

## 知识介绍

# 有机/无机杂化光伏电池

陈少杰, 张秋禹, 张 力, 尹常杰

(西北工业大学长安校区理学院, 陕西 西安 710129)

**摘要:**介绍了有机/无机杂化光伏电池的工作原理,对无机半导体的种类及杂化方式作了简单介绍,同时叙述了几种用于制备杂化光伏电池的聚合物的设计合成及有机/无机杂化光伏电池的研究现状,最后指出了目前制备有机/无机杂化光伏电池所存在的问题。

**关键词:**共轭聚合物;无机纳米晶体;杂化;工作原理;光伏电池

**中图分类号:** TB34

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2009)12-0087-04

## Organic/inorganic hybrid photovoltaic cells

CHEN Shao-jie, ZHANG Qiu-yu, ZHANG Li, YIN Chang-jie

(School of Sciences, Chang'an Campus, Northwestern University of Polytechny, Xi'an 710129, China)

**Abstract:** The working mechanism of organic/inorganic hybrid photovoltaic cells, the types of inorganic semiconductors and hybrid approaches are introduced. The design and synthesis of several polymers which is used in the hybrid photovoltaic cells and the research progress of organic/inorganic photovoltaic cells are presented. The problems in preparation of organic/inorganic hybrid photovoltaic cells are pointed out also.

**Key words:** conjugated polymer; inorganic nanocrystal; hybrid; working mechanism; photovoltaic cell

太阳能是未来最有希望的清洁能源之一,目前研究非常活跃,其中有机光伏电池以其设计灵活、制备简易、成本低廉及能制备大面积柔性器件等优点成为研究热点。聚合物/C<sub>60</sub>衍生物共混体系是迄今为止研究最多的有机光伏电池体系,能量转换效率最高达 7%,但离实际应用还有一定差距。导致有机光伏电池光电转换效率偏低的主要原因有:有机材料的载流子迁移率比较低,在传输过程中电子与空穴容易发生复合;共轭聚合物的吸收光谱与太阳光谱不匹配,利用率偏低。因此为了更好地提高光电转换效率,科研工作者们尝试将无机半导体作为受体材料在有机光伏电池中的应用进行了研究<sup>[1-3]</sup>。

通过把无机半导体与有机共轭聚合物复合形成纳米复合材料,从而从纳米尺寸或分子程度上控制材料的界面、结构和形态,不仅可以使电子从供体(聚合物)到受体(纳米晶体)进行有效地转移,更重要的是可以利用无机纳米半导体良好的载流子迁移率和亲电性使电子-空穴对得到迅速分离,这无疑对研究有机/无机杂化光伏电池有着重要意义。

## 1 有机/无机杂化光伏及工作原理

在有机/无机杂化光伏电池体系中,聚合物作为电子供体,而无机纳米粒子作为受体。电子供体(donor)的最低电子未占据轨道(LUMO)和最高电子占据轨道(HUMO)之间存在能隙  $E_g$ ,当聚合物光活层吸收光子的能量大于  $E_g$  时,电子就会从 HUMO 激发跃迁到 LUMO 于是便形成一个激子,激子通常被认为是一个由范德华力相互作用的电子-空穴对。在发生复合之前激子在聚合物中扩散的平均距离称之为激子扩散距离,因此只有在激子扩散距离范围内当激子遇到在某一个合适的异质结时才会发生分离,由于供体和受体之间存在着不同的费米能级,在它们之间便产生一个内电场,分离的电子和空穴就在这个内电场的作用下分别向各自的电极迁移,最终形成短路电流。

不同的电子供体的 HOMO 和不同的无机半导体电子受体的 CB(conduction bands)之间存在不同的能隙。为此可以通过选择不同的电子供体和电子受体,使得能隙达到尽可能小,以利于电子跃迁转移。表 1、表 2 分别例举了一些常用的聚合物及半导体

收稿日期:2009-08-09

作者简介:陈少杰(1982-),男,博士生;张秋禹(1965-),女,博士,博士生导师,长江学者特聘教授,主要研究方向高分子/无机复合材料、空间应用化学、软物质化学及功能高分子材料,通讯联系人,029-88431675。

