

太阳能电池有机电子传输材料研究新进展*

吴启超¹,袁小亲¹,陆振欢¹,刘勇平¹,杨建文¹,海杰峰¹,张灵志^{1,2}

(1 桂林理工大学化学与生物工程学院,广西电磁化学功能物质重点实验室,桂林 541004;

2 中国科学院广州能源研究所,广州 510640)

摘要 当今能源危机问题日益紧迫,以太阳能为代表的新能源开发成为研究热点。有机半导体材料具有成本低廉、可塑性强、性能优异等特点,因此在太阳能电池领域中具有极大的应用前景。研发性能优异、成本低、稳定性高的有机电子传输材料是太阳能电池研究领域的重要内容。总结了近年来有机电子传输材料的研究进展和发展方向,按照其分子结构分为富勒烯衍生物、大 π 共轭体系、非 π 体系、改性材料、碳纳米材料等5类体系,分别介绍了其结构特性,讨论了其在太阳能电池应用中存在的问题及解决方法,综述了该领域的最新研究成果,最后总结了开发新型高效的有机电子传输材料的研究方向。

关键词 太阳能电池 电子传输层 有机电子传输材料 有机半导体

中图分类号: TN304.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2016.011.007

New Research Progress of Organic Electron Transport Materials in Solar Cells

WU Qichao¹, YUAN Xiaoqin¹, LU Zhenhuan¹, LIU Yongping¹, YANG Jianwen¹,
HAI Jiefeng¹, ZHANG Lingzhi^{1,2}

(1 Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004; 2 Guangzhou Institute of Energy

Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract The development of new energy, which is represented by solar energy, has become a research hot-spot as the energy crisis is becoming more and more urgent nowadays. Organic semiconductor materials are of great potential and prospect in the field of solar cells due to their low cost, high plasticity and excellent performance. The development of excellent performance, low cost and good stability of organic electron transport materials is an important part in the field of solar cells. This paper summarizes the recent research progress of organic electron transport material, and development trend, in accordance with its molecular structure divided into the following five categories: fullerene and its derivatives, conjugated π system, non-conjugated π system, modified materials, carbon nano materials. This article introduces its structure characteristics, discusses its presence in solar cell applications and the methods to solve the problems, summarizes the latest research achievements in this field. Finally, we summarize the research direction of the development of new emerging highly efficient organic electron transport materials.

Key words solar cell, electron transport layer, organic electron transport materials, organic semiconductors

0 引言

为了应对传统能源的日益枯竭、能源危机日益严重等问题,全世界都在致力于开发和应用新能源。太阳能由于能量来源庞大,而且清洁环保,成为新能源开发研究最受关注的方向。因此,太阳能电池由于具有成本低廉、无污染、清洁及安全^[1]等优点,近年来得到了迅猛的发展^[2-4]。

当今应用最多的太阳能电池器件结构是“夹心式”结构,如图1所示。该结构一般由以下几个部分构成:(1)透明电极,通常为在可见光区吸收很弱的氧化物材料;(2)相对电

极,为功函数与透明电极的能级相差较大的金属材料;(3)光敏活性层,其吸收光能产生激子和载流子;(4)空穴和电子传输层。由于活性层与电极之间的势垒高度导致了大量的电子与空穴复合,因此在电极与活性层之间通常会分别插入空穴和电子传输层,以提高激子分离效率、修饰电极表面、改善界面接触、提高空穴和电子在电极的收集效率等。因此,提高电子传输层材料的性能,即可有效提高太阳能电池转换效率^[5]。

有机材料具有以下优点:(1)化学可变性大,可通过多种途径来改变分子结构,从而调整材料的光电性质和提高载流

* 国家自然科学基金(21563007);广西自然科学基金(2015GXNSFBA139021);桂林理工大学博士科研启动基金

吴启超:男,硕士生,研究方向为有机太阳能电池材料及其应用 E-mail:wqcchemistry16@163.com 陆振欢:通讯作者,男,博士,讲师,研究方向为有机光电材料及其应用 E-mail:zhenhuanlu@glut.edu.cn

子的传输能力;(2)加工容易,可大面积成膜;(3)原料来源广泛,价格便宜,成本低廉;(4)可制备成柔性薄膜,易加工成各种形状以适应不同环境的使用。因此,其被广泛地应用在太阳能电池领域。有机太阳能电池材料也就成为了近十几年来的研究热点。

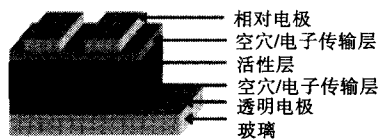


图1 “夹心式”太阳能电池器件结构示意图
Fig. 1 The “sandwich” structure schematic illustration of solar cell

本文首先简单介绍了有机电子传输材料,然后将其分为富勒烯衍生物、大 π 共轭体系、非 π 体系、改性材料、碳纳米材料等5类体系,分别介绍其分子结构特性,讨论其在太阳能电池应用中存在的问题及解决方法,总结和分析了近年来有机电子传输材料的最新研究进展,希望能为研究者们在这个领域的研究提供一些参考,从而促进高性能太阳能电池研究进一步发展。

1 有机电子传输材料

太阳能电池光活性层吸收光能形成激子后,发生激子分离形成空穴和电子载流子,电子在受体材料中扩散,到达电子传输层的界面,能被电子传输材料所接收并传输到电极上。要提高该过程的效率就要求电池中各相邻材料层的能级相互匹配,使载流子比较容易跃迁或迁移,减少激子复合^[6]。

