

第2章 聚合物太阳能电池的制备与性能测试

2.1 引言

本章主要叙述对聚合物光伏材料的光物理和电化学性质的表征, 以及聚合物太阳能电池(PSCs)的制备和表征的详细过程, 还有实验中用到的技术手段和方法。在后面的章节中这些过程将不再一一描述。

2.2 光伏材料的光物理和电化学性能表征

2.2.1 光物理性质表征

2.2.1.1 紫外可见吸收光谱(UV-Vis spectroscopy)

在本论文的实验中, 溶液和薄膜的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱在 Hitachi U3010 上测定。聚合物薄膜以石英片为基底, 利用 KW-4A 型匀胶机, 通过旋转涂膜法制得。

在超薄膜中, 分子的存在环境与在自由状态或溶液中有极大的不同。在自由状态下, 分子的性质是由其本征特点决定的, 在溶液中溶剂分子对溶质的性质也有一定影响, 而在膜中, 由于分子密度的加大, 分子间相互作用加强, 物质的许多性质都发生了变化。就紫外可见光谱而言, 膜内分子间相互作用的加强使分子聚集体得以形成, 聚集体的形成使分子的电子光谱与其单体相比呈现出明显的变化。

2.2.1.2 荧光光谱(Fluorescence Spectroscopy)

荧光光谱的基本原理已在第1章的图1-5中给出。荧光光谱包括两种谱图: 激发光谱和发射光谱。激发光谱指的是固定一个检测波长, 即在一个特定的波长处检测荧光, 然后改变不同的激发波长, 记录特定波长处发射强度随激发波长的变化。而发射光谱正相反, 它是固定激发光的波长, 记录发射光强度随波长的变化。一般情况下, 未特指的荧光光谱是指荧光发射光谱。

提及荧光发射时, 人们所关心的有三个方面: 一是发射波长; 二是荧光寿命; 三是荧光量子产率。荧光寿命直接体现了上能级的布居数变化, 反映了激发态向基态跃迁的途径和过程。要测得荧光寿命主要有两种方法, 一是观测荧光发射的相位随调制频率的变化, 称为相调制法; 另一种是观测荧光强度随时间的衰减, 一般采用快速激光器来实现。而量子产率所表示的是 S_1 态的退激过程中辐射跃迁

(即荧光)所占的百分数。

荧光过程对于研究分子在激发态的电子及电荷转移、分子的电荷分离与复合、分子在激发态的构象变化等均具有重要意义。

在本论文的实验测量中,溶液和薄膜的光致荧光光谱在 Hitachi F4500 型荧光光谱仪上进行。

2.2.2 电化学性质表征

共轭聚合物光伏材料的电化学性质常用电化学循环伏安法来表征,其电子能级(HOMO和LUMO能级)也常用循环伏安法来测量。在循环伏安实验中,当电极电位进行阴极扫描时(还原过程),电子的能量逐渐提高,一直到达某一临界电位,电子最终可以达到足以占有聚合物分子的最低未占轨道(LUMO),此时即有电荷由电极向聚合物注入,这个电荷注入起始所对应的临界电位就是还原过程的起始电位 E_{red} 。同样,在电极电位进行阳极扫描时,存在氧化过程起始电位 E_{ox} 。即,氧化过程对应于HOMO轨道上的失电子过程,因此其氧化起始电位 E_{ox} 应该与聚合物分子的HOMO能级对应;而还原过程对应于LUMO轨道上的得电子过程,故 E_{red} 与聚合物分子的LUMO能级对应。对于聚合物来说,其电子亲合势 E_s 对应于导带底到真空能级的能量,电离势 I_p 则对应于价带顶到真空能级的能量。图2-1给出了聚合物的能带图、带结构和电离势 I_p 、电子亲合势(图2-1(A))以及电化学方法得到的氧化还原过程的电位(E_{ox} 和 E_{red})(图2-1(B))的关系。

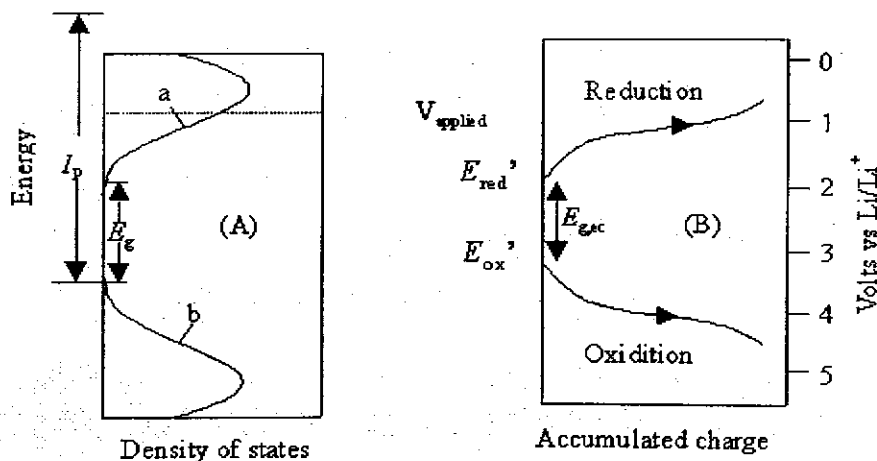


图2-1 聚合物的能隙、电离势与电化学氧化还原起始电位之间的关系

本论文实验中采用德国的 Zahner IM6e 电化学工作站、用三电极体系、在氮气保护下进行循环伏安测量。把聚合物溶液滴加到玻碳电极(电极面积 0.25cm^2)上晾干成膜后作为工作电极, 铂丝作对电极, Ag/Ag^+ 作参比电极, 扫描速度一般为 20 mV/s , 缓冲时间为 10s 。在测量之前先要通不少于 15 min 的高纯 N_2 或 Ar 以除去电解质溶液中可能会残留的氧气。电解质溶液通常是 0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸铵的乙腈(色谱纯)溶液。 Ag/Ag^+ 参比电极的电解液是 0.01 mol/L 的硝酸银的乙腈溶液, 我们测得它相对于二茂铁(Fc/Fc^+)的平衡电极电位为 -0.09V , 而二茂铁(Fc/Fc^+)对应的真空能级为 4.8eV , 因此从电化学测量的起始氧化电位(E_{ox})和起始还原电位(E_{red})计算聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级的计算公式可表示为^[1, 2]:

$$E_{\text{HOMO}}(I_p) = -(E_{\text{ox}} + 4.71)\text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}}(E_a) = -(E_{\text{red}} + 4.71)\text{ eV}$$

其中电位的单位是 $\text{V vs. Ag}/\text{Ag}^+$ 。

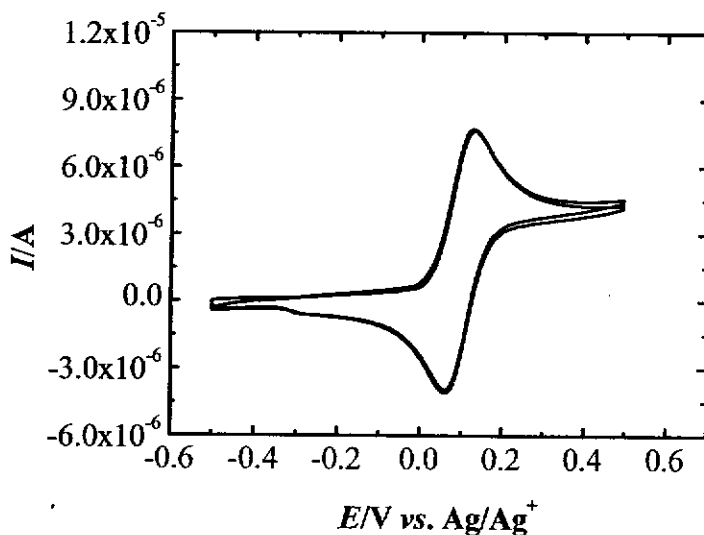


图 2-2 1 mM 的二茂铁在 0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液中的循环伏安曲线。

2.3 聚合物太阳能电池的制备与测试

2.3.1 聚合物太阳能电池的制备

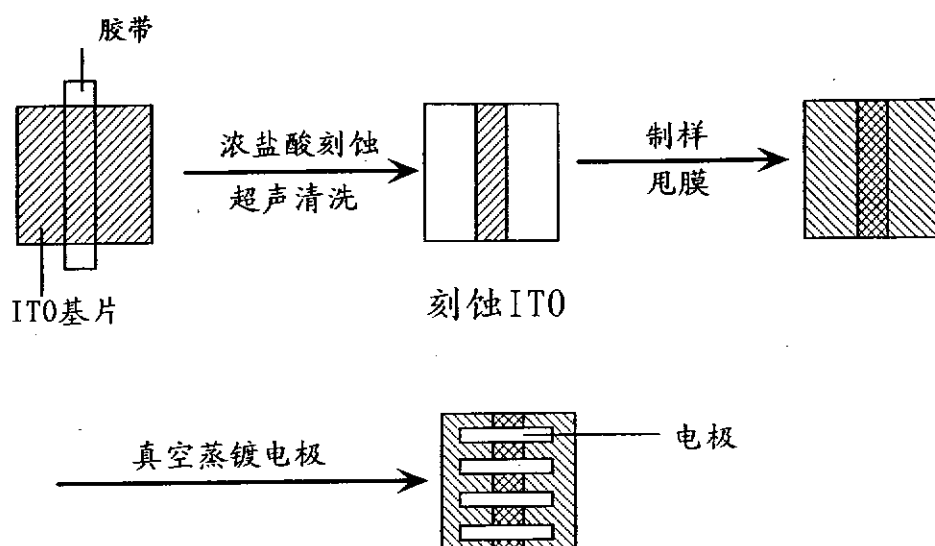


图 2-3 聚合物太阳能电池的制备过程

2.3.1.1 基片的刻蚀和清洗及预处理

导电玻璃(ITO 玻璃)与活性层之间的界面对器件的性能至关重要,玻璃基片表面未清洗干净或不平整、有划痕等都容易造成正负电极短路,使器件的性能和寿命下降,因此 ITO 玻璃基片的清洗是关键的第一步。

刻蚀 将 ITO 玻璃切割成所需要的尺寸(一般为 $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$),用透明胶带封住一条,置于烧杯中,放入少许锌粉,浸入浓盐酸中 1-2 分钟。这样 ITO 玻璃上未被保护的部分即被刻蚀掉。再用清水洗去残余的盐酸,揭去透明胶带。

清洗 用丙酮棉球擦拭 ITO 表面以除去基片上粘附的残胶;用 5%的 DECON 溶液或是普通的洗涤剂溶液超声清洗二次,每次 10-15 分钟,中间用棉签擦拭 ITO 玻璃表面以尽可能除去表面的油脂;用二次水超声清洗二次,每次 10-15 分钟,以除去洗涤剂和无机杂质;用丙酮超声清洗二次,每次 10-15 分钟,以清除洗涤剂尚未完全除去的油脂和有机物;用异丙醇超声清洗二次,每次 10-15 分钟,清除残存的有机杂质。

预处理 将洗好的基片立即用氮气吹干,放入烘箱 100°C 下烘烤,以完全除掉残余的有机溶剂。然后放入 UVO 中臭氧处理 20 分钟,优化 ITO 玻璃的电导率、功函数、极化度、表面能、硬度和平整度等。

2.3.1.2 修饰层 PEDOT:PSS 的旋涂

我们选择 PEDOT:PSS (Bayer 公司) 作为阳极修饰层, 在台式匀胶机 (KW-4A, 中国科学院微电子中心) 上以 2000rpm/min 的旋转速度进行甩膜, 以 Ambios Tech XP-2 测得膜厚为 30nm。完成后, 在烘箱中 150℃ 条件下烘烤 10 分钟。旋涂阳极修饰层的目的是填充 ITO 基片的表面缺陷, 避免因局部漏电流过大而造成器件短路, 还可以起到提高阳极功函的作用。

2.3.1.3 活性层的旋涂

所有活性层的旋涂均在室温和氮气保护环境下进行。一般称取样品溶于氯苯溶剂中, 常温或加热搅拌至溶解, 得到聚合物溶液 (若有浑浊, 则用 0.45 μm 的过滤头过滤)。所得的聚合物溶液在匀胶机上以一定的速度旋转甩膜, 膜的厚度用 Ambios Tech XP-2 膜厚仪进行测量。完成后, 在加热台上以一定温度退火 30 分钟左右以除去残余溶剂。用锐器刮剥膜的一个侧边使 ITO 层裸露, 经电极蒸镀后作为器件的阳极。

2.3.1.4. 金属电极的蒸镀

蒸发源采用活泼金属钙/铝, 或者单独用铝, 其中铝丝用丙酮清洗以除去表面油脂、烘干后使用。蒸镀活泼金属时真空室的压强为 5×10^{-5} 帕, 蒸镀电流为 30~35 安培, 蒸镀钙的厚度为 10-20nm, 铝的厚度大于 100nm (ZMK-II 膜厚动态监控仪监控)。在蒸镀金属过程中, 真空室中的真空度有两次下降: (1) 电极和金属表面的脱气过程; (2) 金属的蒸发。因此可以通过观察真空度的变化来判断金属的蒸发时间。由于金属的表面可能还有一些杂质, 因此刚开始蒸发的金属要用挡板挡掉。而且为了避免高温的金属蒸气对聚合物薄膜造成破坏, 刚开始蒸镀金属时的速率不宜太快, 这可以通过降低蒸镀时的电流来控制。

电极蒸镀完后得到“六指”式研究型器件, “拇指”对应阳极, 其余各指为待测器件, 器件的面积为“指”与 ITO 交叠的面积。

2.3.2 聚合物太阳能电池的测试

对于聚合物太阳能电池来说, 其电流-电压 ($I-V$) 曲线能给出其特征参数如开路电压 (V_{oc}), 短路电流 (J_{sc}), 同时能从该曲线上计算出填充因子 (FF) 和光电转换效率 (PEC)。本实验中 $I-V$ 曲线使用 Keithley 236 进行测量, 并通过 Lab View

软件由计算机进行控制。用氙灯配上 AM1.5 滤镜作为模拟太阳光的白光光源。通过在光源与器件之间插入不同层数的中性钢网进行滤光, 得到不同光强的白光。

对外量子效率 (IPCE) 的测量是以 500W 的氙灯作为光源, 利用 WDG3-D2 型精密光栅单色仪输出不同波长的单色光, 照射到器件后, 用 Keithley 2000 数字万用表读出电流值, 用标准硅电池作为参比计算出来的。

2.4 参考文献

1. Y. F. Li, Y. Cao, J. Gao, et al, Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells, Synth. Met. 1999, 99, p243-248.
2. Q. J. Sun, H. Q. Wang, C. H. Yang, et al, Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers, J. Mater. Chem. 2003, 4, p800-806.

