

文章编号:1674-2869(2011)06-0006-10

塑料太阳能电池研究进展

胡双强,刘治田^{*},胡 钊,伍双全,张 驰,杨宝龙
(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:介绍了塑料太阳能电池的工作原理,综述了近几年不同类型的给体材料的性能及其光电转换效率,并简要介绍了塑料太阳能电池所面临的问题和挑战及其解决途径。

关键词塑料太阳能电池;体异质结;光电转换效率

中图分类号:TU528

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.06.002

0 引 言

能源是经济社会可持续发展和国家竞争力的重要物质基础,能源问题是人类面临的最严重的问题,也是当今国际政治、经济、国家安全、外交关注的焦点,面对化石能源的日渐枯竭,寻找清洁、绿色、可再生的能源就成了人类在 21 世纪可持续发展迫切需要解决的问题之一,高效地利用可再生能源成为人们追求的目标.相对于其它可再生能源,太阳能具有无可比拟的优势,比如资源丰富而且清洁无污染,不受地形地域环境的限制,是人类获取清洁能源最佳的途径.因此世界上越来越多的国家都开展了太阳能利用的研究.在太阳能的有效利用中,太阳能光电转换是近些年来发展最快,最具活力的研究领域之一.1883 年 Fritts 制备了第一个用硒制造的光生伏特电池;1941 年 Ohl 制备出单晶硅光电池;1954 年美国贝尔实验室制备出第一个实用的硅太阳能电池^[1],开创了光电转换的实例.

太阳能电池有很多种,几乎所有商品化的太阳能电池都是由硅或者无机化合物半导体制成,虽然此类电池能量转换效率较高,但其制作成本高,且存在制造过程当中易污染环境和不易柔性加工等缺点,使其应用受到了一定的限制.塑料太阳能电池具有无机太阳能电池所无法比拟的优点:(a)可制备在柔性衬底上;(b)可采用印刷或打印的方式实现工业化生产;(c)可大面积制备;(d)

较低的生产成本;(e)绿色能源,无环境污染.聚合物太阳能电池的研究早在二十世纪 80 年代就已经开始,但效率非常低,不到 0.1%. 一个真正大的突破是在 1986 年,Tang C W^[2]用一层给体材料(D)和一层受体材料(A)做成的双层异质结有机太阳能电池,效率达到了 1%. 自此,基于异质结概念的有机太阳能电池得到了迅速的发展.主要包括染料/染料,聚合物/染料,聚合物/聚合物,聚合物/C₆₀衍生物等体系.其中最有效的体系是聚合物/C₆₀衍生物体系.Sariciftci 等人首先创造出聚合物/C₆₀双层异质结体系,并发现了光诱导电荷快速能量转移现象^[3].在这一过程中,共轭聚合物作为弱的电子给体材料,而 C₆₀作为弱的电子受体材料,当它们的复合体在光照下,在给体上由光诱导产生的电子转移到受体上,在受体上由光诱导产生的空穴则转移到给体上.实验证明,这一过程能够在几个皮秒内完成,比激子的辐射衰减和非辐射衰减要快 1 000 倍^[3],这样可以有效地阻止光激发产生的电子和空穴再发生复合,从而使光电转换效率大大提高.光诱导电荷快速能量转移现象的发现是聚合物太阳能电池理论方面的重大突破,为聚合物太阳能电池效率的提高提供了理论支持.紧接着 Yu 等人^[4]将给体材料 MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene])与受体材料 PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)共混作为活性层,使得塑料太阳能电池的效率达到了 3%. 共混后,给体与受体就形成

收稿日期:2011-02-23

基金项目:国家自然科学基金(No.51003080);湖北省教育厅重点科研项目(D20111502);新型显示技术及应用集成教育部重点实验室开放基金(No. P201002)

作者简介:胡双强(1981-),男,湖北麻城人,硕士研究生.研究方向:共轭聚合物的合成.

指导老师:刘治田,男,教授,博士.研究方向:有机/聚合物光电功能材料与器件(有机发光二极管、聚合物太阳能电池). * 通信联系人

双连续的互穿网络状结构,每个 D-A 界面都可以视为一个异质结,这就大大增加给体-受体的接触面积,整个复合体可以视为一个大的所谓“本体异质结(bulk heterojunction, BHJ)”(结构如图 1 所示).光诱导所产生的电子与空穴可分别在各自的相中输运并在相应的电极上被收集,光生载流子在到达相应的电极前被重新复合的几率大为降低,结果其光电转换效率是纯 MEH-PPV 的 100 多倍.这种共混结构,促进了电荷更有效的转移,减少了再复合的几率,是 PSC 领域的重大突破.

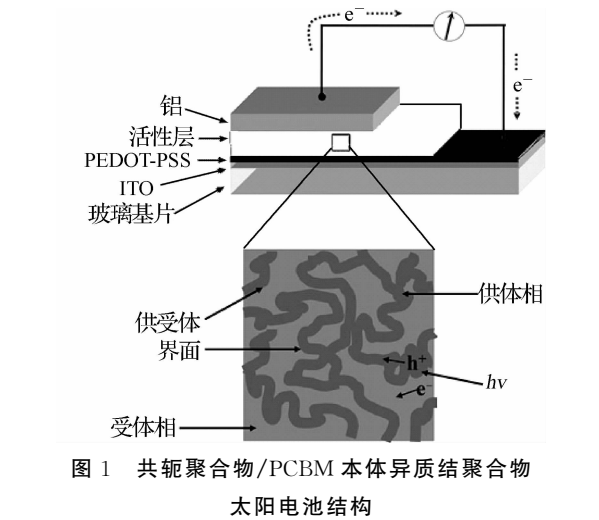


图 1 共轭聚合物/PCBM 本体异质结聚合物太阳能电池结构

Fig. 1 Structure of bulk heterojunction polymer solar cell with the blend of conjugated polymer and PCBM

