

聚合物太阳能电池研究进展

何杰, 苏忠集, 向丽, 王剑, 汪映寒*

(四川大学高分子材料工程重点实验室, 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 有机材料是近年来新型太阳能电池的研究热点, 本文按太阳能电池材料的组成分类, 对太阳能电池的原理及其材料的种类进行了详细地总结, 重点介绍了导电聚合物基的太阳能电池的研究进展。

关键词: 导电聚合物; 太阳能电池; 共轭聚合物; 电池材料

在全球能源需求日渐增加的趋势下, 太阳能被视为最有前途的、可利用的、可再生能源之一。在过去的几十年中, 无机半导体太阳能电池得到了很快的发展, 光电转化效率从上世纪 50 年代贝尔实验室的 ~6%^[1] 发展到如今的 ~37.9%^[2], 占有了 70% 左右的太阳能电池市场, 特别是在航空、航天等高新技术领域更是无与伦比, 但是它制作工艺复杂、成本高等, 要制备大面积的无机太阳能电池, 或者大规模的使用, 有技术和成本的限制。聚合物太阳能电池的研究开始于上世纪 70 年代, 由于聚合物的良好加工性能、柔韧性以及成本低等特点, 受到了广泛的关注。

太阳能电池的工作原理是基于 P-N 结的光生伏打效应^[3]。当 N 型半导体与 P 型半导体通过适当的方法组合到一起时, 在二者的交界处就形成了 P-N 结。由于两种材料载流子(电子和空穴)浓度存在差异(费米能级差异), 导致电子从 N 型半导体扩散到 P 型半导体中, 空穴的扩散方向正好相反, 当二者的费米能级平衡后, P-N 结达到平衡, 在结区形成内建电场。在聚合物太阳能电池中, 我们通常将 P 型材料称为给体(D), 把 N 型材料称为受体(A), 当光照到了电池的材料时, 就会激发产生激子(电子-空穴对), 如果光从给体材料一侧入射, 电子就顺着价带能量降低的方向, 从给体的导带转移至受体的导带, 同样当光照到了电池的受体材料时, 空穴就顺着导带能量升高的方向, 从 N 区的价带转移至 P 区的价带。当电子和空穴从激子中分离以后, 就成为自由电子和空穴, 分别扩散至电极, 从而产生光电流。

本文从太阳能电池的组成材料不同出发, 详细地概述了各类电池的电池材料研究进展以及各类电池的开发研究热点。

1 染料敏化太阳能电池

1991 年, 瑞士的 Grätzel 研究小组^[4]采用高比表面积的纳米 TiO₂ 多孔膜(10⁴ m²)作半导体电极, 羧酸联吡啶钌(II)作染料(单分子层)对其增感, 并选用含有 I⁻/I₃⁻ 氧化还原电对的电解质得到染料敏化太阳能电池(DSSCs), 由于 TiO₂ 多孔膜的比表面积很大和染料良好的光谱响应, 使得 DSSC 的光电能量转换率在模拟太阳光下达到 7.1%~7.9%, 混合白光下达到 12%。“Grätzel”型的染料敏化电池中, 电解质中一般含有氧化-还原电对 I⁻/I₃⁻, 当染料分子受到激发后, 电子从基态跃迁至激发态并迅速注入 TiO₂ 的导带中, 处于氧化态的染料染料的氧化-还原电位很好的匹配, 长期使用可能出现漏液, 温度变化的对电池影响明显, 同时给电池的封装带来困难。因此, 目前对“Grätzel”型的染料敏化电池主要工作集中在发展固体电解质的染料敏化电池、新型染料开发等方面。

1.1 固体电解质染料敏化电池的开发

1998 年, Grätzel 研究小组^[5]用固体有机空穴材料(OMeTAD)取代了液体电解质, 制备全固型染料敏化

基金项目: 四川大学 05 年度科技创新基金资助项目(2005CF09), 四川大学学生创新基金资助项目(2006G003);

作者简介: 汪映寒(1964-), 男, 教授, 主要从事液晶材料、液晶取向材料和导电聚合物的研究;

* 通讯联系人: Tel: 028-85460823, Email: wangyinghan@vip.sina.com.cn.

http://www.cn

电池,单色光电转化效率[IPCE]达到了 33%,光电转化效率 η 为 0.74%,受到了广泛的关注。固态电解质的利用,可以解决电池的封装、稳定性、安全以及使用温度等诸多问题。目前,固态太阳能电池的研究重点集中寻找最适宜的空穴传输材料,主要包括聚合物凝胶(Polymer Gel, PG)、聚合物电解质(Polymer Electrolyte, PE)、导电聚合物(Conductive Polymer, CP)等。

PG 型染料敏化电池是研究的较早的一类,根据聚合物种类不一样,PG 包括了聚丙烯腈凝胶(PAN-PG)^[8,9]、聚氧化乙烯凝胶(PEO-PG)^[10]、聚氯乙烯凝胶(PVC-PG)^[6]、聚偏二氯乙烯凝胶^[7]等。1995 年, Cao 等^[8]制备掺杂 PAN-PG(PAN/碳酸乙二酯/碳酸丙二酯/乙氰)作为空穴传输材料,经测试 PAN-PG 即使在空气中,也可以很好的保持电导率,制备光电转化效率 η 为 3%~5%的“准”固体电池 $\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}/\text{PAN-PG}$,但是 PAN-PG/ TiO_2 只能在界面处结合,氧化-还原反应也只能在界面处进行,因此处于氧化态的染料分子影响了电池的长期使用稳定性和效率进一步提高。中科院化学所的 Kang 等^[9]用新型季铵盐(PSQAQ)替代了传统的 NaI/I_2 掺杂 PAN 的聚合物凝胶,他们研究了 PAN 和 PSQAQ 在凝胶中含量对光电转化效率影响,结果表明 10%~15%的 PAN 含量在不影响电导率的情况下,对凝胶网络的形成有利,随 PSQAQ 含量的增加,凝胶的电导率出现极值之后反而下降。通过优化电解质的组成和掺杂盐的浓度,得到了 $\eta=4.4\%$ /填充因子 $\text{FF}=0.56$ 的电池。Ren 等^[10]研究不同分子量 PEO-PG 对光电转化效率的影响,得到的电池 IPCE 和 η 均比液体电解质低,用分子量高的 PEO_{2000} -PG 得到的效率高于 PEO_{1500} -PG,他们认为聚合物凝胶网络不能很好和电极接触并且网络内部也存在自身的缺陷,因此能量转化率与液体电解质的相比较低,分子量低的 PEO_{1500} 得到的光电转化效率低。Ileperumaa 等^[11]对聚合物凝胶的种类对光电转化效率的影响进行研究,他们用 PAN-PG 和 PEO-PG 的作为空穴传输材料,前者的平均效率为 2.3%,后者为 0.6%,研究发现 PAN 在凝胶中能以“囊泡”的形式保持聚合物结构,PEO 则为无定形,这样使得 PAN 凝胶的离子迁移率高于 PEO 凝胶,因此离子能更好地进行氧化还原作用。

魏月琳等^[12]用交联的聚丙烯酸电解质(PAA-PE)取代传统的电解质,由于 PAA 为一种交联密度较低的立体网状结构,分子中包含大量的极性基团羟基、羧基,能较好地与 TiO_2 和染料分子相结合,有利于电子的传递。但 PAA 不能充分电离,材料的导电率很低,而且电解质自身网络不能与 TiO_2 的纳米结构很好的结合,得到的光电转化效率只有 0.04%~0.06%。Nerirathna 等^[13]用聚乙烯醇(PVA)作“桥”,利用—OH 之间的氢键将 TiO_2 和染料分子结合,由于 PVA“桥”的加入可以有效地控制载流子之间的复合,使短路电流增大,光电转化效率提高。

聚合物凝胶和聚合物电解质作为空穴传输材料,均有离子在其中起传输电荷的作用,这与液体电解质染料敏化电池很类似,但是它们的离子迁移率低以及与 TiO_2 和染料分子界面的接触更进一步的优化,成为用这类材料制备高性能电池的重要问题。