有机电子传输层由具有较高电子亲和能和离子势的有机半导体(即n型半导体)材料构建。其主要通过分子设计,修饰合成而得。分子设计的一般原则是通过引入一些吸或给电子基团使得半导体的最高已占轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)能级弯曲或移动,降低电子的注入势垒,在半导体内产生诱导电子^[7],从而使n型有机半导体材料既能成为良好的电子受体,又拥有与电极材料相匹配的能级,以形成欧姆接触,使相邻材料能级相匹配,利于电子的注入和运输^[8]。

2 有机电子传输材料的研究

2.1 富勒烯衍生物

富勒烯拥有球状共轭结构,因此形成特殊的能级结构。其单线态与三线态的能级相差很小($E_{ST}=0.15\text{ eV}$)^[9],自旋轨道的耦合常数很大,电子由单线态到三线态的系间窜越快。因此,在给体与富勒烯的界面,被富勒烯所接收的电子能够很快地从单线态转移到三线态,防止了电子再回到给体,从而提高了激子分离效率。同时,富勒烯具有较好的可修饰性,易于发生加成、氧化等反应,最多可以被6个电子还原^[10],这为研究者改性富勒烯,提高器件性能提供了依据。

富勒烯应用产业化的瓶颈是溶解性极差,为了提高溶解性,人们对其进行了结构修饰,得到了许多性能优异的富勒烯衍生物。如图2所示,衍生物2a就具有很高的溶解性,可非常简便地加工成器件。富勒烯衍生物中目前应用最广泛的是PC₆₁BM和PC₇₁BM(见图2)^[11],它们具有良好的溶液加工性,同时电子收集和传输的性能非常优异,既可作受体,又可作电子传输层。

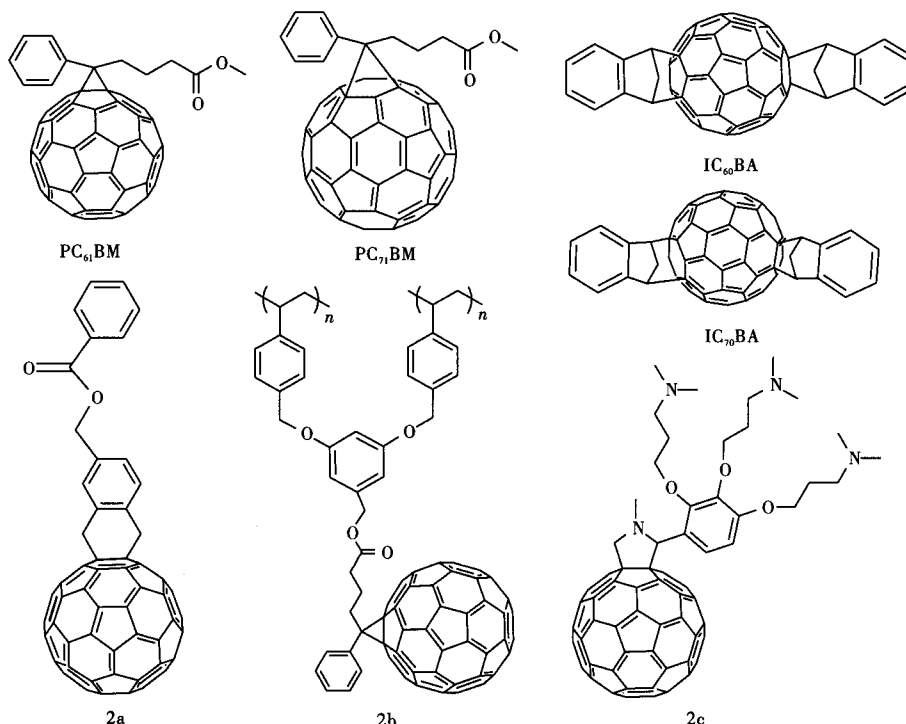


图2 富勒烯衍生物分子结构示意图

Fig. 2 Schematic illustrations of the fullerene derivatives molecular structures

2014年 Chain-Shu Hsu 等^[12]应用 PC₆₁BM 经过一系列化学方法合成出了富勒烯聚合物 C-PCBSD (2b),再用模板法在 ZnO 层表面构建了 C-PCBSD 纳米棒阵列,大大提高了与活性层的接触面积,构建了高效的电子传输层。将 C-PCBSD 纳米棒阵列应用在太阳能电池中,制成 ITO/ZnO/C-PCBSD/IC₇₀BA : P3HT/PEDOT : PSS/Ag 结构,并构建了器件,其光电转换效率(PCE)达到了 7.3%。

另一种常用的加工方法是掺杂,将富勒烯与其他半导体掺杂可有效地调节材料的能级,提高材料的电导率。

2014年, Liu Chang 等^[13]利用水溶性 PC₆₁BM 和 TiO₂ 作为平面异质的钙钛矿太阳能电池的电子传输层,解决了 TiO₂ 作电子传输层时电导率较低的问题,极大地提高了器件性能,其短路电流(J_{sc})达到了 27.4 mA/cm²,光电转换效率达到了 14.6%。同年, Alex K-Y Jen^[14]合成了一种阳离子型富勒烯吡咯碘盐(FPI),其与聚乙氧基乙烯亚胺(PEIE)共混时,将器件的光电转换效率提高到了 9.62%,且提高器件 40%~70%的稳定性。

