

聚合物太阳能电池的降解与稳定性研究

谭铭希^{1,2}, 刘佳林^{1,2}

(1. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049;

2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123)

摘要:近几年, 聚合物太阳能电池的光电转化效率进展迅速, 由 5% 提升至目前的 11% 以上, 应用前景及商业化生产备受关注, 但其稳定性问题一直是一个重要的限制因素。无机太阳能电池, 如硅电池使用寿命长达 25 年, 而聚合物太阳能电池因其易受氧气、水甚至光的作用而发生降解, 使用寿命仅几千小时, 且由于其复杂的多层结构、各层不同的降解机制以及加工方法多样, 所以仍无法弄清其降解机理。本文概述了对聚合物太阳能电池的稳定性和降解过程的认识, 分析讨论了活性层材料的光稳定性、本体异质结器件的反型结构、相分离的影响以及卷对卷加工(R2R)方法所产生的特殊稳定性等问题。

关键词:有机太阳能电池; 降解; 使用寿命; 衰减

引言

与其它太阳能电池技术相比, 对于有机太阳能电池稳定性的研究一直备受关注, 因为与其它无机材料相比, 其稳定性显得非常不足, 这对有机太阳能电池的大规模生产和实际使用造成严重阻碍。目前, 有机太阳能电池的寿命已经从最初的几分钟寿命, 增加到数千小时, 因此, 有机太阳能电池的大规模商业化生产已经初现曙光。

如何完善和进一步提升有机太阳能电池的寿命成为当下的一个研究重点。对于有机太阳能电池的降解, 首要因素是有机材料在光照下的光化学反应和光解, 且降解不仅指活性层的降解, 也包括其它作为结构材料的有机物的降解, 这些降解过程又牵涉到水、氧气等外部环境因素以及界面形貌、电池正反向等内部结构因素^[1], 因此研究内容相对复杂。

本文从有机太阳能电池各层材料本身稳定性、正向与反向结构、封装以及卷对卷(R2R)生产方式等几个方面, 对近年来有机太阳能电池稳定性研究做一回顾与总结。

1 各层材料的稳定性

1.1 活性层

活性层的稳定性无疑是整个电池稳定性的关键, 活性层降解意味着电池能量转换效率下降, 而活性层降解最大的原因是光降解。许多活性层材料均会发生光降解反应, 如在早期经常使用的聚对苯乙烯(PPV)类材料^[2], 在氧原子参与下, 侧链和乙烯基均能发生光降解反应。图 1 中 Jorgensen 等指出了这类材料的光氧化降解过程。

后来所使用的聚(3-己基噻吩)(P3HT)类聚合物则要比 PPV 的效果要好^[3]。对于 P3HT 的降解, 早先认为是单线态氧直接进攻噻吩环^[4], 但目前根据 Manceau 等^[3]的研究表明, 其降解开始于侧链的氧化, 即苯甲基位置形成过氧化物(如图 2 所示), 而且 P3HT 的薄膜在 700h 光照后, 被完全光降解的时间取决于膜的厚度。

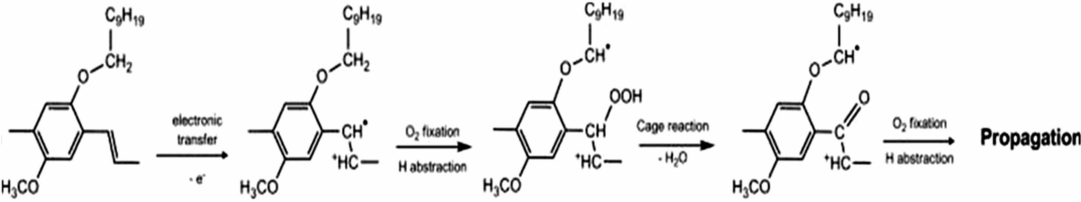


图 1 聚对苯乙烯类聚合物的光氧化过程^[2]

Figure 1 Photo-oxidation process of a PPV type polymer^[2]

