

聚合物本体异质结型太阳能电池研究进展

王彦涛, 韦 玮, 刘俊峰, 张 辉

(西安交通大学环境与化学工程学院, 西安 710049)

摘要: 聚合物本体异质结型太阳能电池是一种基于电子给体/受体混合物薄膜的高效率有机光伏器件。文中介绍了近年来聚合物本体异质结型太阳能电池的最新研究进展, 指出了目前存在的问题和今后的发展方向。

关键词: 有机太阳能电池; 共轭聚合物; 异质结

随着全球对能源需求的日益增加, 石油、煤炭、天然气等传统能源日益枯竭, 地球每年吸收的太阳能为 5.4×10^{24} J 左右, 相当于目前世界上所有可用能源的几万倍。因此太阳能的利用, 尤其是直接利用太阳辐射转变为电能的太阳能电池的应用, 特别受人关注。

目前, 太阳能电池有很多种, 几乎所有商品化的太阳能电池都是由硅或者无机化合物半导体制成, 然而其高成本, 制造过程当中的毒性和不易柔性加工等缺点, 使得人们从上个世纪 70 年代开始关注有机太阳能电池研制, 尤其是共轭聚合物太阳能电池的研究更是近年来研究的一个热点。这种聚合物电池具有很多独特的性质, 如: 可提供湿法加工成膜(旋涂、刮涂及丝网印刷等); 可制成柔性器件、特种形状器件以及大面积器件; 共轭聚合物很容易和其他有机或者无机材料共混而制备杂化器件等等。目前, 纯聚合物太阳能电池光电转换效率大都很低^[1], 为 1%~2%, 制约其能量转换效率的主要因素是电池的光谱响应与太阳光地面辐射不匹配、载流子在势场中的迁移率以及载流子的电极收集效率低等。光诱导电荷转移现象的发现^[2,3], 使得聚合物太阳能电池的效率有了大幅提高。如 Saricifici 等^[4]发现聚 2-甲氧基-5-(2-己基己氧基)-1,4-对苯撑乙烯(MEH-PPV)与 C₆₀的复合体系中存在光诱导电子转移现象。利用共轭聚合物作为电子给体材料(D), 有机小分子或者无机半导体作为电子受体材料(A)制成复合薄膜, 通过控制相分离的微观结构形成互穿网络, 从而在复合体中存在较大的 D/A 界面面积, 每个 D/A 接触处即形成一个异质结, 同时 D/A 网络是双连续结构的, 整个复合体即可被视为一个大的本体异质结, 以这种复合体薄膜为活性层的太阳能电池被称为聚合物本体异质结型太阳能电池。

1 聚合物本体异质结型太阳能电池的基本理论

传统的聚合物光伏电池结构中, 入射光子被聚合物层吸收后产生电子和空穴对, 这些所谓的激子将会分离成自由载流子而传输到电极的两边。典型的聚合物扩散范围是 10 nm, 这样在载流子扩散过程中就会与杂质等陷阱复合而导致器件效率下降^[5]。Yu 等^[6]研究了共轭聚合物和 C₆₀的双层器件, 其在单色光下的能量转换效率仅为 0.1%。为了克服这一缺陷, 将电子给体材料与电子受体材料混合从而增加 D/A 之间的界面面积, 使得激子在因辐射或非辐射而熄灭前到达这一界面, 提

基金项目: 国家自然科学基金(59983001);

作者简介: 王彦涛(1979—), 男, 硕士研究生, 主要从事光电功能材料的研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

高光伏效率。当光照射到 D/A 复合层时,光生电子和空穴发生扩散,电子向受体区域迁移,空穴向给体区域迁移。由于复合体中给体与受体之间形成了异质结界面,所以在这种情况下电子和空穴是不容易相互接近而复合的,从而电子和空穴就会顺利地通过 D/A 复合层中的互穿导电网络而传输,这有助于太阳能电池能量转换效率的提高。

