

Recent Progress on Research of Polymer Solar Cells

Jian-feng Zhang, Yan-bing Qian

Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo China, 315211

Email: zjf@nbu.edu.cn, qianyanbing123@163.com

Abstract: The recent development on polymer organic cells was reviewed. New polymers with low bandgap so as to better match the solar spectrum can enhance the light absorption. Bulk heterojunction of donor and acceptor materials with phase separation at nanometer scale can dramatically increase the efficiency via the improvement on excitons' diffusion and separation, and the charge transport. In order to further improve the efficiency of bulk heterojunction solar cells based on polymer/PCBM blend, the perfect polymer should bear low bandgap and low HOMO level simultaneously, thereby collaboratively increase the short circuit current and the open circuit voltage.

Keywords: solar cell; photovoltaic cell; polymer

有机聚合物太阳能电池的研究进展

张剑锋, 钱雁冰

宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波, 315211

Email: zjf@nbu.edu.cn, qianyanbing123@163.com

摘要: 本文回顾了近几年有机聚合物太阳能电池的研究进展。在聚合物材料方面, 通过 D-A 共聚合成具有低带隙的化合物, 使之与太阳光谱有更好的匹配, 以提高对太阳光的吸收范围; 在器件制作方面, 通过采用具有异质结结构的纳米界面, 使之在增加光吸收的同时保证激子的分离与有效迁移。设计并合成具有低带宽和低 HOMO 能级的 D-A 型共轭聚合物是提高其理论光能转化效率的关键, 它能保证与 PCBM 混合时的电池具有理想的短路电流和开路电压。

关键词: 太阳能电池; 光伏电池; 聚合物

1. 前言

有机聚合物太阳能电池(PSC)是比较年轻的一类纯有机太阳能电池, 它以重量轻、可溶液成膜以及可弯曲的性质, 得到了广泛的关注^[1-3], 特别是近几年的发展速度非常快。虽然目前的光能转化效率尚在 6% 左右, 但随着有机合成技术、纳米与表面技术发展以及体异质结电池设计理念的改进, 涌现了许多基于不同有机聚合物材料的太阳能电池, 其能量转化效率也在不断提升, 体现了良好的发展态势。根据计算, 当有机聚合物太阳能电池的光能转化效率达到 8% 以上时, 即可体现出它的优势, 实现大规模的工业化生产和使用^[4], 因此有机聚合物太阳能电池已引起了国内外的极大关注并成为研究热点。本文拟对有机聚合物

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y4090657); 宁波市自然科学基金资助项目(2009A610037)

第一作者简介: 张剑锋(1968-), 男, 湖南邵阳人, 博士, 副教授, 主要从事有机化学研究。

太阳能电池的研究进展做一简要介绍。

2. 有机聚合物太阳能电池的结构

有机聚合物太阳能电池通常由正、负电极及其间具有光活性的薄层所组成, 光活性薄层一般具有由给体(D)和受体(A)组成的体异质结(BHJ)结构。目前使用的受体材料主要有 CdSe^[5]、n-型聚合物^[6]和 C₆₀ 及其衍生物 PCBM, 以 PCBM 使用的最多, 该类异质结太阳能电池的结构见图 1^[7]。PCBM 型太阳能电池的正负电极分别为铟锡氧化物(ITO)和具有较低功函数的金属, 位于两个电极之间的光活性涂层由共轭聚合物与 PCBM 混合而成。当光透过透明的 ITO 照射到共轭聚合物分子上时, 如果光子能量大于聚合物的带隙时就会激发出激子, 激子向 D/A 界面移动, 由于 D/A 能级差别大于激子的结合能, 导致激子在界面上分离, 电子会转移到受体 PCBM 的 LUMO 轨道上, 而空穴则会仍然停留在共轭聚合物的 HOMO 轨道。然后电子就会通过 PCBM 传递到负极, 而空穴会通共

轭聚合物传递到正极 ITO 从而产生光电流和光电压。

对于有机太阳能电池来说，其共同的特点就是界面对于激子的产生和分离起着至关重要的作用。激子依靠电场和化学势梯度得以分离，同时依靠界面电场来降低电荷的重新结合速率，因此，界面性质在激子