1 塑料太阳能电池的基本理论

聚合物太阳能电池通常由共轭聚合物(电子给体)和 PCBM(C_{60} 的可溶性衍生物)(电子受体)的共混膜(吸光活性层)夹在 ITO(氧化铟锡)透光电极(正极)和 Al 等金属负极之间所组成(图 1).通常将透明导电聚合物 PEDOT:PSS 旋涂到 ITO 电极上作为修饰层,厚度 30~60 nm,而吸光活性层的厚度一般 100~200 nm.其光电转换过程同无机光伏电池相比略有不同,光电流的产生主要分为四个步骤;在光照下吸收光子产生激子,激子的扩散,激子分离产生电荷,电荷被电极收集形成光电压.具体过程如图 2 所示,当光透过 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与受体界面处,在那里激子中的电子转移到电子受体 PCBM 的 LUMO(最低空分子轨道)能级上、空穴保留在聚合物给体的 HOMO(最高占有分子轨道)能级上,从而实现光生电荷分离.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.空穴和电子分别被正极和负极收集形成光电流和光电压,即产生光伏效应.

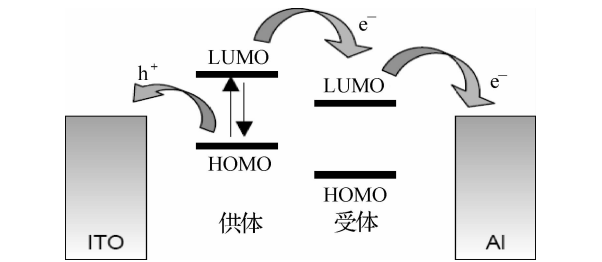


图 2 激子在 D-A 界面分离的示意图

Fig. 2 Excitations dissociated at the donor-acceptor interface

当前这类太阳能电池文献报道的最高能量转换效率(PCE)为 6%~8%(在 AM1.5, 100 mW/cm² 模拟太阳光照条件下)[5-6].从前面的分析可以看出,器件光敏活性层中给体和受体光伏材料的组成、结构和形貌是提高能量转换效率的关键.本文将重点介绍聚合物太阳能电池光伏给体材料研究进展.

2 共轭聚合物给体光伏材料

目前最有效的聚合物太阳能电池体系为给体-受体共混形成一个大本体异质结的体系.其中受体材料最有效的是 C_{60} 衍生物如(PCBM),这是由于此类材料具有较高的电子迁移率.最近文献报道的,高效 PSC 都是基于此类受体材料[6-7].在受体材料相对较能满足需要时,提高 PSC 效率的主要方法集中在寻找更好的给体材料.理想共轭聚合物给体光伏材料是在可见光区具有宽光谱和强吸收(高吸光系数)、高空穴迁移率并且与 PCBM 共混后仍可保持高空穴迁移率、高纯度、良好的溶解性能和易于加工性能、好的成膜性和高热稳定性等.宽而强的吸收主要是为了使聚合物的吸收光谱与太阳光谱相匹配,提高太阳光的利用率;高空穴迁移率是为了提高光生空穴载流子的传输效率.已被研究和具有较高光伏性能的共轭聚合物给体材料主要包括聚对苯撑乙烯类(PPV)、聚噻吩衍生物以及缺电子基团与供电子基团交替共聚物类.本文分别进行介绍:

2.1 聚对苯撑乙烯(PPV)衍生物

聚对苯撑乙烯(PPV)是一类最早开发的共轭聚合物光电子材料,最初用作电致发光材料,其中 P-PPV 仍然是最具代表性的绿光聚合物,而烷氧基取代 PPV 是最具代表性的橙色光发光聚合物,但同时也在聚合物太阳能电池中作为给体材料也得到

了广泛的研究,图 3 为几种典型的 PPV 类共轭聚合物的结构式。Karg^[8]等最早把 PPV 应用在光伏电池上,而其中比较有代表性的有 MEH-PPV^[9]、MDMO-PPV^[10]等。没有取代基的 PPV 是不可溶的,一旦形成很难加工。但是通过在聚合物骨架上接上弹性的侧链可使共轭聚合物具有溶解可加工

性。由于 C₆₀ 的能级与共轭聚合物 MEH-PPV、MDMO-PPV 的能级有非常好的匹配性,所以它们广泛用作光伏电池的给体相材料。这类材料具有很强的吸收峰且吸收系数很高,在吸收峰最大值时 200 nm 厚的聚合物薄膜就可吸收 90% 入射光^[11]。

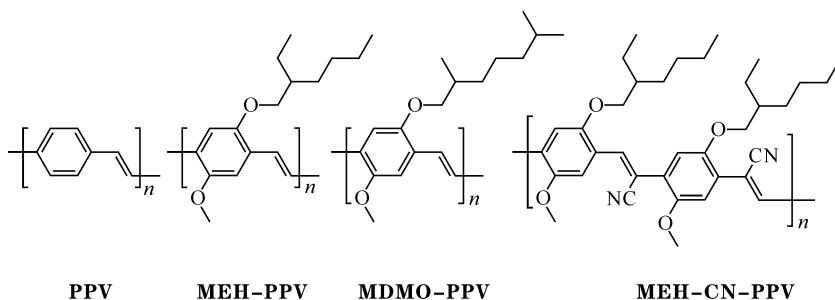


图 3 几种典型的 PPV 类共轭聚合物

Fig. 3 Typical chemical structure of PPV

Brabec C J 等人^[12-13]先后报道了 MDMO-PPV/PCBM 本体异质结结构太阳能电池,效率分别达到 2.5% 和 2.9%,但是发现当选择不同的溶剂时,将会对电池的性能产生很大的影响,于是有很多科学家就针对聚合物本体异质结中溶剂的选择和电池性能的关系进行了大量的研究^[14-15]。