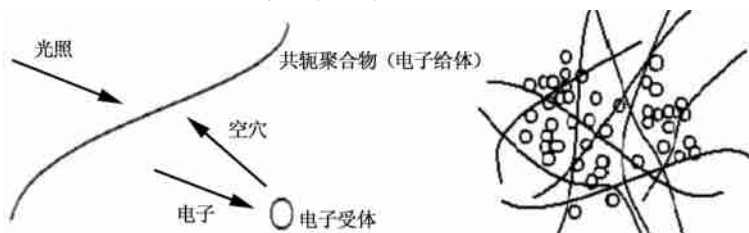


图 1 聚合物本体异质结型太阳能电池原理示意图

Figure 1 Principle of polymer bulk heterojunction solar cell

2 聚合物本体异质结型太阳能电池研究进展

目前对于聚合物本体异质结太阳能电池的研究主要集中在两个方面,一是多功能新材料的合成开发,二是器件制造技术即薄膜制备技术的提高。

本文从所用电子受体材料的不同对聚合物本体异质结太阳能电池的研究进行分类论述。目前比较常用的电子受体材料主要有 C_{60} 及其衍生物、 $PCBM$ 及其衍生物、碳纳米管以及无机半导体化合物等。其分子结构如图 2 所示。

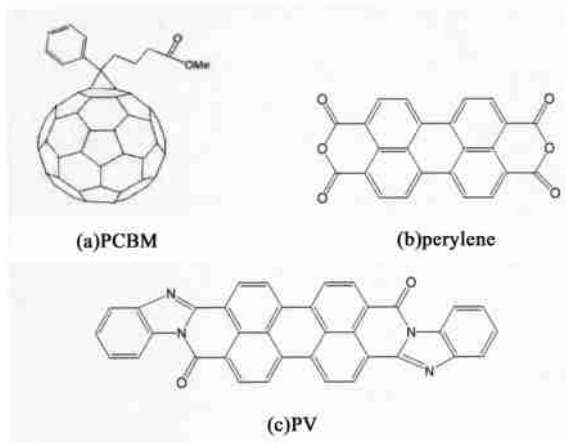


图 2 常见的几种电子受体材料

Figure 2 Several electron acceptor materials

2.1 C_{60} 衍生物作为受体材料的光伏电池

C_{60} 衍生物是目前研究较多的电子受体材料。由于从激子分离产生的电子是在 C_{60} 构成的网络中传输,所以在聚合物薄膜中 C_{60} 的含量应越多越好。然而,受其在有机溶剂中的溶解性的限制, C_{60} 在聚合物薄膜中的含量难以得到提高,严重影响了光伏器件能量转换效率^[7]。因此,一般利用在 C_{60} 上接枝的方法,提高其在有机溶剂中的溶解性,增加聚合物薄膜中 C_{60} 组分比例,提高太阳能电池的效率。

图 2-a 所示[6,6](PCMB)是在有机溶剂中溶解性最好的 C₆₀衍生物,其在 D/A 复合膜中的含量可高达 80%左右,Christoph 等^[8]利用 PCMB 作为电子受体材料,在聚合物薄膜和 Al 电极之间加入一层 LiF 作为修饰层,制成了短路电流为 5.25mA/cm²,开路电压为 825mV 的聚合物本体异质结太阳能电池,相应的能量转换效率可达 3.3%。LiF 修饰层的引入,大大提高了器件的开路电压和填充因子,改善了器件的能量转换效率。

一般共轭聚合物薄膜的制备是利用溶液成膜的方法,薄膜均匀性较差,与电子受体材料的混合不够均匀,为了改善成膜质量,黄红敏等^[9]研究了自组装方法成膜和 LB 技术成膜,并实现了原位制备共轭聚合物/无机硫化镉(CdS)纳米粒子复合膜,对其光电响应进行了初步研究。

