

太阳能电池新型聚合物给体材料的性能研究

彭 清, 雷钢铁, 刘 煜, 朱卫国

(湘潭大学化学学院 环境友好化学与应用教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

摘 要: 设计合成了新型聚合物给体材料 PTT-FTQ, 以 PTT-FTQ:PCBM 体系作为活性层, 研究了给受体比例及膜厚、受体类型、添加剂等因素对有机太阳能电池性能的影响。结果表明, 当给受体比例为 1:2 时, PTT-FTQ 能与受体 PC₆₁BM 形成良好的网络结构, 活性层薄膜表面变得更加光滑平整, 在活性层膜厚为 120 nm 时, 有利于吸收光子, 传输激子, 器件能量转化效率达到 2.12%, 采用 1,8-二碘辛烷(DIO)做添加剂, 在添加量为溶剂的 1% 时, 效率提升到 2.18%, 随着 DIO 加入量的增加, 反而会减少给受体间的界面接触面积, 导致激子的解离效率和载流子的传输效率大幅度降低。而采用 PC₇₁BM 做受体时, 电池的短路电流密度比 PC₆₁BM 体系下的要大得多, 但是开路电压会稍低, 这主要是 PC₇₁BM 有较强的光谱吸收但 LUMO 能级较低, PTT-FTQ:PC₇₁BM 体系能量转化效率达到 2.78%。

关键词: 有机太阳能电池; 聚合物给体; 受体; 添加剂

中图分类号: TK519 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2015)02-0158-05

Performance of Organic Solar Cell with New Polymer Donor

PENG Qing, LEI Gangtie, LIU Yu, ZHU Weiguo

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: A new donor material PTT-FTQ for organic solar cell (OSC) was synthesized and investigated. With the PTT-FTQ:PCBM as active layer, the factors which influenced the performance of OSC such as the ratio of donor/acceptor, the film thickness of active layer, the various acceptors and the additive were studied and optimized. The results showed that when the ratio of donor/acceptor was 1:2, a better interpenetrating network between PTT-FTQ and PC₆₁BM was formed and the active layer has a more smooth surface morphology. When the film thickness of active layer was 120 nm, the power conversion efficiency (PCE) of OSC was 2.12%. Using 1,8-diiodooctane (DIO) as the additive, PCE of OSC was 2.18%. The current density of OSC with PC₇₁BM as acceptor is much greater than that of PC₆₁BM while the voltage is slightly lower. This is mainly due to the lower LUMO energy level and stronger spectral absorption of PC₇₁BM. High PCE of 2.78% was achieved with PC₇₁BM as acceptor.

Key words: organic solar cell; polymer donor; acceptor; additive

1 前 言

太阳能是一种重要的能源,从某种程度上说太阳能是取之不尽,用之不竭的。鉴于这些优点,太阳能电池受到各国的高度关注,越来越多地投入大量的资金和人力对太阳能进行研究和开发。目前研究的主要是三类太阳能电池:无机太阳能电池(PV)、染料敏化太阳能电池

(DSSC)以及有机太阳能电池(OSC)。有机太阳能电池具有材料来源广泛,化学结构改性大,制造成本低,柔韧性良好,质量轻,可大面积制作等优势^[1-5]。因此,有机太阳能电池近年来受到研究人员越来越多的关注。通过对材料和器件结构的优化,现在单层有机太阳能电池的能量转换效率已经达到 9.2%^[6],叠层器件的效率已经达到 10.6%^[7]。在太阳能电池中,给体材料是吸收入射光的主体部分,吸收光子的多少直接决定了短路电流的大小。给体材料一般以噻吩类化合物为主,通过对结构基团的修饰与取代,可以获得不同的给体材料^[8-12]。

我实验室通过采用给电子的噻吩并噻吩化合物和氟原子取代的噻吩单元共聚,获得了新型有机太阳能电池聚合物给体材料——PTT-FTQ,其分子结构如图 1 所示,该聚合物利用给电子和吸电子基团相互作用降低带

收稿日期: 2014-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(91233112, 21172187); 湖南省自然科学基金创新研究群体基金(12JJ7002); 湖南省教育厅重点项目(12A133)

第一作者: 彭 清, 男, 1989 年生, 硕士研究生

通讯作者: 雷钢铁, 男, 1970 年生, 博士, 教授, Email: lgt@xtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.02.08