导电聚合物本身有良好的光敏性和导电性能,且制备较容易,可以作为空穴传输或者兼作敏化剂使用。目前,研究的比较广泛的包括聚噻吩衍生物^[17~20],聚对苯亚乙烯衍生物^[14], C_{60} 及其衍生物^[15a~b]等。Kim 等^[16]制备了聚噻吩衍生物 PTAA、PHT、HPURET 和 PURET 作为敏化剂,研究了不同侧基的聚噻吩对电池性能的影响,侧链上连接有一—COOH 或者—COO—的聚噻吩衍生物得到 η 高于 1%,而侧链为己基 η 仅为 0.18%~0.42%,如果在 N^3 染料存在的情况下,含—COOH 或者—COO—的聚噻吩衍生物,还可以促进配体和中心金属离子的电荷转移。当用烷基取代的聚噻吩衍生物作为空穴传输材料时,传输层和纳米 TiO_2 层不能形成良好的接触,而烷基的长度几乎不影响电池的效率^[17]。Liu 等^[18]合成含—COOH 的新型聚噻吩 **1**,与直接用聚(3-己基噻吩)P3HT 的电池相比, η 增加了一倍左右达到 1.10%,他们认为与 P3HT 相比较, **1** 具有更好的光敏性和激子传输速度,而且—COOH 可以更好与 TiO_2 表面作用,有利于载流子在界面的传输。Uisman 等^[19]用 UV 固化二聚和三聚噻吩,得到了四聚噻吩 **2a** 和六聚噻吩 **2b** 的空穴传输层,且具有良好的光敏性,为空穴传输层的制作提供了新的思路。罗臻等^[20]采用三聚噻吩酸 **3a** 和五聚噻吩酸 **3b** 以及五聚噻吩酸与联吡啶钌染料的混合物分别作为敏化染料,敏化多孔纳米晶 TiO_2 薄膜,结果发现五聚噻吩酸大环分子共轭结构具有良好的电导性,可以很好地提高膜表面电子传输速率,而且低聚

噻吩酸的加入可以有效地敏化 TiO_2 薄膜,提高电池的光电转化效率。Qiao 等^[21]以水溶性的聚噻吩盐 **4** 兼做空穴传输层和增感的作用,制作 $\text{Glass/FTO/TiO}_2/\text{PTEBS/Au}$ 电池,研究表明溶剂蒸发的温度对膜的形态、 TiO_2 的溶解以及纳米结构有明显影响,温度越高光电性能越好,同时溶剂的酸碱度对于盐的吸收有明显的影响,光电转化效率 η 虽仅为 0.13%,但这种电池有希望成为低成本、绿色环保太阳能电池。

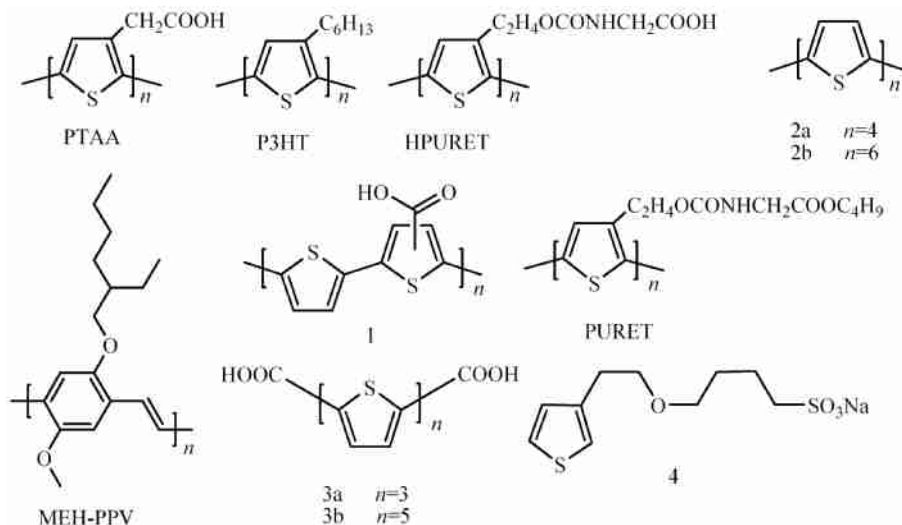


图 1 几种纳米敏化电池用染料的结构^[18~21]

Figure 1 The structure of several dyes used for DSSCs^[18~21]

1.2 新型染料の開発

染料是染料敏化电池的重要组成部分,直接影响电池的效率。在染料敏化电池中常用的染料包括了无机金属配合物、纯有机染料等,但是现在为止无机金属配合物染料应用最多,效率也最好,包括现在达到最高光电转化效率得 N3 染料和“黑染料”。而目前对染料的主要工作集中在优化染料和 TiO_2 膜的界面、合成新型染料等等。多吡啶钌(II)配合物有良好的化学稳定性、对可见光有较好的光谱响应、较长的激发态寿命,多吡啶钌(II)对 TiO_2 的敏化研究最早开始于^[22]上世纪 70 年代中后期,1985 年,Desilvestro 等^[23]将引入羧基的多吡啶钌(II) $\text{Ru}(\text{dcbpy})_3^{4-}$ ($\text{dcbpy}=4,4\text{-二羧基-2,2'-联吡啶}$)用于敏化 TiO_2 ,结果得到了较高速的电子注入,IPCE 达到了 44%,为多吡啶钌(II)配合物的在太阳能电池中的应用打下了基础。后来又在该染料的基础上引入了新的配体 $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{L}_2$, $\text{L}=\text{Cl}^-$ ^[24]、 Br^- ^[25]、 I^- ^[26]、 H_2O ^[27]、 CN^- ^[28]、 NCS^- ^[29]等,其中以 $\text{L}=\text{NCS}^-$ 敏化的效果最好(N3 染料)。Grätzel 等报道的“Black Dye”是目前为止光敏效果最好的染料^[30],但由于 Ru 为稀有金属,价格昂贵,来源有限,人们又尝试用 Fe ^[31]、 Os ^[32]、 Pt ^[33]、 Re ^[34]等金属来取代 Ru,但是目前为止这些配合物敏化的光电转化效率普遍不高。

纯有机的染料与金属配合物染料相比,价格更为低廉,结构更易设计,吸光系数更高。有机类染料种类繁多,研究最多的和光敏性最好的主要是香豆素^[38~46]、二萘嵌苯^[35]、半花菁^[36]、部花菁^[37]等。

日本科学家 Hara 等在香豆素类有机染料的合成和应用上的工作^[38~46]最具有特色,他们合成的 NKX 系列染料,一直是有机染料敏化 TiO_2 的领先水平。这些香豆素类有机染料类衍生物在结构上都有明显的特点,具有供电性质的乙烯基单元($-\text{CH}=\text{CH}-$)和吸电性质的羧基($-\text{COOH}$)或氰基($-\text{CN}$),这样的结构使得它们在可见光区都有强烈的吸收。2003 年,他们^[39]尝试用 NKX2569 作为敏化剂,得到了光电转化效率为 6.8%的纳米敏化电池。不久,他们^[40]用含有噻吩齐聚物和香豆素的新型染料 NKX2677,制备了填充因子 0.74,光电效率 7.7%的太阳能电池,最近他们通过优化电池的结构,同样用 NKX2677 得到了 8.1%的光电转化效率^[45],可以与“黑染料”的电池相媲美。

Hara^[45]和 Schultze 等^[47]还用香豆素和多吡啶钌(II)配合物含双键衍生物共聚得到光敏性聚合物,制备了较高光电效率的电池,为开发新型或者混合型染料,提供了新思路。Thomas 等^[48]合成茚和噻吩的低

聚物,两端各含吸电和供电的端基,结果表明重复单元越多,吸收强度越高,但由于氧化电势的影响,光电转化效率越低。

优化染料敏化电池的结构是得到高效率电池的重要手段,中科院等离子所戴松元^[49]等通过对纳米多孔 TiO₂ 薄膜、染料光敏化剂、电解质、反电极、透明电极等的优化组合,为得到高效率敏化电池,从制备电池的各个细节做了详细的工作,为纳米敏化电池的效率改进提供了指道。

表 1 NKX 系列染料敏化的光电转化效率^[38~46]
Table 1 The efficiency of DSSCs sensitized by dyes (series of NKX)^[38~46]

Dye	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
C343	4.1	0.41	0.56	0.9
NKX2195	7.5	0.49	0.7	2.6
NKX2311	15.2	0.55	0.62	5.2
NKX2384	9.4	0.5	0.65	3.1
NKX2388	12.9	0.5	0.64	4.1
NKX2393	12.8	0.48	0.6	3.7
NKX2398	11.1	0.51	0.6	3.4
NKX2460	2.7	0.34	0.63	0.6
NKX2475	4.5	0.38	0.63	1.1
NKX2510	13.2	0.53	0.67	4.7
NKX2553	10.4	0.71	0.74	5.5
NKX2554	9.9	0.74	0.74	5.4
NKX2569	12.9	0.71	0.74	6.8
NKX2586	15.1	0.47	0.5	3.5
NKX2587	12.1	0.66	0.73	5.8
NKX2593	14.7	0.67	0.73	7.2
NKX2600	12.5	0.68	0.69	5.9
NKX2677	14.8	0.71	0.77	8.1
NKX2697	14.3	0.7	0.64	6.4
NKX2753	16.9	0.54	0.63	5.7