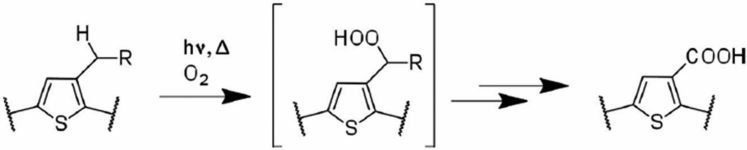


图 2 Manceau 等提出的光氧化机理^[3]

Figure 2 Photo-oxidation mechanism according to Manceau et al^[3]

加入 PCBM(富勒烯衍生物)后,光解过程变慢,可能是因为在退火过程中形成了能量更低的电荷转移复合物^[5]。Reese 等^[6]发现被氧化的 PCBM 中会产生多达 8 个活泼氧原子,在禁带中形成电子迁移的陷阱能级,从而减弱了电子迁移率。Schafferhans 等^[7]研究了氧掺杂对 P3HT:PCBM 活性层的影响,发现在黑暗条件下,如果活性层暴露于氧气中,会导致短路电流明显降低,而且所有太阳能电池参数均受影响,并将此归因于陷阱能级数量的增多。Seemann 等^[8]利用气体可渗透电极制备了有机太阳能电池,并对氧气对其的影响进行了研究,也得出了一致的结论。Abad 等^[9]有关类似聚合物聚(3-辛基噻吩)(P3OT)的研究表明,紫外光照下产生的少量臭氧,也会导致 P3OT 的衰减。2013 年,Williams 等^[10]发现由于光照辐射和温度升高,活性层和阴极界面会变得容易发生光降解。如果在两者之间嵌入电子提取层(EELs),可以大大降低光降解,增强光稳定性,而 Liacac(乙酰丙酮锂)作为一种新的 EEL 材料可以有效提高活性层的稳定性,在 180 个小时的测试后保持了 90% 以上的初始效率,较无 EEL 结构的器件的 60% 初始效率有明显优势。

另外,除了光降解,P3HT:PCBM 混合层在经过长时间热处理后,会出现相分离的情况,这也将严重影响电池寿命。Bertho 等^[11]最近发现不一定非要形成交联结构来提高稳定性,引入 10% 左右的少量的功能基侧链(如羟基或肉桂酰基)也可达到同样的效果,图 3 展示了 Bertho 等使用的由 P3HT 单体引入 3 种侧链得到的 3 种聚合物。

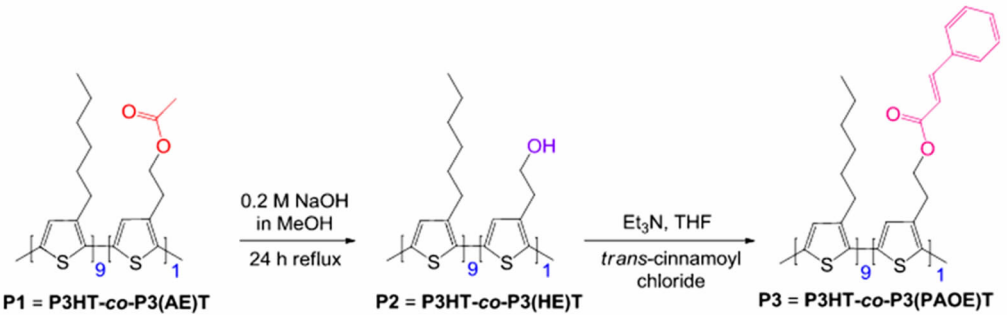


图 3 由 P3HT 单体引入 3 种功能侧链得到的 3 种聚合物^[11]

Figure 3 Synthesis of the functionalized P3HT-like copolymers^[11]

过去几年内关于活性层种类研究,主要目的还是在于追求更高的转化效率,却往往忽视了稳定性方

面的问题。Manceau 等^[12]比较了一些目前常用作活性层的聚合物稳定性,他们将相同聚合度的样品置于 1000 W/m^2 , AM1.5G 的光下照射衰减,利用归一化的紫外可见吸收光谱比较它们的衰减状况,从而得到各种单体的聚合物的光降解速率的大小关系。图 4 是 Manceau 总结出的一些有机太阳能电池常用的单体进行稳定性的顺序,观察单体结构与稳定性的关系,可对光稳定性做初步预测,从而一定程度上避免了新设计的单体聚合物因稳定性太低而造成无法应用的问题。