Wienk 等^[16]将受体 PCBM 用 PC₇₀BM 代替,研究了 MDMO-PPV/PC₇₀BM 共混体系的光伏性能,发现使用 PC₇₀BM 为受体的器件短路电流提高了 50%,能量转换效率达到 3%,作者认为给体和受体的 HOMO-LUMO 更匹配,因此对太阳光的吸收更有利。

Tajima^[17]等人报道了 MDMO-PPV/PCBM 本体异质结太阳能电池,通过霍纳尔反应,作者分别得到了全规整和无序的 MDMO-PPV,前者的吸收光谱较后者红移 40 nm,且器件性能较好,其中 regular-PPV: $I_{sc}=6.2 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.71 \text{ V}$, $FF=70\%$,效率达到了 3.1%; random-PPV: $I_{sc}=3.9 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.86 \text{ V}$, $FF=51\%$,效率为 1.7%。尽管规整的 MDMO-PPV 器件开路电压 V_{oc} 小于无规 MDMO-PPV,但其它性能都比无规的高,这是因为规整的 MDMO-PPV 吸收光谱比无规红移,能更好的与太阳光谱匹配,可以吸收更多的光子,同时作者通过用空间电荷限制电流 (SCLC) 方法测得两者的迁移率,发现另一个重要原因是规整 MDMO-PPV 的迁移率比无规的大一个数量级。

2003 年,华南理工大学曹镛研究组^[18]制备了基于 MEH-PPV 和 PCBM 及其衍生物的光伏器件,器件的开路电压、短路电流和能量转换效率分

别达到了 0.8 V、6.5 mA/cm² 和 2.6%。中国科学院化学所李永舫研究组^[19]使用一种含钛的螯合物 TIPD 对 MEH-PPV/PCBM 活性层与 Al 电极之间的界面进行修饰,使器件的能量转换效率从无修饰层的 1.66% 提高到有修饰层 2.52%。

另外一类较常见的 PPV 材料是将三键引入到聚合物主链上,即将和 PPE (poly (phenyleneethynylene)s) 共聚的 PPV 材料应用到光伏上。PPE 材料的特点是主链的抗曲强度高,易聚集成膜,稳定性较 PPV 材料要好^[20]。Ibrahim 等^[21]合成了一系列此类化合物(共聚物 1 和 2)。电化学测量得知二者的 HOMO/LUMO 能级较 MDMO-PPV 都有明显下降且三键含量更多的 2 比 1 的 HOMO 能级更低。在 Ashraf 等^[22]设计的新材料 3 和 4 中,利用炔键的吸电子性使这两个新材料的 HOMO 能级分别达到 -5.22 eV 和 -5.29 eV。

Yin 等^[23]将强吸电子取代基腈基引入 PPV 主链(聚合物 5),发现相对于其它 PPV 类材料,含腈基的化合物 5 具有较低的 LUMO 和 HOMO 能级,适合作为聚合物光伏电池中的电子受体材料。将 5 与聚合物 6 共混制备的全聚合物 PSC 能量转化效率达到 1.7% ($FF=35\%$, $J_{sc}=3.57 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=1.36 \text{ V}$)。Kietzke 等^[24]进一步将聚合物 6 和另外两种含腈基和三键的聚合物 7 和 8 共混,发现 6/7 和 6/8 制备的器件的开路电压竟高达 1.5 V,而 6/PCBM 制备的器件的开路电压仅为 0.73 V。开路电压的提高同这几个不同受体 LUMO 能级的提高成线性关系。这一结果证明了开路电压主要取决于给体的 HOMO 能级与受体的 LUMO 能级差的大小^[25-26]。

聚噻吩乙烯撑(PThV)带隙相对较低,电荷迁移率高,但由于成膜性能不好影响了光电转化效率的提高,而 PPV 成膜性好,因此 Hou 等^[27]合成了共聚物 PPV-PThV(聚合物 9),把两者的优点很好的结合起来.此共聚物与 MEH-PPV 相比,吸收

明显红移,空隙迁移率增加,能量转化效率在同样条件下提高了 47%. 另外, Huo 等^[28]合成了 PTVMEH—PPV(聚合物 10),与 MEH-PThV 相比不仅吸收峰有很大的红移,而且吸收范围也大大拓宽,在 380~620 m 都有较强的吸收.