有文献报道了使用富勒烯掺杂碳酸铯(Cs₂CO₃)的方法,降低了功函数,使得活性层与阴极的能级匹配,提高了电子的注入效率^[15]。2012年由 Xu Zaiquan 等^[16]在阴极和活性层之间添加一层富勒烯和碳酸铯掺杂的薄膜,使得电子传输效率有了很大的提高,电导率已经达到了 $0.92 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,使器件光电转换效率得到明显的提高,达到了 4.12%。

2014年 Liu Yao 等^[17]用富勒烯吡咯烷掺入 C60-N (2c) 作为独立阴极缓冲层,这薄薄的一层 C60-N 使 Ag,Cu 和 Au 等电极材料的有效功函数降低至 3.65 eV,以此为电子传输层的有机太阳能电池的光电转换效率达到了 8.5%。

另外,还有许多富勒烯衍生物也是很好的有机电子传输材料,如 TC₇₁BM^[18]、PCPO^[19]、IC₇₀BA、IC₆₀BA^[20]等,可见富勒烯在有机电子传输材料研究中占有很重要的地位。

2.2 大 π 共轭体系

大 π 共轭有机分子有较大的离域 π 键,电子可以在一定范围内自由移动,具有优异的光电性能。

茚酰亚胺(PDI,见图 3(a))因特殊的结构而具有优异的热稳定性、光稳定性和化学稳定性,并具有良好的可溶液加工性。同时,其具有良好的分子平面性,使分子间的 π - π 相互作用大大增强,电子的离域能力更强,因此具有很高的电子迁移率(μ_e),达到了 $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[21]。因此,PDI在太

阳能电池等诸多领域中的研究受到广泛关注^[22],其在电子传输层方面的应用已经有了报道^[23]。

2014年 Zhang Zhiguo 等^[24]为了解决高性能太阳能电池金属电极在水氧环境下稳定性低的问题,用 3-二甲氨基丙胺和吡反应制得了氮位 3-二甲氨基丙基修饰的衍生物 PDIN,之后氧化 N(CH₃)₂ 基,得到了水溶性的衍生物 PDINO,这 2 种衍生物都是良好的电子传输层材料,其电导率达到了 $\sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。使用水溶性的 PDINO 作为电子传输层的器件,得到的器件性能为: $PCE = 8.24\%$, $V_{oc} = 0.749 \text{ V}$, $J_{sc} = 15.00 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.73$ 。

2011年 Alexander W Hains 等^[25]将 3-三甲氧基硅基丙基引入四氯 PDI 的氮位,得到 PDI 衍生物 Cl₄PSi₂,将其作为电子传输层,或者其分别与两种聚合物以质量比 1 : 1 混合制成电子传输层,应用在 P3HT/PCBM 太阳能电池中,短路电流可达到 8.82 mA/cm²。

萘酰亚胺(NDI,见图 3(b))是萘嵌苯酰亚胺类中最小的分子^[26]。其电子亲和性很强,这源于其具有 2 个强吸电子的亚酰胺基团,具有较低的 LUMO 能级和较高的电子迁移率,而且具有高稳定性。但 NDI 的聚集能力太强,导致成膜性不好,限制了在太阳能电池领域中的应用。鉴于 NDI 酰亚胺位上的取代基不会对分子的电子性质产生太大的影响,这为人们大胆改性 NDI 提供了基础。

2015年 Thomas P Russell 等^[27]就用磺基三甲胺乙内酯与 NDI 氮位上 6-二甲氨基己基的二甲胺基反应,之后通过 Suzuki-Miyaura 反应与联噻吩偶联聚合,得到了聚合物 PT₂NDISB。其 HOMO = -5.46 eV, LUMO = -3.88 eV,且具有良好的成膜性。将其作为电子传输层应用在 PB-DTT-TT : PC₇₁BM 太阳能电池器件中,得到了 9.49% 的光电转换效率。此外,他们使用噻吩和吡咯并吡咯二酮利用同样的方法,也分别得到了聚合物 PT₃SB 和 PT₂BTDPPSB,将它们作为电子传输层,分别得到了 5% 和 10.19% 的光电转换效率。

聚芴类聚合物(简称 PFN,见图 3(c))是新一代的高性能大 π 共轭体系电子传输材料。2013年 Chang Yi-Ming 等^[28]将烷基链(Ac)为 C₇H₁₆ 的 PFN 与 ZnO 结合应用于太阳能电池中。PFN 的加入使得 ZnO 层的表面更加平整,降低漏电流,提高了电子收集效率和器件的稳定性。基于此电子传输层的太阳能电池光电转换效率也达到了 8.54%,这为研究高性能高稳定性的太阳能电池提供了一个新的方向。

2015年 Hu Bin 等^[29]提出了利用 PFN 界面层来提高聚合物太阳能电池的性能。他们用 PFN 甲醇溶液直接滴涂在 PTB7-Th : PC₇₁BM 活性层上,使其光电转换效率由 6.13% 提高到了 7.72%。此外,他们将 PFN 甲醇溶液滴在活性层上静置 4 min,之后旋涂,这种将旋涂和浸泡结合起来应用的手段,可以使活性层形成理想的垂直相分离。再加上超薄 PFN 层形成良好的偶极层,能大大提高激子分离、载流子传输和收集,使得器件性能显著提高, J_{sc} 可以达到 17.66 mA/cm², V_{oc} 达到 0.8 V,得到了 8.69% 的最高光电转换效率。