注: J_{sc} 为短路电流, V_{oc} 为开路电压, FF 为填充因子, η 为光电转化效率, C343 为香豆素。

2 C₆₀和碳纳米管/有机材料基电池

2.1 C₆₀/有机材料基电池

1992 年, Science 上^[50]发表了有关共轭聚合物 MEHPPV 与 C₆₀ 之间的光诱导电子转移现象, C₆₀ 作为电子受体材料的双层器件比单层的 MEHPPV 高。C₆₀ 的超快速电子转移现象, 引起了全世界的关注, 人们开始了探索 C₆₀/polymer 电池的道路。几年后, Yu 和 Heeger 等^[51]创造性地用 MEHPPV 和 C₆₀ 衍生物复合, 作为单层的光电太阳能电池, 电子给体材料和受体材料形成连续的互穿网络的结构, 从载流子分流到电子与空穴的收集效率都很高, 载流子的复合几率大大减小, 光电转化效率达到了 2.9%。

C₆₀/Polymer 型太阳能电池按电池材料的形态可以分为: C₆₀/Polymer 双层膜(异质节), C₆₀/Polymer 共混单层膜(本体-异质节), C₆₀/Polymer 齐聚物或高聚物单层膜(同质节)。在 C₆₀ 型的电池中, 给体材料一般为共轭聚合物, 包括聚噻吩和聚苯亚乙烯衍生物等, 而受体材料一般为 C₆₀ 的衍生物 PCBM。在众多材料之中, 研究最多的是聚 3-烷基噻吩(P3AT)/PCBM 和 MEH-PPV/PCBM 两类“本体-异质节”电池。

P3AT 有良好的溶解性、加工性、稳定性以及电活性等^[52], 且 P3AT 的规整结构容易得到^[53, 54], 因此作

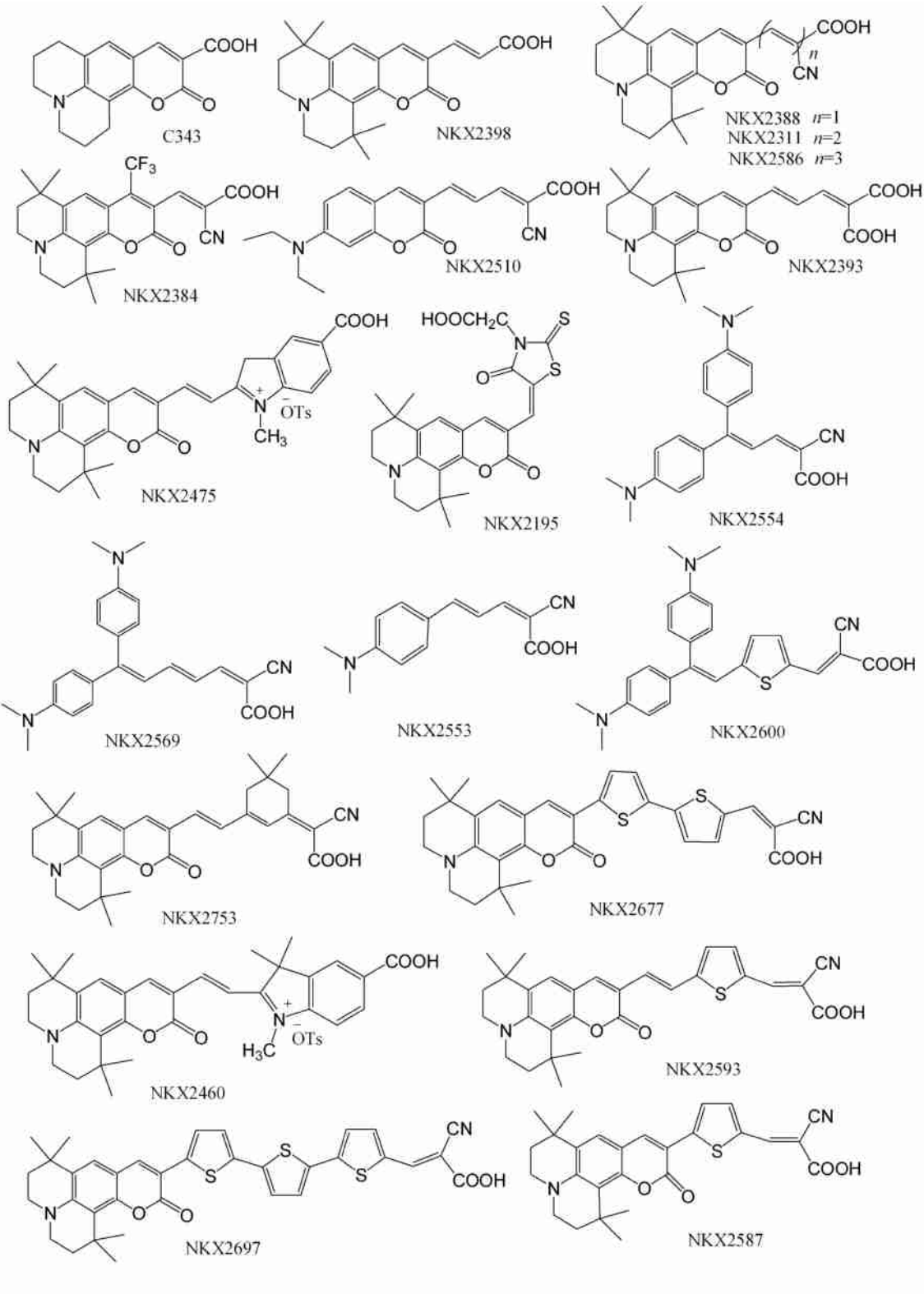


图 2 NKX 系列染料的结构^[38~46]

Figure 2 The structure of dyes(series of NKX)^[38~46]

为给体材料研究广泛,如聚(3-己基噻吩)P3HT^[55],聚(3-辛基噻吩)P3OT^[56],聚(3-十二烷基噻吩)P3DDT^[57],聚(3-十二烷基噻吩亚乙烯)PDDTV^[58]等被广泛用作电子给体材料。其中,P3HT 具有规则的结构,合成步骤简单,有合适的溶解度,带宽适宜且有高的空穴传输率($\mu=0.2/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[59],被认为是电子给体的

最好材料之一。

Mer 等^[60]研究了不同侧基的聚噻吩 P3HT、P3OT、P3DDT 作为电子给体材料,与 C₆₀ 的衍生物 PCBM 构建双层电池。由于侧基的增长,“头尾”连接的立构规整性受到影响,电子和空穴的迁移率降低,所以 η 随侧链增长从 1.54% 降到 0.59%。Schilinsky 等^[61]研究了不同分子量的 P3HT 对电池性能的影响,当分子增大时 P3HT/PCBM(1:1, wt) 膜的吸收波长红移,载流子的迁移率增大,而只有当分子量大于 10⁴ 时,光电转化效率才能超过 2.5%,这可能由于聚合物的聚集态的结构的影响。此外, P3HT/PCBM 共混物的溶剂和对膜的热处理也会影响电池性能,此研究发现^[62],用氯仿溶液得到的膜比用氯苯得到的膜吸收宽,光电转化效率更高,而当对膜进行热处理后发现,氯苯制备的电池性能没有明显变化,而氯仿制备的光电转化效率提高了二倍多,达到了 3.4%。用氯仿得到膜中 PCBM 在 P3HT 中扩散充分,破坏了 P3HT 的自组装结构,当溶剂蒸发以后,共轭聚合物的自由体积减小,得到微相分离的结构,载流子的再结合机会大大减小。Yang 等^[63]用透射电镜和电子衍射的方法研究了 P3HT/PCBM 共混膜的形态,发现热处理后的膜,有纳米尺度上的微相分离,有利于载流子的分离, P3HT 形成结晶结构,有利于空穴的传输。Li 等^[64]用优化电池结构,当 P3HT/PCBM 的共混膜厚度为 63nm,热处理温度 110℃ (10min) 时,得到了 $\eta=4.0\%$ ($V_{oc}=0.607V$, $I_{sc}=10.631mA \cdot cm^{-2}$, $FF=0.617$) 的电池,是目前 P3HT/PCBM 体系最高的光电转化效率。

除聚噻吩衍生物体系外, PPV/PCBM 体系也是研究的热点之一^[65~69]。除一般的聚合物电子给体外,有机小分子作为电子受体也有相关的研究^[70~72]。Kushto 等^[71]合成小分子的电子给体材料联苯二胺衍生物和电子受体材料 C₆₀ 组成的电池,他们考虑用 PEDOT:PSS 直接作为电极材料,与 ITO 玻璃作为电极得到的光电转化效率相当,但是前者的表面电阻很大,电池的填充因子有所降低。Yoo^[70]和 Chu^[72]还用小分子有机半导体丁省作为电子给体,丁省有良好的空穴移动能力并与 C₆₀ 的能级能很好的匹配,并得到了效率分别为 2.78% 和 2.3±0.5% 的电池。