隙, 调节能级, 同时引入的共轭支链也能起到降低 HOMO 能级, 扩大共轭度的作用, 以期达到提高开路电压 (V_{oc}), 增加短路电流密度 (J_{sc}), 进而提高能量转换效率 (PCE) 的目的。引入的氟原子, 也可以通过增强分子间相互作用力来改善固体膜堆积状况, 进而改善器件性能。本实验研究了给受体比例及膜厚、受体类型、添加剂等因素对有机太阳能电池性能的影响, 研究了这些因素与器件性能之间的关系并进行优化, 获得较好的结果。

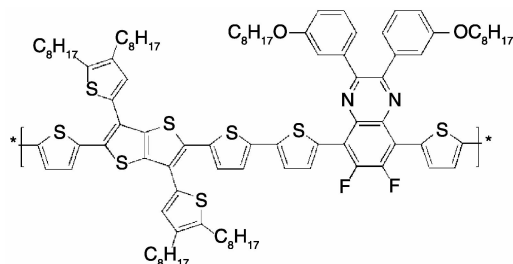


图1 聚合物 PTT-FTQ 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of PTT-FTQ

2 实验

实验中, 构筑了器件结构为 ITO/PEDOT: PSS (30 nm)/PTT-FTQ: PCBM/ LiF (0.75 nm)/Al (100 nm) 的太阳能电池, 其中 PEDOT: PSS 作为空穴传输材料, LiF 作为电子注入材料, 活性层为 PTT-FTQ: PCBM, 主要从给受体比例、不同活性层膜厚、受体类型以及添加剂等方面进行太阳能电池的性能优化。

将经过等离子处理的 ITO 玻璃置于匀胶机上, 2 000 rpm 转速下旋涂 45 s 制备 PEDOT: PSS 膜, 厚度约为 30 nm。旋涂的 PEDOT: PSS 溶液都经过 0.45 μm 的水溶性过滤头过滤。旋涂好 PEDOT: PSS 后的 ITO 玻璃置于恒温干燥箱中, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 15 min。实验过程中, 使用的受体材料主要是富勒烯的衍生物 PC₆₁ BM 和 PC₇₁ BM。将给体材料和受体按一定的比例混合, 配制成 20 mg/mL 的氯苯溶液, 置于手套箱中搅拌 8 h 以上, 必要时可加热确保溶解充分。将旋涂了 PEDOT: PSS 并退火后的 ITO 玻璃传入手套箱, 旋涂有机活性层。通过控制匀胶机转速制备不同膜厚的活性层, 旋涂完后, 将样品置于恒温加热板上 110 $^{\circ}\text{C}$ 退火 15 min。退火后, 将样品置于掩模板上, 传入真空蒸镀系统内, 在 5×10^{-4} Pa 的真空度下蒸镀 LiF 及 Al 电极。

电池的性能测试仪器为 Keithley 2602 数字源表。所有 J - V 特性曲线皆在光源 AM1.5 G, 光强为 100 mW/cm^2 条件下测试。材料的紫外-可见吸收光谱在安捷伦 Cary100 紫外-可见分光光度计上获得, 测试时聚合物溶液的浓度在 10^{-5} mol/L 量级, 聚合物薄膜的厚度在 150 nm 左右。

3 结果与讨论

3.1 PTT-FTQ 紫外-可见吸收光谱及循环伏安(C-V)曲线

图 2 是聚合物 PTT-FTQ 在溶液中和固体膜上紫外可见吸收光谱。由图可知, 在溶液中, 聚合物从 300 nm 到 700 nm 都有很强的吸收。在溶液中, 它表现出了两个吸收峰, 一个是在 402 nm 扁平的吸收峰, 这个吸收归属于聚合物的本征吸收。另一个吸收峰在 553 nm, 这个吸收则归属于聚合物主链的分子内电荷转移 (ICT) 峰。相对于溶液吸收, 固体膜吸收同样有两个吸收峰, 分别显示在 454 nm 和 601 nm, 这两个吸收峰相对溶液吸收分别红移了 52 nm 和 48 nm, 这表明聚合物在固体膜中有很强的分子间相互作用。我们发现在固体膜中, 聚合物在 620 nm 左右表现出了一个很宽的聚集峰, 这表明聚合物在固体膜中有很强的分子堆积作用。

