

有机无机杂化太阳能电池研究进展

杨健茂¹, 彭彦玲², 田启威², 陈志钢²

(1. 东华大学分析测试中心, 上海 201620; 2. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 简要介绍了有机无机杂化太阳能电池的结构及原理, 以及激子的产生、分离及电荷的传输过程, 综述了基于 Cd 基化合物纳米晶的杂化电池、Pb 基化合物纳米晶的杂化电池以及其它半导体纳米晶的杂化电池的研究进展, 并指出它们的优缺点和改进有机无机杂化电池性能的研究方向。

关键词: 杂化太阳能电池; 共轭聚合物; 纳米晶

中图分类号: TK512

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)10-0024-04

Progress in organic/inorganic hybrid solar cells

YANG Jian-mao¹, PENG Yan-ling², TIAN Qi-wei², CHEN Zhi-gang²

(1. Research Center for Analysis and Measurement, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The structure and working mechanism of organic/inorganic hybrid solar cells, as well as the process of exciton generation, diffusion and charge transfer, are briefly introduced. The research progress in the organic-inorganic hybrid solar cells based on semiconductor nanocrystals containing Cd, Pb and other metal elements, is reviewed. The advantages of organic/inorganic hybrid solar cells and the related problems are concluded. The development trend of organic/inorganic hybrid solar cells is put forwards in the end.

Key words: hybrid solar cells; conjugated polymer; nanocrystal

能源问题是现代社会的焦点问题, 太阳能资源丰富且洁净、无污染, 是未来的能量之源。太阳能电池研究日新月异, 最早开发的晶体硅太阳能电池成本太高, 其普遍应用受到限制; 染料敏化太阳能电池由于液体的泄漏、电池封装困难等原因限制了这类太阳能电池的使用和寿命^[1-3]。有机太阳能电池作为一类廉价的电池, 具有很多优点, 比如相对其他类电池, 原材料便宜; 可以在低温、非真空条件下组装; 有机半导体具有较高电子吸收能力; 易于利用液相 Roll-to-Roll 技术规模化组装太阳能电池, 进一步降低生产成本。但是, 有机电池主要由有机半导体构成, 尽管有机半导体空穴传输能力较强, 但电子迁移能力却极低, 因此限制了有机太阳能电池效率的提高^[4]。

有机电池的这种内在的问题可以通过和 n 型无机半导体杂化解决。n 型无机半导体具有较好的电子迁移能力, 可以作为电子受体, 实现激子的分离和传输, 进而提高电池的转换效率。这类由有机物电子给体、无机电子受体的共混体系组成的有机无机杂化太阳能电池, 既具有有机电池的优点, 又具有无机半导体的很多优良性能, 如能级可调、大的消光系数以及多光子效应等, 同时又解决了有机电池内部

激子分离困难问题, 具有良好的发展前景, 因此成为科学家们研究的热点。

1 有机无机杂化电池的结构及工作原理

有机无机杂化电池是由光阳极和光阴极电极材料、电子空穴传输层材料、活性层材料共同构成。氧化铟锡 (indium-tin oxide, ITO) 和掺杂氟的 SnO₂ (FTO) 是通常的光阳极材料, 光阴极常见的是金属 Al, 电子空穴传输层有 TiO₂、MDMO-PPV (聚[2-甲氧基, 5-(3', 7' 二甲基-辛氧基)]-对苯撑乙撑)、P3HT (聚 3-己基噻吩)、PEDOT:PSS (聚 3, 4-乙撑二氧噻吩: 聚苯乙烯磺酸盐) 等, 活性层材料是有机无机杂化材料混合层。图 1 是一典型的有机无机杂化电池的结构图^[5]。

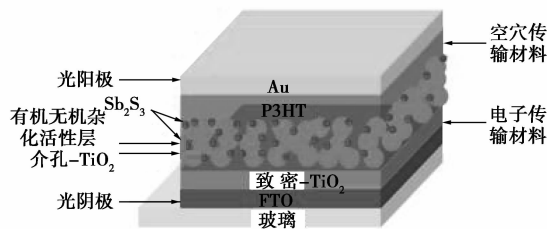


图 1 有机无机杂化电池的结构图

收稿日期: 2011-05-06

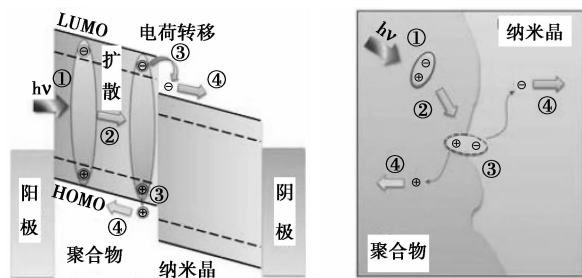
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2010C03-2-1); 东华大学青年教师科研启动基金项目(228-10-0044019)