吡咯并吡咯二酮类聚合物(简称 DPP,见图 3(d))是一种

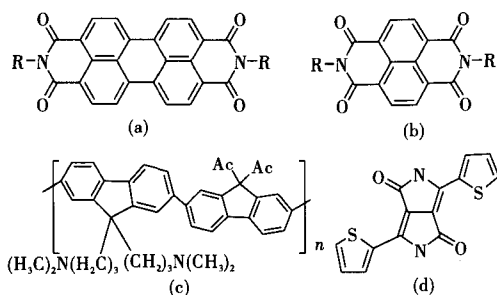


图 3 大 π 共轭有机电子传输材料分子结构示意图
Fig. 3 Schematic illustrations of the structure of big π -conjugated organic electron transport materials

强缺电子性的有机聚合物,其骨架出色的平面性以及接受氢键的能力使得分子容易形成较强的 π - π 堆积,所以DPP也是当今很有应用前景的大 π 共轭体系电子传输材料^[30]。通过适当的手段将DPP单元与给电子基团相连接,由此制得在固体状态下关联性变得更强的D-A型分子,可以形成具有良好长程有序性的薄膜,大大有利于分子间(或晶间)的电荷传输^[31]。

2015年Hu Lin等^[32]以DPP为主体合成出了聚合物PDPPNBr,其具有高电导率和高电子迁移率。通过具有偶极矩的PDPPNBr界面层可以大幅降低ITO的功函数,使得能级相匹配,利于电子提取和降低活性层/阴极界面的激子复合。将PDPPNBr制成30 nm厚的电子传输层薄膜,并应用于PTB7:PC₇₁BM体系的太阳能电池中,可以得到8.02%的光电转换效率。

此外,还有许多性能优异的大 π 共轭有机电子传输材料^[33]。大 π 共轭体系材料由于具有多种多样的分子结构,具有极大的改性修饰空间,在电子传输材料的研究开发中具有极吸引人的前景。

2.3 非 π 体系

一些非 π 体系材料由于具有很强的电子亲和性和较强的空气稳定性,也可以作电子传输材料。目前性能最优异的非 π 体系有机电子传输材料是乙氧基化聚乙烯亚胺(PEIE,如图4所示)。其具有良好的溶解性,经过一系列的化学处理可以调整电子传输层的导带能级,降低电子传输电阻,而且能提高器件的稳定性。

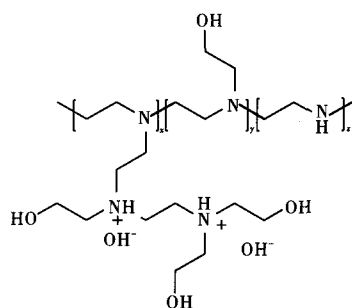


图4 PEIE分子结构示意图

Fig. 4 Schematic illustration of the PEIE structure

2014年Lee T H等^[34]用PEIE构建了高效的电子传输层,降低了活性层和低功函数电极之间的能量势垒,提高了电子传输性能。以此构建的太阳能电池的性能达到 $PCE=7.02\%$, $J_{sc}=14.40\text{ mA/cm}^2$ 。2015年Swaminathan V等^[35]将含有PEIE修饰的电子选择阴极界面的器件在没有任何封装的情况下裸露放在空气中180 d,其保留了原来效率的85%,这给太阳能电池的实际应用提供了强有力的支持。

2015年Jong H Kim等^[36]应用FPI和PEIE双层薄膜将ITO电极的功函数由4.60 eV调整到了3.91 eV,从而与PC₆₁BM能级匹配,共同构建了高效的电子传输层。实验表明FPI-PEIE可以同时促进钙钛矿结晶和界面电荷的提取,将其用作钙钛矿太阳能电池的有机电子选择层,可将电池的光电转换效率提到15.7%。同年Yang Yang等^[37]将PEIE

应用在钙钛矿太阳能电池中,使用PEIE调节TiO₂电子传输层的功函数,其器件光电转换效率达到了惊人的19.3%。此实验研究成果的问世让人们对太阳能电池的未来充满了足够的信心!

另外,还有许多非 π 体系也是很好的有机电子传输材料,如B-PEI^[36]、DCDA/Biuret^[39]等。可见非 π 体系也是电子传输材料的一个重要研究方向,它为人们提供了一种新的思路。

2.4 改性材料

通过分子修饰把p型材料改性转变为n型材料,是制备优良n型材料的一条有效途径。改性方法是:在p型半导体分子 π 环上引入强吸电子基团,如硝基化、氟化、亚胺化等,改变分子的LUMO能级,以利于电子注入,也避免了p型有机分子易被氧化的缺陷,提高了器件的稳定性。