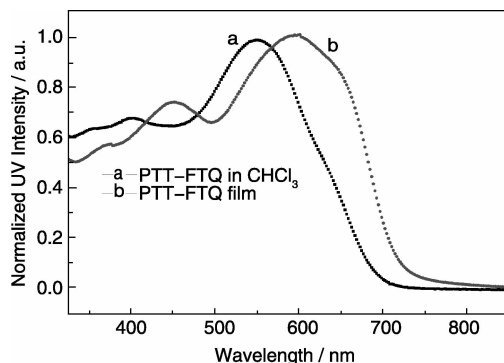


图2 聚合物 PTT-FTQ 的薄膜及在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 Ultraviolet - visible absorption spectra of polymer PTT-FTQ film and in solution with CHCl_3

为了更好地表征聚合物 PTT-FTQ 的电化学性能, 循环伏安法被用来测定其 HOMO 和 LUMO 能级。在室温氮气保护下, 以 0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸铵 (Bu_4NPF_6) 乙腈溶液作为电解液, Ag/Ag^+ 作为参比电极, 二茂铁 (Fc/Fc^+) 做内标, 以 100 mV/s 的扫描速率进行测定, 由于二茂铁 (Fc/Fc^+) 的氧化还原能级相对真空能级为 -4.8 eV, 所以, 可以根据计算公式 $\text{HOMO/LUMO 能级} = -e[E_{\text{onset}} + 4.8]$ V 和 $E_g = E_{\text{onset}}^{\text{ox}} - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$, 计算出聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级以及能隙。图 3 给出的是聚合物 PTT-FTQ 的循环伏安曲线, 计算结果, HOMO 能级为 -5.14 eV, 说明 PTT-FTQ 有很好的稳定性, 同时合适的 LUMO 能级 (-3.30 eV) 有利于激子的解离。带隙为 1.84 eV, 这与聚合物较宽的吸收光谱很好地匹配, 为获得高性能的太阳能电池提供保证。

3.2 给受体比例及膜厚对此体系下器件性能的影响

以 PTT-FTQ 为给体, PC₆₁ BM 为受体, 研究了不同给

受体比例下器件的性能，同时对活性层的膜厚进行了优化。相关结果见图 4、表 1、表 2 所示。

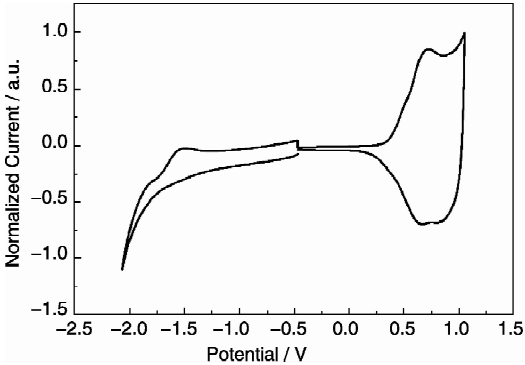


图 3 聚合物 PTT-FTQ 的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammetry curve of PTT-FTQ

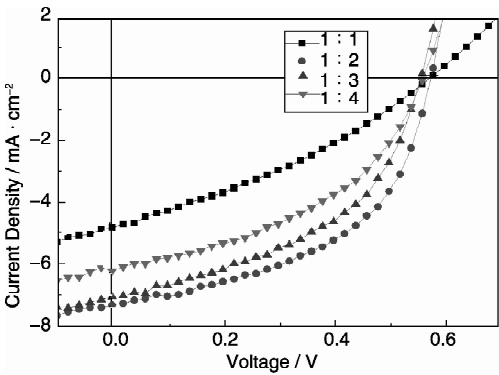


图 4 PTT-FTQ 及 PC₆₁BM 不同比例时太阳能电池的 J-V 曲线
Fig. 4 J-V curves of OSCs with different ratios between PTT-FTQ and PC₆₁BM

从图 4 及表 1 可以看出，在不同给受体比例下，器件表现出了不同的性能，此时活性层的厚度为 100 nm。在此活性层厚度下，当给受体比例为 1:2 或 1:3 时，器件短路电流密度 J_{sc} 在 7.10 mA/cm² 以上，明显优于比例为 1:1 及 1:4 时的值，当比例为 1:2 时，器件短路电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 和填充因子 FF 分别为 7.29 mA/cm²、0.57 V、0.50，能量转化效率达到最大值 2.09%。这主要是因为当给受体比例为 1:2 时，PTT-FTQ 能与 PC₆₁BM 形成良好的网络结构。

