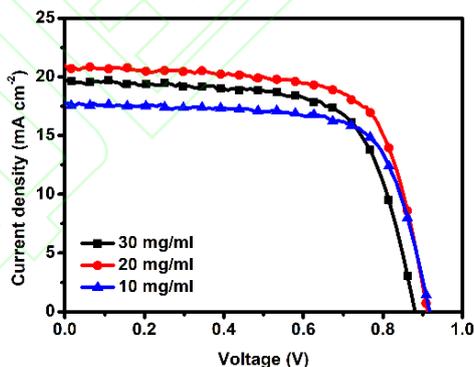


图 5 不同电子传输材料浓度下器件的 J-V 曲线  
Fig.5 J-V curves of devices based on different concentration of the ETMs

表 2 不同电子传输材料浓度下器件的光伏参数

Tab. 2 Photovoltaic parameters of devices based on different concentration of ETMs

2,5-(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>70</sub> / (mg · mL <sup>-1</sup> )	开路电压/V	短路电流/(mA · cm <sup>2</sup> )	填充因子/%	光电转换效率/%
10	0.89	18.67	69.06	11.55
20	0.90	20.17	70.21	12.77
30	0.90	19.24	70.61	12.24

同一条件下, 以 PC<sub>71</sub>BM 作为电子传输材料的器件效率为 13.79%, 以 C<sub>70</sub> 作为电子传输材料的器件效率为 9.83%; 不含富勒烯电子传输材料的器件效率仅为 4.62% (如图 6 和表 3)。富勒烯材料的引入, 使得器件的效率出现了大幅度的提升, 这体现出了富勒烯材料的高电子传输效率的优势。同时

2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 器件的效率远高于 C<sub>70</sub>, 说明苯基功能基团的引入使其在钙钛矿太阳能电池中具有更好的电化学性质和薄膜形貌。即使是与以 PC<sub>71</sub>BM 作为电子传输材料的器件相比, 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 器件仍具有不俗的光电转换效率。这主要归因于 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 衍生物在固相中良好的分子取向和紧密有序的分子堆积, 有利于实现优异的电子传输性能。同时衍生化后的富勒烯避免了液相处理时的聚集和结晶, 具有更好的成膜性, 这是其作为电子传输材料时器件较高的光电转换效率的基本保障。

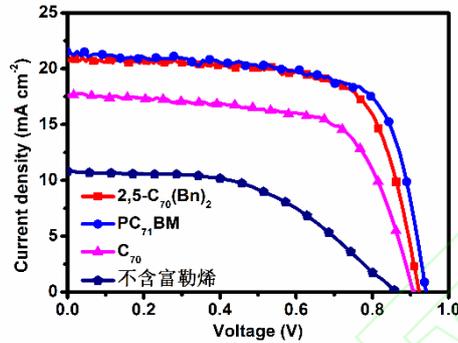


图 6 不同电子传输材料下器件的  $J$ - $V$  曲线  
Fig.6  $J$ - $V$  curves of devices based on different ETMs

表3不同电子传输材料下器件的光伏参数

Tab. 3 Photovoltaic parameters of devices based on different ETMs

电子传输材料	开路电压/V	短路电流/(mA · cm <sup>-2</sup> )	填充因子/%	光电转换效率/%
2,5-(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>70</sub>	0.90	20.17	70.21	12.77
PC <sub>71</sub> BM	0.93	21.44	69.11	13.79
C <sub>70</sub>	0.90	17.71	61.49	9.83
不含富勒烯	0.86	10.91	49.42	4.62

EQE 的测试可以验证  $J$ - $V$  曲线测试中短路电流值的可靠性。通过对 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 质量浓度为 20 mg/mL 下的器件的单色光光电转换效率的测定, 得到了器件的 EQE 曲线, 如图 7 所示。计算的积分电流密度为 19.70 mA/cm<sup>2</sup>, 与  $J$ - $V$  曲线中得到的结果误差在 3% 以内, 证明  $J$ - $V$  曲线和 EQE 曲线的测试值是一致且可靠的。

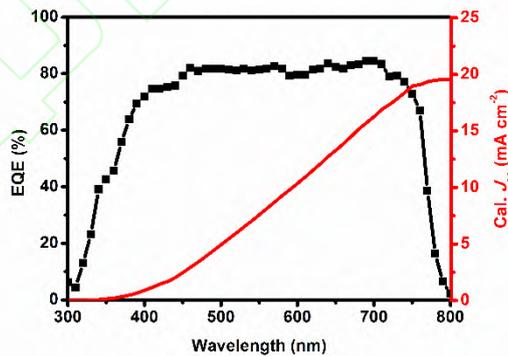


图 7 以 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 为电子传输材料的器件的 EQE 曲线  
Fig.7 EQE curves of devices with 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> as the ETMs

为了研究这种新型富勒烯衍生物电子传输层对器件迟滞效应的影响, 还进行了不同扫描方向的  $J$ - $V$  曲线测试。由图 8 可知, 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 的器件并未发生明显的迟滞效应, 与 C<sub>70</sub> 器件相比有很大改善, 说明 C<sub>70</sub> 衍生化后能够更好的改善钙钛矿薄膜的电子捕获缺陷, 消除迟滞效应。