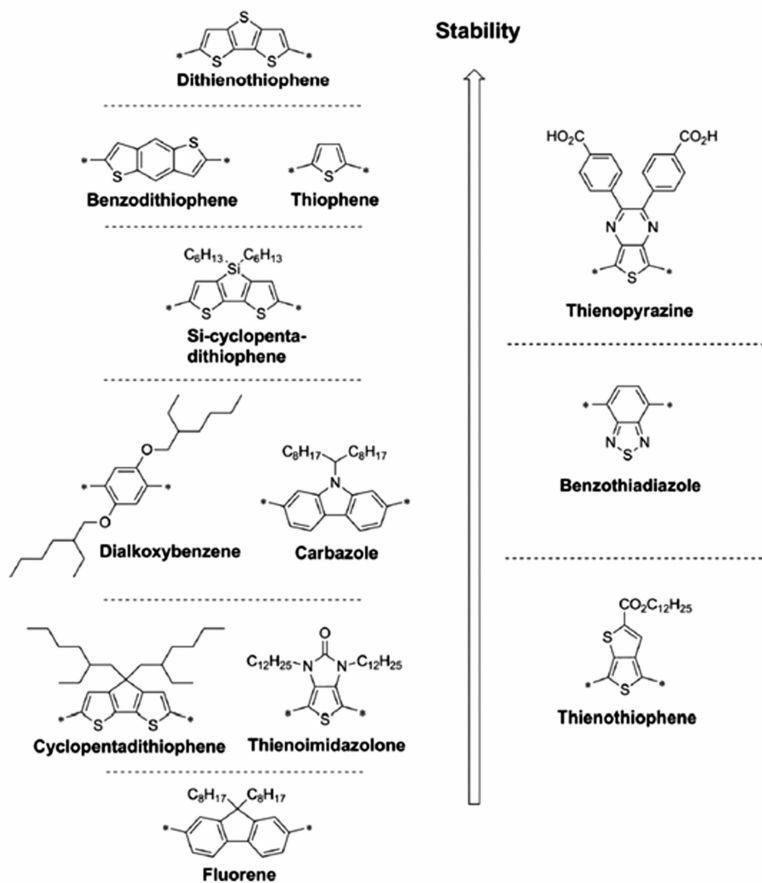


图 4 作为给体、受体的聚合物单体的光稳定性排序^[12]

Figure 4 Rule-of-thumb photostability ranking of donor and acceptor monomers for OPV polymer^[12]

1.2 正反型结构与金属电极

有机太阳能电池的器件结构主要可分为正型和反型。前者各层位于 ITO 的上面,依次是空穴传输层、活性层、电子传输层及金属电极层。而在反型结构中顺序则相反,金属电极作为收集空穴的阳极^[1](如图 5 所示)。因为两种不同的结构的电池器件有着不同电荷传输过程起不同的作用,因此对这两种结构需要采用不同性质的金属电极。低功函数的金属(如铝、钙)是正型结构电池的背电极,而反型结构常用高功函数的金属(如银)做背电极,而金属电极的稳定性直接关系到电池器件的稳定性。

在正型结构太阳能电池中,如采用钙和铝作为金属电极,在无水无氧的环境中可保持稳定。但在实际应用中,尤其是封装效果不佳时,容易与环境中的水和氧气反应,造成电池降解。而在反型结构中,采用高功函数的银作为金属电极,不会因水或氧气而造成电池的降解。

Han 等^[13]最近的研究也表明,对于正型电池,主要因为电极的降解导致短路电流的快速下降,铝电极的形貌严重改变,形成了泡状结构,阻碍铝电极的电荷收集。而在反型结构的电池中,并没有出现气泡结构和短路电流降低,只是在一段时间后其开路电压稍有降低,这是由于作为空穴传输层的 MoO_x 暴露