金属酞菁染料是经典的p型有机半导体分子,但是通过全氟化修饰后,酞菁就变成了n型半导体,并且在空气中能够稳定存在,可用于构建电子传输层。

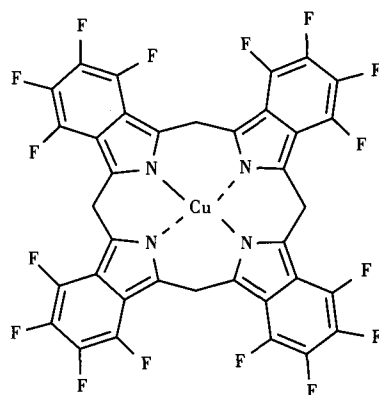


图5 F₁₆CuPc的分子结构示意图

Fig. 5 Schematic illustration of the F₁₆CuPc structure

2012年Yan Xingwu等^[40]研究了不同厚度薄膜的十六氟代酞菁铜(F₁₆CuPc,见图5)作为电子传输层在太阳能电池中的应用。F₁₆CuPc的LUMO能级与CuPc相比有了至少0.6 eV的下降,使其不容易被氧化。在太阳能电池中应用3 nm厚度的F₁₆CuPc薄膜作为电子传输层可以得到1.67%的器件效率。同年Seok Min Yoon等^[41]在ITO和ZnO之间插入了一层F₁₆CuPc构建了电子传输层,研究表明F₁₆CuPc的加入增加了界面层的有效接触面积,有利于 π - π 堆积。将该电子传输层应用在P3HT:PC₆₁BM太阳能电池中,提高了器件的短路电流和开路电压,分别达到14.22 mA/cm²和0.744 eV,使得电池的PCE提高到了8.6%。

噻吩类材料也常用作太阳能电池材料,在噻吩结构中引入强吸电子基团得到的改性噻吩类材料在太阳能电池中的应用已经有了较好的成果,如前述改性噻吩电子传输材料PT3SB^[27]就是典型的代表。因此,可预见改性噻吩类材料也极有可能成为优异的电子传输材料,应用于太阳能电池。

另外,还有许多改性类材料也很有前景成为性能优异的有机电子传输材料,如聚苯乙烯类^[42]、芳香胺类化合物^[43]、TPA-Th-CN^[44]、PBCN4HT^[45]、SubNc^[46]等。改性材料是一

种制备新型电子传输材料的有效手段,因此通过这种手段也有较高开发出高性能电子传输材料的可能性。

2.5 碳纳米材料类

在本文中所列的碳纳米材料指的是石墨烯^[47]、石墨炔^[48]和碳纳米管^[49](见图6)。

严格按照有机物的定义来说,石墨烯、石墨炔和碳纳米管都不是有机物。但是石墨烯和碳纳米管的基本结构单元为有机物中最稳定的苯六元环,它们都可以视为无数个苯六元环并联延展的结果,同时石墨炔也具有类似的结构。更重要的是,它们传输电子的原理与大多数有机半导体材料一样,是通过离域 π 键完成的^[50]。因此,本文也简单综述了碳纳米材料电子传输层的应用研究。

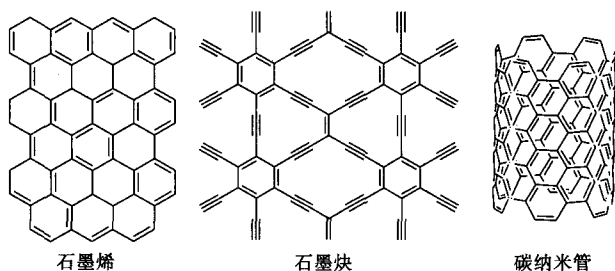


图6 石墨烯、石墨炔和碳纳米管的结构示意图

Fig. 6 The structure schematic illustrations of graphene, graphdiyne and carbon nanotubes

目前比较典型的应用方法是掺杂法,如将碳酸铯掺到氧化石墨烯中,得到的材料功函数为4.0 eV,与PC₆₁BM的LUMO能级有着良好的匹配^[51]。

2015年Tomokazu Umeyama等^[52]用液体化学的方法将氧化石墨烯嵌入致密的TiO₂层和介孔TiO₂层,然后用热还原的方法还原氧化石墨烯,形成的电子传输层增大了与活性层的接触面积,提高了电子的迁移率,构建了高效的电子传输层。改良工艺后的太阳能电池的光电转换效率从6.6%提高到了9.3%。

2015年,Li Yuliang等^[53]在钙钛矿太阳能电池的PC₆₁BM层中掺杂了石墨炔。石墨炔能够对钙钛矿层有更好的覆盖率,增大了与活性层的接触面积,提高了电导率和电子迁移率,使得改良后的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率由10.8%提高到了13.9%。石墨炔具有优异的离域 π 键体系,可形成独特的导电网络,其表现了在光伏领域具有巨大的应用潜能。

2013年,Sang Ouk Kim等^[54]用亚磷酸铟量子点掺杂碳纳米管。两者产生很好的静电吸引力,使得亚磷酸铟量子点自发结合在碳纳米管上,形成理想的薄膜,使得有机活性层内量子点能级平衡,可以有效地促进激子分离和载流子运输。该薄膜应用在P3HT/ICBA太阳能电池中,效率可达到6.11%。