太阳能电池中起到至关重要的作用，界面性质影响到激子的扩散距离及其在界面的分离，即在有机材料中的电荷传输和在与金属接触处的电荷传递。界面性质主要取决于组成光活性涂层的聚合物材料的结构。

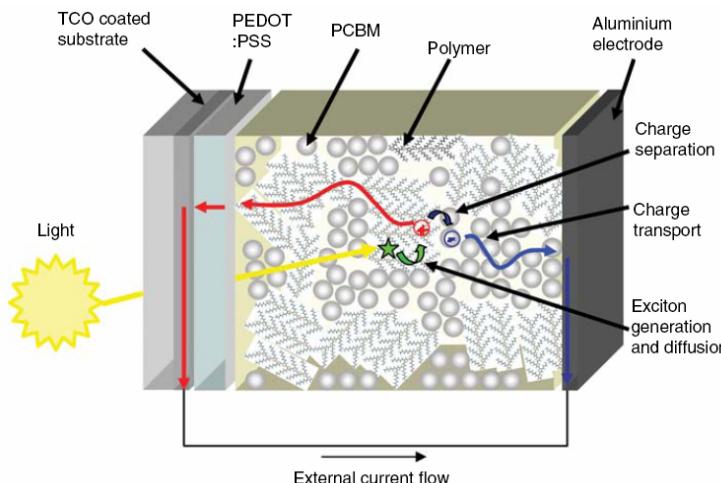


Figure 1.Bulk heterojunction organic polymer solar cell schematic diagram^[7]

3. 影响有机聚合物太阳能电池性能的因素

决定有机聚合物太阳能电池性能的因素包括：光子的吸收与激发、电荷的运输、给体和受体组成的体异质结形貌（是否具有均匀且连续的纳米结构）、电极与器件的结构，但最主要的因素是光学活性聚合物材料的化学结构和表面性质。

聚合物材料的化学结构是影响电池性能的首要因素，对太阳光谱的低利用率和共轭聚合物的低电荷载体迁移率是造成目前电池效率较低的主要原因，由于现有共轭聚合物的吸收带比较窄，从而不能有效利用太阳光谱，也同时造成共轭聚合物的空穴迁移率比较低。为了解决这些问题，科研工作者尝试了许多方法，例如：通过在共轭聚合物主链上加入共轭支链从而扩大聚合物吸收范围^[8-12]；通过用共轭分子将聚合物主链交联提高空穴迁移率^[13-15]，利用各种不同的给体单体和受体单体的共聚得到低带隙的聚合物从而使吸收谱带红移，更好的与太阳光谱匹配^[16-24]，并通过改善其共混的纳米结构提升迁移率和电池性能。一些用于聚合物电池的理想聚合物分子将在后面的部分进行专门介绍。

聚合物材料的表面性质对电池性能的影响非常显著，纳米结构界面将有助于提高激子分离的效率，并提升电荷的迁移率。为了便于控制聚合物薄膜的纳

米形态需要非常谨慎的选择溶剂、溶剂挥发时间、表面作用力以及后续的退火过程等^[25]。除通过选择适当的溶剂及溶剂挥发时间外，构建和控制电池材料的表面纳米形态的方法还有：（1）自组装：通过高分子的自组装是得到具有纳米形态界面的重要方法，对于由n型和p型组成的A-B两嵌段高分子而言，它能够得到不同的自组装结构，其稳定的相分离结构有助于形成结构规整的纳米尺寸结构，从而得到纳米尺寸的P/N结，这个技术已经引发了人们越来越多的尝试和关注^[26, 27]。（2）纳米尺寸的高分子球：通过乳液在表面活性剂下进行超声分散而制得，这种球然后就能通过喷射成膜并且其尺寸可通过微球的初始大小来控制^[32]。（3）有机/无机杂化系统：这种方法结合了无机半导体的优良电导性和有机材料成本低廉的特点，在TiO₂、ZnO或CdS的纳米孔径和纳米微阵列之间填充入共轭聚合物，这种结构的激子都离界面很近，能进行有效的分离，并且电荷载体都能够畅通无阻的进入电极^[33-36]。

在聚合物成膜过程中，通过选用不同的溶剂和控制溶剂挥发时间可以控制聚合物材料的形貌，故在设计聚合物分子时，需要考虑解决聚合物材料的溶解性与性能之间的矛盾。增长侧链能增大溶解性（从而提高成膜性），但会影响共轭价键的共平面而影响其光电性能。此外，在有机聚合物太阳能电池中还需要关注