表 1 PTT-FTQ 与 PC₆₁BM 在不同比例时太阳能电池的相关性能
Table 1 Performance of OSCs with different ratios between PTT-FTQ and PC₆₁BM

Donor/Acceptor	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE / %
1:1	4.79	0.57	0.33	0.89
1:2	7.29	0.57	0.50	2.09
1:3	7.12	0.56	0.47	1.87
1:4	6.18	0.56	0.43	1.49

表 2 不同膜厚时太阳能电池的性能
Table 2 Performances of OSCs with different thicknesses of active layer

Thickness/nm	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE / %
80	5.53	0.57	0.37	1.18
100	6.95	0.57	0.51	2.09
120	7.32	0.58	0.50	2.12
150	5.24	0.56	0.40	1.17

在确定给受体比例为 1:2 后，对活性层厚度进行了优化，从表 2 中可以看出，PTT-FTQ: PC₆₁BM 活性层的最佳膜厚为 120 nm 左右，此时有利于吸收光子，传输激子，器件能量转化效率达到 2.12%。

为了探究给受体(D/A)质量比 1:1 和 1:2 时，短路电流密度、填充因子差别较大的原因，对薄膜进行了表面形貌分析，如图 5 所示，研究发现，当给受体质量比为 1:1 时，共混膜的表面粗糙度均方根 (Root-Mean-Squared, RMS) 为 2.46 nm，相分离严重，而当 PC₆₁BM 的含量增加到 66.7% 时，RMS 变为 0.78 nm，薄膜表面变得更加光滑平整，这表明 PTT-FTQ 与 PC₆₁BM 形成了较好的互穿网络结构，从而使基于此共混比例的太阳能电池具有较高的短路电流密度及较大的填充因子。

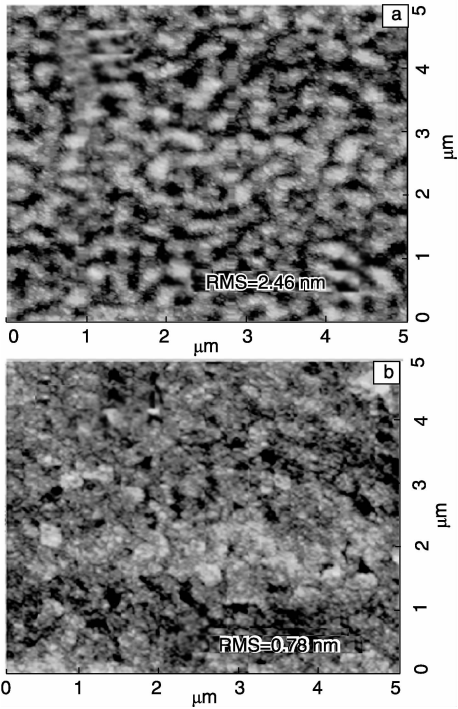


图 5 不同给受体质量比下薄膜的表面的 AFM 照片：(a) D/A = 1:1，(b) D/A = 1:2
Fig. 5 AFM images of film surface with different ratio between donor and acceptor: (a) D/A = 1:1 and (b) D/A = 1:2

3.3 受体 PC₆₁BM 和 PC₇₁BM 对器件性能的影响

PC₆₁BM 和 PC₇₁BM 同为富勒烯的衍生物，都有良好的电子传输能力。我们分别配制了 PTT-FTQ：PC₆₁BM = 1:2 和 PTT-FTQ：PC₇₁BM = 1:2 的两种浓度为 20 mg/mL 的氯苯溶液。器件制备过程中，控制活性层膜厚 120 nm 左右，于 120 ℃ 退火 15 min。在 AM 1.5 100 mW/cm² 下，测试器件的光伏性能参数。图 6 是器件的 *J-V* 特性曲线，表 3 为对应的性能参数。

