

知识介绍

聚合物太阳能电池给体材料研究进展

侯宪冰, 马晓燕*, 朱小波

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要:随着能源和环境问题日益严重,人们日益关注于太阳能的开发和应用。同时,无机太阳能电池因其自身原因而受到限制,聚合物太阳能电池受到更多的关注。在聚合物基的太阳能电池中,给体材料制约着电池效率的提高,其中材料的带隙和能级是影响其性能的主要因素。而通过研究和选取具有合适带隙和能级的给体材料可以有效地调节电池器件的效率。本文介绍了太阳能电池给体材料的设计原则与主要影响因素,并叙述了近年来该领域内的研究进展和以及发展前景。

关键词: 聚合物太阳能电池; 给体材料; 能级; 带隙

引言

在过去的几十年中,太阳能电池得到了很快的发展。其中无机太阳能电池的研究最为成熟,市场化程度最高。无机太阳能电池主要以晶体硅和无机化合物等半导体作为光敏材料,其优异的性能在航空、航天等高技术领域占据着无法取代的地位。但其制备成本高、工艺复杂、质量大、柔韧性差,难以大面积制备等缺点,很大程度上限制了它的应用^[1]。

虽然,聚合物太阳能电池在光电转化效率方面没有硅电池高效,但聚合物太阳能电池质量轻,成本低、制备方法比较简便,因而引起了国内外学者和企业界的极大关注,成为目前研究和开发的热点。聚合物太阳能电池的光电转换是基于光伏效应,其光电转换过程为:给体材料吸收光子并跃迁至激发态,产生激子;激子在给体相扩散,当其扩散到给体和受体界面时,在给体和受体的最低未占分子轨道(LUMO)能级差(ΔE)作用下,通过电子转移分离为自由载流子;自由载流子在内建电场的作用下迁移到两极,被两极收集形成电流^[2]。

聚合物太阳能电池效率低是由太阳能电池自身的构造造成的,研究发现,通过构筑合适的给体材料,使聚合物太阳能电池中给受体材料能够很好的结合与优化,是提高聚合物太阳能电池能量转化效率的重要途径^[3]。

本文从以下几个方面概述了研究给体材料的方法,并对近年来在给体材料方面的研究进行简单的叙述。

1 给体材料的设计原则

活性层通过光诱导作用产生激子后,激子要在活性层中扩散到给受体界面处,并在能级差以及内建电场作用下使激子发生分离与传输。从这个过程来看,活性层的迁移率对于器件性能来说是一个关键的因素。因此载流子迁移率与活性层的表面形貌,给受体之间的相分离程度有重要的关系。

收稿:2011-3-17; 修回:2011-6-14;

作者简介:侯宪冰(1990—),男,西北工业大学应用化学系在读硕士,主要从事导电聚合物及其性能方面的研究;

* 通讯联系人:E-mail: m_xiao_yana@nwpu.edu.cn.

实验证明,当空穴和电子的迁移率达到两个数量级不同时,光电流就会受到空间电荷效应的限制。另外,空间电荷效应以及高比例的激子复合对于填充因子的提高也有一定的制约作用。目前人们通过选择不同的溶剂、热退火^[4,5]、增强界面处激子分离、改变给受体混合比率等方法来解决这些问题。同时活性层材料自身的迁移率也对整个器件迁移率起着决定因素,人们目前多通过选择引入强的空穴传输和电子传输能力基团以及调节两者之间比例来提高材料的迁移率和控制空穴、电子迁移率的平衡。

共轭聚合物的吸收光谱与太阳光的发射光谱的不匹配是太阳能电池装置低转化率的主要原因之一。因此,降低能带宽度,合成低带隙共轭聚合物可以提高其吸光度。然而,聚合物能带隙的降低会使器件的开路电压(V_{oc})降低,从而导致能量转换效率(PCE)降低。同时,材料的分子能级也是制约能量转换效率的重要原因。较大的能级差使得吸收光子所产生的大部分能量损失掉,导致器件的开路电压降低^[6]。

聚合物太阳能电池中激子的结合能为 0.2~0.4 eV, LUMO 能级差(ΔE)只需要 0.3 eV 就可以使激子有效地分离。目前最常用的两种光敏层材料 P3HT 和 PCBM 的 LUMO 能级相差为 1.2 eV,在激子分离过程中造成了巨大的能量损失,导致电池 V_{oc} 只有 0.6 V 左右, PCE 不高于 4.5%^[7,8]。