于湿气中,功函数降低而造成的,因此反型结构的稳定性较正型结构更好,在 400h 后保持了 60% 以上的初始效率,在 2500h 后保持了 48% 的初始效率。

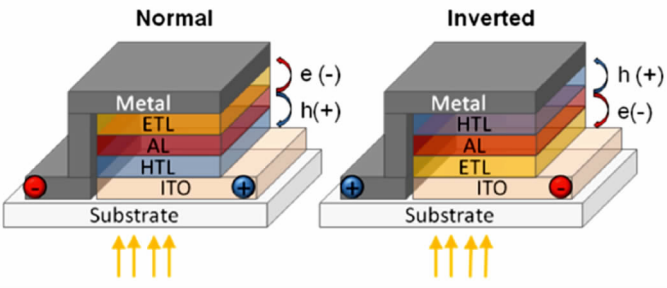


图 5 正型结构(左)与反型结构的器件示意图,光从底部进入。各层分别是:ETL:电子传输层;AL:活性层;金属电极;HTL:空穴传输层;ITO:氧化锡锑透明电极^[1]

Figure 5 The normal (left) and inverted (right) device geometries with light entering from the bottom.

ETL: electron transport layer; AL: active layer; HTL: hole transport layer; ITO: indium tin oxide electrode^[1]

1.3 透明电极

氧化锡锑(ITO)电极是目前广泛采用的透明电极。Jones 等^[14]研究发现,在 ITO 层与 PEDOT:PSS 层的界面处会掺杂 ITO,从而降低该层的稳定性。不仅如此,Norrman 等^[15]通过观察 Al/C60/P3CT/ITO 组成的 OPV 器件,发现锡甚至会渗透在电池的每层结构中。Kanai 等^[16]对小分子有机太阳能电池的降解进行了研究,发现在 ITO 和有机层之间嵌入 20nm 厚度的 MoO₃ 层可以减缓降解。

除了对 ITO 进行改进外,使用更稳定、廉价的氟掺杂的二氧化锡(FTO)取代 ITO 也是一种趋势,这在染料敏化电池方面有许多报道^[17],而最近 Zhou 等^[18]采用 FTO 作为透明电极并得到了转化效率达 6.3% 的聚合物太阳能电池。

1.4 电子传输层

ZnO 作为最常用的电子传输层,其稳定性一直备受关注^[19]。将太阳能器件暴露于紫外辐射下预处理,从图 6 可以看出,I-V 曲线开始时呈现明显的 S 形,随后逐渐变为常规的 I-V 特性曲线^[20]。在大气氛围下生产的 ZnO,表面会通过化学吸附作用,吸附一层氧自由基,并在紫外光照射下解吸释放,而在黑暗中放置将再次吸附还原。这一吸附与解吸过程造成了电导率的差异,因而呈现出 I-V 特性曲线随光照时间而变化。氧自由基扩散到其它层并引起降解反应,从而导致效率下降,加入紫外滤光层可以缓解这种降解。

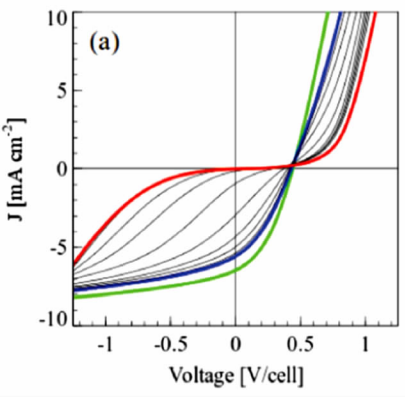


图 6 紫外光下逐渐活化的单节电池的 J-V 特性曲线^[20]

Figure 6 The dynamic evolution of the IV-curves for a single solar cell module due to slow UV photoactivation of the ZnO layer^[20]

最近,Prosa 等^[21]将少量 Al 掺杂在 ZnO 中得到 AZO,将器件经过 40h 的光照降解后发现以 AZO 作为电子传输层可以显著减缓降解(如图 7 所示)。