3 结语

近年来,随着太阳能电池领域的研究发展,涌现出了许多显著的成果。然而,尽管电子传输层对器件的性能起着至

关重要的作用,但是其研究依然发展相对缓慢。为了能获得更高性能的太阳能电池,必然要加强对电子传输层的研究,开发出新型高效的电子传输材料。

有机电子传输材料因近乎无限的结构可变性,具有巨大的改进空间,成为未来解决这个问题的重要途径之一。但是有机电子传输材料依然存在一些问题需要改进。笔者认为良好的有机电子传输材料应同时具有以下特点:(1)良好的成膜性和形貌,可以与其他材料形成良好的界面接触;(2)很高的载流子迁移率;(3)与其他材料能级匹配,既可以阻挡空穴,又具有良好的电子亲和性;(4)良好的稳定性。

相信经过人们的不懈努力,在不久的将来,就能开发研究出新型高效的有机电子传输材料,最终提高太阳能电池的性能。

参考文献

- Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables[J]. Res Appl, 2012, 20: 606
- Li Y F. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: Toward suitable electronic energy levels and broad absorption [J]. Accounts Chem Res, 2012, 45: 723
- Yang X N, Loos J, Veenstra S C, et al. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells[J]. Nano Lett, 2005, 5: 579
- Kotsedi L, Knoesen D, Madjoe R, et al. Fabrication of a solar cell from silicon doped with aluminium[J]. J Alloys Compd, 2015, 651: 121
- Chen J Q, Yang D H, Jiang J H, et al. A review on charge carriers transport materials used in organometal halide perovskite-based solar cells[J]. Mater Rev: Rev, 2015, 29(5): 1 (in Chinese)
陈建清, 杨东辉, 江静华, 等. 复合钙钛矿太阳能电池电荷传输层材料研究进展[J]. 材料导报:综述篇, 2015, 29(5): 1
- Jones B A, Ahrens M J, Yoon M H, et al. High-mobility air-stable n-type semiconductors with processing versatility: Dicyano-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximides) [J]. Angew Chem-Int Ed, 2004, 43: 6363
- Zhu X Y. How to draw energy level diagrams in excitonic solar cells [J]. J Phys Chem Lett, 2014, 5: 2283
- Anthony J E, Facchetti A, Heeney M, et al. n-Type organic semiconductors in organic electronics[J]. Adv Mater, 2010, 22: 3876
- Capozzi V, Casamassima G, Lorusso G F. Optical spectra and photoluminescence of C60 thin films[J]. Solid State Commun, 1996, 98: 853
- Allemand P M, Koch A, Wudl F. Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry[J]. J Am Chem Soc, 1991, 113: 1050
- Gao B, Zhao P, Fan H Q, et al. Advance in research on inorganic fullerene-like tungsten disulfide nanoparticles and nanotubes [J]. Mater Rev: Rev, 2009, 23(3): 15 (in Chinese)
高宾, 赵鹏, 樊慧庆, 等. 富勒烯和纳米管结构二硫化钨的研究进展 [J]. 材料导报:综述篇, 2009, 23(3): 15
- Chang C, Wu C, Chen S, et al. Enhanced performance and stability of a polymer solar cell by incorporation of vertically aligned, cross-linked fullerene nanorods[J]. Angew Chem-Int Ed, 2011, 50: 9386
- Liu C, Wang K, Du P, et al. High performance planar heterojunction perovskite solar cells with fullerene derivatives as the electron