3.1

管

以直

的方

的主

大的

子聚

带宽

荷的

的 PE

链对

图

3.2 实

分

的稀

种聚

以甲

85 ~

第3章 带树枝状侧链的PPV衍生物的发光与光伏特性

3.1 引言

PPV 及其衍生物作为一类重要的共轭聚合物已广泛地应用于聚合物发光二极管 (PLED)^[1,2] 和聚合物太阳能电池 (PSC)^[3,4] 中。无取代基的 PPV 不溶不熔, 难以直接加工成器件, 所以人们致力于研究开发可溶的 PPV 衍生物。目前普遍采用的方法是将烷氧基^[5]、硅烷基^[6]、苯基^[7]等具有较大空间位阻的取代基团引入 PPV 的主链苯环形成梳状大分子, 从而改善了聚合物的溶解性和可加工性。此外, 将大的空间位阻侧基引入 PPV, 可以有效克服共轭链由于强烈的相互作用而形成的分子聚集体^[8]或激基缔合物^[9], 从而提高电致发光效率, 同时还可改变这些材料的禁带宽度, 调节发光波长。

但是, 当侧链引入太多大空间位阻的基团后将使主链发生扭曲, 这将影响电荷的传输, 同时大的基团也不利于电荷的注入。本章以带三种不同空间位阻侧链的 PPV 衍生物为研究对象 (分子式如图 3-1 所示), 考察在发光和光伏器件中侧链对性能的影响。

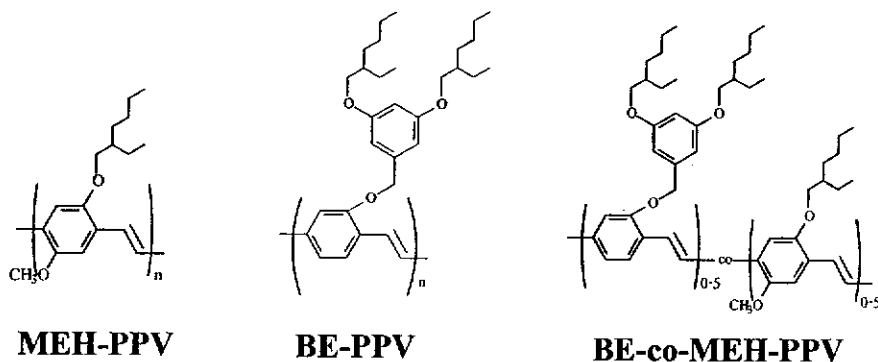


图 3-1 三种 PPV 衍生物 MEH-PPV, BE-PPV 和 BE-co-MEH-PPV 的分子结构式

3.2 实验部分

分别用紫外可见光谱仪和荧光光谱仪测试 MEH-PPV, BE-PPV 和 BE-co-MEH-PPV 的稀氯仿溶液 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 和薄膜的吸收与荧光光谱。用电化学工作站测试这三种聚合物的电化学性质, 估算其 HOMO 和 LUMO 能级。分别以这三种聚合物为原料, 以甲苯为溶剂, 配制一定浓度的聚合物溶液, 旋转涂膜, 控制聚合物膜的厚度在 85 ~ 100nm 之间, 制备了单层聚合物发光器件, 其结构为

ITO/PEDOT:PSS(30nm)/Polymer(80nm)/Ca(10nm)/Al(150nm)。用这三种聚合物作为电子给体，用PCBM作为电子受体，以氯苯为溶剂，制备了给体与受体不同配比的聚合物太阳能电池，其结构为 ITO/PEDOT:PSS(30nm)/Polymer:PCBM(80nm)/Mg(10nm)/Al(150nm)。

3.3 结果与讨论

BE-PPV, MEH-PPV 和 BE-co-MEH-PPV 的重均分子量(M_w)分别为 1.81×10^5 , 2.16×10^5 和 2.35×10^5 , 其多分散指数(PDI)分别为 1.64, 1.53 和 1.48。

3.3.1 三种 PPV 衍生物的吸收和荧光光谱

图3—2给出了BE-PPV, MEH-PPV和BE-co-MEH-PPV在氯仿稀溶液中的吸收和荧光光谱。BE-PPV的吸收峰位于452 nm, MEH-PPV的最大吸收峰位于502 nm, 而BE-PPV与MEH-PPV的共聚物BE-co-MEH-PPV的最大吸收峰位于479 nm。BE-co-MEH-PPV的吸收谱与BE-PPV相比红移而且变宽了, 与MEH-PPV相比蓝移了。光谱的红移和拓宽表明其 $\pi - \pi^*$ 跃迁的能量更低或者说带隙更窄和共轭程度增加。在氯仿的稀溶液中, BE-PPV, MEH-PPV 和 BE-co-MEH-PPV 的最大发射波长分别为506, 555 和540 nm, BE-PPV发出绿色荧光, BE-co-MEH-PPV发橙色荧光。

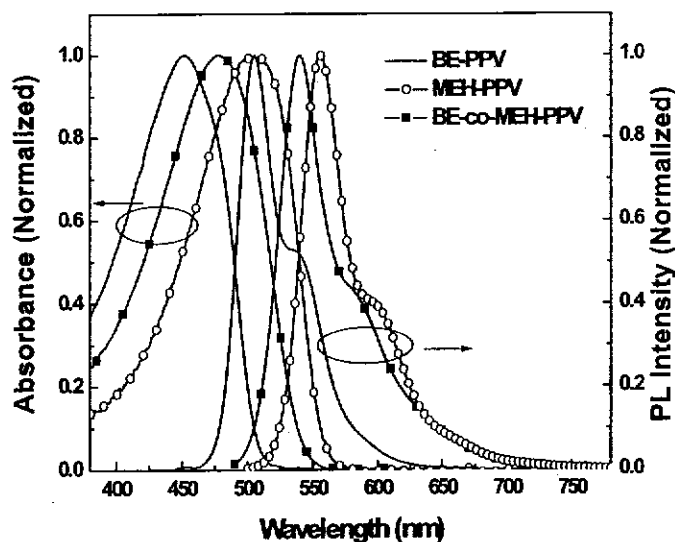


图3—2 三种PPV衍生物溶液的吸收与荧光光谱

图3—3给出了BE-PPV, MEH-PPV 和 BE-co-MEH-PPV 在固体薄膜状态下的吸收和荧光光谱图。与溶液的吸收光谱相比, 固体薄膜的吸收明显红移和变宽了, 这表

明在固体膜状态共轭程度增加了,这可能归结为在膜状态下的 $\pi-\pi$ 堆叠/聚集。BE-PPV, MEH-PPV 和 BE-co-MEH-PPV的最大吸收峰分别位于470 nm、494 nm和515 nm。BE-co-MEH-PPV在薄膜状态下的最大荧光发射峰位于586 nm,比MEH-PPV的最大发射峰略微红移,而在溶液状态下,其最大发射峰比MEH-PPV的最大发射峰蓝移,这可能是由于在薄膜状态下BE-co-MEH-PPV的链间相互作用比MEH-PPV的强。

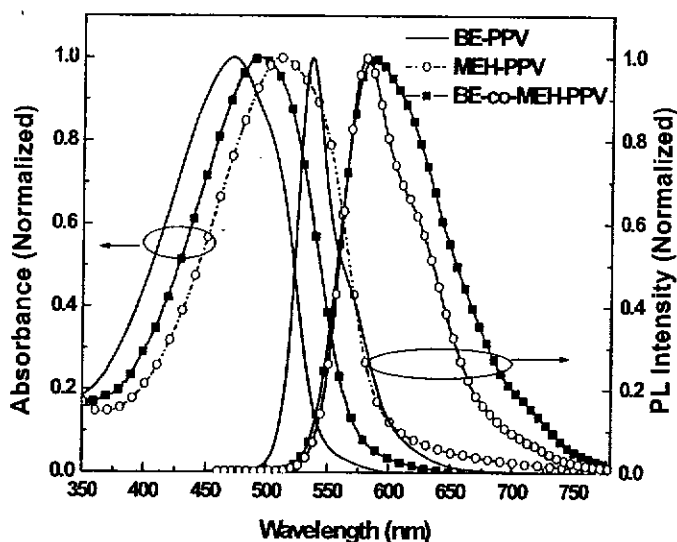


图 3-3 三种 PPV 衍生物薄膜的吸收与荧光光谱

3.3.2 三种 PPV 衍生物的电化学性质

电化学循环伏安 (CV) 法常用来表征共轭聚合物的最高占有轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 能级^[10]。图 3-4 给出了 BE-PPV, MEH-PPV 和 BE-co-MEH-PPV 的 CV 图。图中清晰的给出了这三种聚合物在正向偏压时可逆的 p-掺杂/脱掺杂、负向偏压时可逆的 n-掺杂/脱掺杂过程。从聚合物的氧化起始电位 (E_{ox}) 和还原起始电位 (E_{red}) 可以计算出其 HOMO、LUMO 能级和带隙 (E_g), 这些具体数值列于表 3-1。与 BE-PPV 相比, BE-co-MEH-PPV 的氧化起始电位 (0.3 V 相对于 Ag/Ag^+) 低 0.2 V, 而还原起始电位只略微低一点。很明显, 其带隙的降低 (对应于吸收光谱的红移) 主要是由于 HOMO 能级上移引起的。这意味着该共聚物容易给出电子, 提高了其给体性质。

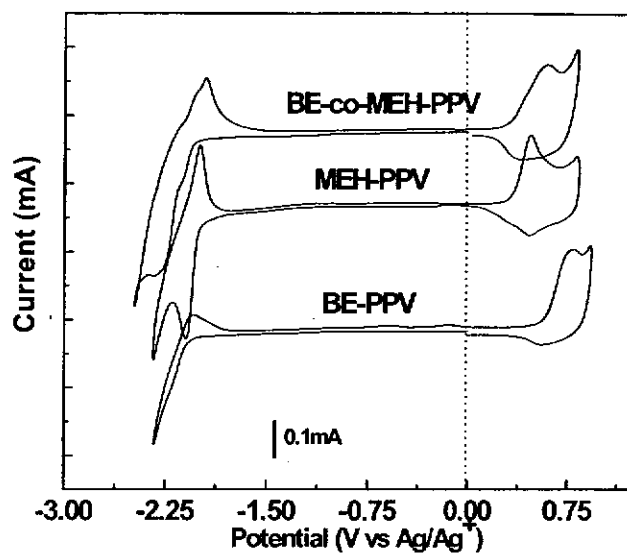


图 3-4 三种 PPV 衍生物的循环伏安特性

表 3-1. 聚合物固体薄膜的循环伏安结果

Polymer	E_{red} (V)	E_{ox} (V)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	E_g^{calc} (eV)
BE-PPV	-2.04	0.57	-2.68	-5.28	2.61
MEH-PPV	-1.90	0.30	-2.80	-5.01	2.21
BE-co-MEH-PPV	-2.02	0.31	-2.69	-5.02	2.33

3.3.3 三种 PPV 衍生物的发光性能

图 3-5 给出了以这三种 PPV 衍生物为原料制备的单层发光器件的电致发光 (EL) 谱图。基于 BE-PPV 的 PLED 发黄绿光, BE-co-MEH-PPV 和 MEH-PPV 发桔红色的光。BE-PPV, MEH-PPV 和 BE-co-MEH-PPV 的 EL 谱的最大峰位几乎与图 3-3 中固体膜的最大发射峰位一致, 表明其 PL 和 EL 过程经历的是同样的激发态。