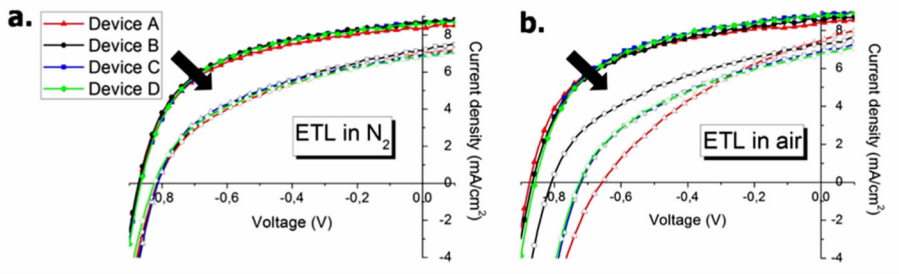


图 7 基于不同电池得到的 J-V 特性曲线,其中实心原点代表新制电池,空心点代表在 AM1.5G 下降解 40h 后的电池。4 种颜色分别表示 4 种不同的 Al 掺杂浓度:1. 无掺杂 ZnO(A);2. 0.03%(B);3. 0.37%(C);4. 0.8%(D)。

两张图中器件的 ETL 的生产过程中气体氛围不同,图 a 是在 N_2 氛围下制备的 ETL 得到的结果;

图 b 用是在空气氛围下所制备的 ETL 所得到的结果^[21]

Figure 7 J-V plots of fresh (filled symbols) and degraded under AM1.5G simulated sunlight for 40h (empty symbols) solar cells based on: (i) ZnO(A), (ii) $AZO_{0.03}$ (B), (iii) $AZO_{0.37}$ (C), and (iv) $AZO_{0.8}$ (D) ETL.

The plots are relative to devices in which the ZnO-based ETLs are processed in inert atmosphere, N_2 (a), or in air (b).

The black arrows highlight the transition of the J-V curves when passing from fresh to degraded devices

1.5 空穴传输层

PEDOT:PSS 是最常用的空穴传输层(HTL),但是一些 PEDOT:PSS 配方酸性高达 pH 1~3,如果遇到残留水和氧气,就会将低功函的金属电极迅速腐蚀。PEDOT:PSS 溶液的 pH 可以通过添加碱的方法调节。Kim 等^[22]在 PEDOT:PSS 配方中加入 NaOH,将其使用寿命提高了 25%。Norrman 等^[23]利用 X 射线光电子能谱(XPS)和飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)测试了不同气氛下反型结构器件的降解,发现在 PEDOT:PSS/活性层界面存在动态化学反应。他们发现反型器件的主要失效机制与 PEDOT:PSS 相分离有关。Voroshazi 等^[24]研究了正型结构聚合物太阳能电池中 PEDOT:PSS 在阴极氧化中的作用,发现由于 PEDOT:PSS 吸湿特性,加速了器件氧化;而 Namkoong 等^[25]也发现由于水分的作用,导致 PEDOT:PSS 出现相分离而逐渐失效。于是,他们将老化的 PEDOT:PSS 用异丙醇处理后,重新形成均匀的薄膜层,使其完全恢复活性。2015 年,Roth 等^[26]还研究了不同 PEDOT:PSS 的配方和添加剂对 R2R 生产的太阳能电池长期使用的稳定性的影响。

除了 PEDOT:PSS 以外, MoO_x 因其具有较小的吸湿性,也被看作是一种良好的空穴传输层材料^[10]。

2 封装技术与 R2R 生产

2.1 封装技术

封装技术是提高电池物理稳定性的重要手段。良好的封装技术可以最大限度地阻隔环境中的水和氧气。当然,完全用玻璃和惰性气体来封装确实可以达到这个目的,但却不现实。最初的封装只是使用了简单的单层 PET 层^[27],这显然不是一个很好的方法。后来,研究者们开发出了一些更适合 R2R 且更有效的封装方法。例如,Konarka 公司^[28]利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD),沉积形成的 PEN 可以达到非常高的气体阻隔性。Madakasira 等^[29]研究了多层聚对二甲苯和氧化铝后,发现这种封装方法能够较为有效地保证电池稳定性。