粒子相关的电化学参数。

表 1 常用聚合物的电化学参数

聚合物	$E_{LUMO}/\text{eV}$	$E_{HOMO}/\text{eV}$	$E_g/\text{eV}$	空穴迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
PTAA	-2.00	-5.00	3.00	$10^{-4} \sim 10^{-3}$
MEH-PPV	-2.90	-5.30	2.40	$10^{-4} \sim 10^{-3}$
P3HT	-3.00	-5.10	2.10	$10^{-4} \sim 10^{-1}$
PTV	-3.10	-4.90	1.80	$10^{-5} \sim 10^{-3}$
PCPDTBT	-3.57	-5.30	1.73	$10^{-2}$
PBTTT	-3.60	-5.10	1.50	0.2~0.6

表 2 常用半导体粒子的电化学参数

粒子	$E_{CB}/LUMO/\text{eV}$	$E_{VB}/HOMO/\text{eV}$	$E_g/\text{eV}$	电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
ZnO	-4.19	-7.39	3.20	4.0
PbSe	-4.20	-5.02	0.82	2.5
CdSe	-3.71	-5.81	2.10	600

## 2 电池材料

常用于制备有机/无机杂化光伏电池的半导体纳米粒子按纳米晶粒的形状结构大致可分为 4 类：分别是球状、棒状、四足枝状及多分枝状。

有机材料和无机材料杂化复合方式一般可分为 2 类：一类是无机材料(纳米晶体、胶质、多金属氧酸盐等)镶嵌在有机共聚物中；另一类则是有机共聚物镶嵌在无机材料模板中。目前在有机/无机杂化光伏电池制备研究中常采用第一类杂化方式。

通过杂化可以很好地融合聚合物密度低、可加工性好和无机材料机械承受力高、光电子定域好等性能。纳米粒子具有量子限域效应，因此可以通过特定的合成路线来控制纳米粒子的尺寸从而能有效控制光学稳定性和电子亲和力，以上几点使得纳米无机半导体材料在光电技术领域中的应用得到了快速发展。

在有机/无机杂化光伏电池中，聚合物作为供体而无机半导体纳米晶体作为受体。当供体与受体在一定空间程度上接近时，同时具备一个有效的能带重叠时，电子就能有效地从供体(聚合物)迁移至受体(纳米晶体)<sup>[4-6]</sup>。通过无机半导体纳米晶体杂化有机聚合物，不仅可以有效地促进能量从聚合物转移到纳米晶体，还可以降低聚合物链间的相互作用。有机/无机杂化的兼容性主要取决于有机聚合物多

种的化学性质，因此如何设计具有好的光电性能和良好兼容性的有机聚合物显得十分重要。在设计合成聚合物时引入线性<sup>[7-10]</sup>和侧链功能基团<sup>[11-12]</sup>或是树枝状包覆的配体<sup>[13-15]</sup>是一种阻止聚合物链间的相互作用的有效方法。图 1 列举了几种具有端位功能基团的聚合物分子。