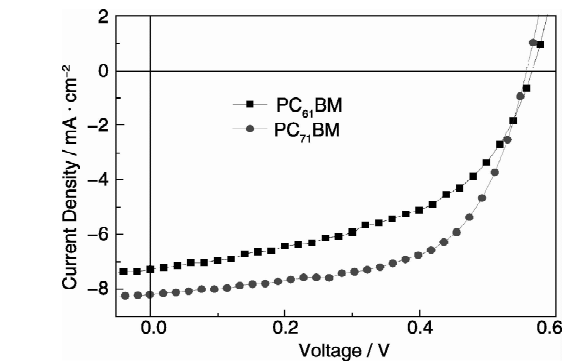


图 6 不同受体时太阳能电池的 *J-V* 特性曲线
Fig. 6 *J-V* curves of OSCs with different acceptor

表 3 不同受体时太阳能电池的性能参数
Table 3 The device performance of OSCs with different acceptor

Acceptors	PTT-FTQ /PCBM	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE/%
PC ₆₁ BM	1:2	7.32	0.58	0.50	2.12
PC ₇₁ BM	1:2	8.29	0.56	0.60	2.78

从图 6 和表 3 中可以看出，PC₆₁BM 作受体时，器件的 J_{sc} 为 7.32 mA/cm²， V_{oc} 为 0.58 V，FF 为 0.50，而在 PC₇₁BM 作受体时，器件的 J_{sc} 提高了 13%，达到了 8.29 mA/cm²，FF 更是达到了 0.60，但 V_{oc} 则略有下降。这主要是由于：①相比 PC₆₁BM，PC₇₁BM 对入射光子有较强的吸收，所以在 PC₇₁BM 下，有较大的电流密度；②PC₇₁BM 拥有更低的 LUMO 能级，这是开路电压比 PC₆₁BM 体系下略小的原因；③PC₇₁BM 传输电子的能力更强，高的电子迁移率，增大 J_{sc} 的同时，也增大了器件的 FF。在 PC₇₁BM 体系下器件的能量转化效率比 PC₆₁BM 体系下大 31%，达到 2.78%。由此可见受体自身的光子吸收、能级以及电子的传输能力都是影响器件性能的重要因素。

3.4 添加剂的影响

高沸点的添加剂能有效改善器件的表面形貌，如已被报道的典型添加剂 1,8-二碘辛烷 (DIO)^[13]、氯苯 (CN)^[14]、1,8-辛二硫醇 (OT)^[15]。本实验采用 1,8-二

碘辛烷 (DIO) 做添加剂，PTT-FTQ：PC₆₁BM 比例为 1:2，采用氯苯 (CB) 做溶剂，配制溶液浓度为 20 mg/mL，向氯苯溶液中加入少量 DIO，DIO 与 CB 体积百分比分别为 0%，1%，3%，5%。表 4 列出了不同 DIO 添加量时器件的性能参数。

表 4 DIO 不同添加量时太阳能电池的性能参数
Table 4 The device performance of OSCs under different doping volume of DIO

V_{DIO}/V_{CB}	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE(%)
0%	7.32	0.58	0.50	2.12
1%	7.52	0.57	0.51	2.18
3%	6.74	0.57	0.43	1.65
5%	6.06	0.56	0.37	1.26

从表 4 中可以看出，DIO 掺杂比例对器件的电流密度、填充因子和效率有着非常明显的影响。当 DIO 与 CB 的比例为 1% 时，效率比纯氯苯做溶剂时略有增大，达到 2.18%。随着 DIO 比例的继续增大，除开始电压外，其他主要参数均有不同程度的下降。这主要是，加入 1% 的 DIO，活性层在退火的过程中，网状结构得到改善 (图 7)，形成了有效的两相分离。但是随着 DIO 比例的提升，将导致如下结果：①给体材料本身溶解性差，当溶解性更差的 DIO 加入量过多时，会影响共混体系的溶解均匀；②随着 DIO 加入量的增加，反而会减少给受体间的界面接触面积，导致激子的解离效率和载流子的传输效率大幅度降低。

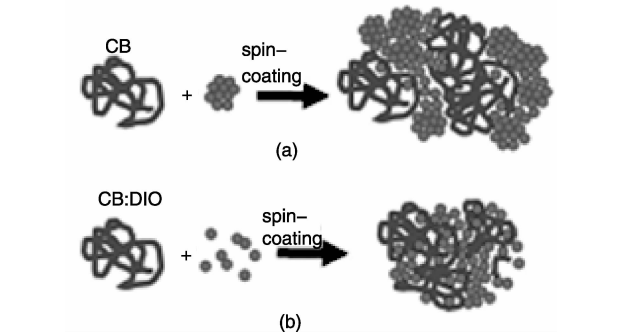


图 7 DIO 对网状结构的影响示意图
Fig. 7 Schematic diagram of influence of DIO on mesh structure

