

知识介绍

聚合物太阳能电池光伏材料的研究进展

田娜, 马晓燕^{*}, 王毅霏, 朱小波, 李冬梅
(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要: 聚合物太阳能电池由于成本低廉、轻薄灵活、光伏材料分子结构的可设计性等优点成为近年来太阳能电池研究与开发的热点。光电转化效率较低一直是制约此类电池商业化的关键问题, 而影响效率的因素包括电池结构、光伏材料的选择、以及电池的组装技术等。本文简要介绍了聚合物太阳能电池的工作原理, 对电池光敏层结构的研究进展以及给、受体材料的种类和应用发展现状进行了着重分析, 最后从提高电池效率的几个方面展望了聚合物太阳能电池的发展方向。

关键词: 太阳能电池; 光伏材料; 工作原理; 聚合物光敏层; 结构

引言

太阳能作为一种易于获取、安全、洁净无污染的新能源为人们解决能源危机提供了新的思路。利用太阳能最有效的方式之一是太阳能电池技术, 1954 年美国贝尔实验室成功研制出效率为 6% 的实用型单晶硅电池为太阳能电池技术的研究拉开了序幕^[1~3]。目前已开发和研究的太阳能电池有硅太阳能电池、无机化合物半导体太阳能电池、染料敏化太阳能电池、有机小分子太阳能电池以及聚合物太阳能电池^[4]。同其它几种太阳电池相比, 聚合物太阳能电池具有原料广、成本低、光伏材料可以自行设计合成以及可制备成柔性器件等诸多优点, 成为近年来国际上前沿科学的研究热点之一。

在聚合物太阳能电池中, 我们通常将 P 型材料称为给体材料(D), 把 N 型材料称为受体材料(A)。与无机太阳电池相比, 聚合物太阳能电池的工作原理虽然也是基于 P-N 结光生伏打效应^[5,6], 但当光照射到聚合物电池材料时, 光子被吸收后会产生激子(电子-空穴对)而非直接产生载流子(自由电子或空穴)。激子扩散到给体-受体的接触界面后分离为自由电子和空穴, 在内建电场的驱动下自由电子通过受体材料通道迁移至阳极, 空穴通过给体材料通道迁移至阴极, 从而产生光电流^[7](如图 1 所示)。

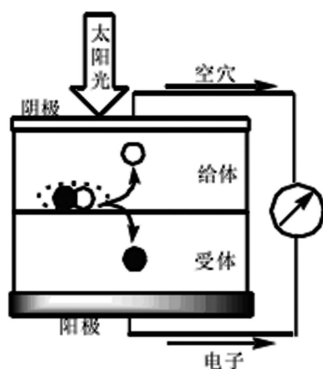


图 1 聚合物太阳能电池原理

Figure 1 Principle of polymer solar cells

基金项目: 陕西省自然科学基金重点项目(2009JZ004); 西北工业大学研究生创业种子基金(Z2010079);

作者简介: 田娜(1983—), 女, 在读硕士。主要方向为聚合物太阳能电池光敏层材料的合成及其性能研究;

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

本文将聚合物光敏层结构作为侧重点, 综述了电池光敏层结构的发展现状以及光伏材料的研究进展, 并对未来太阳能电池的发展趋势提出展望。

1 聚合物太阳能电池光敏层的结构

聚合物太阳能电池由聚合物光敏层、阴阳极以及部分调节光的附加层组成, 其中聚合物光敏层的性能对整个电池的性能起着至关重要的作用, 其结构包括单层结构和异质结型结构。早期的聚合物太阳能电池是用纯聚合物聚对苯撑乙烯 (PPV) 制备的单层结构器件^[8]。由于仅含有一种半导体材料, 光敏层的光吸收不能很好地覆盖整个太阳光谱, 另外单层结构器件的自由载流子浓度较低, 电子和空穴在同一种材料中传输时的复合几率较大, 因此其能量转换效率极低。为了解决单层结构电池能效低的问题, 科研工作者将注意力集中于异质结型聚合物太阳能电池的研究与开发上。异质结型结构可分为双层结构、混合结构以及叠层结构。以下分别概述了几类异质结型电池。