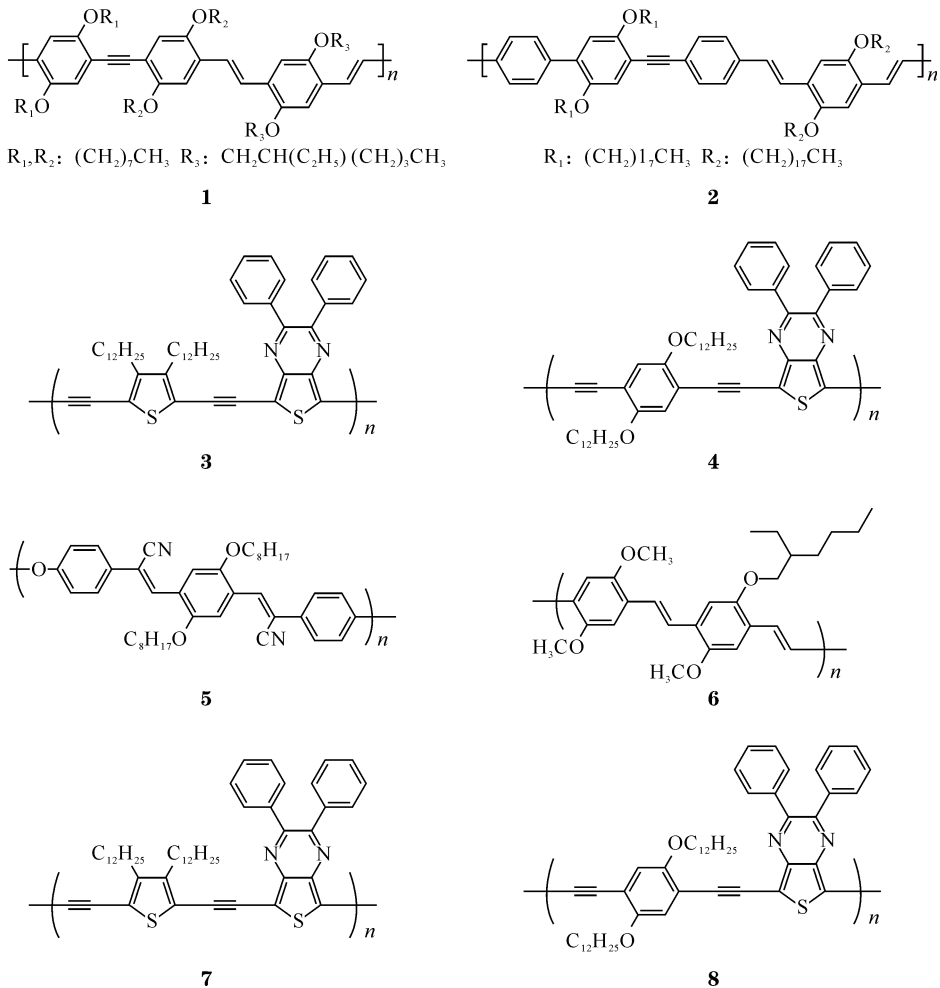


图 4 几种含炔键或腈基的 PPV

Fig. 4 Chemical structures of PPV containing alkynyle or nitrile group

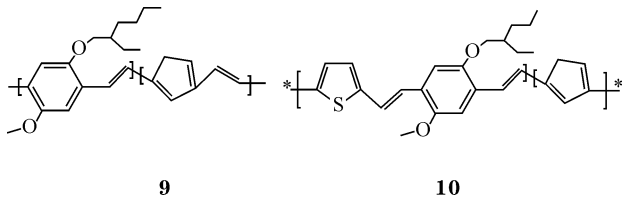


图 5 两种含噻吩类 PPV

Fig. 5 Sturcture of PPV containing thiophene

2.2 聚噻吩(PT)及其衍生物

聚噻吩类衍生物具有很高的迁移率和光响应特性,在共轭聚合物光伏材料领域,是最为重要的一类共轭聚合物给体材料.因为聚噻吩易于通过在噻吩环的 3-位和/或 4-位连接不同的官能团或采用不同的合成方法控制其骨架规整性来调节其光电性能,并且由于侧链以及合成方法的不同导致空间构型的不同,因而有时带来意想不到的性

质而备受关注^[29-30]. P3HT 由于具有良好的溶解性和发光效率而成为取代噻吩中应用最广泛的一种,通过更深入研究发现 P3HT 分子量的大小和迁移率有紧密关系,分子量越大,迁移率越高,光伏效率也越高^[31-33]. 同时,P3HT 的规整度也对光伏器件的效率有较大影响^[34]. Koppe 等^[35]和 Sivula 等^[36]对规整度的研究有了新认识.在合成的 11 中,噻吩分子间隔与 PCBM 的相容性好,使

得 PCBM 嵌入噻吩间隔中从而导致电子传输不出去,造成器件效率不高.在 12 中,将少量的不规整噻吩和规整 P3HT 混合在一起,发现不仅光伏效率降低不多,而且在持续退火温度后效率下降并没有规整 P3HT 下降那么明显,这种新思路打破了一味设计规整性分子的惯性.

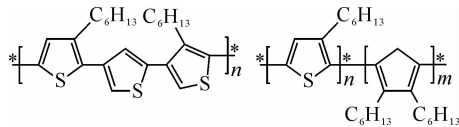


图 6 几种典型的 P3HT

Fig. 6 Typical Sturcture of P3HT

聚噻吩衍生物 P3HT 的吸收峰在 650 nm 左右,并且具有很好的电荷传输性能,用聚合物场效应管方法(FET)得到的空穴迁移率能达到 $0.1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})^{[37]}$,是最具代表性的聚合物给体材料.2003 年,Chirvase 等^[38]首次将 P3HT 用到本体异质结光伏电池中,开路电压、短路电流和填充因子分别为 0.48 V、1.28 mA/cm² 和 0.31,能量转换效率为 0.2%.

当前很多科研小组报道了通过对 P3HT 体系进行热处理,使其能量效率得到了提高,研究发现通过对半导体聚合物的热处理,吸收光谱红移,太阳光的吸收增强,同时提高了材料的纳米形貌、聚合物的结晶度和空穴的迁移率,降低了界面的缺

陷密度,改善了聚合物电极界面接触,有利于电荷的传输以及在电极表面的富集,减小了电阻,给体和受体材料形成很好的互穿网络结构,因而效率得到提高^[39-40].Zhao 等^[41]研究了 P3HT 与 ICBA(indene-C60 bisadduct)的重量比为 1:1 的条件下,在 150 °C 溶剂退火和预退火 10 min,所测的效率高达 6.5%.Li Gang 等^[42]研究了后热处理及活性层溶剂的蒸发速度对光伏器件性能的影响,在 P3HT 与 PCBM 的重量比为 1:1 的条件下,比较了在 110 °C 热处理前后器件性能,短路电流由处理前的 9.9 mA/cm² 提高到 10.6 mA/cm²,能量转换效率由 3.5% 提高到 4.4%.分析性能提高的主要原因,得益于热退火后 P3HT 的结晶性更好,使其吸收光谱向长波长方向拓展并提高了空穴迁移率,从而提高了其性能.