因此,为了获取较高的开路电压,提高转换效率,聚合物太阳能电池给体材料应具有合适的带隙,同时需要拥有较高的 HOMO,受体材料需要拥有较低的 HOMO^[9]。

在设计和合成新型聚合物太阳能材料时,先要保证给体和受体能级的匹配性,其次设计合成的给体材料要具有合适的带隙。

1.1 太阳能电池带隙的设计原则

为进一步提高聚合物太阳能电池的光电转换效率,必须采用低能隙聚合物做基体,提高对太阳能的吸收利用。能带隙低于 2.0 eV 的聚合物,被定义为低能隙聚合物。

目前,为了得到较窄带隙的材料,多数研究人员集中在研究获取高共轭性聚合物和给受体共轭聚合物。给受体共轭聚合物在降低带隙,改善光谱吸收方面的表现尤为突出。给体-受体的交替排列,不断延伸,在该结构中,价带和导带由于空间电荷效应而弯曲,尽管每种单元的能带隙并不改变,但两种能级水平的空间交替却形成了一个更小的能带隙^[10,11]。

1.2 太阳能电池能级的设计原则

作为太阳能电池给体材料用的共轭聚合物,通常用循环伏安法测定聚合物的起始氧化和起始还原电势,根据起始氧化电势和起始还原电势可计算得到 HOMO 和 LUMO 能级。

为了保证足够的传输能力,给体的 HOMO 能级与受体的 HOMO 能级差应大于 0.3 eV,然而过大的能级差会导致能量的损失,因此理想的能级差应在 0.3~0.5 eV。目前,通过构筑给受体结构的聚合物可以有效调节分子的能级来实现能级的调控^[12]。

1.3 受体材料

富勒烯是由碳原子组成的足球状分子。经过改性后的富勒烯衍生物 PCBM 具有较好的溶解性,共轭聚合物与富勒烯衍生物之间存在超快的电荷转移^[13],并且富勒烯衍生物材料具有高的电子迁移率($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[14]。富勒烯衍生物 PC61BM 和 PC71BM 是目前应用最广泛的受体材料,PC71BM 是在 PC61BM 球体中央再加入一个六角圆环,即可形成 PC71BM,它与 PC61BM 的区别在于 PC71BM 在可见光范围内具有宽而强的吸收,结构式如图 1 所示。

针对上述方法以及提高能量转换效率的设计原则,下面叙述近年来聚合物太阳能电池给体材料具体的研究进展。

2 给体材料的研究进展

目前用于聚合物太阳能电池给体材料研究的聚合物主要包括聚噻吩(PT)衍生物、聚对苯撑乙烯(PPV)衍生物、聚对苯(PPP)衍生物、聚苯胺(PANI)、基于茱的聚合物、聚吡唑以及其它高分子材料^[15]。本文着重介绍 PPV 衍生物、PT 衍生物、基于茱的聚合物和吡唑类聚合物在聚合物太阳能电池中的应用。

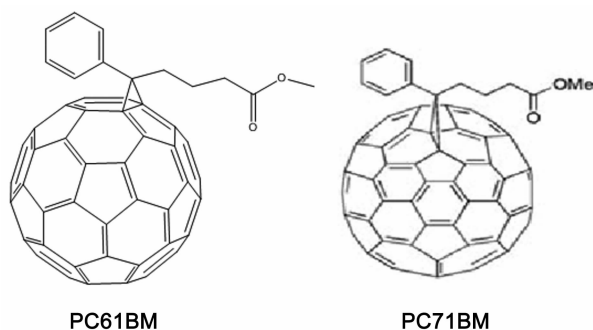


图 1 富勒烯衍生物 PC61BM 和 PC71BM

Figure 1 Fullerene derivatives, PC61BM and PC71BM

2.1 聚对苯撑乙烯衍生物

聚对苯撑乙烯(PPV)衍生物具有良好的导电性能和发光性能。PPV 首先引起人们关注的是作为发光二极管,继而在其聚合物太阳能电池中的应用又进一步被开发出来。纯的 PPV 是不可溶的,因此溶解性的问题限制了其应用。在 PPV 的对位上引入烷氧基,不仅可以很好地解决其溶解性问题而且可以降低聚合物的带隙。因此早期的 PPV 衍生物如 MEH-PPV 和 MDMO-PPV 等被广泛应用在聚合物太阳能电池领域^[16~18]。

Tajima 等^[19]合成了有序的 MDMO-PPV, PCE 为 3.1%, $J_{sc} = 6.2 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.71 \text{ V}$, $FF = 70\%$, 是目前 PPV 衍生物中能量转化效率最高的聚合物。