1.1 双层结构电池

1986 年, Tang 等^[9]制成了第一个由电子给体 CuPc 和电子受体 PV 组成的双层有机薄膜太阳能电池, 器件结构为 ITO/CuPc/PV/Ag, 器件效率为 1%。此结构作为首例异质结型聚合物太阳能电池, 其优点是将内建场存在的结合面与金属电极隔开, 形成异质结的 D/A 界面为激子的离解阱, 避免了激子在电极上的失活。由于有机半导体之间的化合键作用, D/A 界面的表面态减少, 从而降低了表面态对载流子的陷阱作用, 但其效率仍然较低, 究其原因主要有: 一方面, 聚合物材料的光谱吸收和太阳光谱不能很好地匹配, 使得在太阳辐射中很大部分的光能不能被器件所吸收产生光激子; 另一方面由于聚合物材料较差的电荷传输能力, 很多激子不能传输到结面而被复合损失掉。典型双层电池结构如图 2(a) 所示^[10]。

1.2 体异质结型聚合物太阳能电池

针对 D/A 双层结太阳能电池的缺点, Yu 等^[11]把电子给体 MEHPPV (聚 2-甲氧基-5(2'-乙基)己氧基-对苯撑乙撑) 和电子受体 PCBM (6,6-苯基 C₆₁丁酸甲酯) 共溶于一个有机溶剂中, 然后通过旋涂等方法制成了 D 相和 A 相互相渗透并各自形成网络状连续相的共混薄膜, 也就是所谓的体相异质结结构(如图 2(b) 所示), 这种结构克服了双层结构电池 D/A 接触界面小的缺点, 大幅度增大了 D/A 界面, 有效地实现了激子的分离, 使其能在各自网络中快速传输, 并且电子和空穴也不容易相互接近而复合, 大幅度提高了能量转换效率。

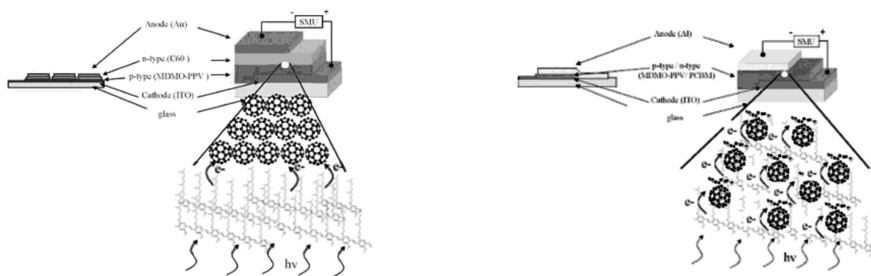


图 2 (a) 双层聚合物太阳能电池; (b) 本体异质结聚合物太阳能电池结构

Figure 2 (a) Structure of polymer solar cells with double layer;

(b) Structure of bulk Heterojunction polymer solar cells

1.3 叠层结构的聚合物太阳能电池

为了进一步提高器件的效率, 人们提出了制备叠层结构^[12]的多结聚合物太阳能电池的构想。这种结构将不同带隙的聚合物薄膜层在电池顶部堆砌起来, 拓宽了光敏层对太阳光谱的响应范围, 使高带隙聚合物材料层的吸收高能量光子, 产生较高的电压, 低带隙层吸收低能量光子, 这样形成一个序列式结构, 电池的总电压为每一个级联结构子电池的电压之和, 这种结构提高了器件的总电压从而提高了能量转化效率。Dennler^[13]的研究团队在 Kim 等^[14]已做成的电池(电池结构如图 3 所示)基础上优化设计建

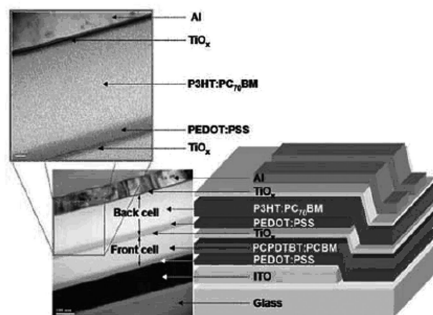


图3 叠层结构聚合物太阳能电池

Figure 3 Polymer solar cells with tandem structure

立模型, 将两个子电池串联起来, 以 P3HT:PC₆₀BM 异质结电池作为电池的底层, PCPDTBT:PC₆₀BM 作为电池的顶层, 中间使用理想的完全透明的缓冲层以保证底层子电池中 PC₆₀BM 的最低分子空余轨道 (LUMO) 能级与顶层子电池中 PCPDTBT 的最高分子占有轨道 (HOMO) 能级相匹配, 通过理论计算得出结论: 如果选择合适的经过优化的给体材料, 运用叠层结构, 使聚合物太阳能电池的能量转化效率达到 15% 在技术上是完全可行的。