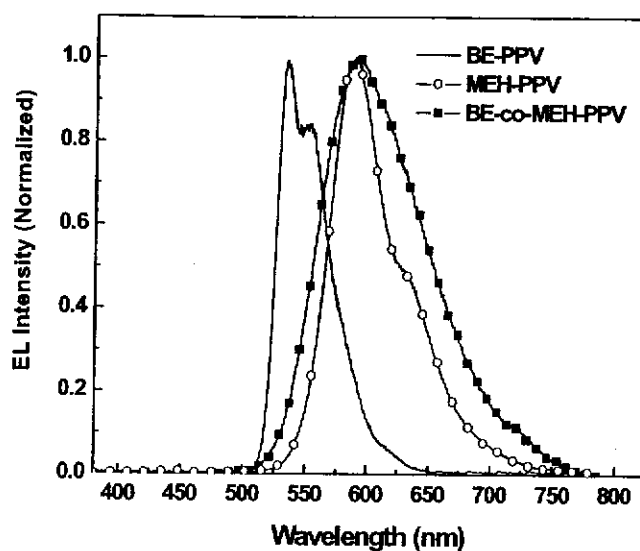


图 3-5 三种 PPV 衍生物的电致发光谱图

表3-2 三种PPV衍生物PLEDs 发光性质数据。

Polymer	EL λ_{max} (nm)	V_{on}^a (V)	L_{max}^b (cd/m ²) (Voltage (V))	Efficiency ^c (cd/A)	CIE (x, y)
BE-PPV	540	5	523 (13)	0.68	0.33, 0.64
MEH-PPV	588	2	3788 (7)	1.59	0.60, 0.40
BE-co-MEH-PPV	586	4.4	3988 (15)	1.64	0.60, 0.40

^a 起亮电压; ^b 最大亮度与电压 ^c 最大发光效率

图 3-6 给出了这三种 PLED 的电流-电压 ($I-V$) 和亮度-电压 ($L-V$) 曲线。BE-PPV 和 BE-co-MEH-PPV 的起亮电压分别为 5 V 和 4.4 V, 这比其他的枝化 PPV 的起亮电压还低^[11, 12]。如图 3-6b 所示, BE-PPV 在 13 V 时的最大亮度为 523 cd/m², 而 BE-co-MEH-PPV 在 15V 时的最大亮度为 3988 cd/m², 将近为 BE-PPV 最大亮度的 8 倍。

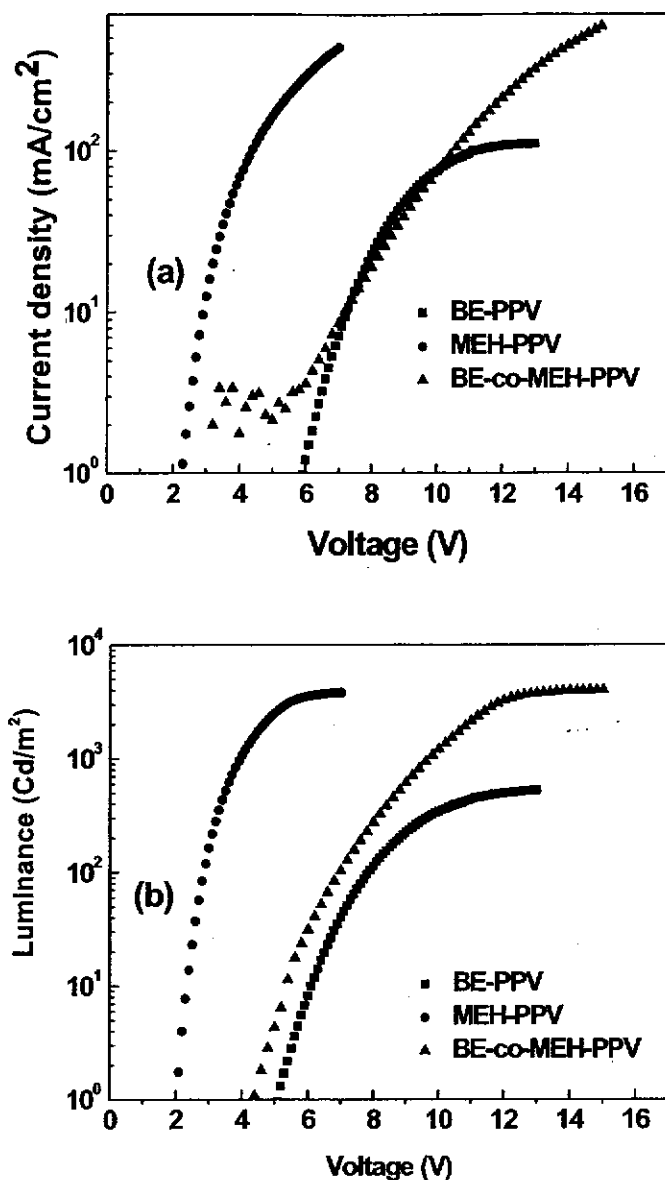


图 3-6 三种 PPV 衍生物的 I-V (a) 与 L-V(b) 曲线

如图 3-7 所示, BE-co-MEH-PPV 的最大电流效率为 $1.64 \text{ cd}/\text{A}$, 将近为 BE-PPV ($0.68 \text{ cd}/\text{A}$) 效率的 3 倍。同时, 其 EL 效率也略高于 MEH-PPV ($1.59 \text{ cd}/\text{A}$)。BE-co-MEH-PPV 性能的提高可归因于共聚体系中有有效的分子间能量转移。表 3-2 列出了这三种 PLED 的电致发光特性、CIE 色坐标以及最大亮度。

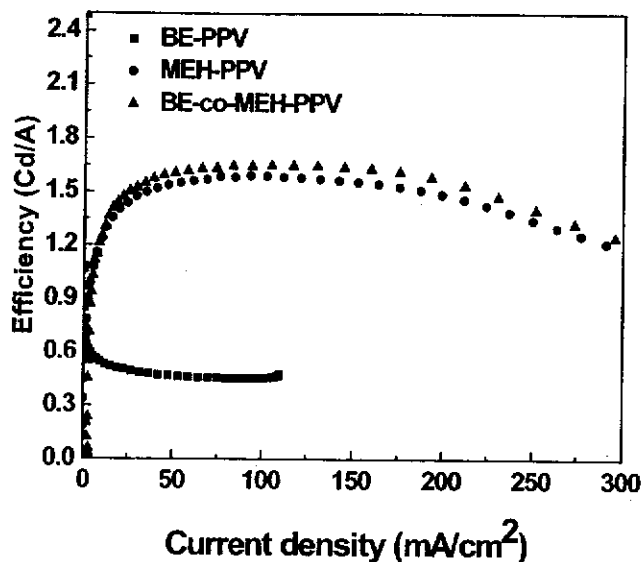


图 3-7 三种 PPV 衍生物的发光效率

BE-PPV 低的发光效率和亮度可能是因为大的侧链不利于电荷的注入和传输。图 3-8 给出了 PLED 中电极的功函和聚合物的能级。对 BE-PPV 而言, 在 Ca/聚合物界面存在 0.2 eV 的电子注入能垒, 在 PEDOT/聚合物界面存在 0.3 eV 的空穴注入能垒。但对于 BE-co-MEH-PPV 来说, 在阳极几乎没有空穴注入能垒, 在阴极也仅有 0.1 eV 的电子注入能垒。因此 BE-co-MEH-PPV 的起亮电压比 BE-PPV 低, 同时其发光性能比 BE-PPV 好。

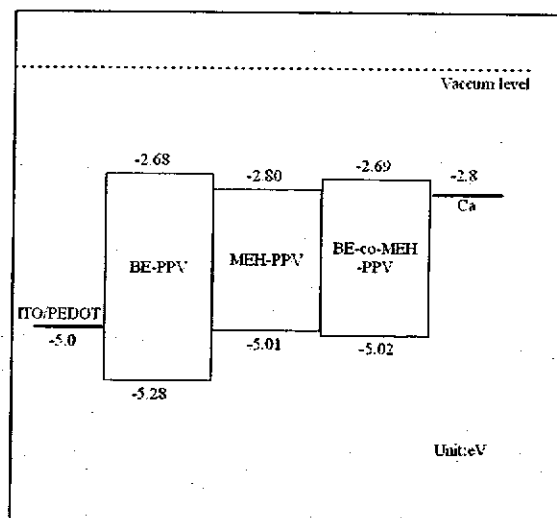


图 3-8 PLED 种所用材料的能级图

3.3.4 三种 PPV 衍生物的光伏性能

图 3-9 给出了分别以 BE-PPV, BE-co-MEH-PPV 和 MEH-PPV 为电子给体, PCBM 为电子受体的共混型聚合物太阳能电池在 AM1.5, 80 mW/cm² 光照条件下的 $I-V$ 曲线。其相关的特征值列于表 3-3。

可以看出, BE-PPV/PCBM (1:3, w/w) 的开路电压 (V_{oc}) 为 0.75 V, 短路电流密度 (I_{sc}) 为 0.63 mA/cm², 填充因子 (FF) 为 41%, 能量转换效率 (η) 为 0.24%。其性能低的原因可能是由于其宽的带隙不利于充分利用太阳光。图 3-9 也给出了不同比例的 BE-co-MEH-PPV 和 PCBM 共混的光伏器件的 $I-V$ 曲线。很明显, 随着 PCBM 含量的增加 (从 1:2 到 1:3), 其 V_{oc} , I_{sc} , FF 和 η 也都随之增加。当 PCBM 的含量达到 75% (质量比 1:3) 时, BE-co-MEH-PPV 表现出最优的光伏性能, 其 V_{oc} , I_{sc} , FF 和 η 分别为 0.81 V, 3.37 mA/cm², 42% 和 1.41%。其光电转换效率是 BE-PPV 的 5 倍。在同比条件下, 其性能也略优于 MEH-PPV。MEH-PPV: PCBM (1:3) 的特性参数分别为: V_{oc} = 0.81 V, I_{sc} = 3.33 mA/cm², FF = 39% 和 η = 1.32%, 这与文献报道的值相一致^[13, 14]。但当进一步增加 PCBM 的含量到 1:4 时, V_{oc} , I_{sc} 和 FF 均下降, 因此整个能量转换效率也降低, 这可以从图 1-10 所示的 IPCE 图上看。

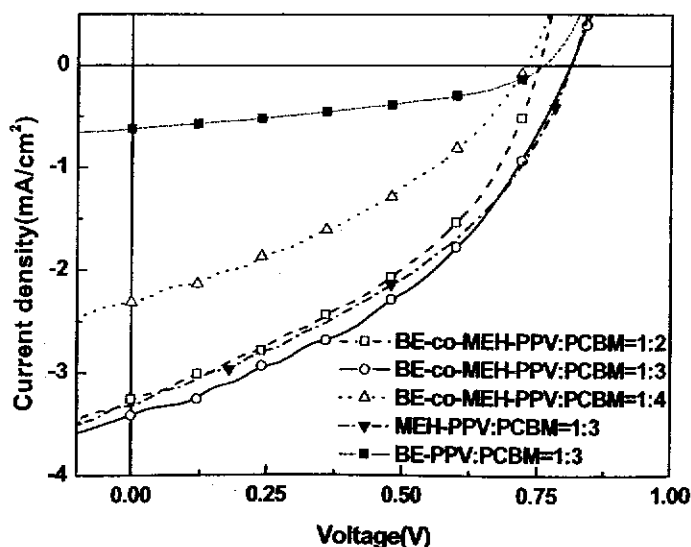


图 3-9 三种 PPV 衍生物太阳能电池的 $I-V$ 曲线

表3-3 三种PPV衍生物PSCs的各具体参数

Active layer	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
BE-PPV:PCBM=1:3	0.63	0.75	41	0.24
BE-co-MEH-PPV:PCBM=1:2	3.26	0.75	41	1.25
BE-co-MEH-PPV:PCBM=1:3	3.37	0.81	42	1.41
BE-co-MEH-PPV:PCBM=1:4	2.31	0.72	38	0.78
MEH-PPV:PCBM=1:3	3.33	0.81	39	1.32

当 BE-co-MEH-PPV 与 PCBM 的比例从 1:2, 1:3 到 1:4, 在 500nm 处的 IPCE 值从 0.32 增至 0.38 然后降到 0.21。在共混膜中, PCBM 的含量对器件性能的影响可以解释如下。当 PCBM 的含量从 1:2 增加到 1:3 时, V_{oc} 和 I_{sc} 明显提高, 因而能量转换效率提高, 这主要是由于增加 PCBM 含量时, 给体和受体之间的界面面积增加了, 同时形成了更好的受体网络^[15]。但当进一步增加 PCBM 的含量到 1:4 时, I_{sc} 急剧下降, 同时 V_{oc} 也略有降低。开路电压随 PCBM 含量的增加而下降的现象在别的给体/受体共混体系也有报道^[16]。当 PCBM 含量太高时电流的降低可能是由于 PCBM 的聚集、共轭聚合物含量下降和共混膜空穴迁移率低造成的^[17]。

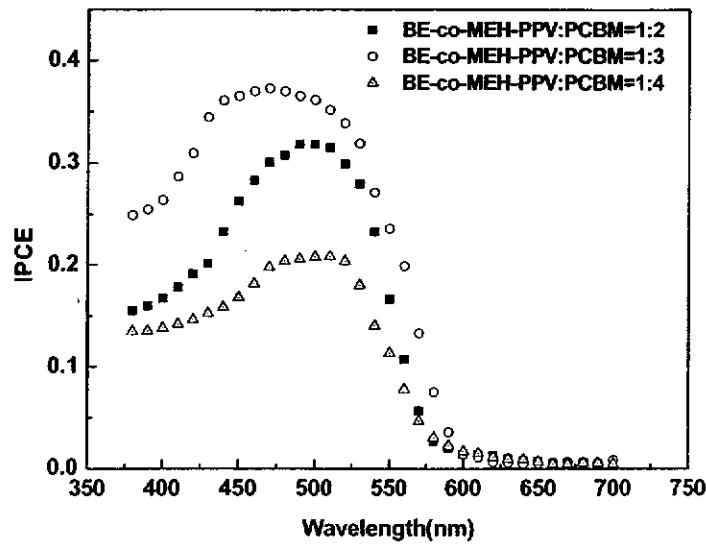


图 3—10 不同比例的 PCBM 对 IPCE 的影响

3.4 本章小结

以带不同大小侧链的两种 PPV 均聚物 BE-PPV 和 MEH-PPV 以及它们的共聚物 BE-co-MEH-PPV 为研究对象, 比较了它们溶液和固体薄膜状态下的吸收与荧光特性。大的侧链使光谱蓝移, 小的侧链使光谱红移, 而这二者的共聚物, 其光谱恰好位于二者之间。电化学循环伏安测量也表明侧链的大小与其带隙之间相关, 大侧链的带隙宽, 小侧链的带隙窄, 而共聚物的带隙位于这二者之间。以 BE-co-MEH-PPV 制备的单层 PLED, 其发光效率为 1.64 cd/A, 在 15 V 时的最大亮度为 3988 cd/m², 其效率远高于 BE-PPV (0.68 cd/A), 也略高于 MEH-PPV (1.59 cd/A)。这可能主要是由于在共聚中较大的侧链能减少聚集, 较小的侧链能缓解主链扭曲, 从而达到一个平衡的结果。以 BE-co-MEH-PPV 和 PCBM 在质量比为 1:3 的条件下所制备的 PSC, 在 AM1.5, 80 mW/cm² 的光照下, 其能量转换效率达到 1.41%, 同比远高于 BE-PPV (0.24%), 同时也略高于 MEH-PPV (1.32%)。这也可以解释为共聚物中大小侧链共同作用的结果。

3.5 参考文献

1. H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, et al, Soluble phenyl-substituted PPVs- new materials for highly efficient polymer LEDs, Adv Mater 1998, 10, p1340-1343.