聚噻吩的性能也十分容易受取代基的影响,所以可以通过添加不同的取代基来调节材料的能隙以及电子能级位置.Sivula^[43]等在 P3HT 中引入 3,4-二己烷噻吩合成了聚合物 13,发现其区域规整性从 96% 减小到 91%,但是它的热稳定性经过热退火处理后有所提高,而制成器件的 $I_{sc}=9.77 \text{ A/cm}^2$, $V_{oc}=0.61 \text{ V}$, $FF=62\%$,效率达到了 3.73%.在聚合物 14 中^[44],将侧链引入主链中,使它在短波处(小于 500 nm)的吸收得到加强并且能隙 E_g 较 P3HT 低,由它制造的器件的效率达到 2.41%.

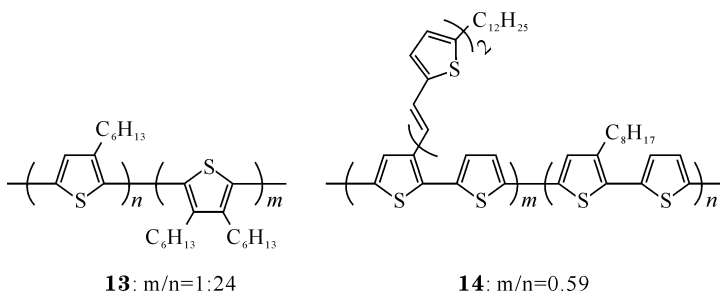


图 7 几种含取代基的聚噻吩

Fig. 7 Chemical Sturctures of substituted polythiophenes

Murphy^[45]等人在聚噻吩主链中引入吸电子的烷基基,其聚合物稳定性变强,电子迁移率达到 $0.07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.主要原因是羧基的引入降低了 HOMO 能级(相对于 P3HT),并且拥有紧密而有序的高分子链.

聚噻吩类虽然具有不错的光伏性能,但吸收光谱与太阳光谱很不匹配,其在 400~450 nm 范围

内和在超过 650 nm 的吸收很弱,因此,从吸收光谱的角度看还有很大的改进空间.为了拓宽聚噻吩在 400~700 nm 范围内的吸收光谱,李永舫组近年来合成了一系列的带共轭支链的聚噻吩衍生物^[46-52](结构如图 8 所示).特别是侯剑辉等制备的聚噻吩衍生物 19,它在 350~650 nm 处有较宽吸收峰^[53].

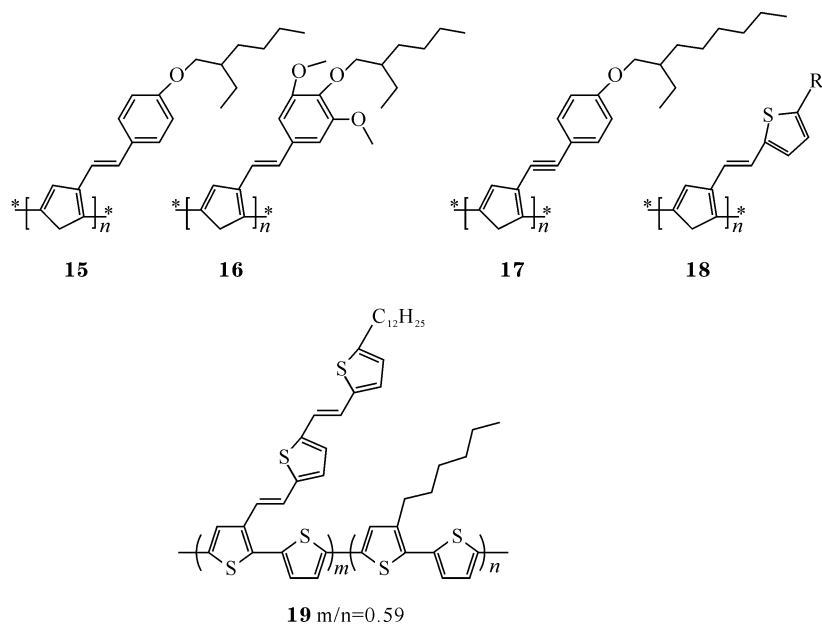


图 8 含支链聚噻吩

Fig. 8 Chemical Structures of polythiophenes with side chain

2.3 给电子基团与缺电子基团交替共聚物类

通过含有给电子基团与缺电子基团的化合物共聚可以方便的调节此共聚物的带隙,因此可以合成各种窄带隙的聚合物,此类聚合物具有多个吸收峰,与太阳光谱有较好的匹配,因此这类聚合物最近倍受广大研究者关注^[54]. 太阳光的最大光子流在 700 nm 左右,为了与太阳光谱匹配,聚合物的吸收峰位置也应该在 700 nm 左右,这就意味着它的能带要低于 1.74 eV. 目前常用的供电子基团有茱,2,7-呋唑,二噻吩并环戊二烯,二噻吩并硅杂环戊二烯等(如图 9). 缺电子基团通常为苯并噻二唑类或类似物. 由此得到一系列的交替共聚物(如图 10). Blouin 等人报道的 PCDTBT 是含呋唑类聚合物给体材料中 PCE 较高的,达到 3.6%^[55].

华南理工大学光电所周等人^[56]首先报道了茱与苯并噻二唑的共聚物(如图 5, PFO-DTBT),将其作为聚合物太阳电池的给体材料,其中一个无规聚合物的带隙宽度为 2.01 eV,在模拟标准太阳光照射下,获得的短路电流(Jsc)是 4.59 mA/cm²,开路电压(Voc)是 0.95 V,填充因子(FF)是 35%,能量转换效率(PCE)是 1.95%,通过优化器件,其能量转换效率达到 2.24%. 另外

Inganäs^[57-58]研究小组对茱类共聚物做了较多的研究,他们合成的 PFO-DTBT 的 PCE 最高可达 4.2%^[59].