作者简介: 杨健茂(1971-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事太阳能电池研究, 021-67792624, yangjm@dhu.edu.cn.

当阳光通过 ITO 电极照射到活性层上时,活性层中的共轭聚合物给体吸收光子产生激子(电子-空穴对),激子迁移到聚合物给体/受体界面处,把电子转移给无机受体的导带轨道,空穴传递到聚合物给体的 HOMO 轨道能级,从而实现电荷分离,然后在电池内部势场的作用下,被分离的空穴沿着共轭聚合物给体形成的通道传输到正极,而电子则沿着受体形成的通道传输到负极。空穴和电子分别被相应的正极和负极收集后,形成光电流和光电压,即产生光伏效应。

2 激子的产生、分离及电荷的传输

有机无机杂化电池在光照下工作,太阳能转化为电能,具体的过程如图 2 所示^[1]。当足够能量的光子照射到活性层,能够吸收太阳光的无机物即禁带宽度接近 1.4 eV 的纳米晶吸收光子,激发电子从有机供体的最高被占轨道(HOMO)能级跃迁到最低未占轨道(LUMO)能级成为电子空穴对或从无机受体的导带跃迁到价带成为电子。在有机无机杂化的混合层中,大部分的光都被聚合物吸收。



(a) 有机无机杂化太阳能电池工作原理

(b) 高分子和纳米晶异质结接触面示意图

1—激子产生;2—激子扩散;3—电荷转移;4—电荷载流子传输

图 2 有机无机杂化电池激子的产生分离及电荷的传输

有机电池效率比较低的根本原因之一是激子可以迁移的距离短,大约为 10 nm 左右。激子为正负电荷未分离前的组合体,即电子空穴对,因此激子是显示中性的。激子只有迁移到有机无机的界面才可以分离,而激子迁移的距离非常有限。要想提高电池的效率可以使电子受体和供体尽可能良好接触,如 Kim 等^[6]采用 P3HT 纳米线的方式来增加接触。

当有机物吸收光后,在有机无机的界面发生激子分离产生电子和空穴,电子向低于所在 LUMO 能级的 LUMO 能级迁移,空穴向高于所在 HOMO 能级的 HOMO 能级迁移^[1]。在内部势场的驱动下,电子传导给无机受体,再传递到光阳极,而空穴返回有机

物的 HOMO 轨道能级,然后传递到光阳极。在连接外电路的情况下,实现电流的循环,并可以对外电路做功。

3 有机无机杂化太阳能电池的分类和进展

有机无机杂化太阳能电池的分类较为复杂,下面按所用的无机纳米晶的主要金属元素分类,并介绍它们的相关研究。

3.1 Cd 基化合物纳米晶的杂化电池

Cd 基化合物纳米晶作为第一类应用在有机无机杂化电池上的纳米晶,目前研究最为广泛,具有很多独特的优点:①CdSe 的能级随着粒径的大小变化而逐渐变化,对太阳光的吸收也会随着变化;②在可见光范围内具有非常好的吸收;③Cd 基化合物纳米晶是很好的电子受体,容易实现激子的传输与分离,尤其是 CdSe 纳米晶;④合成方法成熟稳定。2002 年美国加利福尼亚州立大学伯克利分校的 Alivisatos 研究组报道,使用 CdSe 半导体纳米棒为受体,与 P3HT 共混制备了共轭聚合物/半导体纳米晶杂化电池(见图 3),能量效率为 1.7%,开辟了有机无机杂化电池的新方向^[7]。