2. W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer, *Adv Mater* 2004, 16, p1009-1013.
3. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, et al, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, 1995, 270, p1789-1791.
4. J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, et al, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature* 1995, 376, p498-500.
5. D. Braun, A. J. Heeger, Visible light emission from semiconducting polymer diodes, *Appl. Phys. Lett.* 1991, 58, p1982-1984.
6. D. H. Hwang, S. T. Kim, H. K. Shim, et al, Green light-emitting diodes from poly(2-dimethyloctylsilyl-1,4-phenylenevinylene) *Chem. Commun.* 1996, p2241-2242.
7. H. Vestweber, A. Greiner, U. Lemmer, et al, Progress towards processible materials for light-emitting devices using poly(p-phenylphenylenevinylene) *Adv. Mater.* 1992, 4, p661-662.
8. U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, et al, Aggregate fluorescence in conjugated polymers, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 240, p373-378.
9. M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, et al, Defect quenching of conjugated polymer luminescence, *Phys. Rev. Lett.* 1994, 72, p1104-1107.
10. Y. F. Li, Y. Cao, J. Gao, et al, Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells, *Synth Met* 1999, 99, p243-248.
11. F. S. Precup-Blaga, J. C. Garcia-Martinez, A. P. P. H. J. Schenning, et al, Highly emissive supramolecular oligo(p-phenylene vinylene) dendrimers, *J Am Chem Soc* 2003, 125, 12953.
12. T. W. Kwon, M. M. Alam, S. A. Jenekhe, n-type conjugated dendrimers:

- convergent synthesis, photophysics, electroluminescence, and use as electron-transport materials for light-emitting diodes, *Chem. Mater.* 2004, 16, p4657-4666.
13. F. L. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, et al, Polymer solar cells based on MEH-PPV and PCBM, *Synth Met* 2003, 137, p1401-1402.
 14. S. Alem, R. de Bettignies, J.-M. Nunzi, et al, Efficient polymer-based interpenetrated network photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, p2178-2180.
 15. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, *Science* 1992, 258, p1474-1476.
 16. G. A. Chamberlain, Organic solar cells: a review, *Solar cells*, 1983, 8, p47-83.
 17. V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, et al, Compositional dependence of the performance of poly(p-phenylene vinylene): methanofullerene bulk-heterojunction solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, p795-801.

4.1

(PLE

合物

领域

作为

制备

已接

列支

链链

应于

收强

度来

光伏

过双

同样

响。

(

第4章 支链共轭聚噻吩衍生物的光伏性能

4.1 引言

聚噻吩是一类广泛应用于聚合物太阳能电池(PSCs)^[1], 聚合物发光二极管(PLED)^[2], 场效应晶体管(FETs)^[3], 电致变色^[4], 生物传感^[5]等光电器件中的共轭聚合物材料。对其进行化学修饰以满足不同的用途是近几年来研究的热点。就PSC领域而言, 目前使用得最多, 研究得最深入的是区域规整聚3-己基噻吩(rr-P3HT)。作为电子给体, P3HT可以和许多电子受体如富勒烯^[6]、无机半导体纳晶^[7]等共混以制备太阳能电池。目前, P3HT与PCBM共混, 经热处理, 其能量转换效率(PCE)已接近6%^[8]。

为了增加聚噻吩的有效共轭程度, 同时改善其吸收, 我们组最近合成了一系列支链共轭聚噻吩衍生物。共轭支链可以通过C=C^[9]双键和C≡C三键^[9-12]与噻吩主链链接。通常这类聚噻吩衍生物表现出两个特征吸收峰, 一个位于紫外区域, 对应于共轭支链的吸收, 另一个位于可见区, 对应于主链的吸收, 而且紫外区的吸收强度大于可见区。因此可以通过控制侧链上给电子基团的数量和改变侧链的浓度来调节这两个吸收峰的位置和强度。

本章以五种聚噻吩衍生物为研究对象, 比较不同的结构对吸收、电化学以及光伏性能的影响, 其结构式如图4-1所示。通过P1、P2和P3, 可以比较侧链通过双键、三键和双键、三键各占一半对性能的影响。通过P3、P4和P5, 可以比较同样是通过双键与主链链接, 侧链上带不同数目给电子基团的甲氧基对性能的影响。

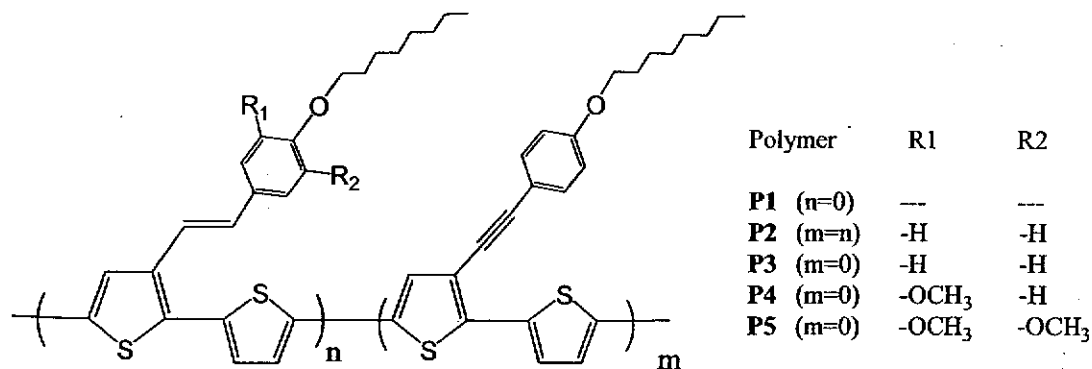


图4-1 五种支链共轭聚噻吩衍生物的分子式

4.2 实验部分

分别用紫外可见光谱仪测试五种支链共轭聚噻吩衍生物的稀氯仿溶液 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 和薄膜的吸收光谱。用电化学工作站测试这三种聚合物的电化学性质, 估算其 HOMO 和 LUMO 能级。用这五种聚合物作为电子给体, 用 PCBM 作为电子受体, 以氯苯为溶剂, 制备了给体与受体 1:1 共混的聚合物太阳能电池, 其结构为 ITO/PEDOT:PSS (30nm) /Polymer:PCBM (80nm) /Mg (10nm) /Al (150nm)。

4.3 结果与讨论

表 4-1 列出了五种聚噻吩衍生物の数均分子量及其多分散性。

表 4-1 五种聚噻吩衍生物の数均分子量及其多分散性

Polymer	P1	P2	P3	P4	P5
M_n	34 K	41 K	52 K	48 K	57 K
M_w/M_n (PDI)	1.77	1.74	1.46	1.58	1.52

4.3.1 聚合物溶液和固体薄膜的吸收光谱

图 4-2 给出了五种聚噻吩衍生物 P1-P5 稀氯仿溶液 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 重复单元) 中的紫外-可见吸收光谱。可以看出, 它们都表现出两个吸收峰, 一个在可见区, 可归结为共轭主链的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 另一个在紫外区域, 可归结为侧链的吸收^[9-12]。可以看出, P1 主链的吸收比 P2 和 P3 强, 同时 P1 和 P2 的最大吸收峰比 P3 红移了将近 60nm, 这表明以三键和主链相连比以双键和主链相连的空间位阻更小, 共平面性更好。带共轭支链共聚物的结果与以前报道的均聚物的结果一致^[9]。与 P3 相比, P4 和 P5 的主链最大吸收峰红移了, 这可能是由于这三种聚合物侧链苯环上带有不同数目给电子性质的甲氧基所致。可见光区域共轭主链的吸收强度比用 GRIM 法合成的聚噻吩大, 可能是由于引入了噻吩单元, 减小了侧链的空间位阻。

特别
膜的
吸收
收强
容易

可见
两个
表明
这和

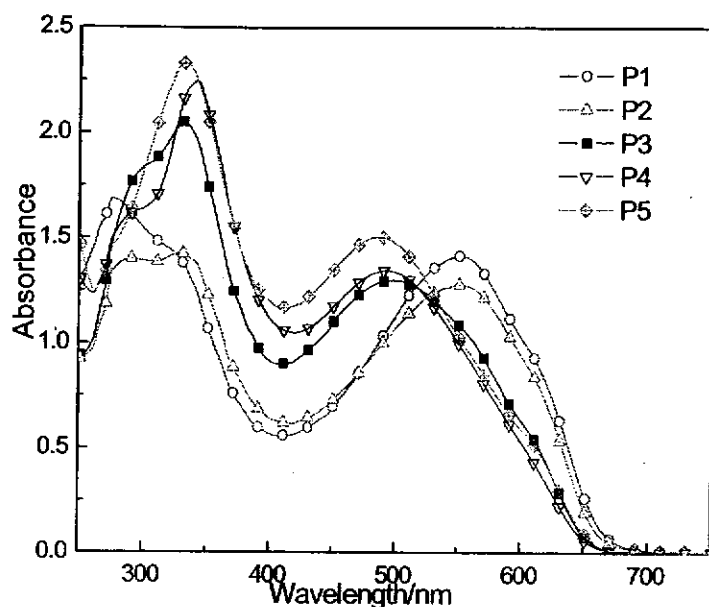


图 4-2 五种聚噻吩衍生物氯仿稀溶液中的吸收光谱

对于共轭聚合物的大多数应用,尤其是光伏应用中,聚合物固体薄膜的吸收特别是在可见区的吸收显得尤为重要。图 4-3 给出了在石英片上制备的聚合物薄膜的吸收光谱。和氯仿稀溶液的吸收光谱相比,薄膜在可见区的吸收红移了同时吸收强度变大了,类似于 P3HT,形成了更好的 $\pi-\pi$ 堆叠^[13]。从聚合物主链的吸收强度而言, P1 比 P2 大, P2 比 P3 略大,这表明三键具有更好的共面性,同时更容易使光谱红移。

可以注意到,增加共轭侧链苯环上甲氧基的数目,光谱同样会发生红移,其可见光区的最大吸收峰从不带甲氧基 P3 的 534 nm 到一个甲氧基 P4 的 537 nm 到两个甲氧基 P5 的 539 nm,同时,从 P3 到 P5,其吸收强度也逐渐增加。这种现象表明,对这类噻吩共聚物而言,侧链上引入给电子性的取代基能够使光谱红移,这和聚噻吩乙烯类似^[10]。聚合物的具体吸收数值总结在表 4-2 中。

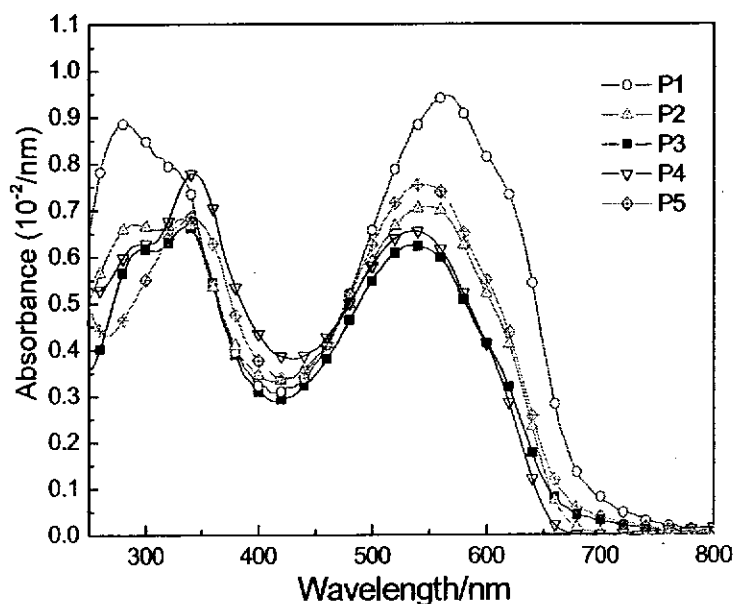


图 4-3 五种聚噻吩衍生物氯仿固体薄膜的吸收光谱

表 4-2. 聚合物溶液及固体薄膜的吸收数据

Polymer	Solution in CHCl ₃		Film on quartz plate		$E_g^{opt}(eV)$	
	$\lambda_{max}(nm)/absorbance(a.u.)$	$\lambda_{max}(nm)/absorbance(10^{-2}/nm)$	$\lambda_{max}(nm)/absorbance(10^{-2}/nm)$	$\lambda_{onset}(nm)$		
P1	276/1.69, 553/1.42		280/0.89, 567/0.95		679	1.82
P2	328/1.43, 553/1.28		333/0.68, 550/0.71		664	1.86
P3	332/2.05, 498/1.30		336/0.67, 534/0.62		662	1.87
P4	341/2.25, 493/1.35		342/0.78, 537/0.66		664	1.87
P5	332/2.33, 485/1.51		340/0.69, 539/0.75		668	1.86