2 聚合物太阳能电池光伏材料

聚合物太阳能电池光伏材料主要包括电子给体和电子受体材料两大类, 它们构成 P/N 结或本体异质结为此类电池的正常工作的提供了保证。

2.1 受体材料

2.1.1 无机半导体纳米晶类受体材料 无机半导体纳米晶^[15] 是一类常见的无机类电子受体。其作为电子受体材料与电子给体形成共混型的 D/A 型互穿网络结构综合了两种材料的优点, 既利用了无机纳米晶载流子迁移率高、化学稳定性好, 特别是某些纳米晶在近红外有较强吸收的特点, 又保留了聚合物材料良好的柔韧性和可加工性。目前这方面的工作主要集中在对无机纳米晶 CdS、CdSe、ZnO、TiO₂ 等共混型器件的研究上。Alexi 等^[16] 用以主链含三苯胺的 PA-PPV 作为电子给体, TiO₂ 作为电子受体制作了双层异质结电池。在 100 mW/cm² (435 nm) 光照射下, 开路电压为 0.85 V, FF 为 0.52, 能量转换效率达到了 3.9%, 目前以 ZnO 做电子受体的电池的最高能量转换效率为 1.60%^[17]。人们在提高半导体纳米晶-共轭聚合物混合型太阳能电池的性能方面取得了一定的进展, 但由于半导体纳米晶在聚合物溶液中的分散性差、容易发生团聚, 使得其能量转化效率还难以达到以 PCBM 作为受体材料的器件的最佳水平。

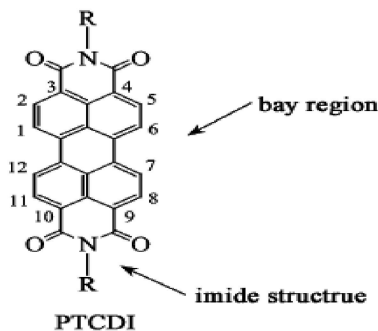


图4 花二酰亚胺的分子结构

Figure 4 Molecular structure of perylene diimide

2.1.2 有机类受体材料 花酰亚胺及其衍生物具有大的共苯环平面和两个亚胺环结构, 因此具有高的电子亲和势, 是一类较好的 N-型材料。当在其可修饰部分(如图 4 所示) 1、6、7、12 这 4 个花湾 (bay

regions) 及亚胺(imide regions) 区域进行其它给、吸电子基团的修饰后,可以很好地调整它的 HOMO 和 LUMO 能级^[18],从而使其能够与给体材料的能级进行很好的匹配,提高电池器件的效率。Janssen 等^[19]首次将茚酞亚胺衍生物作为 N 型半导体材料,以低聚亚苯基亚乙烯基(OPV)作为 P 型半导体材料,制备了一类 P-N 交替的共聚物,然而该类材料的电荷传输速率低,光伏器件的开路电压为 1.12V,短路电流仅为 $0.008\text{mA}/\text{cm}^{-2} \sim 0.012\text{mA}/\text{cm}^{-2}$,填充因子为 0.25~0.26。同 PCBM 作为受体材料的光伏电池相比,虽然茚酞亚胺类材料具有在可见光区吸收强、电子亲和能较高、廉价、光和热稳定性较高等优点,但其电荷传输效率低限制了其在聚合物太阳能电池方面的广泛使用。