Mühlbacher 等^[60]将苯并噻二唑与噻吩并环戊二烯共聚,得到一种低带隙聚合物光伏材料 PCPDTBT,光学带隙 1.46 eV,膜的最大吸收在 775 nm. 用其作为电子给体与 PCBM 共混[1:1 (w/w)],在 100 mW/cm² 光照下,短路电流达到 11 mA/cm²,能量转换效率为 3.16%,而且光谱响应延伸到了 900 nm,这是第一个光谱响应拓宽至近红外区的高效率的窄带隙聚合物. 此聚合物具有优越的光伏性能归因于它的宽的吸收、高空穴迁移率以及聚合物与 PCBM 良好的相容性. 2007 年 Heeger^[61]等用二硫醇作为溶剂添加剂改善了共混物的形貌,从而使太阳能电池效率从 2.7%提高到了 5.5% (Voc = 0.62 V, Jsc = 16.2 mA/cm², FF=0.55). 2008 年 Nicolas 等人^[62]合成的 PCDTBT 与 PCBM 共混[1:4 (w/w)],电池效率为 3.6% (Voc=0.86, Jsc=6.8 mA/cm², FF=0.56). Wang 等人^[54]在 2008 年报道的 PSiF-DBT 与 PCBM 共混[1:2 (w/w)],电池效率为 5.4% (Voc=0.90, Jsc=9.5 mA/cm², FF=0.5).

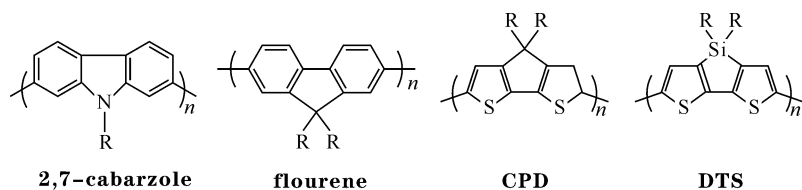


图 9 常见供电子基团

Fig. 9 Typical donating groups

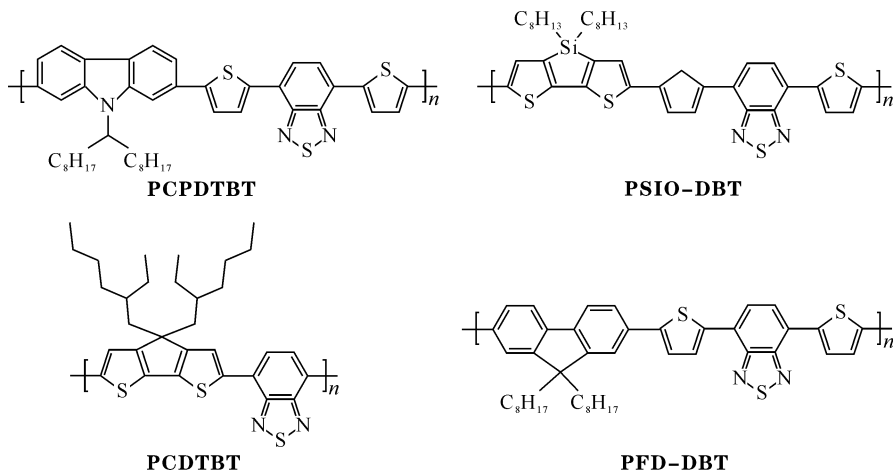


图 10 常见低带隙交替共聚物

Fig. 10 Typical low band gap alternating copolymer

3 结 语

当前聚合物太阳能电池离真正的实用化还有相当一段距离,由于其 PCE 还比较低,限制了其实用化的进度. 另外其寿命也比较短,一般只有几天甚至几个小时^[63-64],虽然也有寿命报道长达 20 000 h,但都是在效率极低的情况下测得^[65]. 分析原因,主要由以下几个方面的影响因素:**a.** 活性层的吸收光谱是否能与太阳发射光谱匹配;**b.** 活性层的形貌,电荷的有效分离以及传输很大程度上受到活性层形貌的影响;**c.** 电荷迁移率,较低的迁移率会导致已经分离的电子和空穴再次复合,而不能被电极有效的收集,从而降低效率;**d.** 电极及其接触面. 针对聚合物太阳能电池中存在的一些问题以及影响效率因素,我们认为可以有以下一些解决方案:在材料合成方面,合成一些新的窄带隙给体聚合物,以便能够更好的与太阳光谱匹配,吸收更多的太阳辐射. 另外合成较高迁移率的给体材料. 在器件物理方面,通过优化电极,控制薄膜形貌或设计一些新型器件结构,从而更有效的利用太阳光,使得塑料太阳能电池早日实现商业化.

参考文献:

[1] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar

Radiation into Electrical Power [J]. Journal of Applied Physics, 1954, 25(5): 676 - 677.

- [2] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell[J]. Applied Physics Letters, 1986, 48(2): 183 - 185.
- [3] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting polymer to Buckminsterfullerene[J]. Science, 1992, 258: 1474 - 1476.
- [4] Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions [J]. Science, 1995, 270: 1789 - 1791.
- [5] Liang Y Y, Yu L P. A New Class of Semiconducting Polymers for Bulk Heterojunction Solar Cells with Exceptionally High Performance[J]. Acc Chem Res, 2010, 43(9), 1227 - 1236.
- [6] Hou J H, Zhang S Q. Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131 (43):15586 - 15587.
- [7] Peet J, Kim J Y, Coates N E, et al. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols [J]. Nature Materials, 2007, 6(7): 497 - 500.
- [8] Karg S, Riess W, Dyakonov V, et al. Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes[J]. Synth Met, 1993, 54(1-3):