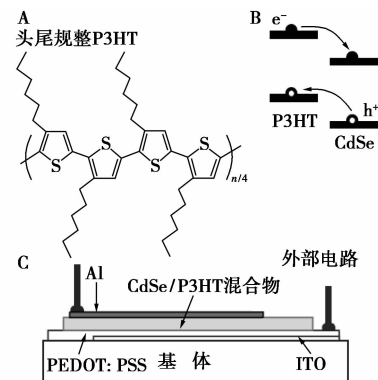


图 3 CdSe 和 P3HT 有机无机杂化电池示意图

随后 Sun 等^[8]利用四角 CdSe 纳米晶与烷基取代的 PVP 共混制备有机无机杂化电池,创造了这类电池转化率的极限效率 2.8%。Chen 等^[9]报道了一种新颖的共聚物薄膜,在较低的偏压下,产生很强的光电流。他们先将包覆有 *N*-苯基-*N*-甲基二硫代氨基甲酸根的 CdTe 很好地分散于二氯苯溶剂中,然后和 P3HT 或者 PCBM 混合后在培养皿中慢慢挥发,即可得到具有较好分散性的 CdTe 薄膜。这种方法可以保证 CdTe 在薄膜中均匀分布,使载流子在有机物薄膜中较好地传输,因此在较小的偏压下可得到较大的光电流。

Liao 等^[10]利用原位生长的技术,以 P3HT 为

模板,制备了CdS纳米棒,进而组装了P3HT/CdS异质结电池,在AM1.5模拟阳光照射下,效率达到了2.9%。Seo等^[11]制备了一种可以热分解的配体(*tert*-butyl *N*-2-mercaptoethyl carbamate)包覆的CdSe量子点,在温度升高到200℃时,酰胺键发生断裂,缩短量子点表面配体分子链的长度,也缩短了量子点和P3HT之间的接触距离,使载流子电流密度增加,电池的性能提高近1倍。随后,他们又用短链的醋酸配体交换处理的PbS和P3HT组装电池,使电池性能再次显著提高^[12]。Olson等^[13]也研究了配体和退火温度对P3HT和CdSe电池性能的影响,发现不同的配体会影响薄膜的形态和相分离,同时退火温度在105~122℃之间才可以得到最好的电池性能。

3.2 Pb基化合物纳米晶的杂化电池

尽管目前报道的Pb基化合物纳米晶相对于Cd基化合物纳米晶效率要低得多,但是由于Pb基化合物纳米晶拥有很多Cd基化合物纳米晶不具备的性能而备受关注。比如:(1)由于Pb类量子点具有多重激子效应,可以充分利用太阳光,减少热量损失;(2)Pb基化合物纳米晶能级更窄,因此可以吸收近红外光,可以增加对光的吸收,提高太阳光的利用率,因此也受到广泛的研究。

Choi等^[14]设计了一类新颖的有机无机杂化电池(见图4),作为电池的活性层的PbSe的能级随其粒径的大小可调。因为ZnO导带的真空能级是-4.4 eV, PEDOT:PSS聚合物的功函数是-5.2 eV,因此要想使光生载流子进行电荷分离,必须满足能级匹配要求,所以PbSe纳米晶的粒径要小于4.5 nm。他们组装的电池在AM1.5的模拟阳光照射下,光电转换效率是3.4%。Leschkies等^[15]也做了类似的报道,仅用[*N,N*-bis(1-naphthalenyl)-*N,N*-bis(phenylbenzidine)]取代PEDOT:PSS,得到了较大的开路电压和短路电流。Tan等^[16]在P3HT和PbSe混合层上再旋涂一层P3HT有机薄膜,这种异质结可以减少整个光谱区的电子还原,更加有利