4.3.2 聚合物固体薄膜的电化学性质

P1—P5 的电化学性质通过电化学循环伏安法测定, 其曲线如图 4-4 所示。五种聚合物均表现出可逆的电化学氧化、还原性质。其氧化起始电位(E_{ox}), 还原起

始电位(E_{red})以及电化学带隙列于表4-3。可以看出,从P1到P3,氧化起始电位正向移动了一点而还原起始电位明显向负向移动。这表明引入 $C\equiv C$ 三键比引入 $C=C$ 更容易调节其氧化、还原起始电位 E_{ox} 和 E_{red} (带 $C\equiv C$ 的P1,其 E_{red} 为-1.80 V,而带 $C=C$ 的P3,其 E_{red} 为-1.93 V,还原电势负向移动了0.13 V)。与P3相比,P4和P5的 E_{ox} 略微负向移动了一点,而 E_{red} 明显正向移动。结果清晰的反映出侧链苯环上给电子性的甲氧基对聚合物电化学还原性的影响。从氧化、还原起始电位分别计算了这几种共轭聚合物的HOMO和LUMO能级^[4],结果列于表4-3中。

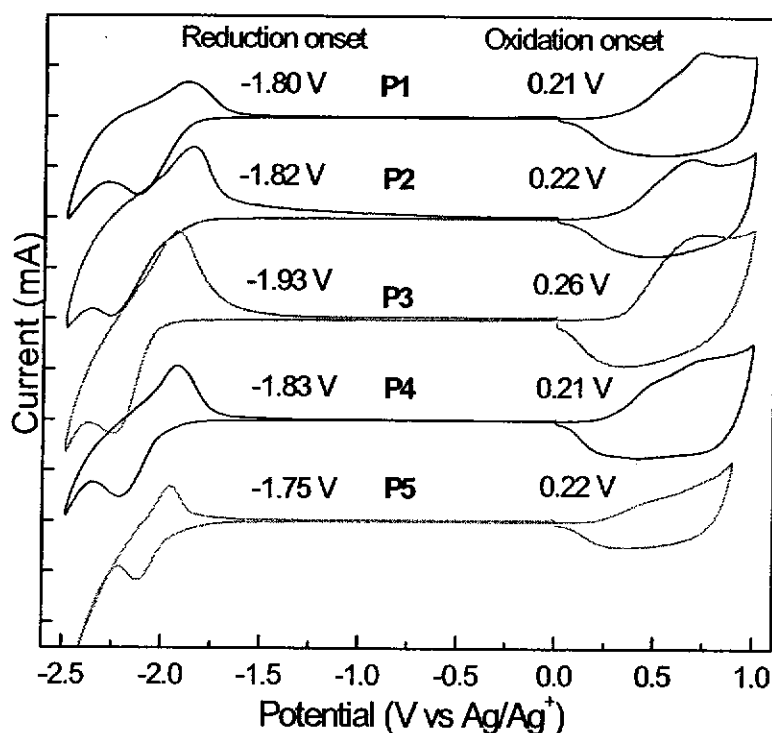


图4-4 五种聚噻吩衍生物的循环伏安曲线

表 4-3 聚合物的电化学性质

Polymers	<i>p</i> -Doping		<i>n</i> -Doping		E_g^{EC} (eV)
	E_{ox} (V)	HOMO (eV)	E_{red} (V)	LUMO (eV)	
P1	0.21	-4.92	-1.80	-2.90	2.01
P2	0.22	-4.93	-1.82	-2.89	2.04
P3	0.26	-4.97	-1.93	-2.78	2.19
P4	0.21	-4.92	-1.83	-2.88	2.04
P5	0.22	-4.93	-1.75	-2.96	1.97

4.3.3 聚合物的光伏性质

为了比较这几种聚合物的光伏性能, 我们制备了如下结构的聚合物太阳能电池 (PSCs): ITO/PEDOT: PSS (30nm)/polymer: PCBM (1:1, wt/wt 80nm)/Mg (10nm)/Al (150nm)。图 4-5 给出了基于这五种聚合物在 AM1.5, 80 mW/cm² 光照下的 I-V 曲线, 对应的开路电压 (V_{oc}), 短路电流 (I_{sc}), 填充因子 (FF) 以及能量转换效率 (PCE) 列于表 4-4。可以看出, 从 P1 到 P3, 其 V_{oc} , I_{sc} , FF 以及 PCE 逐渐提高。基于 P3 的 PSCs, 其 I_{sc} 达到 1.56 mA/cm², 将近是 P1 (0.58 mA/cm²) 的三倍; P3 的 PCE 达到 0.40%, 是 P1 (0.08%) 的五倍; 而 P2 的各项性能恰好位于 P1 和 P3 之间。这些结果表明侧链中共轭三键的含量严重影响器件的光伏性能。在给受体共混体系中, 开路电压与给体的 HOMO 能级和受体的 LUMO 能级差有关, 同时它与电极的功函、共混膜的形貌以及给体受体的比例有关。本实验中开路电压的差别可能来自于给体的能级不同以及共混膜的形貌差异^[16]。基于 P1 和 P2 的 PSCs, 其 I_{sc} 和 FF 较低, 可能是由于与 PCBM 的电荷分离以及传输存在很大问题。这一点可在图 4-6 中的 IPCE 值中体现, P1 和 P2 的最大外量子效率分别为 10% 和 19%, 而 P3 的为 26%。如我们所知, 三键是一个刚性的键, $\pi-\pi$ 相互作用非常强, 因此含三键的聚合物链间相互作用很强, 这不利于给体和受体形成较大的接触面积,

也不利于形成很好的互穿网络, 因而其光伏性能较差^[16]。

从表 4-4 可以看出, P5 的性能 ($V_{oc} = 0.63V$, $I_{sc} = 5.62 \text{ mA/cm}^2$, $PSC = 1.45\%$) 明显优于 P3 和 P4。P4 的性能为: $V_{oc} = 0.57V$, $I_{sc} = 3.90 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 31\%$, $PCE = 0.85\%$ 。P5 的能量转换效率几乎是 P3 (0.45%) 的四倍, P5 性能较好的原因一方面可归结为其较好的吸收 (如图 4-3 所示), 能有效利用太阳光; 另一方面, 在与 PCBM 形成的共混膜中, 其电荷的传输与分离更有效 (如图 4-6 所示)。

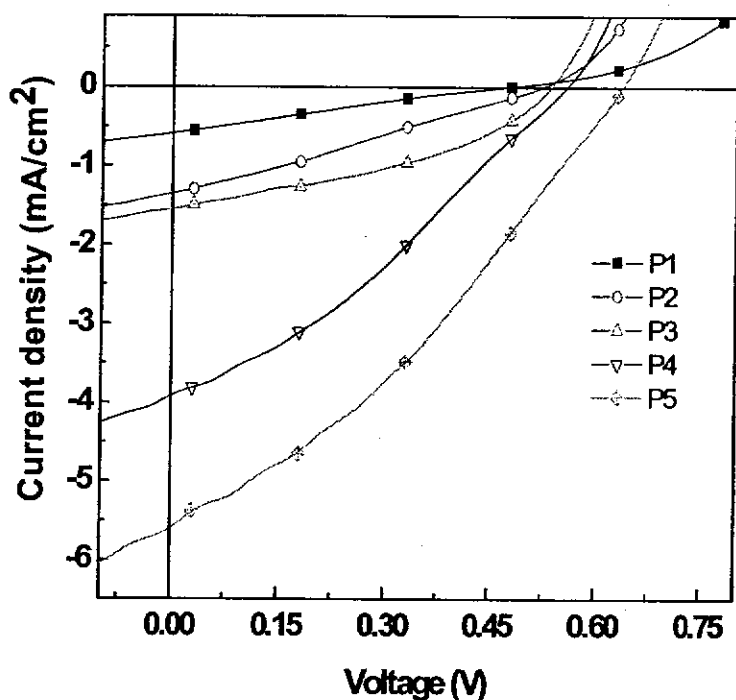


图 4-5 五种聚噻吩衍生物 PSCs 的 I-V 曲线

表 4-4. 基于 P1-P5 的聚合物太阳能电池的性能

Polymers	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
P1	0.48	0.58	23	0.08
P2	0.51	1.35	27	0.23
P3	0.54	1.56	38	0.40
P4	0.57	3.90	31	0.85
P5	0.63	5.62	33	1.45

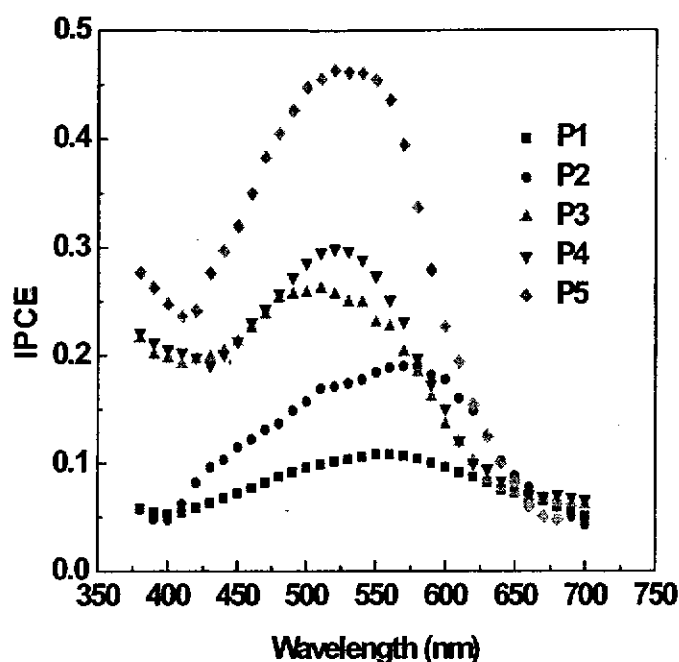


图 4-6 五种聚噻吩衍 PSCs 的 IPCE 曲线

4.4 本章小结

本章主要讨论了共轭侧链中双键和三键以及侧链苯环上甲氧基的数目对聚合物吸收光谱, 电化学以及光伏性能的影响。由于 $C\equiv C$ 三键比 $C=C$ 双键有更好的共面性和更强的链间相互作用, 因而其吸收光谱更红, 吸收强度更大, 从而使其带隙更窄。但是, 带有 $C\equiv C$ 三键的聚合物的光伏性能比带有 $C=C$ 双键聚合物更差, 这可能是由于三键的刚性以及很强的链间相互作用不利于与 PCBM 间形成很好的互穿网络, 从而导致了电荷分离和传输的问题。就共轭支链苯环上给电子性甲氧基的数目而言, 随着甲氧基数目的增加, 其吸收光谱红移, 从而使带隙降低。P3, P4 和 P5 的能量转换效率分别为 0.40%, 0.85% 和 1.45%, 表明在共轭侧链苯环上引入甲氧基是一种降低聚合物带隙, 提高光电转换效率的有效途径。

4.5 参考文献

1. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen. Plastic solar cell, Adv. Funct. Mater. 2001, 11, p15-26.
2. L. Akcelrud, Electroluminescent polymers, Prog. Polym. Sci. 2003, 28, p875-962.