2.2 R2R 生产与稳定性

R2R 生产工艺与实验室严格的条件控制不同,采用 R2R 的生产方式意味着要在大气环境中运行精

密的图层印刷机器,整个生产过程也完全暴露于光、氧气和湿气中,这必然会导致电池性能和寿命的降低。生产过程中需要在温度较高的条件下进行反复烘烤,这必然也限制了材料的使用^[30]。

Hauch 等^[31]用 R2R 技术生产的反型结构为(PET/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT/Ag)的太阳能电池在边缘没有封装的情况下,在相当于 1000h 光照后仍然表现良好。这说明追求稳定性并不意味着绝对只追求稳定性,而是需要在稳定性、加工和集成中找到一个合理的平衡点。

3 结论与展望

近些年来有关聚合物太阳能电池其稳定性方面取得的进步可以归结为以下几点:

- (1)活性层材料的光稳定性和形貌稳定性得到提高;
- (2)反型结构的深入研究以及更稳定金属电极的使用;
- (3)对各层的降解机制的理解更加深入,并发展出了许多新的方法来加以应对;
- (4)卷对卷(R2R)加工方法及其带来的特殊的稳定性要求^[1,31]。

有机太阳能电池在未来的发展方向应当以追求廉价,兼顾高效为主流。高效率的 R2R 技术要求它具有良好的柔性,但新的降解机制也将会产生。新的活性层材料层出不穷,新的转换效率记录也不断出现,但是对于这些材料稳定性的研究还远远不够。另外,叠层电池也是提高转化效率的重要手段,它的降解机制和稳定性显然不同于单节电池,还需要我们进一步探索。

参考文献:

- [1] Jorgensen M, Norrman K, Gevorgyan S A, Tromholt T, Andreasen B, Krebs F C. *Adv Mater*, 2012, 24, 580.
- [2] Chambon S, Rivaton A, Gardette J L, Firon M. *Polym Chem-uk*, 2009, 47, 6044.
- [3] Manceau M, Chambon S, Rivaton A, Gardette J L, Guillerez S, Lemaitre N. *Sol Energ Mat Sol C*, 2010, 94, 1572.
- [4] Manceau M, Rivaton A, Gardette J L, Guillerez S, Lemaitre N. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94, 898.
- [5] Brabec C J, Zerza G, Cerullo G, Silvestri S. De, Luzzati S, Hummelen J C, Sariciftci S. *Chem Phys Lett*, 2001, 340, 232.
- [6] Reese M O, Nardes A M, Rupert B L, Larsen R E, Olson D C, Lloyd M T, Shaheen S E, Ginley D S, Rumbles G, Kopidakis N. *Adv Funct Mater*, 2010, 20, 3476.
- [7] Schafferhans J, Baumann A, Wagenpfahl A, Deibel C, Dyakonov V. *Org Electron*, 2010, 11, 1693.
- [8] Seemann A, Sauermann T, Lungenschmied C, Armbruster O, Bauer S, Egelhaaf H. J, Hauch J. *Sol Energy*, 2011, 85, 1238.
- [9] Abad J, Urbina A, Colchero J. *Org Electron* 2011, 12, 1389.
- [10] Williams G, Wang Q, Aziz H. *Adv Funct Mater*, 2013, 23, 2239.
- [11] Bertho S, Campo B, Piersimoni F, Spoltore D, D'Haen J, Lutsen L, Maes W, Vanderzande D, Manca J. *Sol Energ Mat Sol C*, 2013, 110, 69.
- [12] Manceau M, Bundgaard E, Carle J E, Hagemann O, Helgesen M, Sondergaard R, Jorgensen M, Krebs F C. *J Mater Chem*, 2011, 21, 4132.
- [13] Han D, Yoo S. *Sol Energ Mat Sol C*, 2014, 128, 41.
- [14] Sullivan P, Jones T. S. *Org Electron*, 2008, 9, 656.
- [15] Norrman K, Krebs F. C. *Proc. SPIE*, 2009, 7416, 74160H~74160H-6.
- [16] Kanai Y, Matsushima T, Murata H. *Thin Solid Films*, 2009, 518, 537.
- [17] Premalal E. V. A, Dematage N, Kaneko S, Konno A. *Electrochemistry*, 2012, 80, 624.
- [18] Zhou Y, Shim J W, Fuentes-Hernandez C, Khan T M, Kippelen B. *Thin Solid Films*, 2014, 554, 54.
- [19] White M S, Olson D C, Shaheen S E, Kopidakis N, Ginley D S. *Appl Phys Lett*, 2006, 89, 143517.
- [20] Verbakel F, Meskers S C J, Janssen R A. *J Appl Phys Lett*, 2006, 89, 102103.
- [21] Prosa M, Tessarolo M, Bolognesi M, Margeat O, Gedefaw D, Gaceur M, Vidélot-Ackermann C, Andersson M R, Muccini M, Seri M, Ackermann J. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8, 1635.
- [22] Kim H, Nam S, Lee H, Woo S, Ha C S, Ree M, Kim Y. *Polym Chem-UK*, 2011, 115, 13502.
- [23] Norrman K, Madsen M V, Gevorgyan S A, Krebs F C. *J Am Chem Soc*, 2010, 132, 16883.
- [24] Voroshazi E, Verreert B, Aernouts T, Heremans P. *Sol Energ Mat Sol C*, 2011, 95, 1303.