4 结 论

(1) 优化了给受体比例及活性层膜厚，采用 PC₆₁BM 作为受体，当给受体比例为 1:2 时，形成了较好的网络结构，当活性层膜厚为 100 ~ 120 nm 时，有利于激子的分离及载流子的传输，两者最佳条件下，器件能量转化效率在 2.12% 左右。

(2) 探索了该给体在与不同受体共混时器件的性能, 当 PTT-FTQ 与 PC₇₁BM 质量比 1:2 共混时, 器件短路电流密度相比 PC₆₁BM 做受体时提高了 13%, 这主要归功于 PC₇₁BM 自身对光子的吸收以及更好的电子传输性能。在 PC₇₁BM 作受体时器件的能量转化效率达到 2.78%, 与 PC₆₁BM 作受体时相比, 效率提高了 31%。

(3) 使用了添加剂以改善活性层的表面形貌, 分别在 PTT-FTQ: PC₆₁BM 的氯苯溶液中加入体积分数 1%、3%、5% 的高沸点添加剂 1, 8-二碘辛烷 (DIO), 当添加剂比例为 1% 时, 有效地改善了活性层表面形貌, 器件效率有所提升, 但是当 DIO 加入量继续增加, 反而会破坏给受体间的接触界面。在 1% 的 DIO 下, PTT-FTQ: PC₆₁BM 作为活性层的太阳能电池的转化效率达到 2.18%。

参考文献 References

- [1] Gelinck G H, Huitema H E A, Van Veenendaal E, *et al.* Flexible Active-Matrix Displays and Shift Registers Based on Solution-Processed Organic Transistors [J]. *Nature Materials*. 2004, 3(2): 106–110.
- [2] Rogers J A, Bao Z, Baldwin K, *et al.* Paper-like Electronic Displays: Large-Area Rubber-Stamped Plastic Sheets of Electronics and Microencapsulated Electrophoretic Inks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2001, 98(9): 4 835–4 840.
- [3] Someya T, Kato Y, Sekitani T, *et al.* Conformable, Flexible, Large-Area Networks of Pressure and Thermal Sensors with Organic Transistor Active Matrixes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2005, 102(35): 12 321–12 325.
- [4] Padinger F, Rittberger R S, Sariciftci N S. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells [J]. *Advanced Functional Materials*. 2003, 13(1): 85–88.
- [5] Krebs F C. Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, 93(4): 394–412.
- [6] He Z, Zhong C, Su S, *et al.* Enhanced Power-Conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure [J]. *Nature Photonics*. 2012, 6(9): 591–595.
- [7] You J, Dou L, Yoshimura K, *et al.* A Polymer Tandem Solar Cell with 10.6% Power Conversion Efficiency [J]. *Nat Commun*, 2013, (4): 1 446.
- [8] Kim J Y, Lee K, Coates N E, *et al.* Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing [J]. *Science*, 2007, 317(5835): 222–225.
- [9] Sun X, Zhao D, Ke L, *et al.* Inverted Tandem Organic Solar Cells with a MoO₃/Ag/Al/Ca Intermediate Layer [J]. *Applied Physics Letters*. 2010, 97(5): 053 303.
- [10] Dou L, You J, Yang J, *et al.* Tandem Polymer Solar Cells Featuring a Spectrally Matched Low-Bandgap Polymer [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(3): 180–185.
- [11] Zhao D W, Ke L, Li Y, *et al.* Optimization of Inverted Tandem Organic Solar Cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(3): 921–926.
- [12] You J, Dou L, Yoshimura K, *et al.* A Polymer Tandem Solar Cell with 10.6% Power Conversion Efficiency [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1 446.
- [13] Sun Y, Welch G C, Leong W L, *et al.* Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with 6.7% Efficiency [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 44–48.
- [14] Guo X, Cui C, Zhang M, *et al.* High Efficiency Polymer Solar Cells Based on Poly(3-Hexylthiophene)/Indene-C70 Bisadduct with Solvent Additive [J]. *Energy & Environmental Science*. 2012, 5(7): 7 943–7 949.
- [15] Lee J K, Ma W L, Brabec C J, *et al.* Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, 130(11): 3 619–3 623.

(编辑: 易毅刚)