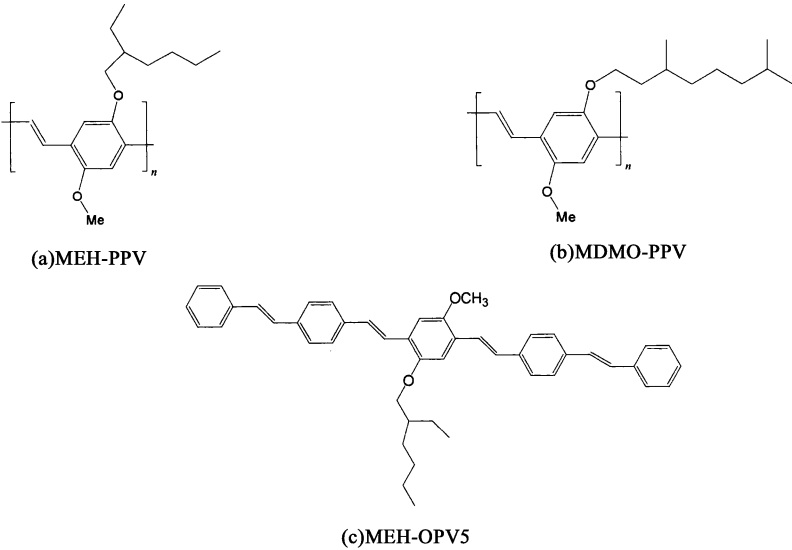


图 3 常用的电子给体材料:PPV 衍生物

Figure 3 Several electron donor materials;ramification of PPV

Geens 等^[10]则利用真空蒸镀法获得了聚对苯撑乙烯的低聚物——聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基))对苯撑乙烯的五聚体(MEH-OPV5)(图 3-c)和 C₆₀混合薄膜的光伏器件,复合薄膜质量有很大提高。器件制作工艺如下:首先,在 ITO 玻璃上旋涂一层约 80nm 厚的碘化聚苯乙烯掺杂的聚 3,4-乙炔基二氧噻吩(PEDOT)作为空穴传输层,然后真空蒸镀一层 70~160nm 厚的 MEH-OPV5 和 C₆₀的混合薄膜,最后镀上铝电极,封装。当 MEH-OPV5 与 C₆₀的重量比为 1:4 时,器件在 AM1.5 的模拟太阳光照射下,短路电流最大为 5.5mA/cm²,能量转换效率为 2.0%。将 ITO 玻璃表面作喷沙处理减少入射光反射后,短路电流增大为 6.3mA/cm²,能量转换效率增大到 2.2%。

利用不同的共轭聚合物作为电子给体材料,器件的性能有很大不同,即使采用不同合成路线合成的聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基-辛氧基)]对苯撑乙烯(MDMO-PPV)(图 3-b),作为光伏器件的电子给体时,其性能也不相同。Munters 等^[11]比较了采用 Wessling 前聚物法和含氯前聚物法合成的两种 MDMO-PPV 的光伏特性,器件结构为 ITO/聚(3,4-乙炔基二氧噻吩)(PEDOT)/MDMO-PPV:PCBM/LiF/Al,PCBM 与 MDMO-PPV 的重量比为 4:1。在 AM1.5 的模拟太阳光照射下结果如表 1 所示。器件性能的提高可能和 Wessling 前聚物法合成的 MDMO-PPV 分子中缺陷较少有关。

表 1 器件光伏性能

Table 1 Performance of several photovoltaic device

MDMO-PPV 合成方法	V_{oc}/mV	$I_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF	$\eta/\%$
Wessling 前聚物法	800	4.5	0.62	2.9
含氯前聚物法	800	4.2	0.59	2.5

除了较易加工成膜的 PPV 材料以外,科学家对不易溶解的聚噻吩、聚苯胺等材料也进行了研究。Chirvase 等^[12]利用聚(3-己基噻吩)(P³HT)作为电子给体材料制成了器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/P³HT/PCBM/Al 的本体异质结太阳能电池,当 P³HT 和 PCBM 的质量比为 1:4 时,在 100 mW/cm² 的白光照射下,器件的开路电压是 480mV,短路电流是 1.28mA/cm²,填充因子为 0.306,能量转换效率达到 0.2%。

Rincón 等^[13]利用羟基化的 C₆₀ 在聚苯胺(PAn)表面形成了一层 LB 薄膜,但是与预期的相反,PAn 薄膜的电导率有所下降。紫外吸收证实,引起这一现象的原因是羟基化的 C₆₀LB 薄膜的存在导致 PAn 的脱掺杂。

Goris 等^[14]利用窄带隙的聚(5,6-二硫辛基苯并噻唑)与 PCBM 以质量比 1:1 混合,制成开路电压为 200mV,短路电流为 42.07μA/cm² 的光伏器件,与不含 PCBM 的器件相比,开路电压有所下降,但是短路电流提高了 3 倍左右。电流提高的原因在于 PCBM 的引入,提高了本体异质结中电子的传输,减少了载流子的损失。

2.2 卟啉及其衍生物作为受体材料的光伏电池

卟啉及其衍生物也是一种在光伏器件当中应用较多的光敏剂和电子受体材料。卟啉衍生物在 300 到 800nm 范围内具有强的吸收,并且光照条件下稳定性好,成本低,目前正成为人们研究的热点^[15]。

作者研究小组近年来在聚苯胺/卟啉的染料接枝改性和光伏特性研究等方面做了大量的研究工作,得到了一些有益的结果。如:采用在聚苯胺基片上旋涂卟啉溶液的方法,得到了开路电压为 400mV,短路电流为 8μA/cm² 的双层光伏器件,能量转换效率为 0.09%^[16]。采用酞菁铜接枝聚苯胺(CuPc-G-PAn)