激子在界面的分离以及电荷在与金属接触处的传递，通过在金属和有机材料界面加入各种缓冲层来调整接功函，增加电池的内在电压，从而阻碍激子在金属和有机界面上的分离，并且在物理蒸发镀膜和金属喷射镀膜中为有机层提供保护。例如，在 Al 电极中添加 LiF 层能降低 Al 电极的功函，由于 LiF 的定向排列或与界面的化学反应导致在结合部产生偶极，从而改善电极的性能^[38]。

4. 有机聚合物太阳能电池中的低带隙聚合物

评价电池性能的指标是其光能转化效率，计算光能转化效率的参数包括短路电流 (J_{SC})、开路电压 (V_{OC}) 和填充因子 (FF)。影响有机聚合物太阳能电池性能的主要因素有给体与受体的性质和电池的结构，电池的结构主要涉及聚合物与电极材料的表面形貌、电极材料的结构，与电池制作技术相关，决定了电池的填充因子，因此，在受体为 PCBM 和相同电池结构的情况下，聚合物的供体带隙 (E_g) 和 HOMO 能级是影响电池性能的最主要因素，前者决定短路电流大小，后者决定开路电压大小。太阳光谱的最大光强在 700nm 左右，由此计算出聚合物的带隙应该在 1.74 eV 左右为最佳，为了达到理想的光能利用效率，作为给体的低带隙聚合物的 HOMO 和 LUMO 应该分别达到 -5.7eV 和 -4.0eV，只要设计并合成出符合此要求的聚合物，聚合物太阳能电池的 10% 光能转化效率是完全可以实现的^[16]。

提高聚合物太阳能电池的性能着重需要解决两点：一是合成具有低带隙的聚合物，二是控制电池材料的表面形态。对于 PCBM 型聚合物太阳能电池来说，由于光吸收主要是由给体材料承担，因此给体材料的性质是决定聚合物太阳能电池性能的最主要因素。给体材料一般具有较低的带隙和较低的 HOMO 能级，前者可以最大限度地吸收光子产生激子保证有较大的光电流，后者可以使激子分离后保持较大的电压。P3HT 是被研究得最为成熟的给体材料，其光能转化效率最大可达 5%^[39]。除 P3HT 外，其他一些具有较宽吸收光谱带的聚合物同样可以用作给体材料，如：MDMO-PPV、聚噻吩类似物等^[8, 9, 13]。太阳光谱的最大光强在 700 nm 左右，由此计算出聚合物的带隙应该在 1.74 eV^[16]，为了获得这种低带隙聚合物，目前最成功的方法是通过 D-A 共聚，即：通过具有高 HOMO 的给体与低 LUMO 的受体共聚，形成 D-A 型结构，由给体在分子内部向受体部分转移电子，从而降低带隙，使其吸收谱带和太阳光谱具有更好的匹配，以提高光能转化效率^[17-24, 40, 41]。D-A 共聚是当前有机聚合物太阳能电池的研究热点，已引起了国内外学者们的极大关注，许多研究小组都在致力于 D-A 型共轭聚合物研究，已经取得了明显的效果，最佳的光能转化效率已达到 5.4%^[18]。一些代表性的低带隙聚合物的结构以及它们与 PCBM 组成的太阳能电池性能分别见图 2、表 1。