3. (a) B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, High-performance semiconducting polythiophenes for organic thin-film transistors, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, p3378-3379; (b) A. R. Murphy, J. S. Liu, C. Luscombe, et al, Synthesis, characterization, and field-effect transistor performance of carboxylate-functionalized polythiophenes with increased air stability, *Chem. Mater.* 2005, 17, p4892-4899.
4. (a) G. Sonmez, C. K. F. Shen, Y. Rubin, F. Wudl. A red, green, and blue (RGB) polymeric electrochromic device (PECD): the dawning of the PECD era, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004;43:1498; (b) I. Schwendeman, R. Hickman, G. Sonmez, et al, Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices, *Chem. Mater.* 2002, 14, p3118-3122.
5. (a) R. D. McCullough, P. E. Ewbank, R. S. Loewe, Self-assembly and disassembly of regioregular, water soluble polythiophenes: chemoselective ionchromatic sensing in water, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, p633-634. (b) F. Le Floch, H. A. Ho, P. Harding-Lepage, et al, Ferrocene-functionalized cationic polythiophene for the label-free electrochemical detection of DNA, *Adv. Mater.* 2005, 17, p1251-1254.
6. Y. K. Kim, S. Cook, S. A. Choulis, et al, Organic photovoltaic devices based on blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) *Chem. Mater.* 2004, 16, p4812-4818.
7. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, Hybrid nanorod-polymer solar cells, *Science* 2002, 295, p2425-2427.
8. (a) G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, et al, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nat. Mater.* 2005, 4, p864-868; (b) M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carrolla. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)

- C₆₁ blends, Appl. Phys. Lett. 2005, 87, 83506.
9. E. J. Zhou, J. H. Hou, C. H. Yang, Y. F. Li, Synthesis and properties of polythiophenes with conjugated side-chains containing carbon-carbon double and triple bonds, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006, 44, p2206-2214.
 10. E. J. Zhou, C. He, Z. A. Tan, et al, Effect of side-chain end groups on the optical, electrochemical, and photovoltaic properties of side-chain conjugated polythiophenes, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006, 44, p4916-4922.
 11. J. H. Hou, C. H. Yang, C. He, Y. F. Li, Poly[3-(5-octyl-thienylene-vinyl)-thiophene]: A side-chain conjugated polymer with very broad absorption band, Chem. Commun. 2006, p871-873.
 12. J. H. Hou, L. J. Huo, C. He, et al, Synthesis and absorption spectra of poly(3-(phenylene-vinyl)-thiophene)s with conjugated side-chains, Macromolecules, 2006, 39, p594-603.
 13. P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, et al, Influence of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells, Chem. Mater. 2005, 17, p2175-2180.
 14. Y. F. Li, Y. Cao, J. Gao, et al, Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells, Synth. Met. 1999, 99, p243-248.
 15. C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, et al, Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells, Adv. Funct. Mater. 2001, 11, p374-380.
 16. A. M. Egbe, L. H. Nguyen, H. Hoppe, et al, Side chain influence on electrochemical and photovoltaic properties of yne-containing poly(phenylene vinylene)s, Macromol. Rapid Commun 2005, 26, p1389-1394.

第5章 基于给体—受体双缆型聚合物的太阳能电池

5.1 引言

聚合物太阳能电池是潜在的实现廉价太阳能转换为电能的有效途径^[1-5]。在聚合物太阳能电池中,其主要结构是本体异质结型太阳能电池^[2]。在这种结构中,光活性层由共轭聚合物给体和可溶性富勒烯受体形成互穿网络。但是,在这种体系中存在的一个主要问题就是给体和受体之间的相分离问题,这对于光致电荷的分离与传输不利,从而导致器件性能变低^[6-8]。为了解决这个问题,人们提出了给体—受体链接在同一分子上的双缆型分子的概念^[7-13]。期望在这种双缆型分子中,空穴和电子分别沿着各自的通道传输。双缆型结构保证了电子给体和电子受体的均匀分布,同时在给体和受体之间形成了最大的接触面积。但到目前为止,基于双缆型聚合物的能量转换效率仍低于本体异质结型。造成这种效率低下的可能原因是在双缆型聚合物中,通常 C_{60} 的含量较低,还不足以形成 C_{60} 的电子通路,因此限制了电荷的分离和传输^[8, 13]。

为了提高双缆型共轭聚合物太阳能电池的能量转换效率,我们设计并成功合成了如图 5-1 所示的可溶性的支链末端带 C_{60} 的双缆型聚噻吩衍生物 PT-F, 该聚合物具有较高的 C_{60} 含量。考虑到聚噻吩(PTs)是很好的电子给体型光伏材料^[3-5], 因此我们将其选用为主链,作为空穴传输缆;苯乙烯基共轭侧链用来提高聚合物的有效共轭程度;采用带烷基的苯环接在 C_{60} 上是为了增加 C_{60} 的溶解性,就像 PCBM 一样;在 C_{60} 和共轭聚合物间用非共轭的烷氧基相连,目的是为了避免电子给体和电子受体在基态下的相互作用^[13]。为了比较双缆型和共混型的区别,我们用 PT-K 与 PCBM 的混合物作为对比物。

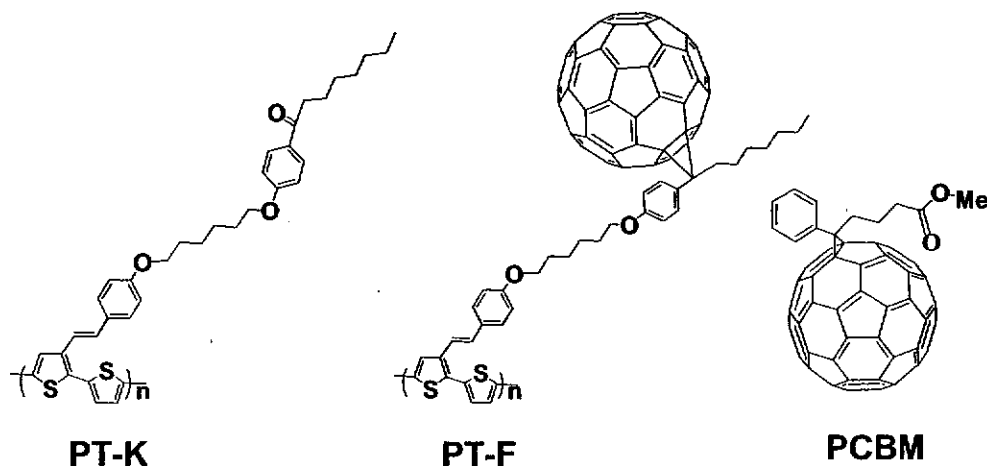


图 5-1 双链型聚合物 PT-F 以及其对比物 PT-K 和 PCBM

5.2 实验部分

分别用紫外可见光谱和荧光光谱仪测试 PT-F, PT-K+PCBM 的稀氯苯溶液和薄膜的吸收与荧光光谱。用电化学工作站测试 PT-F 和 PT-K 的电化学性质。用 AFM 表征了 PT-F 和 PT-K+PCBM 的表面形貌, 分别以 PT-F 和 PT-K+PCBM 为活性层, 以氯苯为溶剂, 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/Active layer /Ba(10nm)/Al(150nm) 的太阳能电池。

5.3 结果与讨论

PT-K 的重均分子量(M_w)为 1.5×10^4 , 分子量分布(PDI)为 1.9。PT-F 中 C_{60} 的含量由元素分析推算出约为每一个重复单元对应一个 C_{60} 分子。

5.3.1 电化学性质

电化学循环伏安法常用来表征共轭聚合物的氧化还原性质和电子能级^[14, 15]。图 5-2 给出了涂在 Pt 电极上 PT-K 和 PT-F 薄膜在 0.1 mol/L Bu_4NPF_6 乙腈电解液中的电化学循环伏安图。PT-K 表现出与其它支链共轭聚噻吩类似的氧化还原性质^[16]。用富勒烯取代后, PT-F 表现出 C_{60} 的特征还原峰, 相对于 Ag/Ag^+ , 位于 -0.783, -1.187, 和 -1.651 V, 这表明将 C_{60} 引入聚噻吩主链后, 其电子特性仍然保持^[17]。和 PT-K 相比, PT-F 的氧化起始电位从 0.2V 增加到 0.3V。很明显, 氧化峰来源于聚噻吩主链的氧化, 氧化起始电位的增加可归结为 PT-F 侧链上大的 C_{60} 单元的空间位阻效应。大的位阻可能导致聚噻吩主链扭曲, 从而导致氧化电位的升高。

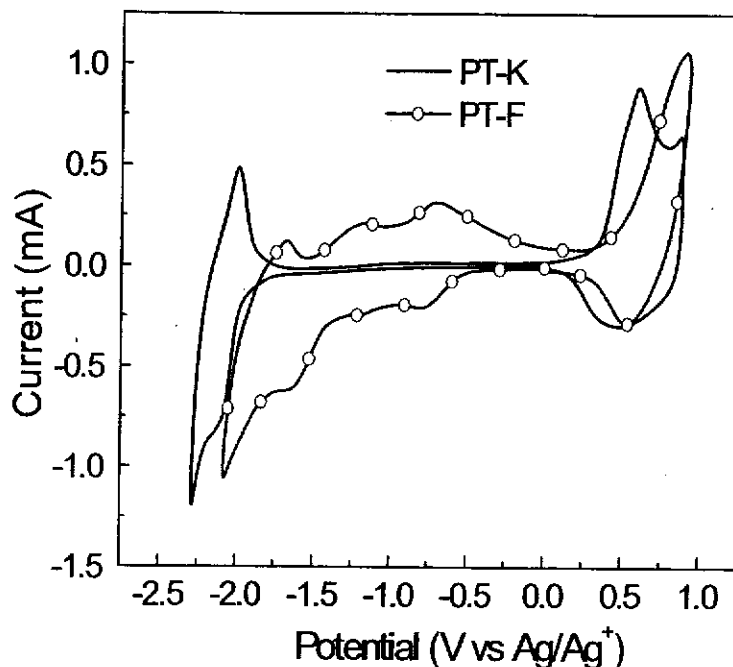


图 5-2 PT-K 和 PT-F 的循环伏安曲线

5.3.2 光物理性质

图 5-3a 给出了 PT-K, PT-K+PCBM (1:1, mol/mol) 和 PT-F 在氯苯稀溶液中的吸收谱图。PT-K 表现出与其它苯乙烯取代的聚噻吩类似的吸收^[16]。双链型聚合物 PT-F 的吸收谱图与 PT-K 和 PCBM 的混合溶液的吸收谱图类似, 可近似的认为是 PT-K 和 PCBM 谱图的叠加^[7], 表明在 PT-F 中, 聚噻吩主链和 C_{60} 侧链并不在同一个共轭体系中, 它们之间不存在基态的相互作用。图 5-3b 给出了 PT-K, PT-K+PCBM 和 PT-F 固体薄膜的吸收谱图。和溶液中的吸收相比, 在薄膜状态下, 其吸收谱变宽了并且红移了将近 30 nm, 这可能是由于在固体薄膜状态下形成了更有序的堆叠/聚集。从图 5-3b 也可以看出, PT-F 的吸收带边和 PT-K 的吸收带边很接近, 这表明侧链上的 C_{60} 单元对聚噻吩主链的带隙并没有太大的影响^[17, 18]。

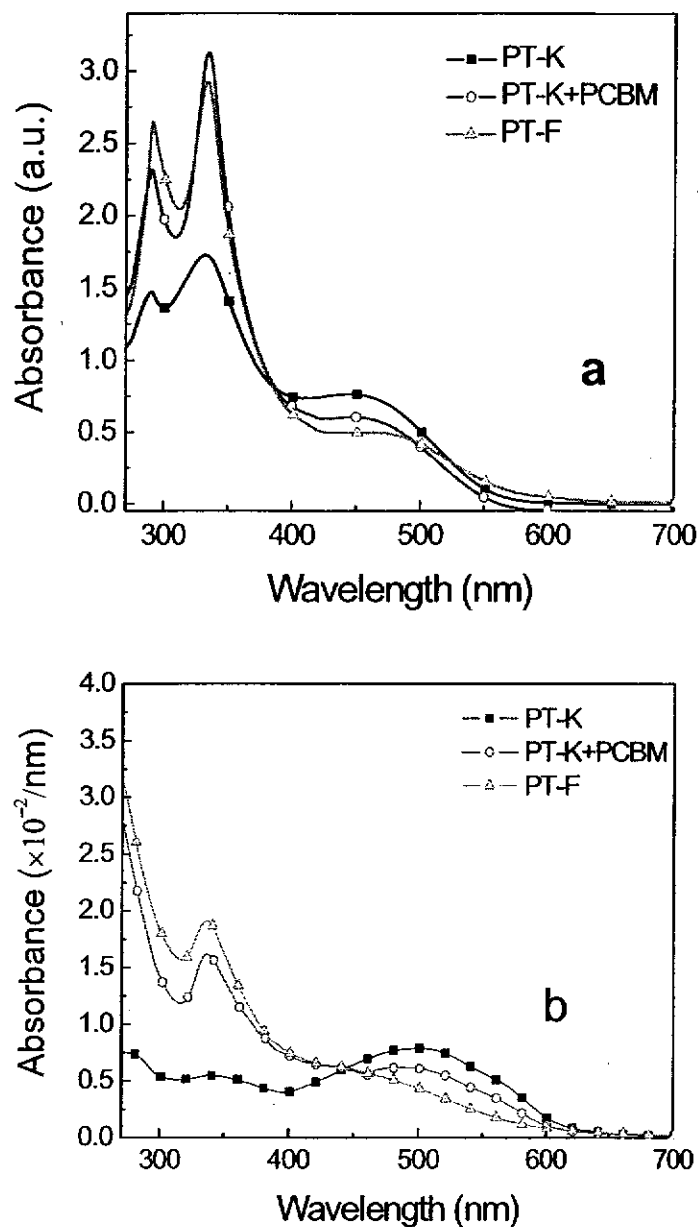


图 5-3 PT-K, PT-F 以及 PT-K 与 PCBM (1:1, mol/mol) 共混氯苯溶液 (5×10^{-5} mol/L) (a) 和膜 (b) 的吸收光谱

图 5-4a 给出了 PT-K, PT-K+PCBM (1:1, mol/mol) 和 PT-F 在氯苯稀溶液中的荧光光谱 (PL)。在 PT-F 的稀溶液中, 聚噻吩主链的荧光明显被其侧链上的 C_{60} 淬灭了, 这是噻吩主链上光激发产生的激子中的电子向 C_{60} 单元转移的结果。但是, 与 PT-K 的荧光强度相比, PT-K 与 PCBM 共混溶液的 PL 强度只是略微有所降低, 表明在溶液中, PT-K 单元上的激子向 PCBM 单元的电子转移比较困难。PT-F 在氯苯