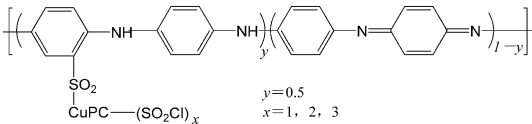


图 4 酞菁铜接枝聚苯胺

Figure 4 CuPc-G-PAn

(见图 4)作为电子给体材料,制成结构为 ITO/CuPc-G-PAn/PV/Al 的双层器件,其开路电压为 802mV,短路电流为 418μA/cm²,能量转换效率为 0.51%^[17]。采用聚 3-十二烷基噻吩(PAT12)作为电子给体,二苯并咪唑 3,4,9,10-四羧酸二亚酰胺(PV)为电子受体,分别制成了结构为 ITO/PAT12/PV/Al,ITO/PAT12-PV/PV/Al,和 ITO/PAT12-PV-C₆₀/PV/Al 的光伏器件,在 635nm 单色光照射下,三种器件的开路电压分别为 380mV、460mV 和 795mV,短路电流分别为 0.54μA/cm²、4.47μA/cm² 和 5.15μA/cm²,能量转换效率分别为 0.067%、0.86% 和 2.23%^[18]。从上述数据中可以看出,采用 D/A 混合结构的器件,其能量转换效率较双层结构的器件提高了一个数量级。

2.3 碳纳米管及无机化合物半导体纳米颗粒作为受体材料的光伏电池

碳纳米管是 1991 年才被发现的一种新型碳结构。它是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体。碳纳米管具有优良的机械性能、高度的化学和结构的稳定性以及独特的电学性能

(理论预测,通过五元环/七元环的缺陷对,可将不同螺旋度的碳纳米管联结形成异质结),目前已成为材料学、凝聚态物理、化学等学科基础研究的热点,并具有广泛的潜在应用价值。

Ago 等^[19]采用在多壁碳纳米管(MWNT)薄膜上旋涂聚对苯撑乙烯前聚物,然后升温聚合的方法得到了结构为ITO/MWNT/PPV/Al的光伏器件,在485nm单色光照射下,开路电压为900mV,短路电流为0.56 μ A/cm²,填充因子为0.23,能量转换效率为0.081%。

封伟等^[20]采用在碳纳米管表面原位聚合 PAn 的方法,在直径为10nm的碳纳米管表面包裹了一层约25~30nm厚的PAn包裹层。这种材料的光电流较纯PAn提高了3个数量级,说明在碳纳米管和PAn之间发生了光诱导电荷分离现象,可以用于制作聚合物本体异质结光伏器件。

无机化合物半导体材料具有较高的电子亲和势,向聚合物基体添加尺寸均匀的无机化合物半导体纳米颗粒作为电子受体,或者在纳米颗粒表面直接原位聚合共轭聚合物,可以改善聚合物太阳能电池的能量转换效率。

Chandranthi 等^[21]采用溶液法分别制得了CdS和硫化亚铜(Cu₂S)的PAn复合物薄膜,CdS和Cu₂S的纳米颗粒可以很好的分散在PAn网络中。随着CdS在复合物薄膜中含量的增加,器件的短路电流和开路电压均有所上升。

2.4 共聚化合物

对于主链相同的共轭聚合物,当其侧链取代基性质不同时,可以同时作为电子受体和电子给体^[22,23]。例如,烷氧基或者羟基取代的聚噻吩可以是电子给体材料,而氰基取代的聚噻吩则是电子受体材料。利用共轭聚合物的这一性质,可以获得D/A交替的共聚化合物材料。从而,进一步提高本体异质结太阳能电池当中激子分离的效率。此外,为了改善聚合物本体异质结太阳能电池的光谱匹配,还可以采用禁带宽度较窄的聚噻吩和加工性能较好的聚对苯撑乙烯的无规共聚物作为电子给体材料。

3 存在问题与发展趋势

前期已经进行的大量研究表明:具有D/A相分离互穿导电网络结构的有机光伏器件具有提高光伏效率的巨大潜力。理想情况下电荷分离和传输收集会具有同等效率,然而实际上复合体微观结构是无序的,两种组分可能是以孤岛的形式存在,网络之间存在着大量缺陷,这就阻碍了电荷的分离和传输。若为了改善载流子的传输情况而制作分层器件的话,又会因为D/A界面面积的大幅度下降而影响激子的分离。