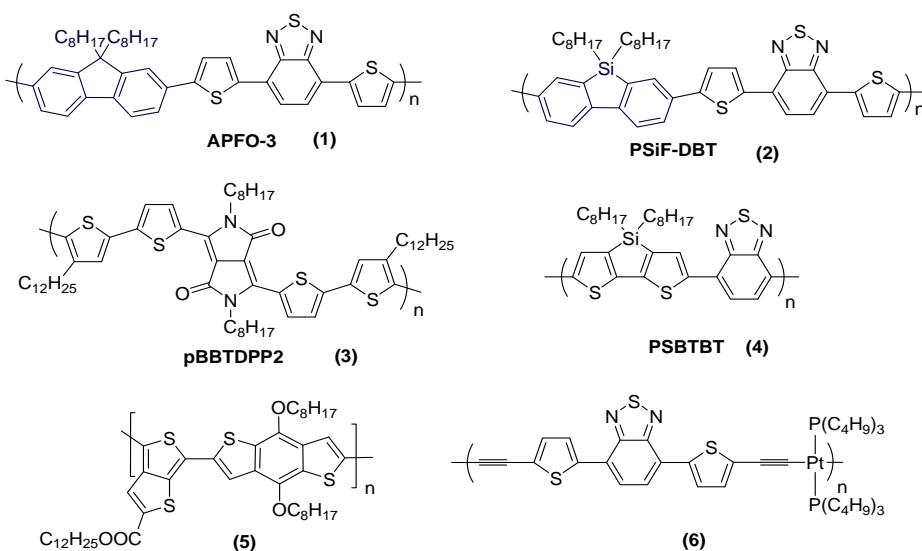


Figure 2. Some typical low bandgap polymers

Table 1. Typical low bandgap polymers properties of solar cells

Polymer	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g(\text{opt})$ (eV)	V_{oc} (mA)	J_{sc} (mA)	FF (%)	η (%)	Ref.
(1)	-5.80	-3.5		1.03	6.3	0.43	2.8	[42, 43]
(2)	-5.39		1.82	0.90	9.5	0.507	5.4	[21]
(3)	-5.1	-3.4	1.7 (film)	0.66 0.61	9.4 11.3	0.47 0.58	2.9 4.0 (C_{70})	[44]
(4)	-5.05	-3.27	1.45	0.68	12.7	0.55	5.1 (C_{70})	[45]
(5)	-4.90	-3.20	1.62 (film)	0.58 0.56	12.5 15.0	0.654 0.633	4.76 5.30 (C_{70})	[46]
(6)	-5.37	-3.14	1.85	0.82	15.4	0.39	4.9	[22]

综合分析代表性的低带隙聚合物的结构与性能，可以发现：(1) 通过 D-A 共聚，可获得低带隙、低 HOMO 聚合物。均聚物往往很难同时兼有理想的带隙和 HOMO 能级，将具有高 HOMO 的给体单元 (D) 与低 LUMO 的受体单元 (A) 的共聚，形成 D-A 型结构，由给体在分子内部向受体转移电子，更加有利于激子的分离及电荷传输，使其吸收谱带和太阳光谱具有更好的匹配，同时兼有理想的 J_{sc} 和 V_{oc} ，从而达到提高光能转化效率的目的。(2) 具有低电子密度的含氮稠合杂环具有更高的迁移性，因而具有更高的 J_{sc} ；含有噻吩环的聚合物虽然具有较高的 J_{sc} ，但 V_{oc} 较低，含有苯环的聚合物则正好相反， J_{sc} 较低但 V_{oc} 较高，这可能是由于噻吩环与苯环相比，前者具有更好的供电子性，使得整个分子的 HOMO 能级增大，造成较低的 V_{oc} ，同时由于电子流动性的提高可增大 J_{sc} 。(3) 在共轭聚合物主链上加入共轭支链，或者用共轭分子将聚合物主链交联，即：把各种不同的给体单体和受体单体进行共聚，得到的低带隙聚合物可使吸收谱带红移，使它的吸收光谱与太阳光谱更匹配，不仅可以扩大聚合物的光谱吸收范围，还可提高空穴迁移率和它的溶解性能，从而提高电池的光能转化效率。

5. 展望

(1) 制约有机聚合物太阳能电池发展的根本原因是缺少合适的聚合物，采用不同共轭主链的 D-A 型低带隙聚合物不仅可以扩大对太阳光谱的吸收范围，提高电池的短路电流和开路电压，而且能通过改变聚合

物的侧链烃基改善聚合物的溶解性能和成膜堆砌性，从而有利于提高空穴迁移率和电池材料的填充因子。理想的聚合物应该具有 D-A 结构、低带隙和低 HOMO，量子化学计算可为设计理想聚合物分子提供理论指导。

(2) 通过提高电池制作技术和改善有机聚合物太阳能电池的纳米结构，采用高分子自组装、纳米尺寸的高分子球和有机/无机杂化系统，构建和控制电池材料的表面纳米形态，制造具有良好电荷传递的异质结结构和纳米界面，从而提高电池能量转化效率。虽然目前有机聚合物太阳能电池的光能转化效率在6%左右，但理论上可达到10%的光能转化效率。