1992 年, Sariciftci 教授发现了 C₆₀ 的光电转移^[50]以后,一直也致力于高效率太阳能电池的开发^[73~77]。2001 年,他们^[73]用氯苯作溶剂制备的 ITO/PEDOT/MDMO-PPV:PCBM (wt 1:4)/LiF/Al, LiF(0.6nm) 用着活化层,减小有机材料和金属的接触电阻,获得了 2.5% 的光电转化效率。后来,他们报道了用同一体系,研究 LiF 层的厚度对光电转化效率的影响,发现当 LiF 厚度为 0.3nm,填充因子 FF 增加 20%,光电转化效率可以达到 3.3%^[75]。

除 PCBM 外, C₆₀ 及其它的 C₆₀ 衍生物作为电子受体材料的研究比较少。C₆₀ 仅能部分地溶解于一些有机溶剂,如苯、甲苯、萘等,这限制了作为功能材料的一些应用范围,因此, C₆₀ 需要进行进一步的功能化改性为衍生物以利于材料的应用,加成反应和环加成反应是能用于对 C₆₀ 改性的两种化学改性方法。华南理工大学曹镛教授研究小组,合成了四种 C₆₀ 衍生物 PCBB、PCBM、BMFC、MEHPFP^[78~79],与 MEH-PPV 组成电池,结果得到光电转化效率 PCBB>PCBM>BMFC>MEHPFP,他们认为 PCBB 和 MEH-PPV 有更好的相容性,因此能形成较好的互穿网络,得到的最高效率为 2.84%。后来^[80],他们通过叠氮烷烃与 C₆₀ 合成了 MPHAC、MPDAC、DMDPDAC,虽然溶解性能有所改善,但是所得到的电池性能较差,光电转化效率最好只有 0.37%。Mwaura 等^[81]用 C₆₀ 的离子性水溶性衍生物 C₆₀-NH₃⁺ 制作的 ITO/PPE-SO₃⁻/C₆₀-NH₃⁺/LiF:Al 电池,用“LBL”从分子水平上控制了电池的结构,但是得到光电转化效率最高仅为 0.041%。Yasuhiko 等^[82]分别制作了 MEH-PPV/C₆₀ 双层和共混物电池,发现双层器件在热处理之后,吸收峰红移达到 ~45nm,通过优化电池结构,在双层器件和共混物的单层器件中分别得到了 0.14% 和 0.20% 的光电转化效率。Ahn 等^[83]用 C₆₀ 和 PPV 衍生物(MDOP-PPV 和 MEH-PPV 的嵌段共聚物)制作的双层器件,由于激子的移动距离很短(<10nm)且材料的载流子迁移能力有限,在 495nm/0.2 MW·cm⁻² 单色光照射下,光电转化效率只有 0.11% 左右。

Waldauf 等^[84],对标准的异质结太阳能电池(P3HT/PCBM)理论计算得到 I-V 曲线,认为减少现有电池材料的缺陷和杂质的含量,将有利于得到更高效率的电池,并预测电池的效率会超过 5%。影响 C₆₀/Polymer 光电转化效率的一个重要因素就是聚合物和 C₆₀ 的相分离问题,为了更好地解决 C₆₀ 衍生物与聚合物的相容性问题,1996 年, Benincori 等^[85]制备了双功能型化合物,即将电子给体材料和电子受体材料通过

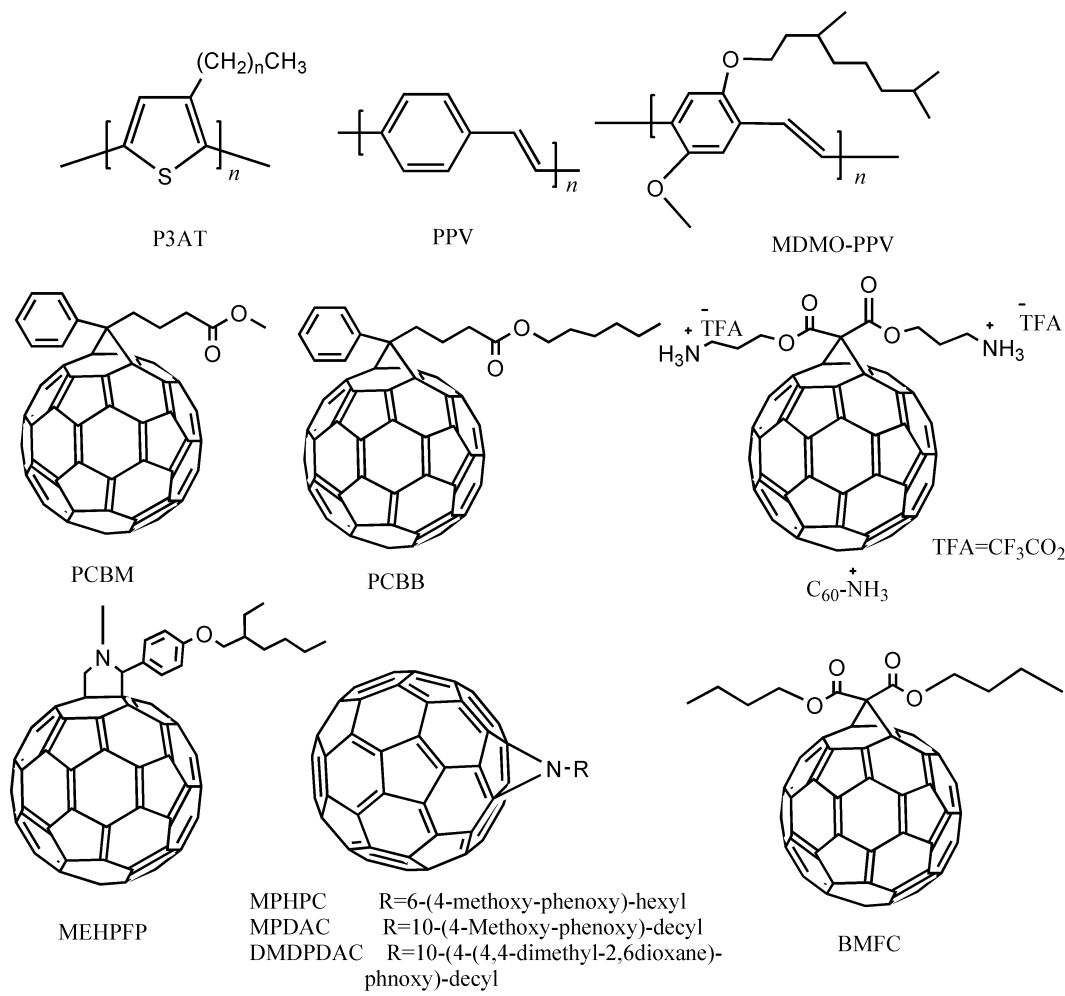
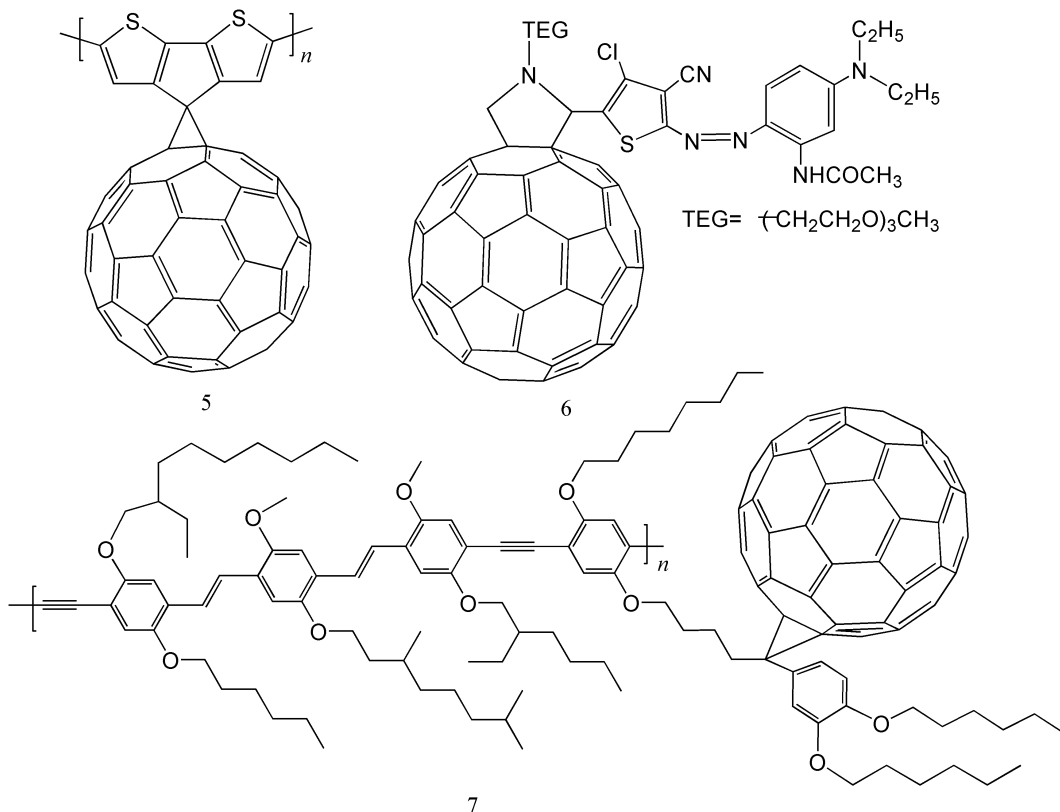