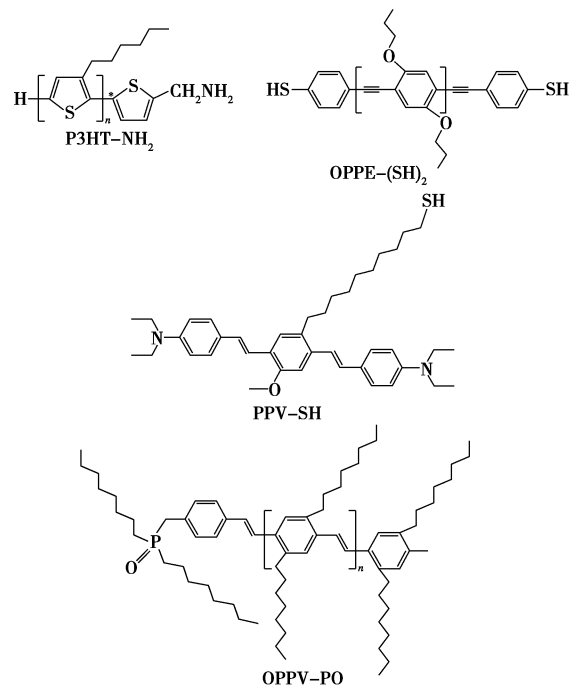


图 1 具有端位功能基团的聚合物分子结构示意图

## 3 研究现状

通过对无机半导体纳米晶体杂化有机聚合物而制备有机/无机杂化光伏电池的研究，从而达到制备简易、成本低、基体柔软、大面积器件的目的，更为重要的一点是可提高光伏电池的光电转换效率。Huynh 等<sup>[16]</sup>采用 CdSe 半导体纳米棒杂化 P3HT 聚合物，制备的太阳能电池光电转换效率达到 1.7% (AM 1.5)，该太阳能电池的光电转换效率大大优于仅以共轭聚合物作为光伏材料的光电转换效率，电子-空穴对在无机半导体纳米晶体/聚合物的界面得到迅速分离，由于无机半导体纳米晶体具有较好的载子迁移率的结构导致了电子的传输能力得到了大幅度提高。此后他们又通过热处理增大了无机纳米晶体/聚合物界面面积来优化该电池，最终使其外量子效率超过 54%，单色光能量转换效率达到 6.9% ( $0.1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ )<sup>[17]</sup>。

Liu 等<sup>[18]</sup>采用含有端位功能基团的聚合物和 CdSe 纳米晶体杂化制备太阳能电池，其中 CdSe 的

纳米晶体呈直径 7 nm、长 30 nm 的棒状结构,该电池的光电转换率达到 1.5% (AM 1.5)。Wang 等<sup>[19]</sup>则研究了用树枝状低聚物修饰的 CdS 纳米棒与 MEH-PPV 杂化制备太阳能电池,从而大大增加了纳米晶体/聚合物的界面面积,光电转换效率达到 0.29%,经热处理后,激子分离效率得到大大提高,光电转换效率最终达到 1.17% (AM 1.5 100 mW/cm<sup>2</sup>)。

Skaff 等<sup>[20]</sup>通过设计聚合物的官能团来改善无机纳米晶体表面,该方法直接有效,能很好地修饰纳米晶体表面,其实验过程大致如图 2 所示。该杂化材料可以很好地避免无机纳米晶体在溶液中的团聚,因此在制备光伏材料和发光材料方面有很好的应用前景。

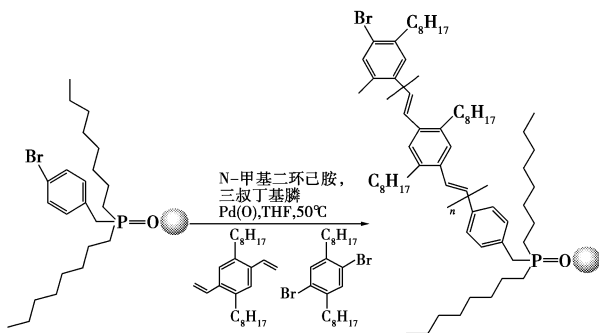


图 2 聚合物改良纳米晶体合成示意图

van Beek 等<sup>[21]</sup>则采用将三辛基磷化氢包覆的 CdTe 纳米晶体加入到聚噻吩溶液中的方法进行杂化,合成的聚合物可以很好地聚集在无机半导体 CdTe 纳米晶体表面(如图 3)。当聚噻吩和 CdTe 纳米晶体混合时其各自的荧光寿命大大减小,说明光激发导致电荷快速分离,适合于制备有机/无机光伏材料。

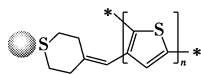


图 3 聚噻吩修饰的 CdTe 纳米晶体

Advincula<sup>[22]</sup>、Locklin<sup>[23]</sup>制备了 2,5-二溴磷-3-[(四水-4H-硫代吡喃-4-亚基)甲基]噻吩,并在镍催化下进行共聚。聚合物侧链的活性基团通过配体交换反应来固定纳米晶体,同时通过树枝状噻吩共聚可以达到修饰纳米晶体表面的目的,其结构如图 4 所示。他们发现该有机/无机杂化材料能很好地溶解于非极性溶液中,并在有机材料与无机材料之间表现出很好的电荷转移能力,他们采用旋涂法制备了单层的有机/无机杂化光伏电池,结果表明,该杂化光伏电池的开路电压达到 0.6 V,短路电流密度