溶液中强烈的荧光淬灭无疑证明了 C_{60} 单元接在了聚噻吩的链上。图 5-4b 给出了 PT-K, PT-K+PCBM (1:1, mol/mol) 和 PT-F 固体薄膜状态下的荧光谱图。在薄膜状态下, PT-F 的荧光几乎完全淬灭了, PT-K 与 PCBM 混合膜的荧光也淬灭得相当厉害, 但仍不如 PT-F 淬灭得完全。这些结果表明, 在 PT-F 即双链型聚合物体系中, 激子从聚合物主链向侧链上的富勒烯的电子转移比从 PT-K 转移到 PCBM 更有效。可能的原因是分子间距离不一样, 因为在 PT-F 体系中, 富勒烯直接与聚合物主链相连。

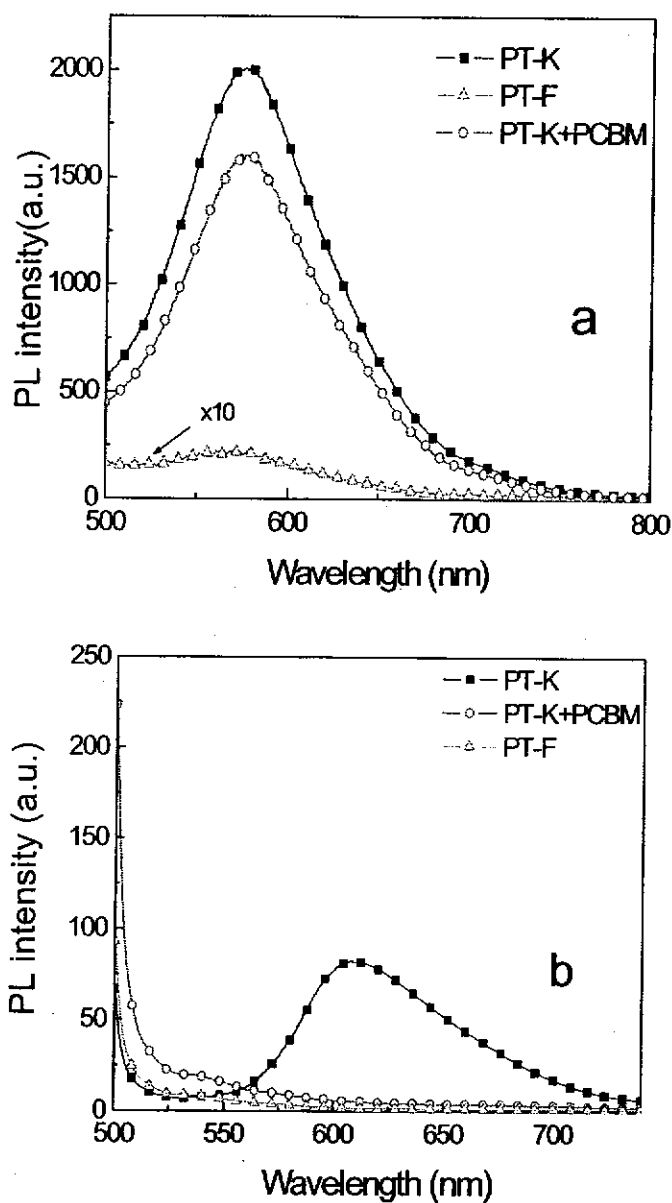


图 5-4 PT-K, PT-F 以及 PT-K 与 PCBM (1:1, mol/mol) 共混氯苯溶液 (5×10^{-5} mol/L)

(a)和膜(b)的荧光光谱

5.3.3 固体薄膜的表面形貌

从图 5—5a PT-F 固体薄膜的高度图可以清晰的看出, 该薄膜非常光滑, 没有聚集, 其粗糙度 RMS 仅为 1.459 nm。而 PT-K 与 PCBM 的共混膜, 其粗糙度 RMS 为 3.238 nm (如图 5—5b), 可见共混膜比单一组分的膜更粗糙。这也表明双缆型聚合物薄膜中, 给体和受体的均匀分布情况比 PT-K 和 PCBM 共混体系要好。PT-F 体系中给体和受体单元的均匀分布有助于激子的分离从而得到较大的电荷分离效率, 因为在聚合物中, 激子扩散的长度是很有限的^[20, 21]。

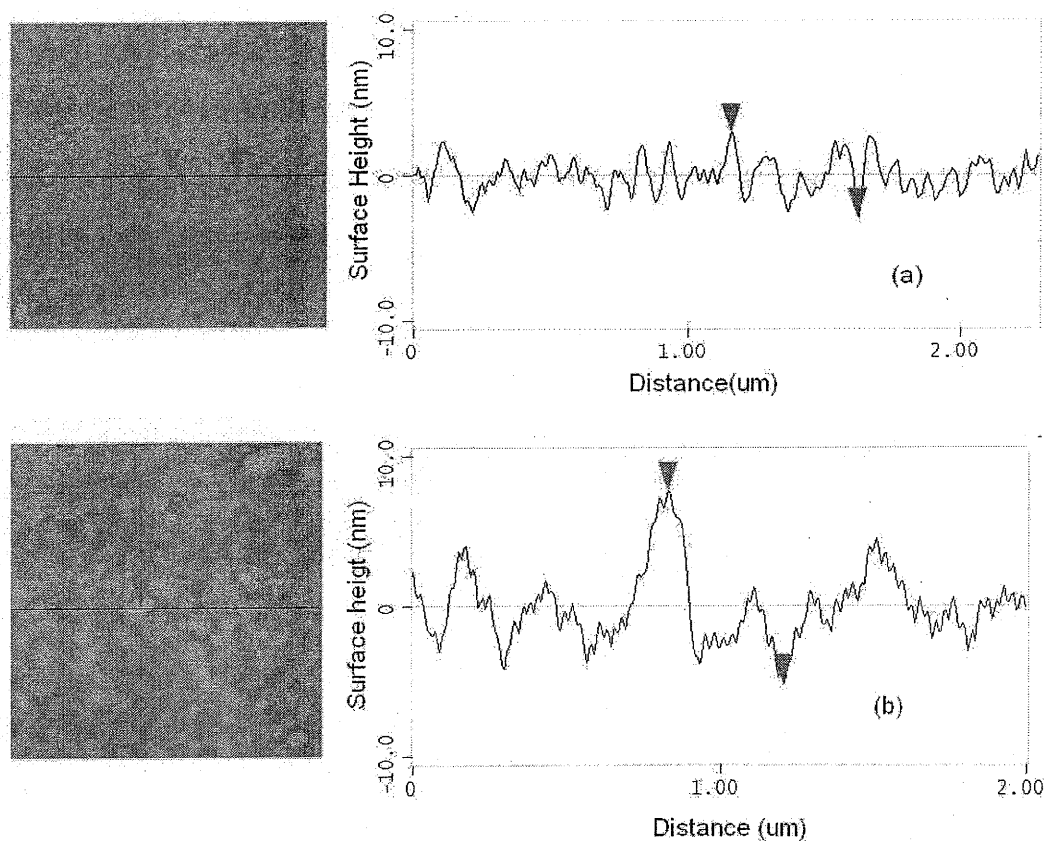


图 5—5 PT-F 膜(a)和 PT-K 与 PCBM 共混膜(b)的 AFM 表面图和高低图。

5.3.4 光伏特性

为了比较双缆型和共混型聚合物太阳能电池的光伏性能, 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS (30nm)/ photosensitive layer (65nm)/Ca (10nm) /Al(150nm) 的器件。光活性层由 PT-F 或 PT-K 混 PCBM(1:1, mol/mol) 组成。图 5—6 给出了这

两种器件的 I-V 曲线,其特征参数列于插图中。可以看到,PT-F 的短路电流达到了 2.41 mA/cm^2 ,是共混器件的四倍。短路电流的提高可归结为有效的荧光淬灭(图 5-4)和均匀的固体薄膜(图 5-5a)。PT-K 与 PCBM 共混体系的短路电流较低,其可能的原因是 PT-K 侧链上带有一个很大的非共轭单元,这不利于与 PCBM 形成紧密的堆积,从而不利于电荷的分离和传输^[20, 21]。PT-F 的开路电压达到 0.75 V ,比共混体系高出 0.12 V ,PT-F 较高的开路电压可能是得益于其较低的 HOMO 能级,因为开路电压与电子受体的 LUMO 能级和电子给体的 HOMO 能级之差有关^[22-24]。在 AM 1.5, 100 mW/cm^2 的白光照射下,PT-F 的能量转换效率达到 0.52% ,是 PT-K 与 PCBM 共混体系的五倍,在给体-受体双链型聚合物中,这是我们所知的文献报道最高值。

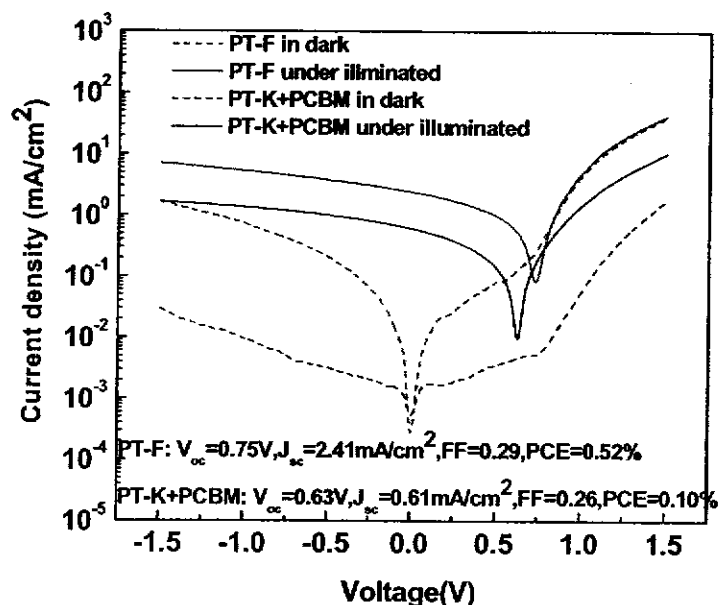


图 5-6 以 PT-F 和 PT-K 与 PCBM 共混膜为光活性层的电流-电压曲线。

图 5-7a 给出了基于 PT-F 双链型聚合物太阳能电池在不同光照强度下的 I-V 曲线,其中短路电流与入射光强的关系拟合在图 5-7b 中。光电流来源于激子在电子给体与电子受体界面上的电荷分离,然后传输到达电极,再被电极收集。因此随着光强的增加,光电流也随之增加。因而,光电流与入射光强增加的关系可以反映出体系中电荷复合的情况。从图 5-7b 可以看出 $\ln(J_{sc})$ 与入射光强 P_{light} 的增长关系,而且 $J_{sc} \sim P_{light}^{0.95}$, J_{sc} 与光强 P_{light} 近乎线性的增长关系表明这个体系中

电荷是以单分子复合模式复合的^[25, 26], 即使在强光照射下也没发现双分子复合的情况, 因为典型的双分子复合体系中, $J_{sc} \sim P_{light}^{0.5}$ 。可以看出, 双缆型聚合物太阳能电池与给体受体共混型太阳能电池的复合模型基本类似, 都是单分子复合的形式。

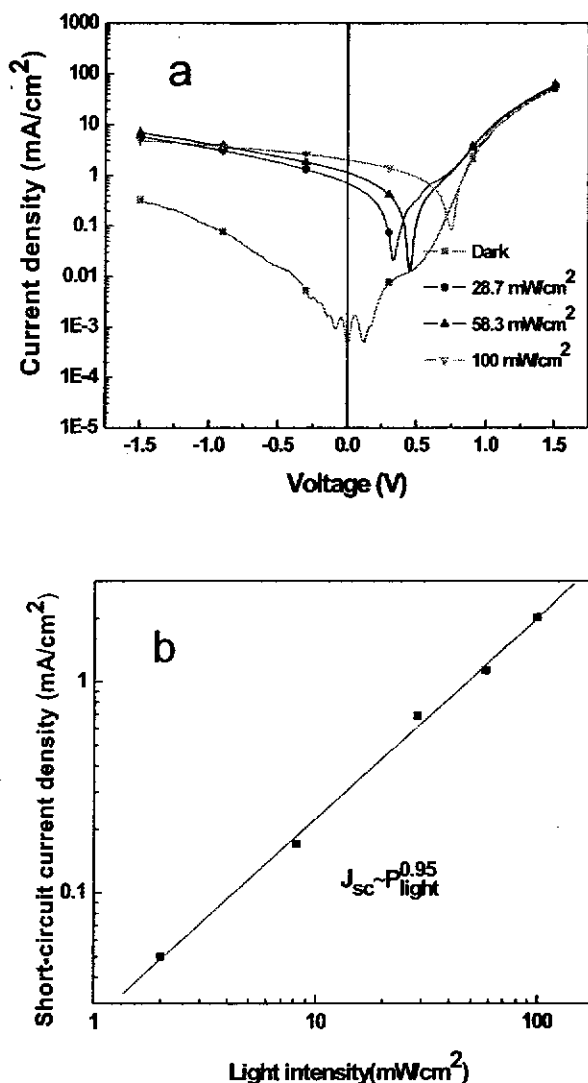


图 5-7 基于 PT-F 的光伏器件在不同光强下的 I-V 曲线 (a) 及光强与短路电流的关系 (b)。

5.4 本章小结

以高 C₆₀ 含量的双缆型聚噻吩 PT-F 为研究对象, 电化学循环伏安测试清晰的显示出 C₆₀ 的还原峰, 在双缆型聚合物中 C₆₀ 仍然保持着其电子特性。与未经 C₆₀ 取代的 PT-K 相比, PT-F 的氧化起始电位从 0.2 V 增加到 0.3 V, 这主要是由于 PT-F 侧链上 C₆₀ 单元大的空间位阻引起的。吸收和荧光谱测试表明在聚噻吩主链和 C₆₀