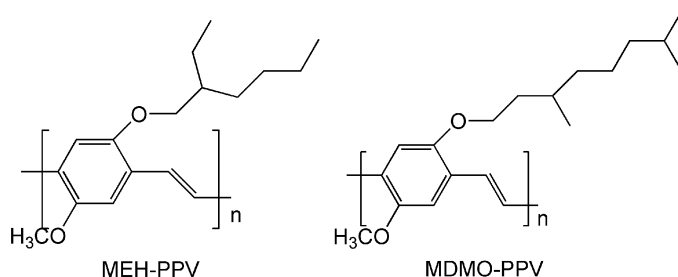


图 2 聚对苯撑乙烯衍生物

Figure 2 PPV derivatives(MEH-PPV and MDMO-PPV)

然而,大部分聚对苯撑乙烯衍生物光吸收范围为 500nm 左右,少量空气及水存在下会诱发产生氧自由基而使聚合物发生降解。所以,近年来少有关于 PPV 的报道,人们转而研究开发新型的共轭聚合物来获取更高的电池效率。

2.2 基于噻吩(PT)的共轭聚合物

聚噻吩是一种非常优良的光伏材料,因为其具有宽的吸收光谱、较高的空穴迁移率以及薄膜状态下良好的堆积效应等性质,被广泛地用于有机聚合物太阳能电池的研究中。因此,设计并合成出新型的聚噻吩衍生物,研究聚噻吩结构和性质之间的关系,通过结构修饰来改善聚噻吩衍生物的性质越来越成为一种十分有效地提高聚合物太阳能电池效率的途径。

目前,规整性较高的 P3HT 是聚噻吩类材料中性能最好的一种。同时,只有高分子量的 P3HT($M > 10000$)才能得到高的光电转化效率。原因是高分子量聚合物骨架共轭长度的增加影响了其光谱吸收特性。但由于其开路电压较低,限制了其性能的进一步提高。

Yang^[20,21]等合成了一系列基于苯并[1,2-b:4,5-b'] (BDT) 基的共聚物, BDT 基团具有好的共面性和堆积效应、高的载流子迁移率以及好的稳定性,使得基于 BDT 基团的共聚物表现出了高的光伏特性。聚合物 1~3 是 BDT 基团与噻吩并[3,4-b]噻吩(TT)共聚,合成了一系列窄带隙、高迁移率的共聚物。其中基于聚合物 3 与 PC71BM 的光伏器件 PCE 达到了 7.4%, $V_{oc} = 0.76 \text{ V}$, $J_{sc} = 15.2 \text{ mA/cm}^2$ 。聚(噻

吩并[3,4-b]噻吩)的带隙为 0.84eV,使噻吩并[3,4-b]噻吩基团能够合成窄带隙聚合物,聚合物 4^[22]在 $m:n=1:3.7$ 时,带隙为 1.45eV,与 PCBM 共混光伏器件的 $J_{sc}=8.66\text{mA}/\text{cm}^2$, $\text{PCE}=1.93\%$ 。