2.1.3 聚合物受体材料 通过对聚合物主链进行不同取代基的修饰也可以使聚合物成为电子受体材料。常用聚合物受体材料有 PPVS(CN-PPVS)、芳杂环类聚合物和梯形聚合物等。吸电子取代基如-CN 等能使聚合物 LUMO 能级和 HOMO 能级同时降低,而 LUMO 降低的幅度更大^[20],从而使聚合物成为强的电子受体。Halls^[21]对 MEH-PPV(D)与 CN-PPV(A)构成的本体异质结器件的效率及光物理性质作了详细的研究。Zhang 等^[22]将聚合物芳杂环受体 EHH-PPyPzV 与 MEH-PPV 共混制成本体异质结电池,其光电转换效率为 0.03%。由于载荷的传输能力较低,器件的能量转换效率还有待提高。

2.1.4 富勒烯及其衍生物类受体材料 C_{60} 作为一类性能比较优异的受体材料其在聚合物太阳能电池方面的应用最为广泛。 C_{60} 分子内外表面有 60 个 π 电子,组成三维 π 电子共轭体系,最多可吸收 6 个电子,具有很高的电子亲和势及较好的电子传输性能,是非常理想的电子受体。但未加任何修饰的 C_{60} 的刚性较大、溶解性差、易聚集,与给体材料成膜的质量较差,因此可对其进行修饰,制成对应的衍生物。图 5 给出了几种富勒烯及其衍生物的化学结构, C_{60} 衍生物 PCBM 拥有以下几个优点^[23]:(1)在聚合物与 PCBM 所形成的 P-N 结处光生载流子的传输速率相当快,约为 50fs 以下;(2)拥有较高的电荷迁移率,如 PC C_{60} BM 的电子迁移率可以达到 $1\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$;(3)在共混膜当中能显示出良好的相分离。

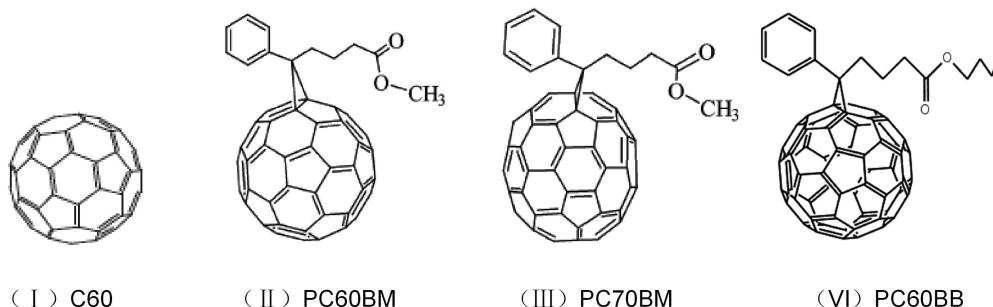


图 5 富勒烯及其衍生物化学结构

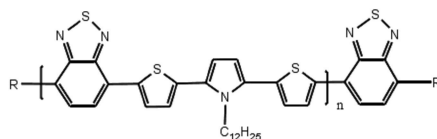
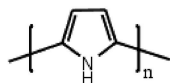
Figure 5 Chemical structure of fullerenes and its derivatives

2.2 给体材料

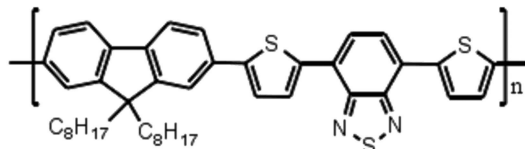
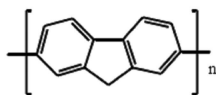
聚合物太阳能电池的给体材料一般为 π 共轭的光活性高分子材料。1977 年美国科学家 Heeger、MacDiarmid 和日本科学家白川英树发现对聚乙烯(PA)进行 p-型掺杂可以获得高电导率的高分子材料^[24],这打破了有机高分子不能作为导电材料的概念,具有重要的科学意义。以下介绍几种常见的给体材料。

2.2.1 聚吡咯(PPy)及其衍生物 PPy 是较早引起人们关注的一类导电聚合物,具有电导率高、易于制备及掺杂、稳定性好等特点。未加修饰的 PPy 不熔不溶,也很难与其它聚合物共混,经过掺杂、电化学聚合、吸附聚合等方法制成的高分子复合物可以增强其共混性及导电性。首例低带隙聚合物[N-十二烷基吡咯与苯并硫代二噻吩的共聚物(PTPTB),带隙为 1.6eV]的最大吸收波长在 608nm,在近红外区也有一定得光吸收,其与 C_{60} 所组成电池的填充因子为 0.35,器件的能量转换效率为 0.34%^[25],是一类很有前景的新型材料。