为  $1.56 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ,填充因子为 0.3,光电转换效率为 0.29%。

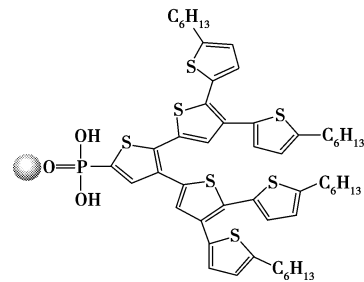


图 4 树枝状噻吩修饰的纳米晶体

Yang 等<sup>[24]</sup>发现通过金属-配体复合从共轭聚合物中聚集三重态激子可以有效提高太阳能电池的光电转换效率。他们用 10% 质量分数的铋溶液掺杂 P3HT/CdSe 杂化光伏材料,结果使制备的太阳能电池短路电流增加了 100%,说明三重态激子的数量得到了大幅度的增加。

为了从较低能量的光子中获得光电子流,McDonald 等<sup>[25]</sup>采用窄能隙的无机半导体纳米晶体 PbS 进行了研究。他们用 PbS 纳米晶体和 MEH-PPV 进行杂化制备复合光伏材料,制备的光伏材料的吸收光谱发生红移。

#### 4 存在的问题及挑战

为了使有机/无机杂化光伏材料大规模的适合于实际应用,不仅需要高的光电转换效率,而且应满足在  $-20 \sim 90^\circ\text{C}$  的条件下使用寿命达 20 ~ 30 年。为此光伏材料的应用前景还面临诸多问题及挑战。

(1)控制纳米晶体与有机聚合物间的相互作用。在纳米粒子/有机聚合物界面,如果纳米粒子与聚合物接触不好,就会增加电子-空穴对的复合几率从而降低激子的分离效率,最终导致光电转换效率的降低。目前关于如何控制光伏电池纳米粒子与聚合物界面结构的研究文献还很匮乏,需要做进一步的研究工作。

(2)控制纳米粒子在溶液中的团聚现象。通过研究具有高光电转换率的 PCBM/P3HT 光伏电池的结构,数据表明 PCBM 作为纳米粒子在聚合物 P3HT 中具有很好的分布,而无机纳米粒子(如 CdSe)在 CdSe/P3HT 杂化光伏电池中却有很大程度上的团聚,从而影响激子分离率及载子迁移率,导致光电转换效率降低。因此如何控制纳米粒子团聚现象的研究值得深入。

(3)控制光活层的结构及稳定性。对于聚合物/纳米晶体杂化光伏电池的一个最主要挑战就是尽可能地减少电子-空穴的复合,为此必须设计合适的光活层。主要应从以下 4 个方面得到改进:①纳米晶体和聚合物应该具有高的电子、空穴迁移率,本体异质结的界面面积应尽可能的大;②纳米晶体和聚合物应具有高的激子率,并能尽可能多的吸收太阳光光谱范围的光;③应选择合适的无机纳米晶体和聚合物的能隙,尽可能地提高激子分离率;④光活层中的纳米粒子应该是裸露的,形成充分渗透的固态分布或  $L_{\text{pol}} < L_{\text{ex}}$  的垂直结构 ( $L_{\text{pol}}$  是聚合物主体长度,  $L_{\text{ex}}$  是激子扩散距离)。

尽管目前有机/无机杂化光伏电池的研制过程中还存在着诸多的问题与挑战,但随着科技的不断进步,终有一天科研工作者可以获得性能优越的有机/无机杂化光伏电池,为解决人类的能源危机做出贡献。