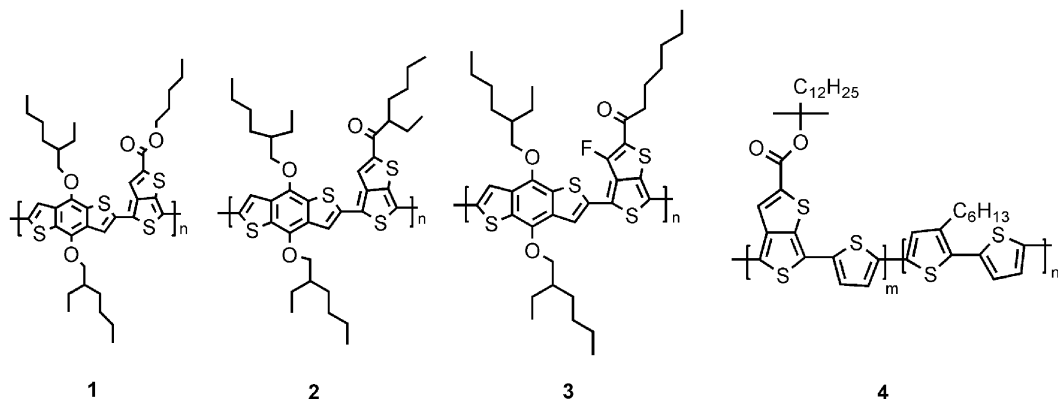


图 3 给体型噻吩类共轭聚合物

Figure 3 Donor materials of thiophene conjugated polymers

通过改变给受体共轭聚合物中的给体和受体基团,可以很好地调节其能级结构从而实现宽吸收和更有效的激子分离。Li 等^[23]合成了以二噻吩乙烯吡喃丙二氰为受体材料(TVM),不同给电子能力的基团为给体材料的三个给受体共轭聚合物:PFTMT、PPTMT 和 PDTTMT。共轭聚合物极稀溶液的紫外可见吸收光谱表明,给受体共轭聚合物中给体材料的给电子能力越强,聚合物主链上的电子离域和给受体之间的分子内电荷转移(ICT)越强。他们通过改变给受体共轭聚合物中的不同给体基团来调节 ICT,最终实现了调节光学带隙的目的。由电化学测试得到给受体共轭聚合物的 LUMO 能级由受体基团决定,同时 HOMO 能级随着给体材料给电子能力的不同而改变。以三类给受体聚合物为给体,PCBM 为受体的光伏电池 PCE 分别为 0.04%、0.51%、0.99%。调节聚合物的能级以及分子的共平面性,有助于提高其能量转换效率。

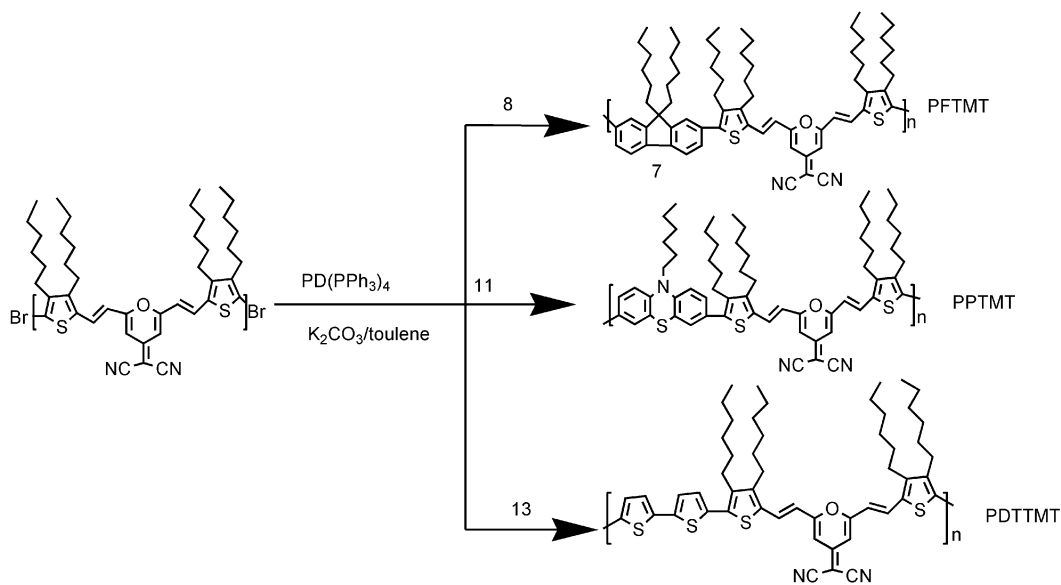


图 4 给受体型噻吩类共轭聚合物

Figure 4 Donor-acceptor materials of thiophene conjugated polymers

2.3 聚茆类共轭聚合物

茆具有独特的光物理特性,极易进行化学修饰,近年来引起人们的关注。茆较低的 HOMO 能级以及高的空穴迁移率使其衍生物制备的光伏器件具有高的开路电压以及大的短路电流。由于聚(9,9-二烷

基苝)的带隙(3.0eV)远远高于太阳光发射光谱的最大光子流出量的能量(1.7eV),因此人们通过在聚苝主链中引入吸电子基团形成给受体共聚物来降低带隙。Lee 等^[24]通过 Suzuki 聚合反应合成了一种新型的基于二辛基苝的窄带隙聚苝交替共聚物(PFNAP),以及带有吸电子基侧基的给受体聚合物。合成的产物(PFNAP)具有较窄的光学和电化学带隙,分别是 1.82eV 和 1.89eV。以 PFNAP 作为电子给体,以 PC61BM 作为电子受体来构造本体异质结太阳能电池。在标准 AM1.5G 的模拟太阳光的照射下($100\text{mW}/\text{cm}^2$),基于 PFNAP:PCBM (1:3) 和 PFNAP:PCBM(1:4)的太阳能电池的 PCE 分别是 0.61%和 0.67%。理想的 V_{oc} 为 1.01V。