针对这一矛盾,研究人员在器件中引入了有序的载流子传输单元,将在D/A界面处分离的载流子有效的传输到两个电极。Sun^[24]利用非共轭的柔性链作为连接D/A的桥梁,合成了有序的本体异质结太阳能电池,试图从减少激子损失,载流子损失和吸收光子的损失这三方面来提高电池的能量转换效率。

另外,可以借鉴无机光电池的成功经验,通过优化电池表面结构、增加抗反射膜、提高共轭聚合物电导率以降低电池内阻等方法来改善聚合物本体异质结太阳能电池的性能。

4 结束语

近些年来,关于聚合物薄膜太阳能电池的研究吸引了越来越多的国家科学家的关注。美国、日本、欧洲以及许多发展中国家都制定了自己的太阳能利用计划。有机聚合物材料对环境稳定性强,

价格便宜,如果利用镀有 ITO 的聚酯薄膜,则可以制成柔性的大面积聚合物本体异质结太阳能电池^[25,26]。虽然与无机光电池相比,这种聚合物本体异质结太阳能电池的能量转换效率较低,但其所具有的稳定性、低成本、大有效面积等特点使其非常适合于在土地利用率低、强日照的沙漠地区使用。随着研究的不断深入,相信在不久的将来,聚合物本体异质结太阳能电池,就将进入我们的生活当中。

参考文献:

- [1] Skabra P J, Serebrykov I, Sariciftci N S. *Macromolecules*, 2001, 34, 2232.
- [2] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. *Sciences*, 1992, 258, 1474.
- [3] Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. *Science*, 1995, 270, 1789.
- [4] Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C. *Advanced Functional Materials*, 2001, 11(1), 15.
- [5] Halls J J M, Friend R H. *Synth Met*, 1997, 85, 1307.
- [6] Yu G, Zhang C, Heeger A J. *Appl Phys Lett*, 1994, 64, 1540.
- [7] Gao J, Hide F, Wang H. *Synth Met*, 1997, 84, 979.
- [8] Brabec C J, Shaheen S E, Winder C, et al. *Appl Phys Lett*, 2002, 80, 1288.
- [9] 黄红敏, 贺庆国, 蔺洪振, 等. *物理*, 2003, 32(1), 32.
- [10] Geens W, Aernouts T, Poormans J, et al. *Thin Solid Films*, 2002, 403-404, 438.
- [11] Munters T, Martens T, Goris T, et al. *Thin Solid Film*, 2002, 403-404, 247.
- [12] Chirvase D, Chiguware Z, Knipper M, et al. *Synth Met*, 2003, 138, 299.
- [13] Rine n M E, Hu H, Campos J, et al. *J Phys Chem, B*, 2003, 107, 4111.
- [14] Goris L, Loi M A, Cravino A, et al. *Synth Met*, 2003, 138, 249.
- [15] Zhou W H, Tian H, Gao E Q. *Chem Lett*, 2000, 778.
- [16] 封伟, 韦玮, 朱长纯. *功能材料与器件学报*, 1998, 4(3), 156.
- [17] 封伟, 韦玮, 曹猛, 等. *太阳能学报*, 2000, 21, 384.
- [18] Feng W, Fujii A, Lee S, et al. *J Appl Phys*, 2000, 88, 7120.
- [19] Ago H, Petritsch K, Shaffer M S P, et al. *Adv Mater*, 1999, 11, 1281.
- [20] 封伟, 易文辉, 许友龙, 等. *物理学报*, 2003, 52(05), 1272.
- [21] Chandrakanthi R L N, Careem M A. *Thin Solid Films*, 2002, 417, 51.
- [22] Salzner U. *J Phys Chem, B*, 2002, 106, 9214.
- [23] Demanze F, Yassar A, Garnier F. *Macromolecules*, 1996, 29, 4267.
- [24] Sun S. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 79, 257.
- [25] Sariciftci N S. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999, 4, 373.
- [26] Brabec C J, Padinger F, Hummelen J C, et al. *Synth Met*, 1999, 102, 861.

Research Results of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cell

WANG Yan-tao, WEI Wei, LIU Jun-feng, ZHANG Hui

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Polymer bulk heterojunction solar cell based on an active layer of donor/acceptor blends has proven to be a very efficient photovoltaic device. In this paper, recent developments in solar cell used conjugated polymer as an electron donor and C₆₀ as an electron acceptor have been reviewed. The existed problems and the future developing direction were pointed out.

Key words: Organic solar cells; Conjugated polymer; Heterojunction