- transport layer[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 1153
- 14 Li C Z, Chang Chih-Yu, Zang Y, et al. Suppressed charge recombination in inverted organic photovoltaics via enhanced charge extraction by using a conductive fullerene electron transport layer[J]. *Adv Mater*, 2014, 26: 6262
- 15 Barbot A, Lucas B, Bin C D, et al. Optimized inverted polymer solar cells incorporating Cs₂Co₃-doped C60 as electron transport layer[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 193305
- 16 Xu Z Q, Yang J P, Sun F Z, et al. Efficient inverted polymer solar cells incorporating doped organic electron transporting layer[J]. *Org Electron*, 2012, 13: 697
- 17 Page Z A, Liu Y, Duzhko W, et al. Fulleropyrrolidine interlayers: Tailoring electrodes to raise organic solar cell efficiency[J]. *Science*, 2104, 346: 441
- 18 Liu Y H, Zhao J, Li Z, et al. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 5293
- 19 Duan C, Zhong C, Liu C, et al. Highly efficient inverted polymer solar cells based on an alcohol soluble fullerene derivative interfacial modification material[J]. *Chem Mater*, 2012, 24: 1682
- 20 Ren G, Schlenker C W, Ahmed E, et al. Photoinduced hole transfer becomes suppressed with diminished driving force in polymer-fullerene solar cells while electron transfer remains active[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1238
- 21 Alekseev A S, Lemmetyinen H, Tolkki A. Photocurrent generation and charge recombination in multilayer stacks of hole transporting layer, electron donor-acceptor dyad and electron transporting layer[J]. *J Nanoelectron Optoelectron*, 2014, 6: 741
- 22 Xu Y W, Zhu F H, Zhang H L, et al. Research progress on functional polymer containing perylene groups[J]. *Mater Rev: Rev*, 2012, 26(9): 92(in Chinese)
徐业伟, 朱方华, 张海连, 等. 含花聚合物功能材料的研究进展[J]. *材料导报: 综述篇*, 2012, 26(9): 92
- 23 Rajaram S, Shivanna R, Kandappa S K, et al. Nonplanar perylene diimides as potential alternatives to fullerenes in organic solar cells[J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2405
- 24 Zhang Z, Qi B, Jin Z, et al. Perylene diimides: A thickness-insensitive cathode interlayer for high performance polymer solar cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1966
- 25 Hains A W, Chen H, Reilly T H, et al. Cross-linked perylene diimide-based n-type interfacial layer for inverted organic photovoltaic devices[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 3: 4381
- 26 Sommer M. Conjugated polymers based on naphthalene diimide for organic electronics[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 3088
- 27 Liu Y, Russell T P, Emrick T. Finely tuned polymer interlayers enhance solar cell efficiency[J]. *Angew Chem-Int Ed*, 2015, 54: 11485
- 28 Chang Yiming, Leu C. Conjugated polyelectrolyte and zinc oxide stacked structure as an interlayer in highly efficient and stable organic photovoltaic cells[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6446
- 29 Sun Q, Zhang F, Wang J, et al. A two-step strategy to clarify the roles of a solution processed PFN interfacial layer in highly efficient polymer solar cells[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 18432
- 30 Liu X F, Chen L, Hu L, et al. n-Type alcohol-soluble small molecules as an interfacial layer for efficient and stable polymer solar cells[J]. *J Phys Chem*, 2015, 119: 25887
- 31 Li Y, Sonar P, Murphy L, et al. High mobility diketopyrrolopyrrole (DPP)-based organic semiconductor materials for organic thin film transistors and photovoltaics[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1684
- 32 Hu L, Wu F, Li C, et al. Alcohol-soluble n-type conjugated polyelectrolyte as electron transport layer for polymer solar cells[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 5578
- 33 Zhu Y X, Xu X F, Zhang L J, et al. High efficiency inverted polymeric bulk-heterojunction solar cells with hydrophilic conjugated polymers as cathode interlayer on ITO[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2012, 97: 83
- 34 Lee T H, Choi H, Walker B, et al. Replacing the metal oxide layer with a polymer surface modifier for high-performance inverted polymer solar cells[J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 4791
- 35 Venkatesan S, Ngo E, Khatiwada D, et al. Enhanced lifetime of polymer solar cells by surface passivation of metal oxide buffer layers[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 16093
- 36 Kim J H, Chueh C, Williams S T. Room-temperature, solution-processable organic electron extraction layer for high-performance planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 17343
- 37 Zhou H, Chen Q, Li G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2014, 345: 542
- 38 Yan L, Song Y, Zhou Y, et al. Effect of PEI cathode interlayer on work function and interface resistance of ITO electrode in the inverted polymer solar cells[J]. *Org Electron*, 2015, 17: 94
- 39 Zhao X, Xu C, Wang H T, et al. Application of biuret, dicyandiamide or urea as cathode buffer layer toward efficiency enhancement of polymer solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 4329
- 40 Yan X, Chu B, Li W, et al. Improved photovoltaic characteristics of organic cells with heterointerface layer as a hole-extraction layer inserted between ITO anode and donor layer[J]. *Org Electron*, 2013, 14: 1805
- 41 Yoon S M, Lou S J, Loser S, et al. Fluorinated copper phthalocyanine nanowires for enhancing interfacial electron transport in organic solar cells[J]. *Nano Lett*, 2012, 12: 6315
- 42 Breeze A J, Schlesinger Z, Carter S A, et al. Improving power efficiencies in polymer-polymer blend photovoltaics[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2004, 83: 263
- 43 Li Y X, Sui P, Gao S S, et al. Synthesis and properties of diphenylquinoxaline as electron-transporting materials[J]. *Mater Rev: Res*, 2011, 25(11): 13(in Chinese)
李延希, 隋鹏, 高苏苏, 等. 电子传输材料联苯喹啉的合成与性质研究[J]. *材料导报: 研究篇*, 2011, 25(11): 13
- 44 Rouquet S, Cravino A, Leriche P. Triphenylamine-thienylenevinylene hybrid systems with internal charge transfer as donor materials for heterojunction solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 3459
- 45 Christos C L, Economopoulos S P, Deimede V. Synthesis of a soluble n-Type cyano substituted polythiophene derivative: A potential electron acceptor in polymeric solar cells[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 10732
- 46 Ma B, Woo C H, Miyamoto Y. Solution processing of a small molecule, subnaphthalocyanine, for efficient organic photovoltaic cells[J]. *Chem Mater*, 2009, 21: 1413