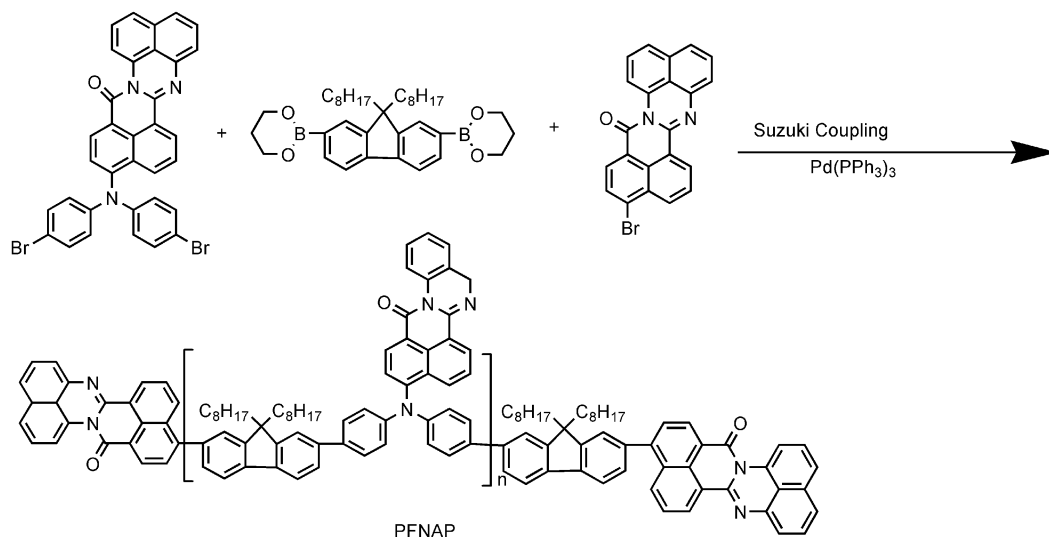


图 5 聚苝类共轭聚合物

Figure 5 Polyfluorene conjugated polymer

由于其在可见光区的吸收较弱,均系类聚苝都不能达到提高太阳能转换效率的目的。在聚苝侧链的 9 位中引入其它基团,即苝与芳香族化合物共聚制得嵌段共聚物可以提高溶解度,并能保持其共聚物的共轭性。大量研究者^[15]将苝与呋唑、噻吩、喹啉、吡嗪等进行嵌段共聚或者利用硅原子取代,制得一系列的共轭共聚物,取得了比较好的光伏效果。