- 427-433.
- [9] Mo Y Q, Huang J, Jiang J X, et al. Influence of traces of water on the synthesis and electroluminescence properties of poly(2-methoxy, 5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene) [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2002, 20(5): 461-465.
- [10] Mozer A J, Denk P, Scharber M C, et al. Novel regiospecific MDMO-PPV copolymer with improved charge transport for bulk heterojunction solar cells [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 5235-5242.
- [11] Wang L, Liu Y, Jiang X, et al. Enhancement of Photovoltaic Characteristics Using a Suitable Solvent in Hybrid Polymer/Multiarmed CdS Nanorod Solar Cells [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 9538-9542.
- [12] Shaheen S E, Brabec B J, Sariciftci N S. 2.5% efficient organic plastic solar cells [J]. Appl Phys Lett, 2001(78): 841-843.
- [13] Christoph J B, Shaheen S E, Christoph W, et al. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells [J]. Appl Phys Lett, 2002(80): 1288-1290.
- [14] Jeroen K J, Duren V, Yang X N, et al. Relating the Morphology of Poly(p-phenylene vinylene) Methanofullerene Blends to Solar-Cell Performance [J]. Adv Funct Mater, 2004(14): 425.
- [15] Hoppe H, Niggemann M, Christoph W, et al. Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction solar cells [J]. Advanced Functional Materials, 2004, 14(10): 1005-1011.
- [16] Wienk M M, Kroon J M, Verhees W J H, et al. Efficient methano[70] fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells [J]. Angew Chem Int Ed, 2003(42): 3371-3375.
- [17] Keisuke T, Yuya S, Kazuhito H. Polymer Photovoltaic Devices Using Fully Regioregular Poly[(2-methoxy-5-(3', 7'-dimethyloctyloxy))-1, 4-phenylenevinylene] [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(23): 8507.
- [18] Zhou Q M, Zheng L P, Sun D K, et al. Efficient polymer photovoltaic devices based on blend of MEH-PPV and C60 derivatives [J]. Synth Met, 2003(135/136): 825-826.
- [19] Tan Z A, Yang C H, Zhou E J. Performance improvement of polymer solar cells by using a solution processible titanium chelate as cathode buffer layer [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(2): 1-3.
- [20] Bunz U H F. Poly(aryleneethynylene)s: Syntheses, Properties, Structures, and Applications [J]. Chem Rev, 2000, 100(4): 1605-1644.
- [21] Al-Ibrahima M, Konkina A, Roth H K, et al. Phenylene-ethynylene/phenylene-vinylene hybrid polymers: optical and electrochemical characterization, comparison with poly[2-methoxy-5-(3', 7'-dimethyloctyloxy)-1, 4-phenylene vinylene] and application in flexible polymer solar cells [J]. Thin Solid Films, 2005, 474(1/2): 201-210.
- [22] Ashraf R S, Shahid M, Klemm E, et al. Thienopyrazine Based Low-Bandgap Poly(heteroaryleneethynylene)s for Photovoltaic Devices [J]. Macromol Rapid Commun, 2006(27): 1454-1459.
- [23] Yin C H, Schubert M, Bange S, et al. Tuning of the Excited-State Properties and Photovoltaic Performance in PPV-Based Polymer Blends [J]. J Phys Chem C, 2008(112): 14607-14617.
- [24] Kietzke T, Egbe Daniel A M, Hoerhold H, et al. Comparative Study of M3EH-PPV-Based Bilayer Photovoltaic Devices [J]. Macromolecules, 2006, 39(12): 4018-4022.
- [25] Dyakonov V. Mechanisms controlling the efficiency of polymer solar cells [J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2004, 79(1): 21-25.
- [26] Zou Y P, Tan Z A, Huo L J, et al. A phenylenevinylene-thiophene-Phenyleneethynylene copolymer: synthesis, characterization, and photovoltaic properties [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(7): 865-871.
- [27] Hou J H, Yang C H, Qiao J, et al. Synthesis and photovoltaic properties of the copolymers of 2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene and 2, 5-thienylene-vinylene [J]. Synth Met, 2005, 150(3): 297.
- [28] Huo L J, Hou J H, He C, et al. Synthesis characterization and of photovoltaic properties poly{[1 prime, 4 prime-bis-(thienyl-vinyl)]-2-methoxy-5-(2 prime-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene-vinylene} [J]. Synth Met, 2006, 156(2/3/4): 276.
- [29] Pei J, Yu W L, Ni J, et al. Thiophene-based conjugated polymers for light-emitting diodes: effect of aryl groups on photoluminescence efficiency and redox behavior, [J]. Macromolecules, 2001(34): 7241-7248.
- [30] Groenendaal L B, Jonas F, Freitag D, et al. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future, [J]. Adv Mater, 2000, 12(7):