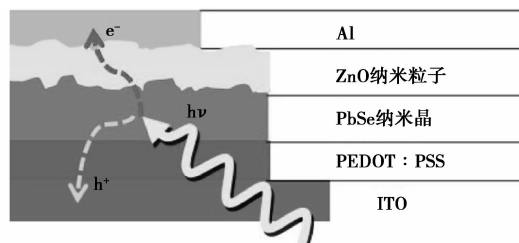


图4 PbSe有机无机杂化电池结构示意图

于载流子的收集。在808 nm的红外光照射下,得到了目前为止此类电池的最高转换效率0.26%。

Wang等^[17]探索了MDMO-PPV中PbS的质量分数对光吸收、电池效率的影响,同时也研究了退火工艺对开路电压、短路电流、电池效率的影响,得出与单一的MDMO-PPV相比,在MDMO-PPV中掺杂PbS后材料的吸光率提高和吸光的光谱范围变宽;掺杂50%、25%、0%的PbS进行比较,发现PbS有荧光猝灭效应,且荧光猝灭效应随着PbS质量分数的增加而增强;PbS:MDMO-PPV电池相对于MDMO-PPV电池、P3HT电池和PbS:P3HT电池,效率、开路电压、短路电流等各参数都有很大提高;相对于没有退火的PbS:MDMO-PPV电池和Al电极沉积后再次退火,只有在旋涂有机无机杂化层后110℃退火2 h,电池的性能最佳。

3.3 基于其他半导体纳米晶的杂化电池

由于有机无机杂化电池的独特优势,因此对这类电池的研究除了对无机半导体的类别进行了研究之外,很多科学家还研究了:(1)新型环保类纳米晶在有机无机杂化电池上的应用,如廉价、无毒的SnSe、Sb₂S₃纳米晶等;(2)纳米晶形态对杂化电池性能的影响,如纳米线阵列在杂化电池上的应用,由于纳米线阵列作为电子受体,可以使电子和空穴的传输各具传输通道,有助于激子的分离。

Franzman等^[18]报道了一种廉价、环保的有机无机杂化电池,以PPV为活化层,SnSe纳米颗粒为受体。SnSe粉体的能级为1.3 eV,但是当SnSe的粒径较小时,量子效应使SnSe纳米颗粒的能级变为1.7 eV,和PPV的能级比较匹配,因此可以和PPV组装成有机无机杂化电池。这类电池虽然目前效率很低,仅为0.06%,但是由于Sn和Se在地球上的含量相当丰富,而且毒性较小,因此具有很好的应用前景。Chang等^[5]以Sb₂S₃为吸收层,P3HT作为空穴传输层和吸收层,以有机无机异质结的形式沉积在TiO₂多孔薄膜上组装成了杂化电池。这类电池在空气中具有非常好的稳定性,并且光电转化效率IPCE高达80%,能量转换效率也达到了5.13%。

由于纳米颗粒分散在有机薄膜里,载流子传输到电极上需要经历很长的复杂的迁移,在迁移的过程中会发生辐射消耗和复合,因此会降低电池的效率。解决的办法就是在电极上直接生长纳米线或纳米管,与有机物组装成层状异质结,载流子可以很容易地传输到2个电极上,减少载流子的损耗。Hochbaum等^[19]总结了一维纳米线在光电转换方面的

应用,认为纳米线在光电转换方面具有独特的优势,可以使载流子沿着纳米线的能带直接传输到电极上。Novotny 等^[20]以三甲基铟和 $\text{PHB}_{3\text{B}}$ 为原料,采用 MOCVD 法在 ITO 玻璃上生长了一层 $n\text{-InP}$ 纳米线,然后用 P3HT 覆盖在纳米线上,得到了有机无机异质结电池(图 5),因为纳米线是直接生长在 ITO 上的,载流子可以很好地分离、传输到 2 个电极上,得到了 0.44 的填充因子。Kitada 等^[21]则以四苯并吡啶为模板原位生长 PbSe ,然后以 ITO/PEDOT/BP: QD/QD/Al 结构组装电池,取得了 0.3% 的转换效率。

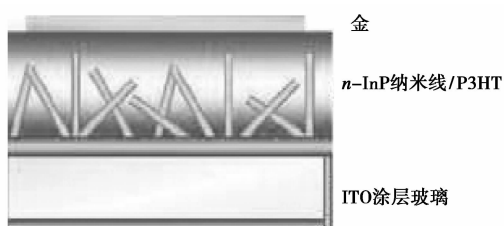


图 5 $n\text{-InP}$ 纳米线/P3HT 异质结电池结构图

4 总结与展望

有机无机杂化电池的优势就是便于设计和改进。这类电池的给体主要集中在 P3HT 和 PPV, 半导体纳米晶受体主要采用 CdX (X 为 Se , Te 以及其混合物)、 ZnO 、 SnSe 等。