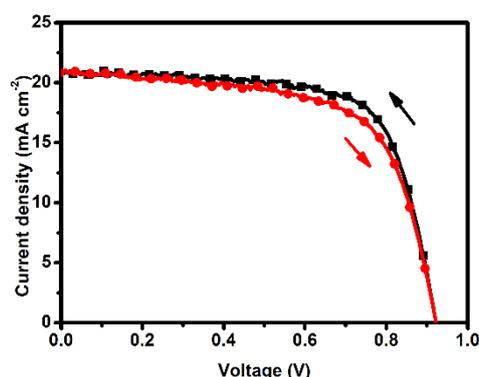


图 8 不同扫描方向下器件的  $J-V$  曲线  
Fig.8  $J-V$  curves of devices at different sweep directions

### 2.3 器件稳定性测试

以 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 为电子传输层材料的器件和不含富勒烯电子传输材料的器件的稳定性均是在 AM 1.5 G、100 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟照射下进行的。如图 9 所示, 以 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 为电子传输层材料的器件在 1 500 s 曝光下的光电转换效率保持初始值的 92% 以上, 3 000 s 时也仍能达到初始值的 81%。相同条件下, 不含富勒烯电子传输材料的器件的光电转换效率则在 3 000 s 曝光后衰减至小于 20%, 这说明以 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 为电子传输层材料的器件具有较好的光照稳定性。

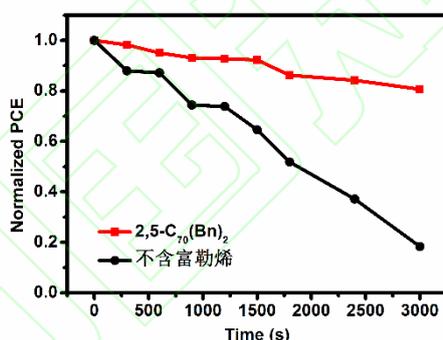


图 9 模拟光照下器件光电转换效率稳定性  
Fig.9 Light-soaking stability of devices under simulated AM1.5G 100 mW/cm<sup>2</sup> irradiation

### 2.4 稳态荧光光谱表征

稳态荧光光谱可以检验富勒烯电子传输材料的传输性能, 其高效的传输可以通过稳态荧光光谱中的高的荧光猝灭效率来体现。最常用的 n 型材料 TiO<sub>2</sub>, 其猝灭效率仅为 47%<sup>[35]</sup>, 说明其电子传输的效率较差。通过苄基功能化的 C<sub>70</sub> 衍生物, 钙钛矿层和电子传输层的荧光猝灭效率提升至 90%, 接近于 PC<sub>61</sub>BM 的 92%<sup>[35-36]</sup>。说明 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 作为电子传输层具有高的电子传输效率, 因此可以提高电池器件的光电转换效率。

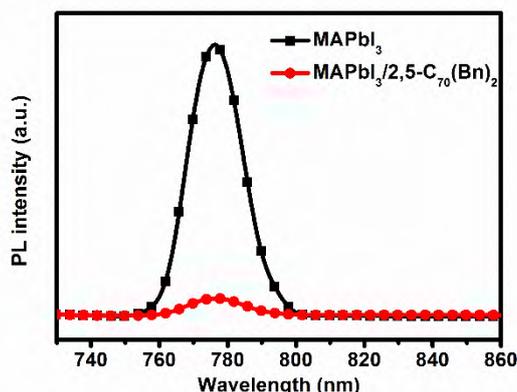


图 10 钙钛矿薄膜和 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 的稳态荧光光谱  
Fig.10 Steady-state photoluminescence spectroscopy of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films with or without 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub>