- 482 - 494.
- [31] Kline R J, McGehee M D, Kadnikova E N, et al. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(18): 1519-1522.
 - [32] Kline R, McGehee M D, Kadnikova E N, et al. Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(8): 3312-3319.
 - [33] Nakamura J, Murata K, Takahashi K. Relation between carrier mobility and cell performance in bulk heterojunction solar cells consisting of soluble polythiophene and fullerene derivatives [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(13): 13210 5.
 - [34] Huang J S, Li G, Yang Y. Influence of composition and heat-treatment on the charge transport properties of poly (3-hexylthiophene) and [6, 6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester blends [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(11): 112105.
 - [35] Koppe M, Scharber M, Brabec C. Polyterthiophenes as Donors for Polymer Solar Cells [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(8): 1371-1376.
 - [36] Sivula K, Luscombe C K, Thompson B C, et al. Enhancing the Thermal Stability of Polythiophene: Fullerene Solar Cells by Decreasing Effective Polymer Regioregularity [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(43): 13988-13989.
 - [37] Wang G M, Moses D, Heeger A J, et al. Poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors with high dielectric constant gate insulator [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(1): 316 - 322.
 - [38] Chirvase D, Chiguvare Z, Knipper M, et al. Temperature dependent characteristics of poly (3 hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells [J]. *J Appl Phys*, 2003(93): 3376-3383.
 - [39] Uladzimir Z, Tobias E, Gerhard G. Relation between absorption and crystallinity of poly (3-hexylthiophene)/fullerene films for plastic solar cells [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 418 (4/5/6): 347 - 350.
 - [40] Al-Ibrahim M, Roth H K, Schroedner M. The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2005, 6 (2): 65 - 77.
 - [41] Zhao G J, He Y J, Li Y F. 6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly (3-hexylthiophene) and Indene-C60 Bisadduct by Device Optimization [J]. *Advanced Materials*, 22 (39): 4355 - 4358.
 - [42] Li G, Yao Y, Yang Y, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends [J]. *Nature Materials*, 2005(4): 864 - 868.
 - [43] Sivula K, Luscombe C K, Thompson B C, et al. Enhancing the Thermal Stability of Polythiophene: Fullerene Solar Cells by Decreasing Effective Polymer Regioregularity [J]. *J Am Chem Soc*, 2006 (128): 13988 - 13989.
 - [44] Hou J, Tan Z, Yan Y, et al. Synthesis and Photovoltaic Properties of Two-Dimensional Conjugated Polythiophenes with Bi (thienylenevinylene) Side Chains [J]. *J Am Chem Soc*, 2006(128): 4911 - 4916.
 - [45] Murphy A R, Liu J S. Synthesis, Characterization, and Field-Effect Transistor Performance of Carboxylate-Functionalized Polythiophenes with Increased Air Stability [J]. *Chem Mater*, 2005(17): 4892 - 4899.
 - [46] Li Y F, Zou Y P. Conjugated polymer photovoltaic materials with broad absorption band and high charge carrier mobility [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(15): 2952 - 2958.
 - [47] 何有军, 李永舫. 聚合物太阳能电池光伏材料 [J]. *化学进展*, 2009, 21(11): 2303 - 2318.
 - [48] Hou Jian Hui, Yang Chun He, Li Yong Fang. Synthesis of regioregular side-chain conjugated polythiophene and its application in photovoltaic solar cells [J]. *Synthetic Metals*, 2005, 153(1/2/3): 93 - 96.
 - [49] Zhou Er Jun, Hou Jian Hui, Yang Chun He. Synthesis and properties of polythiophenes with conjugated side-chains containing carbon-carbon double and triple bonds [J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44 (7): 2206 - 2214.
 - [50] Hou Jian Hui, Yang Chun He, He Chang. Poly[3-(5-octyl-thienylene-vinyl)-thiophene]: A side-chain conjugated polymer with very broad absorption band [J]. *Chemical Communications*, 2006(8): 871 - 873.
 - [51] Hou Jian Hui, Huo Li Jun, He Chang. Synthesis and absorption spectra of poly[3-(phenylenevinyl) thiophene]s with conjugated side chains [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(2): 594 - 603.
 - [52] Zhou Er Jun, Tan Zhan Ao, Huo Li Jun. Effect of branched conjugation structure on the optical, electrochemical, hole mobility, and photovoltaic properties of polythiophenes [J]. *The journal of*

physical chemistry B, 2006, 110 (51): 26062 - 26067.

[53] Hou Jian Hui, Tan Zhan Ao, Yan Yong. Synthesis and Photovoltaic Properties of Two-Dimensional Conjugated Polythiophenes with Bi (thienylenevinylene) Side Chains[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(14): 4911 - 4916.

[54] Wang E G, Wang L, Lan L F, et al. High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(3):1 - 3.

[55] Blouin N, Michaud A, Leclerc M. A low-band gap poly (2, 7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells [J]. Advanced Materials, 2007, 19(17): 2295 - 2300.

[56] Zhou Qing Mei, Hou Qiong, Zheng Li Ping, et al. Fluorene-based low band-gap copolymers for high performance photovoltaic devices [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(10):1653 - 1655.

[57] Andersson L M, Inganas O. Acceptor influence on hole mobility in fullerene blends with alternating copolymers of fluorene[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(8): 1 - 3.

[58] Zhang F, Lacic S, Svensson M, et al. Theoretical models and experimental results on the temperature dependence of polyfluorene solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90 (11): 1607 - 1614.

[59] Slooff L H, Veenstra S C, Kroon J M, et al. Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modeling [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90 (14): 143506.

[60] Muhlbacher D, Scharber M, Morana M, et al. High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer [J]. Advanced Materials, 2006, 18 (21): 2884 - 2889.

[61] Lee J K, Ma W L, Heeger A J, et al. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(11): 3619 - 3623.

[62] Nicolas B, Alexandre M. Toward a Rational Design of Poly (2, 7-Carbazole) Derivatives for Solar Cells [J]. J Am Chem Soc, 2008(130): 732 - 742.

[63] Li L G, Lu G H, Yang X N, et al. Progress in polymer solar cell [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(2): 145 - 158.

[64] Mayer A C, Scully S R, Hardin B E, et al. Polymer-based solar cells [J]. Materials Today, 2007, 10(11): 28 - 33.

[65] Krebs F C, Spanggaard H. Significant improvement of polymer solar cell stability [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(21): 5235 - 5237.

Research progress of plastic solar cells

HU Shuang - qiang, LIU Zhi - tian, HU Zhao, WU Shuang - quan, ZHANG Ci, YANG Bao - long
(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Plastic solar cells based on the blend film of conjugated polymer donor and soluble fullerene derivative acceptor(bulk heterojunction), have attracted widespread academic and industrial attention currently. This article reviewed the mechanism of solar cells and the progress of the donor materials and their conversion efficiency in recent years and discussed several fundamental issues and the future development.

Key words: plastic solar cells; bulk heterojunction; conversion efficiency

本文编辑:张瑞