图 3 几类电子受体和电子给体的结构^[52, 65~69, 78~82]
Figure 3 The structure of several kinds of acceptors and donors^[52, 65~69, 78~82]

化学键结合到一起,电子给体材料可以是共轭的齐聚物^[86~88],也可以是长链的共轭聚合物^[89~91]。他们报道用环戊二烯并二噻吩和C₆₀合成双功能聚合物⁵,由于聚合物的溶解性不好,得到的共轭链长度很短,吸收波长与聚环戊二烯并二噻吩相比反而发生蓝移。而后,Ramos等^[92]用含C₆₀的衍生物和寡聚PPV在Pd(PPh)₃的催化下发生缩聚反应,制备了数均分子量在1.62×10⁴的线性高聚物⁷,聚合物在468nm处有最大吸收,并制备了第一个纯双功能化合物基的电池ITO/PEDOT:PSS/5/Al在λ=480nm处IPCE达到6%。Maggini等^[93]合成C₆₀衍生物⁶(NGF),用它制作单层器件ITO/NGF/PEDOT:PSS/Al,并研究了NGF层厚度对电池性能的影响,结果发现NGF厚度越小,得到电池的效率越高,得到了η为0.37%的电池。

2.2 碳纳米管/有机材料基的电池

与C₆₀相比,碳纳米管在太阳能电池中的应用尚处于起步阶段。碳纳米管作为新型的光电材料,受到愈来愈多的关注。单壁碳纳米管(SWNTs)具有一维纳米结构,独特的电学、力学性能和化学稳定性,且与导电聚合物的能级可以较好的匹配,因此,研究比多壁碳纳米管(MWNTs)多。SWNTs是有效的电子受体,可以明显改善期间的光电流和电压^[95],它作为受体材料的研究开始于2002年^[96],用1%的SWMTs与P3OT复合,制作的单层共混膜ITO/P3OT-SWNTs/Al,其开路电压可以上升至0.7~0.9V,短路电流与早期的聚合物电池比较有二个数量级的上升,而填充因子也从0.3增加至0.4,他们认为SWNTs与聚合物形成内部的PN节,这些节是电子有效转移的“分中心”,有利于增加电子至负电极的传输。在他们的工作基础之上,Landi等^[97]用高纯度的P3OT和SWNTs,将P3OT直接镀膜在ITO玻璃ITO/P3OT/P3OT-SWNTs/Al,他们发现P3OT可以良好的附着于SWNTs上,形成良好的分散,可以得到0.98V的高的开路电压。碳纳

图 4 双功能化合物的结构^[85, 92, 95]Figure 4 The structure of donor-acceptor "double-cable" compounds^[85, 92, 95]

米管的加入, 往往使得膜的吸收变窄, Kymakis 等^[98]用 NaPc 敏化制作 ITO/P3OT-NaPc-SWNTs/Al 器件, 膜的吸收可以扩展至 1000nm 左右, 与 ITO/P3OT-SWNTs/Al 相比较, 短路电流明显上升。除 P3OT 之外, 低成本的、环境友好的水溶性噻吩衍生物也可以用于该体系^[99]。

碳纳米管是完整的 Π 电子体系, 经过取代修饰的碳纳米管有良好的溶解性, 但是 Π 电子体系受体破坏, 电学性质往往会产生突变。Rahman 等^[94]用苯并吡衍生物(pyrene⁺)通过 van der Waals 作用和静电作用改性 SWNTs, 得到可溶性的碳纳米管, 合成烷硫基取代的噻吩的共聚物 PSCOOH。结果显示 SWNTs • pyrene⁺/PSCOOH 膜的吸收扩展至 1500nm, 加入 PSCOOH 以后, 膜的表面明显更加光洁、平整, 器件的单色光量子转化效率由 0.1% (375nm) 增加到 1.2% (500nm), 通过增加 SWNTs • pyrene⁺/PSCOOH 膜的层数, 可以明显提高器件的光电流, 他们获得了单色光量子转化效率由 9.3%。

2.3 碳纳米管/有机材料基的电池的相关理论

金属-绝缘体-金属(MIM)理论是解释这两类电池开路电压的重要理论之一^[100, 101], 认为在这两种太阳能电池中, 聚合物可以视为绝缘体, 对载流子没有贡献, 所以在该模型中电池的开路电压可以写为电池两个电极的功函数之差, 但该理论仅实用于高纯度的聚合物体系。

MIM 理论可以很好的解释一些电池的开路电压。Bhattacharyya 等^[100]用 N-苊基马来酰亚胺(PM)敏化 SWNTs, 并制备 ITO/P3OT-SWNTs/Al 和 ITO/P3OT:SWNTs+PM/Al 两种器件, 紫外光谱测试表明, P3OT:SWNTs+PM 在 420nm 到 610nm 的波长范围内有较宽的吸收。在没有 PM 敏化情况下, 器件的短路电流和开路电压分别为 $5.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 0.5V, 而染料敏化后则变为 $0.18\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 0.6V。如果用 MIM 理论来解释 V_{oc} , 在两个电极没有变的情况下, V_{oc} 值应该不变。但是实际却变化明显, 这也只能用电子给体的 HOMO 和电子受体的 LUMO 之差加以解释。光短路电流的升高是因为染料的引入, 光生电流发生在染料层, P3OT 和 SWNTs 仅仅充当空穴和电子的传输层。染料分子的引入使光电转化效率从 $7.5 \times 10^{-4}\%$ 升高到 0.036%, 提高了 2 个数量级。

Kymakis 等^[101]以 MIM 理论为基础,通过改变器件的金属电极来实现高的开路电压,他们固定 ITO 电极不变,用 ITO/P3OT/metal 器件结构,ITO 的功函数为 $\Phi_{\text{ITO}}=4.7\text{eV}$,当用 Al ($\Phi_{\text{Al}}=4.3\text{eV}$)作电极时,获得开路电压为 $V_{\text{oc}}=0.35\text{V}$ 。当用 Al ($\Phi_{\text{Au}}=5.1\text{eV}$)作电极时,获得开路电压为 $V_{\text{oc}}=-0.4\text{V}$ 。但是当用 SWTN 与 P3OT 组合为异质结的时候, $V_{\text{oc}}=0.75\text{V}$ 明显提高,相应的与其它的 PN 电池一样, V_{oc} 的上限为电子给体的 HOMO 和电子受体的 LUMO 之差,在该体系中 P3OT HOMO 为 5.25V , $\Phi_{\text{SWNT}}=4.5\text{V}$,结果 $V_{\text{oc}}=0.75\text{V}$ 与理论很接近。同时,短路电流 I_{sc} 随着光照增加而增加但是 V_{oc} 的变化不大。

3 纯有机太阳能电池

到目前为止,制作最广泛、效率较高的电池都是基于本体异质结的 PN 结。器件一般由作为给体的 P 型材料(多为共轭聚合物)和作为受体的 N 型材料(多为 C_{60} 的衍生物)组成, C_{60} 衍生物也是目前为止,效果最好、研究最多的受体材料。但是在成膜的过程中,由于两种材料在有机溶剂中的溶解能力差异较大,成膜后总有形态上的缺陷,比如相分离、结晶缺陷等等,这些会影响激子的产生、分离,载流子的传输以及整个电池的效率。 C_{60} 与聚合物材料相比,价格昂贵,在可见光区的吸收较弱,而聚合物材料不仅吸收很强,而且很容易对主链或者侧链进行改性,以改进材料的光、电性能等等。纯有机材料太阳能电池按活性层的组成一般可以分为三种类型,即 Polymer/Dye、Polymer/Polymer 和 Dye/Dye,前两种是纯有机电池的热点。