聚硅苝类共轭聚合物与纯碳类的类似物具有相似的电学特性^[25~27]。如图 6 所示,Duan 等^[28]合成了

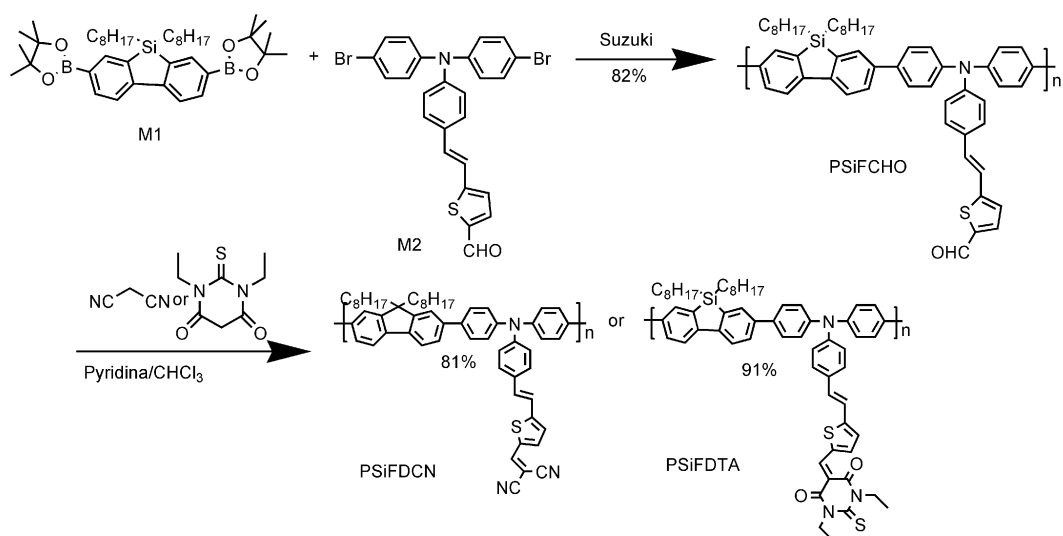


图 6 聚硅苝类共轭聚合物

Figure 6 Polysilafluorene conjugated polymer

两种新型的窄带隙交替共轭聚合物:PSiFDCN 和 PSiFDTA。两者在常规的有机溶剂中都具有好的溶解性以及显著的热稳定性。通过改变侧基的受体单元,产物聚合物的分子能级,吸收光谱带以及带隙得到有效的调节。随着受体单元强度的增大,分子带隙由 PSiFDCN 的 1.83eV 降到 PSiFDTA 的 1.74eV。由 PSiFDCN 和 PSiFDTA 聚合物作为电子给体,由 PC71BM 作为电子受体所构建的本体异质结太阳能电池展现出较高的开路电压($V_{oc} > 0.85V$),其 PCE 分别为 2.50% 和 3.15%。结果表明,两种聚合物可以作为高性能太阳能电池的优良给体材料。

Jin 等^[29]制备了一系列含有 3,6-二甲基-9,9-二甲基硅茱基团和 4,7-二-2-噻吩基-2,1,3-苯并噻二唑基团的聚硅茱型低带隙聚合物。正因为这些烷基基团的存在,这些聚合物比 PFODBT 显示出更宽的吸收谱带并与太阳光谱有更多的重叠,拥有更高的载流子迁移率。其中,P4H:PCBM 组合成的太阳能器件显示出较高的光伏特性。当 PC61BM 作为受体材料时,PCE 为 3.22%,当 PC71BM 作为受体材料时,PCE 升至 4.05%,并且 V_{oc} 为 0.67V, J_{sc} 为 $11.1\text{mA}/\text{cm}^{-2}$,FF 为 54.3%。因此,Jin 等认为,P4H 作为一种有前景的给体材料,经过对制造程序和器件结构进行精确优化后,可以获得更高的载流子迁移率和 PCE。

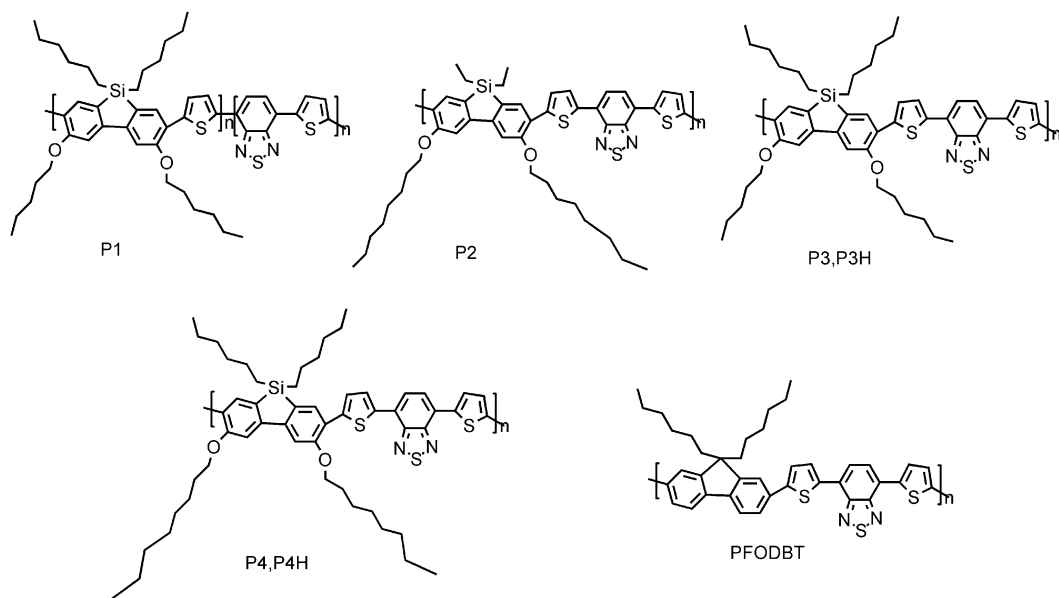


图 7 聚硅茱类共聚合物

Figure 7 Polysilafluorene copolymers

总之,聚茱类共聚合物具有较好的空穴传输性,较强的共面性,有利于提高聚合物的载流子迁移率。同时基于茱的共聚合物可以获得较高的开路电压,并且具有良好的空气稳定性。

2.4 咪唑类共轭聚合物

咪唑类共轭聚合物具有特殊的稠环结构,大的 π - π 共轭电子体系赋予它强的光电性能,使得这类化合物作为聚合物太阳能电池材料的研究得以广泛展开,是当前重点研究开发的聚合物太阳能电池材料之一。