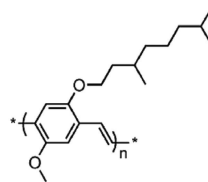
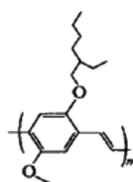
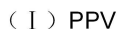
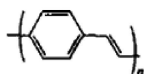
2.2.2 聚茚(PF)及其衍生物 PF 及其衍生物具有较高的热和化学稳定性以及较好的成膜性^[26],本征态聚茚的带隙较大,通过在聚合物主链中引入杂环、多芳环或芳杂环分子来增大聚合物骨架的电子云密



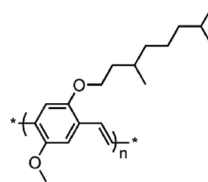
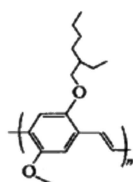
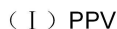
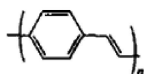
度,或采用交替的电子给体-受体体系等,能够有效地降低聚合物的带隙,以增加其在太阳能电池方面的潜在应用价值。Svensson 等^[27]制得了茈与苯并噻二唑的共聚物 PFDTBT,测得其最大吸收约在 550nm 左右。将其与 PCBM 共混于氯仿溶液通过旋涂制作的体相异质结电池,在 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的光照下,电池的开路电压达到了 1.04V,能量转换效率为 2.2%。



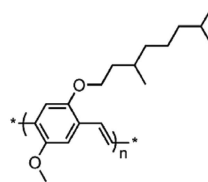
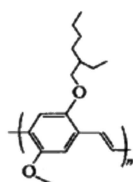
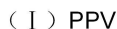
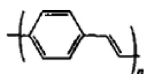
2.2.3 聚对苯撑乙烯(PPV)类给体材料 PPV 类给体材料是近年来在光电领域应用最广泛、制得器件效率最高的材料之一,它有良好的溶解性和易修饰性,但本征态 PPV 类材料对可见光区覆盖区域比较窄,且能带隙较大,因此需要对其进行修饰。常见的修饰方法包括:(1)通过改进聚合方法得到区域规整的聚合物,这种高度有序的分子结构增强了聚合物材料对光的吸收进而提高了材料对载流子的迁移率^[28];(2)通过引入不同的取代基团(如烷基侧链、空穴传输基团三苯胺)以提高载流子迁移率和寿命时间^[29]。



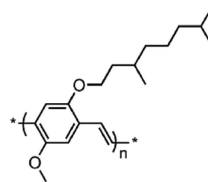
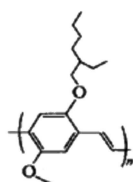
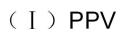
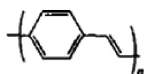
2.2.4 聚噻吩(PTh)类给体材料 聚噻吩类衍生物是目前聚合物太阳能电池领域最为重要、最为成功的一类共轭聚合物给体材料。经过简单烷基取代的3-烷基噻吩(P3AT)由于具有良好的溶解性、加工性、稳定性,且容易得到规整的结构而被广泛研究^[30]。常见的P3AT有聚(3-己基噻吩)P3HT、聚(3-辛基噻吩)P3OT、聚3-十二烷基噻吩P3DDT、聚(3-十二烷基噻吩亚乙烯)P3DTV等。其中P3HT是应用最为广泛的具有较高效率的一类聚合物光伏材料,这种材料不仅具有良好的溶解性能、较高的载流子迁移效率,而且规整的P3HT还表现出良好的自组装性能和结晶性能。基于退火后自组装的P3HT所制备的太阳能电池在模拟太阳光下的能量转换效率已经达到4%~5%^[31]。