二萘嵌苯(peryene)作为染料有着广泛的用途,同时它的分子存在大的共轭体系,光敏性优良,而且较容易结晶,得到较规则的结构,有利于电子的传输。Dittmer 等^[103]用二萘嵌苯的衍生物 PPEI 代替 C_{60} 作为电子受体,结果表明当 PPEI 含量达到 20% 后,PPEI/MEH-PPV 的荧光几乎淬灭,MEH-PPV 中的载流子生成是受 PPEI 的影响的,引入 PPEI 后器件的外量子效率上升 5 倍。后来,他们^[104]对同一体系进行了更深入的研究,调节 PPEI 的比例为 30% 左右(质量比),荧光效率最低,外量子效率达到 0.71%。用 AFM 研究表明,当 PPEI 比例高于 50% 时,就会出现结晶。经过热处理温度上升,晶体大小在一个微米逐渐增加至 $10\mu\text{m}$ 左右,随着 PPEI 结晶后的整齐排布,分子的有序性增加,电导率升高,外量子效率也随之增加。Yang 等^[105]合成二萘嵌苯的衍生物 TMEP、THEP 和 TCHEP,与 P3HT 以 1:1(wt)组成电池,结果表明二萘嵌苯的加入比纯 P3HT 或者加入二酰亚胺 PV,开路电压有较大提高,这是二萘嵌苯的液晶特性以及拉电子基团共同作用,也表明了二萘嵌苯的加入有利于载流子的分离和电子/空穴的传输。在三种衍生物中,TMEP 的侧基拉电子作用效果最为明显,光电转化效率也最高 $8.9\times 10^{-3}\%$ 。Dittmer 等^[107]研究了二萘嵌苯衍生物 EP-PTC 和 P3HT 体系激子产生的机理,EP-PTC:P3HT (80:20)体系表明激子主要在 EP-PTC 中产生,而实际的外量子效率比理论效率低主要是因为 EP-PTC 并非完全以晶体的形式存在,而是团聚在聚合物基体中,产生了电子陷阱。而经过 80°C 热处理后,同样的体系外量子效率提高近 1.6 倍,他们认为团聚在聚合物基体中的 EP-PTC 受热时可以脱离聚合物基体,高温下粒子迁移率增加,电子陷阱减少,而在 AFM 下的确看到了 EP-PTC 晶体排列更加规则。

Petrtsch 等^[106]以酞菁和酞菁铜染料为电子给体,peryene 作为电子受体制作器件 ITO/HPc:peryene (1:1, wt, 下同)/Al, ITO/CuPc/peryene/Al, ITO/HPc:peryene (9:1)/peryene /Al, 荧光效率受 peryene 含量的影响较大,含量小于 80% 时荧光几乎被淬灭。对于双层器件,外量子效率在 490nm 附近出现峰值,单在 $600\text{--}800\text{nm}$ 的效率也比较大,表明 CuPc 对光电流也有一定的贡献。对于共混物的器件,也在 500nm 附近有最大外量子效率,但是几乎是双层器件的 2 倍。对于混合型的器件,外量子效率比前两者都低,研究表明 HPc 对器件的光电流贡献很小,活性层与两个电极之间不能形成良好的欧姆接触。

Manoj 等^[108]采用能隙较小、热稳定性好的邻二氮杂菲衍生物 BBL 作为受体材料,分别制作了 ITO/P3OT/BBL/Au 和 ITO/MEHPPV/BBL/Au, 双层器件提高了电池的短路电流 2~4 个数量级,这是由于光活性层为两相的界面层,在两聚合物的界面处有良好的载流子生成、分离与传输。他们用热激电流 TSC 的方法定性的描述了“界面陷阱”,当升高温度时,缺陷中电子/空穴得到释放,而总的电子/空穴释放数目 P3OT/BBL 比 MEHPPV/BBL 高几个数量级,这表明相界面形成时,聚合物的能级和表面形态会影响缺陷的

数量,但是电池的光电转化效率仍很低,在 $\lambda=532\text{nm}$ 处单色光光电转化效率仅为 1.5%。

Ridolfi 等^[109]用聚噻吩的两种衍生物 P3HT、T5OHM 分别做电子给体和电子受体,扫描电镜观察到两相的界面处仍可以观察到微相分离,X 射线衍射研究表明可能原因是 T5OHM 存在较大程度的结晶,载流子的有效分离和传输仍然可以进行,调节两种衍生物的配比,当 T5OHM 的含量在 40%~50%时,得到电池最高效率为 $6.1\times 10^{-2}\%$ (比纯 P3HT 的器件增加 60 倍)。同时他们研究了不同的溶剂对膜形态的影响^[110],甲苯作为 P3HT 的不良溶剂,成膜后大量的 P3HT 富集在 PEDOT:PSS 表面,T5OHM 晶体覆盖于最上层,紫外可见光谱数据表明膜在 545nm 和 592nm 有吸收峰值,592nm 处的峰值正好是与 P3HT 附着在 T5OHM 晶体上有关系的。氯苯是两个组分的良溶剂,但是沸点相对于甲苯高,挥发的速度低,因此形成的 T5OHM 晶体较大,因此膜的表面粗糙度比用甲苯所成的膜高。当采用氯仿作溶剂时,它的挥发速度快,T5OHM 所形成的晶体大小在几百个纳米附近,该过程为一个动力学控制过程,T5OHM 和 P3HT 可以形成良好的分散。不久,他们^[111]合成的两种苯并噻吩的“V”型衍生物 BT1 和 BT2,BT1 在噻吩环有取代的环己基,分子扭曲变形的同时分子间间距增大,使分子间的作用减弱,作为电子受体对电子的传输不利,得到的效率 0.3%不如 BT2 的 0.4%高。

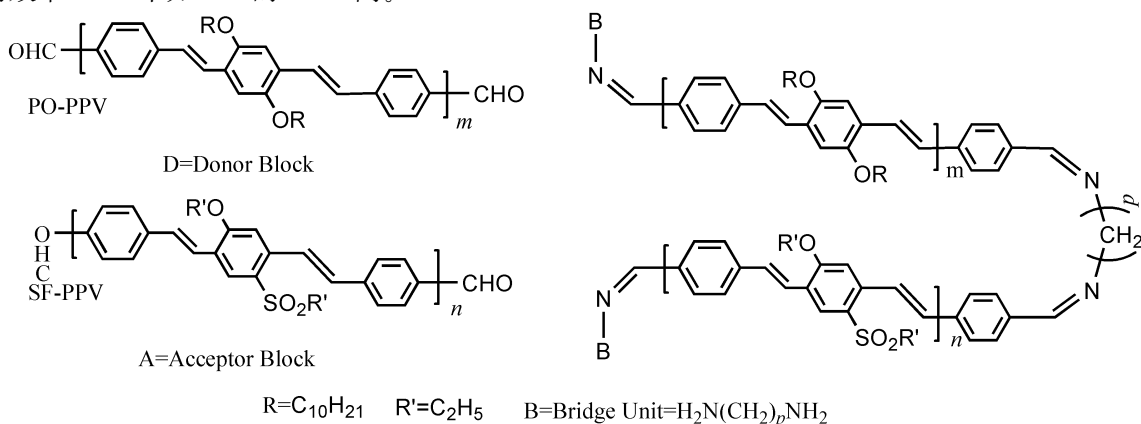


图 5 PO-PPV 和 SF-PPV 嵌段聚合物的-DBAB-型结构^[85,92,95]

Figure 5 Chemical structure of DBAB systems based copolymer of RO-PPV & SF-PPV^[85,92,95]

Zhang 等^[112]合成吡啶乙烯衍生物 EHH-PPyPzV,其 LUMO 和 HOMO 能量与 MEH-PPV 较匹配,他们对 MEH-PPV 和 EHH-PPyPzV 的单层/双层都做了详细的研究,用 M/E 和 $M_{19}E_1/M_1E_{19}$ (MEH-PPV:EHH-PPyPzV =19:1or1:19,wt,下同)的双层器件开路电压达到 0.93V,单层器件 M_1E_{19} 和 $M_{19}E_1$ 的短路电流较小,仅为 40 μ A 左右,所以光电转化效率双层优于单层器件,但是,最高仅为~0.03%。Deng 等^[113]研究了一系列的有机分子与 MEH-PPV 的共混膜的光电性能,这些有机分子的 LUMO 能量与 C_{60} 接近($\pm 1\text{eV}$ 的范围),结果表明电池的开路电压随 LUMO 能量增加线性递减,温度对含有机分子的电池的光电流的影响明显,随着温度的升高光电流增加,而且最佳效果增加至与 MEHPPV: C_{60} 接近,这表明了影响电池性能的主要因素为载流子在材料中的传输。Veenstra 等^[114]用两种聚对苯亚乙烯的衍生物 MDMO-PPV 和 PCNEPV 组成电池,他们用“溶解—脱离”的方法(用水溶解 PEDOT,让共混膜脱离)研究了温度对共混膜形态的影响,经过热处理后“活性层”(activity layer)的背面粗糙度 $<2\text{nm}$,而光电流几乎成倍增加。Camaioni 等^[115]合成了一系列的 S,S-二氧代齐聚噻吩,通过用 P3HT 组成电池研究了寡聚噻吩结构对电池性能的影响,结果表明取代基团的数量和种类将影响它们的溶解度,进而影响共混膜的形态以及电池的效率,4 和 P3HT 组成的电池完成了 $6.0\times 10^{-2}\%$ 的光电转化效率。