### 参考文献

- [1] Sun B, Marx E, Greenham N C. Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(7):961.
- [2] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(12):1009.
- [3] Ackemann J, Videlot C, Kason A E, *et al.* Photovoltaic properties of a heterostructure on the basis of porous silicon and polyaniline[J]. *Functional Materials*, 2005, 15(5):810.
- [4] Bakueva L, Musikhim S, Hines M A, *et al.* Size-tunable infrared (1 000 - 1 600 nm) electroluminescence from PbS quantum-dot nanocrystals in a semiconducting polymer[J]. *Applied Physical Letters*, 2003, 82:2895.
- [5] Warner J H, Watt A R, Thomsen E, *et al.* Energy transfer dynamics of nanocrystal-polymer composites[J]. *Physical Chemistry: B*, 2005, 109:9001.
- [6] Anni M, Manna L, Cingolani R, *et al.* Förster energy transfer from blue-emitting polymers to colloidal CdSe/ZnS core shell quantum dots[J]. *Applied Physical Letters*, 2004, 85:4169.
- [7] Zhang Q, Russell T P, Emrick T. Synthesis and characterization of CdSe nanorods functionalized with regioregular poly(3-hexylthiophene)[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19:3712.
- [8] Skaff H, Sill K, Emrick T. Quantum dots tailored with poly(para-phenylene vinylene)[J]. *American Chemical Society*, 2004, 126:11322.
- [9] Odoi M Y, Hammer N I, Sill K, *et al.* Observation of enhanced energy transfer in individual quantum dot-oligophenylene vinylene nanostructures[J]. *American Chemical Society*, 2006, 128:3506.
- [10] Milliron D J, Alivisatos A P, Pitois C, *et al.* Electroactive surfactant designed to mediate electron transfer between CdSe nanocrystals and organic semiconductors[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15:58.
- [11] Varnavski O P, Ranasinghe M, Yan X, *et al.* Ultrafast energy migration in chromophore shell-metal nanoparticle assemblies [J]. *American Chemical Society*, 2006, 128:10988.
- [12] Querner C, Benedetto A, Demadrille R, *et al.* Carbodithioate-containing oligo- and polythiophenes for nanocrystals' surface functionalization[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18:4817.
- [13] Chou C H, Wang H S, Wei K H, *et al.* Thiophenol-modified CdS nanoparticles enhance the luminescence of benzoxyl dendron-substituted polyfluorene copolymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16:909.
- [14] Advincula R C. Hybrid organic-inorganic nanomaterials based on polythiophene dendronized nanoparticles [J]. *Dalton Transaction*, 2006:2778.
- [15] Locklin J, Yun C S, Sorena J, *et al.* Conjugated oligothiophene-dendron-capped CdSe nanoparticles: Synthesis and energy transfer[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16:5187.
- [16] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells[J]. *Science*, 2002, 295:2425.
- [17] Huynh W U, Dittmer J J, Libby W C, *et al.* Controlling the morphology of nanocrystal-polymer composites for solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13:73.
- [18] Liu J, Tanaka T, Sivula K. Employing end-functional polythiophene to control the morphology of nanocrystal-polymer composites in hybrid solar cells[J]. *American Chemical Society*, 2004, 126:6550.
- [19] Wang L, Liu Y, Jiang D, *et al.* Enhancement of photovoltaic characteristics using a suitable solvent in hybrid polymer/multiarmed CdS nanorods solar cells[J]. *Physical Chemistry C*, 2007, 111:9538.
- [20] Skaff H, Sill K, Emrick T. Quantum dots tailored with poly(para-phenylene vinylene)[J]. *American Chemical Society*, 2004, 126:11322.
- [21] van Beek R, Zoombelt A P, Jenneskens L W, *et al.* Side chain mediated electronic contact between a tetrahydro-4H-thiopyran-4-ylidene-appended polythiophene and CdTe quantum dots [J]. *Chem-Eur*, 2006, 12:8075.
- [22] Advincula R C. Hybrid organic-inorganic nanomaterials based on polythiophene dendronized nanoparticles [J]. *Dalton Transactions*, 2006:2778.
- [23] Locklin J, Yun C S, Sorena J, *et al.* Conjugated oligothiophene-dendron-capped CdSe nanoparticles: Synthesis and energy transfer[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16:5187.
- [24] Yang C M, Wu C H, Liao H H, *et al.* Enhanced photovoltaic response of organic solar cell by singlet-to-triplet exciton conversion[J]. *Applied Physical Letters*, 2007, 90:133509.
- [25] McDonald S A, Konstantatos G, Zhang S G, *et al.* Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics[J]. *Nature Materials*, 2005, 4:138. ■