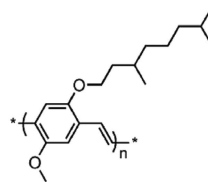
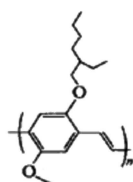
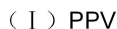
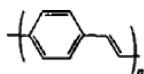
为了优化光敏层膜的微观形貌, Botiz 等^[32]的设计了新思路: 依靠聚合物的自组装来形成理想的形貌(如图 6 所示)。他们将 P3HT 与可降解的聚左旋丙交酯(PLLA)通过共价键相连形成嵌段共聚物, 由于二者之间的不相容性以及 PLLA 的生物可降解性, 微相分离之后便形成特定有序的纳米尺度微观形貌, 此时可降解的 PLLA 能够从整个链段上完全去除, 这为下一步 C₆₀ 的加入提供了完美的通道。同 P3HT 与 PCBM 的简单共混聚合物本体异质结太阳能电池相比, 这种特定的结构能够显著提高载流子迁移率, 进而提高整个器件的效率。



3 展望



同无机太阳能电池相比, 制约聚合物太阳能电池商业化的主要因素是器件的能量转化效率偏低, 目



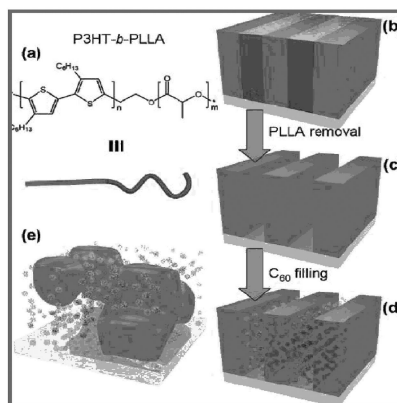


图 6 拥有良好微观形貌的 P3TH:PCBM 体系

Figure 6 P3TH:PCBM system with good micromorphology

前最高的转化效率 6.77%, 这项结果得到了美国国家能源部可再生能源实验室的验证^[33]。而无机太阳能电池目前最高转化效率为 24.7%。为进一步提高聚合物太阳能电池的能量转化效率、扩大其使用范围, 应从以下几个角度作为研究出发点:

(1) 增加光敏层材料与太阳光谱的匹配性。太阳光能量主要集中在 1.4~1.6eV, 而目前常用共轭聚合物如 PPV、PTh 的禁带宽度 E_g 为 2.0~2.2eV, 这使得太阳光谱中较大部分光子不能被有效吸收。因此需要在已有材料基础上设计、开发出拥有较低能带隙, 能够与太阳能光谱很好匹配的导电聚合物材料成为提高聚合物太阳能电池转化效率的关键要素之一;

(2) 提高载流子迁移效率及电极对载流子的收集效率。载流子在给体-受体界面处分离, 接着在各自材料中分别传输期间会受到诸如传输网络路径不完整等因素的空间陷阱阻碍, 导致载流子迁移率降低, 这就要求人们在设计合成材料时控制优化光敏层材料的微观形貌, 为载流子的形成与迁移提供良好的界面与通道, 以利于电极对其的收集。同时电池器件结构对材料的吸光强度以及载流子的迁移也有重要的影响;

(3) 电池的制作工艺、电池的使用寿命和稳定性等有待进一步研究和提高。

相信随着研究的不断深入, 稳定性高、低成本、效率更高的聚合物太阳能电池能够为我们的日常生活带来更多的便利。

参考文献:

- [1] 雷永泉. 新能源材料. 天津: 天津大学出版社, 2000, 222~248.
- [2] 张正华, 李陵岚, 叶楚平, 杨平华. 有机太阳能电池与塑料太阳能电池. 北京: 化学工业出版社, 2006, 227~247.
- [3] Goetzberger A, Hebling C, Schock H W. Mater Sci Eng R, 2003, 40(1): 1~46.
- [4] 赵云, 郭晓阳, 谢志元. 分子科学学报, 2007, 23(1): 1~8.
- [5] Fehse K, Walzer K, Leo K, Lovenich W, Elschner A. Adv Mater, 2007, 19(3): 441~444.
- [6] 於黄忠, 彭俊彪. 化学进展, 2007, 19(11): 1689~1694.
- [7] Ahlswede E, Muhleisen W, Wahi M W B M, Hanisch J, Powalla M. Appl Phys Lett, 2008, 92(14): 143307~143307-3.
- [8] Marks R N, Halls J J M, Bradley D D C, Friend R H, Holmes A B. J Phys Condens Mat, 1994, 6(7): 1379~1394.
- [9] Tang C W. Appl Phys Lett, 1986, 48(2): 183~185.
- [10] Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C. Adv Funct Mater, 2001, 11(1): 15~26.
- [11] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. Science, 1995, 270(5243): 1789~1791.
- [12] McGehee M D. Nature Photonics, 2009, 3(5): 250~252.
- [13] Dennler G, Scharber M C, Amen T, Denk P, Forberich K, Waldauf C, Brabec C J. Adv Mater, 2008, 20(3): 579~583.
- [14] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguyen T Q, Dante M, Heeger A J. Science, 2007, 317(5835): 222~225.
- [15] Greenham N C, Peng X G, Alivisatos A P. Phys Rev B, 1996, 54(24): 17628~17637.
- [16] Arango A C, Johnson L R, Bliznyuk V N, Schlesinger Z, Carter S A, Hörrhold H H. Adv Mater, 2000, 12(22): 1689~1692.