侧链间没有基态的相互作用,但在激发态表现出强烈的相互作用。采用ITO/PEDOT:PSS/Active layer/Ca/Al的器件结构,考察了单一的PT-F和PT-K与PCBM共混作为光活性层时的光伏性能。基于PT-F的器件,其开路电压为0.75V,比共混的器件高0.12V,在AM 1.5, 100 mW/cm²的白光照射下,其能量转换效率达到0.52%,属于目前基于双缆型聚合物中文献报道的最高值。通过分析光强与短路电流的关系发现, J_{sc} 与光强 P_{light} 近乎线性增长关系,表明这个体系中电荷是以单分子复合模式复合的,与PCBM和P3HT共混的复合模式相同。

5.5 参考文献

- 1 N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, *Science* 1992, 258, p1474-1476.
- 2 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, et al, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, 1995, 270, p1789-1791.
- 3 W. Ma, C. Yang, X. Gong, et al, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Func. Mater.* 2005, 15, p1617-1622.
- 4 G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, et al, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nat. Mater.* 2005, 4, p864-868;
- 5 J. H. Hou, Z. A. Tan, Y. Yan, et al, Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with bi(thienylenevinylene) side chains, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, p4911-4916.
- 6 N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, Photophysics of semiconducting polymer-C60 composites: a comparative study, *Synth. Met.*, 1995, 70, p1349-1352.
- 7 A. Cravino, N. S. Sariciftci, Double-cable polymers for fullerene based

- organic optoelectronic applications, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, p1931-1943.
- 8 J. F. Nierengarten, J. F. Ecker, J. F. Nicoud, et al, Synthesis of C60-oligophenylenevinylene hybrid and its incorporation in a photovoltaic device, *Chem. Commun.* 1999, p617-618
- 9 A. Marcos Ramos, M. T. Rispens, J. K. J. Van Duren, et al, Photoinduced electron transfer and photovoltaic devices of a conjugated polymer with pendant fullerenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, p6714-6715.
- 10 F. Zhang, M. Svensson, M. R. Andersson, et al, Soluble polythiophenes with pendant fullerene groups as double cable materials for photodiodes, *Adv. Mater.*, 2001, 13, p1871-1874.
- 11 J. Roncali, Linear π -conjugated systems derivatized with C60-fullerene as molecular heterojunctions for organic photovoltaics, *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, p483-495.
- 12 S. Q. Xiao, S. Wang, H. J. Fang, et al, Synthesis and characterization of a novel class of PPV derivatives covalently linked to C60, *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, p1313-1318.
- 13 C. H. Yang, H. M. Li, Q. J. Sun, et al, Photovoltaic cells based on the blend of MEH-PPV and polymers with substituents containing C60 moieties, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 85, p241-249.
- 14 Y. F. Li, Y. Cao, J. Gao, et al, Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells, *Synth. Met.* 1999, 99, p243-248.
- 15 Q. J. Sun, H. Q. Wang, C. H. Yang, Y. F. Li, Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, p800-806.
- 16 J. H. Hou, L. J. Huo, C. He, et al, Synthesis and absorption spectra of poly(3-(phenylenevinyl)thiophene)s with conjugated side chains,

- 12, *Macromolecules*, 2006, 39, p594-603.
- 17 L. Z. Fan, Y. F. Li, F. Y. Li, D. G. Zheng, J. H. Xu, Y. L. Li, D. B. Zhu, *Fullerene Science and Technology*, 1998, 6, 963.
- 18 E. Peeters, P. A. Van Hal, J. Knol, et al, Synthesis, photophysical properties, and photovoltaic devices of oligo(p-phenylene vinylend)-fullerene dyads, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, p10174-10190.
- 19 P. A. van Hal, J. Knol, B. M. W. Langeveld-Voss, et al, Photoinduced energy and electron transfer in fullerene-oligothiophene-fullerene triads, *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, p5974-5988.
- 20 H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, et al, Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunctin solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, p1005-1011.
- 21 J. K. J. van Duren, J. Loos, F. Morrisser, et al, In-situ compositional and structural analysis of plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12, p665-669.
- 22 W. Ma, C. Yang, X. Gong, et al, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, p1617-1622.
- 23 C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, et al, Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2001, 11, p374-380.
- 24 V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blorn, J.C. Hummelen, M.T. Rispens, Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells, *J. Appl. Phys.* 2003, 94, p6849-6854.
- 25 V. Dyakonov, Mechanisms controlling the efficiency of polymer solar cells, *Appl. Phys. A*, 2004, 79, p21-25.
- 26 David M. Russell, Ana C. Arias, Richard H. Friend, Efficient light harvesting in a photovoltaic diode composed of a semiconductor conjugated copolymer blend, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, p2204-2206.

第6章 高效的聚合物—聚合物共混型太阳能电池

6.1 引言

自从发现在共轭聚合物和 C_{60} 共混体系存在着超快的光致电荷转移以来^[1], 聚合物太阳能电池就因其能大面积低成本在柔性衬底上制备而备受关注^[2-5]。近年来, 聚合物太阳能电池的性能稳步提升, 经优化后的器件, 其能量转换效率已达到 6%^[6-9]。

太阳能电池是将吸收的光能转变成电能, 因此在选择聚合物太阳能电池材料时, 材料对光的吸收性能显得尤为重要。在通常情况下, 聚合物太阳能电池的光敏活性层都是由 p 型共轭聚合物与 n 型富勒烯及其衍生物 PCBM 共混而成^[6-9], 因为通常共轭聚合物有较好的吸光性, 富勒烯有优异的电子接受和传输能力^[1,10]。然而, 富勒烯作为光伏材料的缺点就是其在可见区的吸收太弱, 这不利于对太阳光的充分利用。可能存在的另外一个缺点就是在较高温度下进行热退火时形成不可逆的电子和空穴陷阱态^[11]。通常, 大多数共轭聚合物不仅在可见区具有强的吸收, 而且其吸收强度和宽度可以进一步通过对主链或侧链进行修饰来加以调节。为了增加光的吸收, 已有采用 n 型聚合物代替 PCBM 来制备全聚合物型太阳能电池的报道^[12-21], 但真正性能优异的 n 型聚合物仍然很稀少。要构筑全聚合物型太阳能电池, 聚合物受体材料所面临的主要问题是这类材料的电子迁移率和电子亲和势比较低。仅有少数文献报道了这类全聚合物光电二极管或太阳能电池的制备与性能^[12-21]。

在本工作中, 我们报道了基于黑色茈二酰亚胺—并噻吩共聚物 PDI-FTs 电子受体和三噻吩乙烯基取代聚噻吩 triTV-PT 电子给体共混的全聚合物太阳能电池 (其结构式如图 6-1a 所示)。这些聚合物的合成与表征将在其他位置单独报道。可溶液加工的 PDI-FTs 具有优异的热稳定性, 高的电子亲和势, 宽的吸收光谱和窄的带隙。triTV-PT 具有强的吸收和高的空穴迁移率。共混膜的吸收光谱覆盖了整个可见光谱。在 AM1.5, 100 mW/cm² 光照下, 经优化的器件, 其能量转换效率达到了 1.48%, 这是在全聚合物太阳能电池中报道的较高值^[12-18]。

6.2 实验部分

所用的聚合物电子受体 PDI-FTs 和电子给体 triTV-PT 都是通过 Stille 偶联法合成。PDI-FTs 的重均分子量(M_w)为 15000-43000, 分子量分布(PDI)为 1.5-2.2。triTV-PT 的重均分子量为 49600, 分子量分布为 1.46。用 PDI-FTs 为电子受体, 用 triTV-PT 作为电子受体, 以氯苯为溶剂, 制备了共混的全聚合物太阳能电池, 其结构为 ITO/PEDOT:PSS(30nm)/Polymer-polymer blend/Ca(10nm)/Al(150nm)。

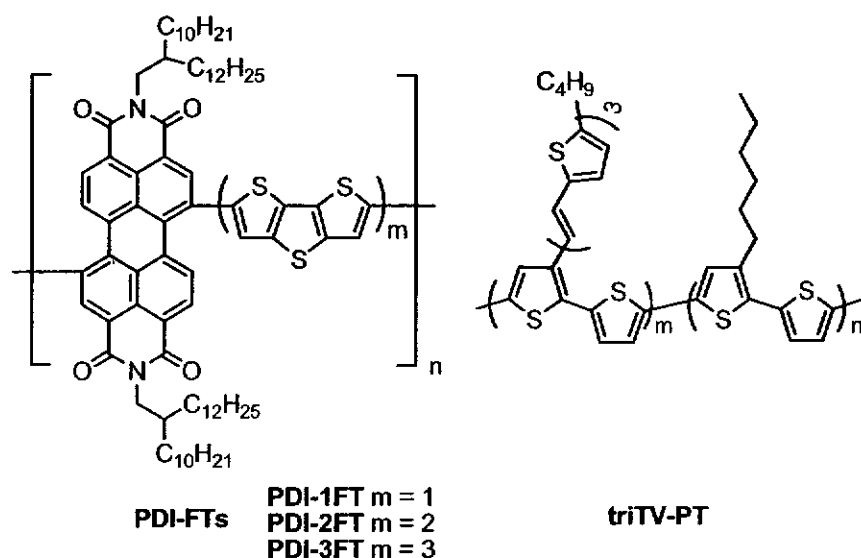
6.3 结果与讨论

6.3.1 分子式与能级图

为了确定当光照射时 PDI-FTs 与 triTV-PT 之间能否发生电荷分离, PDI-FTs 和 triTV-PT 的 HOMO 与 LUMO 能级分别由电化学循环伏安测定, 这些结果以及电极的功函在图 6-1b 的能级图中给出。有趣的是, 当增加 FT 单元时, PDI-FTs 的 HOMO 能级从 -5.98 eV 增加到 -5.51 eV, 而其 LUMO 能级变化很小(从 -3.78eV 到 -3.83 eV)。表明引入 FT 单元后, 不仅降低了聚合物的带隙, 而且仍然保持了其电子亲和性。

由于共轭聚合物中激子的束缚能量很大, 光子的吸收不能导致直接的电荷分离, 而是生成激子。由于给体和受体的 LUMO 能级有一个较大的偏移, 因此电子能从给体向受体转移, 从而使激子破坏。实验和理论研究表明, 在聚合物-聚合物共混型太阳能电池中, 只要给体和受体的 LUMO 能级差大于链间激子的束缚能(通常约为 0.4eV)就能发生电子转移^[22-24]。显然, 在我们的实验体系中, 给体和受体间的 LUMO 能级相差 0.9eV, HOMO 能级相差 0.5eV, 因此二者间可以发生激子的分离和电荷转移^[25]。

a)



b)

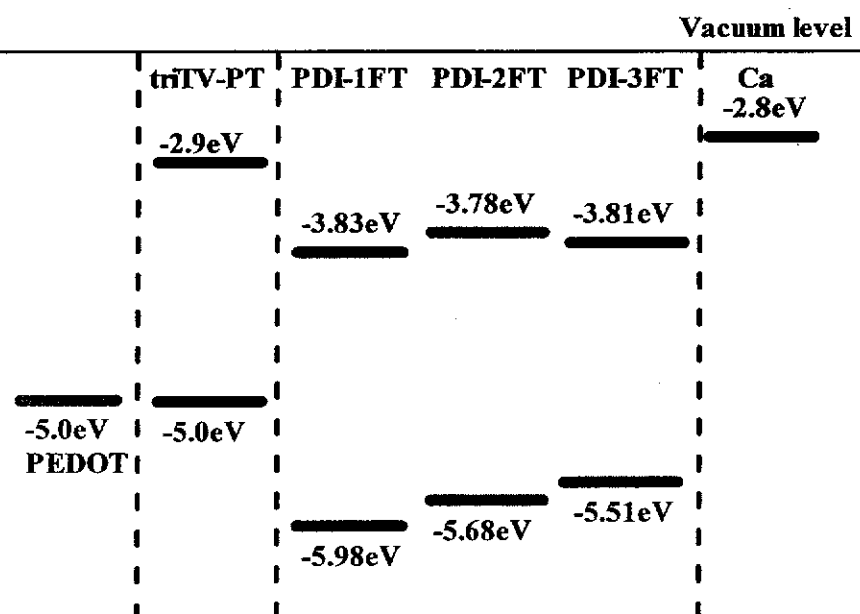


图 6-1 (a) 聚合物电子受体 PDI-FTs 和聚合物电子给体 triIV-PT 的分子结构式. (b) 共混型全聚合物太阳能电池的能级图.

6.3.2 光物理性质

提高光伏器件性能的一个重要方面就是选择宽吸收的光伏材料, 其吸收光谱能最好能从 350 nm 到 1500 nm 而且其最大吸收在 700 nm 处, 这样就能最大限度地与太阳光谱匹配. 从图 6-2a 可以看出, PDI-FTs 的紫外可见吸收光谱表现出窄