咪唑类聚合物中,最早用于聚合物太阳能电池材料的是聚乙烯基咪唑(PVK),其侧基上带有大的电子共轭体系,可吸收紫外光,激发出的电子可以通过相邻咪唑环形成的电荷复合物自由迁移。常用 I_2 、 $SbCl_3$ 、TNF 及 TCNQ(硝基二苯乙炔基苯衍生物合四氰醌)等分子对其进行掺杂,来提高其电性能。

随着聚合物太阳能电池的发展,咪唑类聚合物也越来越多的被研究应用于给体材料。目前,咪唑类共轭聚合物大都用于掺杂或者与其它共轭聚合物进行共聚以达到较好的光电性能,从而用以提高聚合物太阳能电池的效率^[30~32]。

Wang 等^[33]合成了 9 位被咪唑取代作为支链的聚噻吩-咪唑共聚合物(CzPh-PT),并制备了基于 CzPh-

PT/PC61BM(W/W= 1:1)混合物的聚合物太阳能电池。 V_{oc} 为 0.85V, J_{sc} 1.57mA/cm², FF 为 0.27, PCE 为 0.36%。此发现表明,通过改变聚噻吩衍生物的侧链来合成共轭类共聚物作为聚合物太阳能电池的给体材料具有较大的应用前景。

3 结论

进一步借鉴无机太阳能电池的成熟技术及研究思路将会对聚合物有机太阳能电池的研究起推动作用。机理的深入研究,可指导设计与合成宽吸收和高迁移率的聚合物太阳能电池材料。目前,本体异质结型聚合物太阳能电池成为这一领域发展的典型,而给体材料的选取更是重中之重。多数共轭聚合物适合作为给体材料,通过一系列的有效修饰,可构造出性能优越的聚合物太阳能电池器件。在深入研究共轭聚合物的光电特性,提高光电转换效率,促使聚合物太阳能电池工业化的同时,拓宽给体材料的选取范围,研究合成出更多具有匹配能级和较窄带隙的共轭聚合物给体材料。随着器件性能日益提高,优化器件结构,改善材料性质以提高聚合物有机太阳能电池的综合性能,将成为今后聚合物太阳能电池研究的发展趋势。

参考文献:

- [1] 陈振兴. 高分子电池材料. 陈振兴主编. 北京. 化学工业出版社, 2006, 35~40.
- [2] Xu Z J, Mei Q B, Tang Y Y, Yan F, Wei A, Ling Q D, Huang W. Chin Sci Bull (Chinese Ver), 2010, 55: 2557~2569.
- [3] Krebs F C. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93, 394~412.
- [4] Lloyd M T, Mayer A C, Tayi A S, Bowen A M, Kasen T G, Herman D J, Mourey D A, Anthony J E, Malliaras G G. Org Electron. 2006, 7, 243.
- [5] Mayer A C, Lloyd M T, Herman D J, Kasen T G, Malliaras G G. Appl Phys Lett, 2004, 85, 6272.
- [6] Zhang C, Choi S, Haliburton J, Cleveland T, Li R, Sun S, Ledbetter A, Bonner C E. Macromolecules, 2006, 39, 4317~4326.
- [7] Liang Y Y, Wu Y, Feng D Q, Tsai S T, Son H J, Li G, Yu L P. J Am Chem Soc, 2009, 131, 56~57.
- [8] Li M Ch, Hong Z R, Li G, Yang Y. Adv Mater, 2009, 21, 1434~1449.
- [9] Taima T, Sakai J, Yamanari T, Saito K. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93, 742.
- [10] Hou J H, Chen H Y, Zhang Sh Q, Ruby I. Chen, Yang Y, Wu Y, Li G. J Am Chem Soc, 2009, 131, 15586~15587.
- [11] Cai W Z, Gong X C. Sol Energy Mater Sol Cells, 2010, 94, 114~127.
- [12] Dennler G, Scharber M C, Brabec C J. Adv Mater, 2009, 13, 1323~1338.
- [13] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, Wudl F. Science, 1992, 258, 1474~1476.
- [14] Mihailescu V D, van Duren J K J, Blom P W M, Hummelen J C, Janssen R A J, Kroon J M, Rispens M T, Verhees W J H, Wienk M M. Adv Funct Mater, 2003, 13, 43~46.
- [15] Li Ch, Liu M Y, Neil G, Pschirer M B, Klaus M. Chem Rev, 2010, 110, 6817~6855.
- [16] Barkhouse D A R. Org Electron, 2010, 11, 649~657.
- [17] Zhang H Q, Zhao L CH, Zhuo J, Liu W K, Li Y, Zhang S. Acta Phys Chim Sin, 2009, 25(6), 1156~1160.
- [18] Ji L, Neide F, Almantas P, Bruno F N, Leni C A, Sariciftci N S, Ana F N. Synth Met, 2010, 160, 1654~1661.
- [19] Tajima K, Suzuki Y, Hashimoto K J. Phys Chem C, 2008, 112, 8507~8510.
- [20] Liang Y Y, Wu Y, Feng D Q, Tsai S T, Son H J, Li G, Yu L P. J A Chem Soc, 2009, 131, 56~57.
- [21] Chen H Y, Hou J H, Zhang S Q, Liang Y Y, Yang G W, Yang Y, Yu L P, Wu Y, Li G. Nat Photon, 2009, 3, 649~653.
- [22] Liang Y, Xiao S, Feng D, Yu L. J Phys Chem C, 2008, 112, 7866~7871.
- [23] Li Y W, Xue L L, Li H, Li Z F, Xu B, Wen S P, Tian W J. Macromolecules, 2009, 42, 4491~4499.
- [24] Jung F L, SteveLien C H, PoLee, Hung Y C, Ming L Y, Jen S C, Wei Y C. Sol Energy Mater Sol Cells, 2010, 94, 1166~1172.
- [25] Wang E G, Li W, Lan L F, Luo C, Zhuang W L, Peng J B, Cao Y. Appl Phys Lett, 2008, 92, 033307.
- [26] Chen R F, Liu L Y, Fu H, Zheng Ch, Xu H, Fan Q L, Huang W. J Phys Chem B, 2011, 115, 242~248.
- [27] Cai W Zh, Wang M, Zhang J, Wang E G, Yang T B, He C, Moon J S, Wu H B, Gong X, Cao Y J. Phys Chem C, 2011, 115, 2314~2319.

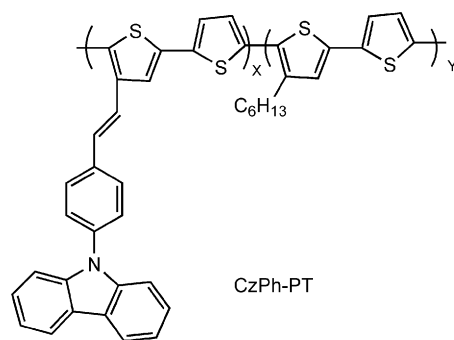


图 8 咔唑类共聚物

Figure 8 Carbazole based copolymers

- [28] Duan Ch H, Cai W Zh, Huang F, Zhang J, Wang M, Yang T B. *Macromolecules*, 2010, 43, 5262~5268.
- [29] Jae K J, Jong K C, Bum J K, Hyun B K, Sung C Y, Hong Y, Hee T J. *Macromolecules*, 2011, 44(3): 502~511.
- [30] Duryodhan S, Harihara P, Dhananjaya P, Dhananjay K, Chih W C, Chiang I H, Hong Ch L. *Polymer*, 2010, 51: 6182~6192.
- [31] Liu J B, Gao C, Wu J G, Zhang C D. *Comput Theor Chem*, 2011, 963: 92~97.
- [32] Sarah R, C, Street R A, Shinuk C, Heeger A J. *Phys Rev B*, 2011(83), 035205: 1~7.
- [33] Wang H J, Chan L H, Chen Ch P, Lee R H, Su W C, Jeng R J. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 5264~5269.

Research Progress of Donor Materials for Application in Polymer Solar Cells

HOU Xian-bing, MA Xiao-yan* , ZHU Xiao-bo

(*Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China*)

Abstract: With the increasingly serious energy and environmental issues, there is growing concern in the development and application of solar energy. Meanwhile, polymer solar cells get more and more attention while the application of inorganic solar cells is limited. In the polymer-based solar cells, cell efficiency is restricted by the donor material, the band gap and energy level are the main factors affecting its performance. The efficiency of the battery device can be regulated by researching and selecting a material which has suitable band gap and energy level. This article introduces the design principles and factors of the donor materials in solar cells, describes the research progress in the field during the past few years and developing prospects.

Key words: Polymer solar cells; Donor materials; Band gap; Energy level