当前有机无机杂化电池研究的核心问题是提高器件的光电能量转换效率。要提高光电转换效率可从以下 5 方面入手:(1)使光伏材料在可见区有较宽和较强的吸收,提高太阳光的利用率。(2)延长激子的寿命并缩短到达给体/受体界面的距离,使激子能够扩散到异质结界面上。(3)激子在给体、受体界面上有高的电荷分离率。(4)分离后的电子和空穴在分别向负极和正极的传输过程中有高的电荷传输效率,避免途中被陷阱捕获或发生电子和空穴的复合。(5)要选择具有合适功函数的正负极。相信在有机无机杂化电池的光电能量转换效率大幅度提高之后,能够得到广泛应用,与化石燃料发电相媲美。

参考文献

- [1] Zhou Y F, Eck M, Kruger M. Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(12): 1851 - 1864.
- [2] 周娴, 潘华锦, 张莉, 等. 高分子聚合物在太阳能电池电解质中的应用[J]. *现代化工*, 2010, 30(3): 31 - 34, 36.
- [3] 赵俊锋, 陈建华. 染料敏化太阳能电池的研究进展[J]. *材料导报*, 2010, 24(9): 25 - 28, 37.
- [4] 密保秀, 高志强, 邓先宇, 等. 基于有机薄膜的太阳能电池材料与器件研究进展[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2008, 38(1): 957 - 975.
- [5] Chang J A, Rhee J H, Im S H, *et al.* High-Performance Nanostructured Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7): 2609 - 2612.
- [6] Kim J S, Lee J H, Park J H, *et al.* High-Efficiency Organic Solar Cells Based on Preformed Poly(3-hexylthiophene) Nanowires[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(3): 480 - 486.
- [7] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells[J]. *Science*, 2002, 295(5564): 2425 - 2427.
- [8] Sun B Q, Snaith H J, Dhoot A S, *et al.* Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(1): 1 - 6.
- [9] Chen H Y, Lo M K F, Yang G W, *et al.* Nanoparticle-assisted high photoconductive gain in composites of polymer and fullerene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 543 - 547.
- [10] Liao H C, Chen S Y, Liu D M. In-Situ Growing CdS Single-Crystal Nanorods via P3HT Polymer as a Soft Template, for Enhancing Photovoltaic Performance[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6558 - 6563.
- [11] Seo J, Kim W J, Kim S J, *et al.* Polymer nanocomposite photovoltaics utilizing CdSe nanocrystals capped with a thermally cleavable solubilizing ligand[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(13): 1 - 3.
- [12] Seo J, Kim S J, Kim W J, *et al.* Enhancement of the photovoltaic performance in PbS nanocrystal:P3HT hybrid composite devices by post-treatment-driven ligand exchange[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(9): 1 - 6.
- [13] Olson J D, Gray G P, Carter S A. Optimizing hybrid photovoltaics through annealing and ligand choice[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(4): 519 - 523.
- [14] Choi J J, Lim Y F, Santiago-Berrios M B, *et al.* PbSe Nanocrystal Excitonic Solar Cells[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(11): 3749 - 3755.
- [15] Leschkes K S, Beatty T J, Kang M S, *et al.* Solar Cells Based on Junctions between Colloidal PbSe Nanocrystals and Thin ZnO Films[J]. *Acs Nano*, 2009, 3(11): 3638 - 3648.
- [16] Tan Z N, Zhu T, Thein M, *et al.* Integration of planar and bulk heterojunctions in polymer/nanocrystal hybrid photovoltaic cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(6): 1 - 3.
- [17] Wang Z J, Qu S C, Zeng X B, *et al.* Synthesis of MDMO-PPV capped PbS quantum dots and their application to solar cells[J]. *Polymer*, 2008, 49(21): 4647 - 4651.
- [18] Franzman M A, Schlenker C W, Thompson M E, *et al.* Solution-Phase Synthesis of SnSe Nanocrystals for Use in Solar Cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(12): 4060 - 4061.
- [19] Hochbaum A I, Yang P D. Semiconductor Nanowires for Energy Conversion[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 527 - 546.
- [20] Novotny C J, Yu E T, Yu P K L. InP nanowire/polymer hybrid photodiode[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 775 - 779.
- [21] Kitada S, Kikuchi E, Ohno A, *et al.* Effect of diamine treatment on the conversion efficiency of PbSe colloidal quantum dot solar cells[J]. *Solid State Communications*, 2009, 149(41/42): 1853 - 1855. ■