为了更好地解决电池中激子和载流子的损失问题,三元结构的嵌段共聚物-DBAB-被用于实践。在该结构中,“D”是作为给体材料的共轭分子,“A”是受体材料的共轭分子,“B”是用了连接共轭分子的柔性非共轭链段,一般来说,“B”的 HOMO 能量低于受体“A”的 HOMO 能量,其 LUMO 能量高于给体“D”的 LUMO 能量。由于柔性链段 B 的加入,使链段较硬的共轭链可以很好地进行自组装,形成更有序的结构,同时可

以有效地阻止载流子的再结合。Sun 等^[116a]用 PPV 的含—CHO 的衍生物 RO-PPV 和 SF-PPV 合成 DBAB-结构的嵌段聚合物,扫描电子显微镜结果表明,三嵌段的结构有利于双连续的聚合物网络形成,经桥连接后物载流子迁移能量是以前的 ~ 100 倍。

4 展望

导电聚合物作为新型的半导体材料,在光电器件中已经有了广泛的应用,低能隙、溶解性好的聚合物是人们研发的热点。随着导电聚合物基太阳能电池研究的不断深入,将着重围绕以下几个方面开展工作:

- (1) 合成低能隙的导电聚合物,这样可以充分吸收太阳能,以提高光电转化效率;
- (2) 制备新型的 N 型导电聚合物,取代传统的受体材料,充分改善两者的相溶性;
- (3) 制备兼具 P 型和 N 型的复合型聚合物,制作新型的单层器件。

随着新材料的不断涌现,聚合物太阳能电池在光电转化效率、稳定性和寿命方面存在的问题都将会逐一解决。

参考文献:

- [1] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. *J Appl Phys*, 1954, 25(5): 676~677.
- [2] Martin A G, Keith Emery, David L K, et al. *Pro Photo Res & Appl*, 2005, 13 (5): 387~392.
- [3] (日)雀部博之主编,导电高分子,曹镛等译,科学出版社,1989: 61.
- [4] Regan O, Graetzel B M. *Nature*, 1991, 353: 737~740.
- [5] Bach U, Lupo D, Comte P, et al. *Nature*, 1998, 395: 583~585.
- [6] Rahman M Y A, Salleh M M, Talib I A, et al. *J Pow Sources*, 2004, 133: 293~297.
- [7] Kima J H, Kanga M S, Kima Y J, et al. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 579~584.
- [8] Cao F, Oskam G, Searson P C. *J Phys Chem*, 1995, 99(47): 17071~17073.
- [9] Kang J, Li W, Wang X, et al. *J Appl Electr*, 2004, 34: 301~304.
- [10] Ren Y, Zhang Z, Fang S, et al. *Sol Ener Mat & Solar Cel*, 2002, 71: 253~259.
- [11] Ilperumaa O A, Dissanayake M A K L, Somasunderama S, et al. *Sol Ener Mat & Solar Cel*, 2004, 84: 117~124.
- [12] 魏月琳, 黄昀, 吴季怀, 等. *人工晶体学报*, 2005, 34(3): 412~416.
- [13] Nevirathna M K I, Pitigala P K D D P, Tennakone K, et al. *J Phys Chem B*, 2005, 109(33): 16030~16033.
- [14] Song M Y, Kim K J, Kim D Y. *Sol Ener Mat & Sol Cel*, 2005, 85: 31~39.
- [15] a) Kamat P V, Haria M, Hotchandani S. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 5166~5170; b) Ravirajan P, Haque S A, Poplavskyy D, et al. *Thin Solid Films*, 2004, 451: 624~629.
- [16] Kim Y G, Walker J, Samuelson, L A, et al. *Nano Lett*, 2003, 3(4): 523~525.
- [17] Zafer C, Arapirek C, Sariciftci N S, et al. *Sol Ener Mat & Sol Cell*, 2005, 88: 11~21.
- [18] Iu J, Kadnikova E N, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(31): 9486~9487.
- [19] Uisman C L, Huijser A, Donker H, et al. *Macromolecules*, 2004, 37(15): 5557~5564.
- [20] 罗臻, 谭庶欣, 翟锦, 等. *高等化学学报*, 2004, 25(1): 154~156.
- [21] Qiao Q, Mcleskey J T. *J Appl Phys Lett*, 2005, 86: 153501-1~3.
- [22] Clark W D K, Sutin N, *J Am Chem Soc*, 1977, 99(14): 4676~4682.
- [23] Desilvestro J, Graetzel M, Kavan L, et al. *J Am Chem Soc*, 1985, 107(10): 2988~2990.
- [24] a) Chatzivasiloglou E, Stergiopoulos T, Spyrellis N, et al. *J Mat Pro Tech*, 2005, 161(1~2): 234~240; b) Dong W, Lsohn M, Richard, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108(43): 16642~16653.
- [25] Luukkanen S J, Haukka M, Eskelinen E, et al. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 11: 1992~1998.
- [26] a) Kohle O, Ruile S, Gratzel M. *Inorg Chem*, (Article) 1996, 35(16): 4779~4787; b) Johansson E M, Sandell A, Siegbahn H, et al. *Synth Metals*, 2005, 149: 157~167.
- [27] Liska P, Vlachopoulos N, Mohammad K, et al. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 3686~3687.
- [28] a) Loiseau F, Marzanni G, Quici S, et al. *Chem Commun*, 2003(2): 286~287; b) Argazzi R, Bignozzi C A, Yang M, et al. *Nano Lett*, 2002, 2(6): 625~628.
- [29] a) Yanagida M, Islam A, Tachibana Y, et al. 2002, 8: 963~965; b) Bauer C, Boschloo G, Mukhtar E, et al. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 12693~704.