- [25] Namkoong G, Younes E M, Abdel-Fattah T M, El-Maghraby E M, Elsayed A H, Abo Elazm A H. *Org Electron*, 2015, 25, 237.
- [26] Roth B, Benatto G A D, Corazza M, Sondergaard R R, Gevorgyan S A, Jorgensen M, Krebs F C. *Adv Energy Mater*, 2015, 5.
- [27] Krebs F C, Alstrup J, Spanggaard H, Larsen K, Kold E. *Sol Energ Mat Sol C*, 2004, 83, 293.
- [28] Dennler G, Lungenschmied C, Neugebauer H, Sariciftci N S, Latrèche M, Czeremuszkin G, Wertheimer M R. *Thin Solid Films*, 2006, 511~512, 349.
- [29] Madakasira P, Inoue K, Ulbricht R, Lee S B, Zhou M, Ferraris J P, Zakhidov A A. *Synth Met*, 2005, 155, 332.
- [30] Hauch J A, Schilinsky P, Choulis S. A, Rajoelson S, Brabec C. J. *Appl Phys Lett*, 2008, 93, 103306.
- [31] Hauch J A, Schilinsky P, Choulis S A, Childers R, Biele M C. Brabec J. *Sol Energ Mat Sol C*, 2008, 92, 727.

Research in Stability and Degradation of Polymer Solar Cells

TAN Ming-xi^{1,2}, LIU Jia-lin^{1,2}

(1. *School of Chemistry And Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

2. *Suzhou Institute of Nano-tech And Nano-bionics, Chinese Academy of Science, Suzhou 215123, China*)

Abstract: In recent years, organic solar cells evolve in an exponential manner in efficiency, increasing from 5% to over 11%. The promise of organic photovoltaic(OPV) as a future energy technology has received more attention. However, problems of stability may hinder commercial application of that. Inorganic silicon-based solar cells may last on the order of 25 years, while organic materials are by nature more susceptible to chemical degradation from e. g. oxygen and water than that, which leads to a shorter lifetimes of the order of thousands of hours. Polymer solar cells are complicated multilayer structures where each component may fail for different reasons, the stability and degradation issue are certainly not yet fully understood. Besides, development of encapsulation using novel methods may present new stability challenges. In this review, the current understanding of stability and degradation in organic solar cell devices is presented and the photo-stability of the active polymer materials, the inverted device structure of the bulk heterojunction geometry device, morphology control and the specific stability issues of roll to roll method are discussed.

Key words: Organic solar cells; Degradation; Life time