- [17] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. *Adv Mater.*, 2004, 16(12): 1009~1013.
- [18] Chen Z J, Debijs M G, Debaerdemaeker T, Osswald P, Würthner F. *ChemPhysChem.* 2004, 5(1): 137~140.
- [19] Neuteboom E E, Meskers S C J, van Halbeek H, van Duren J K, Meijer E W, Janssen R A, Dupin H, Pourtois G, Cornil J, Lazzaroni R, Brédas J L, Beljonne D. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(28): 8625~8638.
- [20] 姜月顺, 李铁津. 光化学. 北京: 化学工业出版社, 2005, 1~7.
- [21] Halls J J M, Walsh C A, Greenham N C, Marsaglia E A, Friend R H, Burroughes J H, Holmes A B. *Nature*, 1995, 376: 498~500.
- [22] Zhang F L, Jonforsen M, Johansson D M, Andersson M R, Inganäs O. *Synth Met*, 2003, 138(3~4): 555~560.
- [23] Cai W Z, Gong X, Cao Y. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94(2): 114~127.
- [24] Chiang C K, Fincher C R, Park Y W, Heeger A J, Shirakawa H, Louis E J, Gau S C, MacDiarmid A G. *Phys Rev Lett*, 1977, 39: 1098~1101.
- [25] van Duren J K J, Dhanabalan A, van Halbeek H, Janssen R A J. *Synth Met*, 2001, 121(1~3): 1587~1588.
- [26] Graf H, Vancsa J, Hoffmann H. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(7): 1264~1266.
- [27] Svensson M, Zhang F, Inganäs O, Andersson M R. *Synth Met*, 2003, 135(1~3): 137~138.
- [28] Suzuki Y, Hashimoto K, Tajima K. *Macromolecules*, 2007, 40(18): 6521~6528.
- [29] Hua J, Meng F S, Li J, Ding F, Fan X, Tian H. *Eur Polym J*, 2006, 42(10): 2686~2694.
- [30] 邹应萍, 霍利军, 李永舫. 高分子通报, 2008(8): 146~173.
- [31] Kline R J, McGehee M D, Toney M F. *Nature Materials*, 2006, 5(3): 222~228.
- [32] Botiz I, Darling S B. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 8211~8217.
- [33] Chen H Y, Hou J H, Zhang S Q, Liang Y Y, Yang G W, Yang Y, Yu L P, Wu Y, Li G. *Nature Photonics*, 2009, 3(11): 649~653.

Research Progress on the Structure and Materials of Photosensitive Layer of Polymer Solar Cells

TIAN Na, WANG Yi-fei, ZHU Xiao-bo, LI Dong-mei, MA Xiao-yan

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

Abstract: Polymer solar cells have received an upsurge of interest in solar cell field due to low cost, flexibility and strong molecular structure-designability of photovoltaic material. The key problem of cell commercialization is the low power conversion efficiency which can be largely affected by cell structure, properties of photovoltaic material and cell fabrication technology. In this paper, the principle of polymer solar cells was introduced and the progress in photosensitive layer structure, as well as the varieties and applications of photovoltaic material of cells was extensively discussed. In the end, the development prospect of polymer solar cell was given from the perspective of improving cell efficiency.

Key words: Solar cells; Photovoltaic material; Principle; Polymer photosensitive layer; Structure