- [30] Hagfeldt A, Gratzel M. *Acc Chem Res*, 2000, 33, 269~277.
- [31] Kuciauskas D, Freund M S, Gray H B, et al. *J Phys Chem B*, 2001, 105(2), 392~403.
- [32] Bergeron B V, Kelly C A, Meyer G J, et al. *Langmuir*, 2003, 19(20), 8389~8394.
- [33] Islam A, Sugihara H, Hara K, et al. *New J Chem*, 2000, 6, 343~345.
- [34] 孙世国, 彭孝军, 徐勇前, 等. *大连理工大学学报*, 2004, 44(4), 498~501.
- [35] Ferrere S, Gregg B A. *New J Chem*, 2002, 26, 1155~1160.
- [36] Chen Y S, Li C, Zeng H, et al. *J Mater Chem*, 2005, 15, 1654~1661.
- [37] Yao Q H, Lu Shan, Li F Y, et al. *New J Chem*, 2003, 27, 1277~1283.
- [38] Hara K, Sayama K, Ohga Y, et al. *Chem Commun*, 2001, 569~570.
- [39] Hara K, Kurashige M, Ito S, et al. *Chem Commun*, 2003, 252~253.
- [40] Hara K, Kurashige M, Y Dan oh, et al. *New J Chem*, 2003, 27, 783~785.
- [41] Hara K, Sato T, Katoh R, et al. *J Phys Chem B*, 2003, 107, 597~606.
- [42] Hara K, Tachibana Y, Ohgab Y, et al. *Sol Ener Mater & Sol Cel*, 2003, 77, 89~103.
- [43] Hara K, Dan oh Y, Kasada C, Ohga Y, et al. *Langmuir*, 2004, 20, 4205~4210.
- [44] Wang Z S, Hara K, Dan O Y, et al. *J Phys Chem B*, 2005, 109, 3907~3914.
- [45] Hara K, Wang Z S, Sato T, et al. *J Phys Chem B*, 2005, 109, 15476~15482.
- [46] Hara K, Sato T, katoh R, et al. *Adv Func Mater*, 2005, 15, 2, 246~252.
- [47] Schultze X, Serin J, Adronov A, et al. *Chem Commun*, 2001, 13, 1160~1161.
- [48] Thomas K R J, Lin J T, Hsu Y Ch, et al. *Chem Commun*, 2005, 32, 4098~4100.
- [49] 戴松元, 孔凡太, 胡林华, 等. *物理学报*, 2005, 54, 1919~1926.
- [50] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. *Science*, 1992, 258, 1474~1476.
- [51] Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. *Science*, 1995, 270(5243), 1789~1791.
- [52] Chen T A, Wu X, Rieke R D, *J Am Chem Soc*, 1995, 117(1), 233.
- [53] Camaioni N, Catellani M, Luzzati S, et al. *Synth Met*, 2001, 125(3), 313~317.
- [54] Wu X M, Chen T A, Rieke, et al. *Macromolecules*, 1996, 29(24), 7671~7677.
- [55] a) A Ibrahim, Maher, Sensfuss, et al. *Sol Ener Mater & Sol Cel*, 2005, 85(2), 277~283; b) Yang S F, Fan L Z, Yang S H. *J Phys Chem B*, 2004, 108, 4394~4404.
- [56] Gebeyehu D, Brabeca C J, Padinger F, et al. *Synth Met*, 2001, 118(1~3), 1~9.
- [57] Gebeyehu D, Brabeca C J, Padinger F, et al. *Synth Met*, 2001, 118(1~3), 1~9.
- [58] Adam P S, Rachel R S, Barney E T, et al. *Chem Mater*, 2004, 16, 4687~4692.
- [59] Lmann A U, Ficker J, Fix W, et al. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2001, 665, 265~270.
- [60] Mer A I, Klaus R H, Schroedner M, et al. *Phys Mater Appl*, 2005, 6(2), 65~77.
- [61] Schilinsky P, Asawapirom U, Scherf U, et al. *Chem Mater*, 2005, 17, 2175~2180.
- [62] Maher A I, Oliver A, Steffi S, et al. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(20), 1~3.
- [63] Yang X N, Joachim L, Sjoerd C W, et al. *Nano Lett*, 2005, 5(4), 579~583.
- [64] Li G, Shrotriya V, Yan Y, et al. *J Appl Phys*, 2005, 98, 043704(1~5).
- [65] Mozer A J, Denk P, Scharber M C, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108(17), 5235~5242.
- [66] Deng X, Zheng L, Yang C, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108(11), 3451~3456.
- [67] Ichiko Y Y, Shigeru T, Takasu J. *J Appl Phys, Part 1*, 2005, 44(3), 1296~1300.
- [68] Mihailitchi, Valentin D K, Anton L J, et al. *Adv Fun Mater*, 2005, 15(5), 795~801.
- [69] Duren V, Jeroen K J, Xiao N Yang, et al. *Adv Fun Mater*, 2004, 14(5), 425~434.
- [70] Yoo S, Domercq B, Kippelen B. *J Appl Phys*, 2005, 97(10), 103706-1~9.
- [71] Kushto G P, Woohong K, Zakya H K. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(093502), 1~3.
- [72] Chu Ch W, Shao Y, Shrotriya V. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(243506), 1~3.
- [73] Sean E S, Brabec C J, Sariciftci N S. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(6), 841~843.
- [74] Nogueira A F, Montanari I, Nelson J, et al. *J Phys Chem B*, 2003, 107, 1567~1573.
- [75] Brabec C J, Shaheen S E, Winder C, et al. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(7), 1288~1290.
- [76] Cravino A, Zerza G, Neugebauer H, et al. *J Phys Chem B* 2002, 106, 70~76.
- [77] Campos L M, Tontcheva A, Gunes S, et al. *Chem Mater*, 2005, 17(16), 4031~4033.
- [78] 郑立平, 周清梅, 王飞, 等. *化学学报*, 2004, 62(1), 88~94.
- [79] Zheng L, Zhou Q, Deng X, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108(32), 11921~11926.
- [80] 王飞, 周清梅, 郑立平, 等. *高等学校化学学报*, 2004, 26, 719~722.

- [81] Mwaura J K, Pinto M R, Witker D, et al. *Asap Article*, 2005 (21), 10119-10126.
- [82] Yasuhiko H, Ichiko Y, Shigeru T, et al. *J Appl Phys, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2005, 44(3), 1296~1300.
- [83] Ahn Y J, Kang G W, Lee C H, et al. *Synth Metals*, 2003, 137(1~3), 1447~8.
- [84] Waldauf C, Pavel S, Jens C, et al. *Thin Solid Films*, 2004, 451~452, 503~507.
- [85] Benincori T, Brenna E, Sannicolò F, et al. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1996, 35(6), 648~651.
- [86] Takumi N, Mamoru F, Yasuyuki A, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108(30), 10700~10710.
- [87] Fujitsuka M, Makinoshima T, Ito O, et al. *J Phys Chem B*, 2003, 107(3), 739~46.
- [88] Fujitsuka M, Matsumoto K, Ito O, et al. *Res Chem Inter*, 2001, 27(1~2), 73~88.
- [89] Fengling Zh, Mattias S, Mats R A, et al. *Adv Mater*, 2001, 13(24), 1871~1874.
- [90] Bruno J, Philippe B, Eric L, et al. *Macromolecules*, 2003, 36(9), 3020~3025.
- [91] Ramos A M, Rispens M T, Hummelen J C, et al. *Synth Metals*, 2001, 119(1~3), 171~172.
- [92] Ramos A M, Rispens M T, Van Duren J K J, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(27), 6714~6715.
- [93] Maggini M, Possamai G, Menna E, et al. *Chem Commun*, 2002, 18, 2028-2029.
- [94] Rahman G M A, Guldi D M, Cagnoli R, et al. *Chem Soc*, 2005, 127, 10051~10057.
- [95] Valentini L, Kenny J M. *Polymer*, 2005, 46, 6715-6718.
- [96] Kymakis E, Amaratunga G A J. *Appl Phys Lett*, 2002, 80, 112-114.
- [97] Landi B J, Raffaele R P, Castro S L, et al. *Prog Photo: Res Appl*, 2005, 13, 165~172.
- [98] Kymakis E, Amaratunga G A J. *Sol Ene Mater & Sol Cel*, 2003, 80, 465-472.
- [99] Rud J A, Lovell L S, Senn J W, et al. *J Mater Sci*, 2005, 40, 1455-1458.
- [100] Bhattacharyya S, Kymakis E, Amaratunga G A J, *Chem Mater*, 2004, 16, 4819~4823.
- [101] Kymakis E, Alexandrou I, Amaratunga G A J, *J Appl Phys*, 2005, 93(3), 1764~1768.
- [102] Feng W, Jie L, Kaixia Y, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(6), 2253~2260.
- [103] Dittmer J J, Petritsch K, Marseglia E A, et al. *Synth Metal*, 1999, 102, 879~880.
- [104] Dittmer J J, Lazzaroni R, Leclerc Ph, et al. *Sol Ener Mater & Sol Cel*, 2000, 61, 53~61.
- [105] Yang M J, Lu S L, Li Y. *J Mater Sci Lett*, 2003, 22(11), 813~15.
- [106] Petritsch K, Dittmer J J, Marseglia E A, et al. *Sol Ener Mater & Sol Cel*, 2000, 61, 63~72.
- [107] Dittmer J J, Elisabeth A M, Richard H. *Fri Adv Mater*, 2000, 12(17), 1270~1273.
- [108] Manoj A G, Alagiriswamy A A, Narayan K S, *J Appl Phys*, 2003, 94(6), 4088~95.
- [109] a) Giovanni R, Nadia C, Paolo S, et al. *J Mater Chem*, 2005, 15(8), 895~901; b) Giovanni R, Laura F, Giovanna B, et al. *J Mater Chem*, 2005, 15(17), 1704~1707.
- [110] Giovanni R, Favaretto L, Barbarella G, et al. *J Mater Chem*, 2005, 15, 1704~1707.
- [111] Camaioni N, Ridolfi G, Fattori V, et al. *J Mater Chem*, 2005, 15, 2220~2225.
- [112] Zhang F L, Jonforsen M, Johansson D M, et al. *Synth Metals*, 2003, 138(3), 555~60.
- [113] Deng X, Zheng L, Yang C, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108(11), 3451~3456.
- [114] Veenstra S C, Verhees W J H, Kroon J M, et al. *Chem Mater*, 2004, 16(12), 2503~2508.
- [115] Camaioni N, Ridolfi G, Fattori V, et al. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(11), 1901~1903.
- [116] a) Shajing S S, Bonner C E, *Synth Metals*, 2005, 154, 65~68; b) Shajing S S, Fan Z, Yiqing W, et al. *Inter Soc Opt Eng*, 2004, 5624, 182~192; c) Shajing S S, *Sol Ener Mater & Sol Cel*, 2003, 79(2), 257~264.

Research Progress on Solar Cells Based on Organic Materials

HE Jie SU Zhong-ji XIANG Li WANG Jian WANG Ying-han

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering; College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Organic material is one of the most intensively investigated materials used for solar cells. Material and the mechanism of solar cells are summarized detailedly. Especially research progress of solar cells based on conductive polymer is also reported in detail.

Key words: Conductive polymer; Solar cells; Conjugated polymer; Materials of cells