- 解质的制备及导电性能研究[J]. 高分子学报, 2014(1):63
- 17 Aihara Y, Kuratomi J, Bando T, et al. Investigation on solvent-free solid polymer electrolytes for advanced lithium batteries and their performance [J]. J Power Sources, 2003, 114:96
- 18 Aihara Y, Hayaizu K, Sugimoto K, et al. Ion diffusion mechanisms in the cross-linked poly(ether) doped with $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ [J]. J Power Sources, 2001, 97-98:628
- 19 Kuratomi J, Iguchi T, Bando T, et al. Development of solid polymer lithium secondary batteries [J]. J Power Sources, 2001, 97-98:801
- 20 Tang Zhiyuan, Wang Zhanliang. Poly(ethylene oxide) polymer electrolyte [J]. Polym Mater Sci Eng, 2003(2):48 (in Chinese)
唐致远, 王占良. PEO 基聚合物电解质 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003(2):48
- 21 Ji J, Keen J, Zhong W H. Simultaneous improvement in ionic conductivity and mechanical properties of multi-functional block-copolymer modified solid polymer electrolytes for lithium ion batteries [J]. J Power Sources, 2011, 196(23):10163
- 22 Chiu C Y, Hsu W H, Yen Y J, et al. Miscibility behavior and interaction mechanism of polymer electrolytes comprising LiClO_4 and MPEG-block-PCL copolymers [J]. Macromolecules, 2005, 38(15):6640
- 23 Shu Yuanhong, Jiang Tao. Progress in grafting modification of PVDF [J]. Chinese J Colloid Polym, 2011, 29:184
- 24 Li Ming. Study on preparation and properties of nitrile rubber based gel polymer electrolytes plasticized with ionic liquids [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011 (in Chinese)
李明. 离子液体改性丁腈橡胶制备凝胶聚合物电解质的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2011
- 25 Kang Y, Lee J, et al. Ionic conductivity and electrochemical properties of cross-linked solid polymer electrolyte using star-shaped siloxane acrylate [J]. J Power Sources, 2007, 165(1):92
- 26 Armand M B, Chabagno J M, Duclot M J. Fast ion transport in solids [M]. USA, New York: North-Holland, 1979:131
- 27 Choi N S, Park J K. A comparative study of coordination between host polymers and Li^+ ions in UV-cured gel polymer electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2009, 180(20-22):1204
- 28 Han Pengfei. Study of metal-organic frameworks and cross-linked electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries [D]. Changsha: Central South University, 2014 (in Chinese)
韩鹏飞. 全固态锂离子电池用金属有机框架及交联型电解质的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014
- 29 Weston J E, Steele B C. Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt PEO polymer electrolytes [J]. Solid State Ionics, 1982, 7:75
- 30 Sun H Y, Sohn H J, Yamamoto O, et al. Enhanced lithium-ion transport in PEO-based composite polymer electrolytes with ferroelectric BaTiO_3 [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(5):1672
- 31 Sun H Y, Takeda Y, Imanishi N, et al. Ferroelectric materials as a ceramic filler in solid composite polyethylene oxide-based electrolytes [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(7):2462
- 32 Angulakshmi N, Nahm K S, Nair J R, et al. Cycling profile of MgAl_2O_4 -incorporated composite electrolytes composed of PEO and LiPF_6 for lithium polymer batteries [J]. Electrochimica Acta, 2013, 90:179
- 33 Angulakshmi N, Thomas S, Nair J R, et al. Cycling profile of innovative nanochitin-incorporated poly(ethylene oxide) based electrolytes for lithium batteries [J]. J Power Sources, 2013, 228:294
- 34 Xi Jingyu, Qiu Xinping, Zhu Wentao, et al. PEO- LiClO_4 -ZSM5 composite polymer electrolyte I. Electrochemical study [J]. Science in China Ser B Chemistry, 2005, 35(6):478 (in Chinese)
席靖宇, 邱新平, 朱文涛, 等. PEO- LiClO_4 -ZSM5 复合聚合物电解质 [J]. 中国科学 B 辑化学, 2005, 35(6):478
- 35 Samad Y A, Asghar A, Hashaikeh R. Electrospun cellulose/PEO fiber mats as a solid polymer electrolytes for Li ion batteries [J]. Renewable Energy, 2013, 56:90
- 36 Chakrabarti A, Juilfs A, Filler R, et al. Novel PEO-based dendronized polymers for lithium ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2010, 181(21):982
- 37 Deng F, Wang X, He D, et al. Microporous polymer electrolyte based on PVDF/PEO star polymer blends for lithium ion batteries [J]. J Membr Sci, 2015, 491:82

(责任编辑 余波)

(上接第 49 页)

- 47 Wang Y L, Luo Y, Chen L B, et al. Research progress of the graphene materials [J]. Mater Rev: Rev, 2010, 24(8):85 (in Chinese)
王耀玲, 罗雨, 陈立宝, 等. 石墨烯材料的研究进展 [J]. 材料导报: 综述篇, 2010, 24(8):85
- 48 Jiao Y, Du A J, Hankel M, et al. Graphdiyne: A versatile nanomaterial for electronics and hydrogen purification [J]. Chem Commun, 2011, 47:11843
- 49 Zhai Y, Dou Y, Zhao D, et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage [J]. Adv Mater, 2011, 23:4828
- 50 Xu D, Skachko I, Barker A. Approaching ballistic transport in suspended graphene [J]. Nat Nanotechnol, 2008, 3:491
- 51 Liu J, Xue Y, Gao Y, et al. Hole and electron extraction layers based on graphene oxide derivatives for high-performance bulk heterojunction solar cells [J]. Adv Mater, 2012, 24:2228
- 52 Umeyama T, Matano D, Baek J, et al. Boosting of the performance of perovskite solar cells through systematic introduction of reduced graphene oxide in TiO_2 layers [J]. Chem Lett, 2015, 44:1410
- 53 Kuang C, Tang G, Jiu T, et al. Highly efficient electron transport obtained by doping PCBM with graphdiyne in planar-heterojunction perovskite solar cells [J]. Nano Lett, 2015, 15:2756
- 54 Ju M L, Kwon B H, Park H I, et al. Exciton dissociation and charge-transport enhancement in organic solar cells with quantum-dot/N-doped CNT hybrid nanomaterials [J]. Adv Mater, 2013, 25:2011

(责任编辑 杨霞)