### 3 结 论

本文中通过电化学合成并分离得到一种结构明确的富勒烯 C<sub>70</sub> 衍生物 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub>, 将其作为电子传输材料制备了 p-i-n 型倒置平面异质结太阳能电池器件, 并进行了器件的性能测试和后续表征。最终获得了 12.77% 的光电转换效率, 同时器件展现出了极低的迟滞效应和较好的光照稳定性。单晶结构显示富勒烯衍生物分子间由于苯基与相邻 C<sub>70</sub> 笼之间较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用呈现紧密堆积, 这有利于电子在富勒烯衍生物分子间的传输。具有明确结构的 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> 应用于钙钛矿太阳能电池的电子传输材料可以帮助理解富勒烯衍生物的结构对钙钛矿太阳能电池器件性能的影响。总的来说, 将来开发出更多具有明确结构的富勒烯衍生物材料应用于钙钛矿太阳能电池, 对于推动钙钛矿太阳能电池的研究具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] National Renewable Energy Laboratory (NREL) Efficiency chart [OL]. 2019. [www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190411.pdf](http://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190411.pdf).
- [3] MENG L, YOU J, GUO T-F, et al. Recent advances in the inverted planar structure of perovskite solar cells [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2016, 49(1): 155-165.
- [4] MALINKIEWICZ O, YELLA A, LEE Y H, et al. Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(2): 128-132.
- [5] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [6] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites [J]. *Science*, 2012, 338(6107): 643-647.
- [7] UNGER E L, HOKE E T, BAILIE C D, et al. Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(11): 3690-3698.
- [8] WANG Y, YANG D, ZHOU X, et al. Vapour-assisted multi-functional perovskite thin films for solar cells and photodetectors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(31): 7415-7419.
- [9] JENG J-Y, CHIANG Y-F, LEE M-H, et al. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(27): 3727-3732.
- [10] SHAO Y, XIAO Z, BI C, et al. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar heterojunction solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 5784.
- [11] NIE W, TSAI H, ASADPOUR R, et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains [J]. *Science*, 2015, 347(6221): 522.
- [12] HE O J H, HAN H J, KIM D, et al. Hysteresis-less inverted CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8(5): 1602-1608.
- [13] MI D, KIM J-H, KIM H U, et al. Fullerene derivatives as electron acceptors for organic photovoltaic cells [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, 14(2): 1064-1084.
- [14] LI Y. Fullerene-Bisadduct Acceptors for Polymer Solar Cells [J]. *Chem - Asian J.*, 2013, 8(10): 2316-2328.
- [15] LI C-Z, YIP H-L, JEN A K Y. Functional fullerenes for organic photovoltaics [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(10): 4161-4177.
- [16] HE Y, LI Y. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13(6): 1970-1983.
- [17] CUI C, LI Y, LI Y. Fullerene Derivatives for the Applications as Acceptor and Cathode Buffer Layer Materials for Organic and Perovskite Solar Cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(10): 1601251.
- [18] DAI S-M, TIAN H-R, ZHANG M-L, et al. Pristine fullerenes mixed by vacuum-free solution process: Efficient electron transport layer for planar perovskite solar cells [J]. *J. Power Sources*, 2017, 339: 27-32.
- [19] TIAN C, CASTRO E, WANG T, et al. Improved Performance and Stability of Inverted Planar Perovskite Solar Cells Using

- Fulleropyrrolidine Layers [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(45): 31426-31432.
- [20] LIANG P-W, CHUEH C-C, WILLIAMS S T, et al. Roles of Fullerene-Based Interlayers in Enhancing the Performance of Organometal Perovskite Thin-Film Solar Cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(10): 1402321.
- [21] CHIANG C-H, TSENG Z-L, WU C-G. Planar heterojunction perovskite/PC<sub>71</sub>BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a (2/1)-step spin-coating process [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(38): 15897-15903.
- [22] DAI S-M, DENG L-L, ZHANG M-L, et al. Two cyclohexanofullerenes used as electron transport materials in perovskite solar cells [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2017, 468: 146-151.
- [23] MENG X, BAI Y, XIAO S, et al. Designing new fullerene derivatives as electron transporting materials for efficient perovskite solar cells with improved moisture resistance [J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 341-346.
- [24] XING Y, SUN C, YIP H L, et al. New fullerene design enables efficient passivation of surface traps in high performance p-i-n heterojunction perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2016, 26:7-15.
- [25] GIL-ESCRIG L, MOMBLONA C, SESSOLO M, et al. Fullerene imposed high open-circuit voltage in efficient perovskite based solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4(10): 3667-3672.
- [26] WU C-G, CHIANG C-H, CHANG S H. A perovskite cell with a record-high-Voc of 1.61 V based on solvent annealed CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>/ICBA active layer [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(7): 4077-4085.
- [27] CHANG S, HAN G D, WEIS J G, et al. Transition Metal-Oxide Free Perovskite Solar Cells Enabled by a New Organic Charge Transport Layer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(13): 8511-8519.
- [28] WATSON B L, ROLSTON N, BUSH K A, et al. Cross-Linkable, Solvent-Resistant Fullerene Contacts for Robust and Efficient Perovskite Solar Cells with Increased JSC and VOC [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(39): 25896-25904.
- [29] SIVAKUMAR G, BERTONI A H, KIM H-S, et al. Design, synthesis and characterization of 1,8-naphthalimide based fullerene derivative as electron transport material for inverted perovskite solar cells [J]. *Synthetic Met.*, 2019, 249: 25-30.
- [30] WIENK M M, KROON J M, VERHEES W J, et al. Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42(29): 3371-3375.
- [31] LI S-H, LI Z-J, YANG W-W, et al. Reactions of C<sub>70</sub><sup>2-</sup> with organic halides revisited: unusual magnetic equivalence for the diastereotopic methylene protons in 2,5-(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>70</sub> [J]. *J. Org. Chem.*, 2013, 78(14): 7208-7215.
- [32] XIAO Z, BI C, SHAO Y, et al. Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(8): 2619-2623.
- [33] JANIÁK C. A critical account on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands [J]. *J. Chem. Soc. Dalton*, 2000, (21): 3885-3896.
- [34] SUN Q J, WANG H Q, YANG C H, et al. Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13(4): 800-806.
- [35] DOCAMPO P, BALL J M, DARWICH M, et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates [J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4:2761.
- [36] XING G, MATHEWS N, SUN S, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 344.