References (参考文献)

- [1] 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(5243): 1789-1791.
- [2] 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.
- [3] Hou J H, Tan Z, He Y J, et al. Branched poly(thienylene vinylene)s with absorption spectra covering the whole visible region [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(14): 4657-4662.
- [4] Gunes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated polymer-based organic solar cells [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(4): 1324-1338.
- [5] Wang P, Abrusci A, Wong P, et al. Photoinduced Charge Transfer and Efficient Solar Energy Conversion in a Blend of a Red Polyfluorene Copolymer with CdSe Nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(8): 1789-1793.
- [6] Kietzke T, Hörhold H-H, Neher D. Efficient polymer solar cells based on M3EH-PPV [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(26): 6532-6537.
- [7] Brabec C, Durrant J. Solution-processed organic solar cells [J]. *MRS Bulletin*, 2008, 33(7): 670-675.
- [8] Hou J H, Huo L J, He C, et al. Synthesis and absorption spectra of poly(3-(phenylenevinyl)thiophene)s with conjugated side

- chains [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(2): 594-603.
- [9] Zou Y P, Wu W P, Sang G Y, et al. Polythiophene derivative with phenothiazine-vinylene conjugated side chain: Synthesis and its application in field-effect transistors [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(20): 7231-7237.
- [10] Hou J H, Yang C H, He C, et al. Poly[3-(5-octyl-thienylene-vinyl)-thiophene]: A side-chain conjugated polymer with very broad absorption band [J]. *Chemical Communications*, 2006, 8): 871-873.
- [11] Hou J H, Tan Z A, Yan Y, et al. 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.
- [12] Zhou E J, Tan Z, Yang C H, et al. Linking polythiophene chains through conjugated bridges: A way to improve charge transport in polymer solar cells [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(10): 793-798.
- [13] Zhou E J, Tan Z A, Huo L J, et al. Effect of branched conjugation structure on the optical, electrochemical, hole mobility, and photovoltaic properties of polythiophenes [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(51): 26062-26067.
- [14] Zhou E J, Tan Z, Yang Y, et al. Synthesis, hole mobility, and photovoltaic properties of cross-linked polythiophenes with vinylene-terthiophene-vinylene as conjugated bridge [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(6): 1831-1837.
- [15] Wang Y, Zhou E H, Liu Y Q, et al. Solution-processed organic field-effect transistors based on polythiophene derivatives with conjugated bridges as linking chains [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(14): 3361-3363.
- [16] Scharber M C, Wuhlbacher D, Koppe M, et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(6): 789-794.
- [17] Muhlbacher D, Scharber M, Morana M, et al. High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(21): 2884-2889.
- [18] 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.
- [19] Svensson M, Zhang F L, Veenstra S C, et al. High-performance polymer solar cells of an alternating polyfluorene copolymer and a fullerene derivative [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(12): 988-991.
- [20] Shi C J, Yao Y, Yang Y, et al. Regioregular copolymers of 3-alkoxythiophene and their photovoltaic application [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(27): 8980-8986.
- [21] Wang E, Wang L, Lan L F, et al. High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(3): 033307/033301-033307.
- [22] Wong W Y, Wang X Z, He Z, et al. Metallated conjugated polymers as a new avenue towards high-efficiency polymer solar cells [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(7): 521-527.
- [23] Wienk M M, Turbiez M G R, Struijk M P, et al. Low-band gap poly(di-2-thienylthienopyrazine): fullerene solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(15): 153511/153511-153511/153513.
- [24] Zhan X W, Tan Z A, Domercq B, et al. A high-mobility electron-transport polymer with broad absorption and its use in field-effect transistors and all-polymer solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(23): 7246-7247.
- [25] Hoppe H, Niggemann M, Winder C, et al. Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(10): 1005-1011.
- [26] Stalmach U, de Boer B, Videlot C, et al. Semiconducting diblock copolymers synthesized by means of controlled radical polymerization techniques [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(23): 5464-5472.
- [27] Hadzioannou G. Semiconducting block copolymers for self-assembled photovoltaic devices [J]. *MRS Bulletin*, 2002, 27(6): 456-460.
- [28] Schmidt-Mende L, Fechtenkotter A, Mullen K, et al. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics [J]. *Science*, 2001, 293(5532): 1119-1122.
- [29] Baur J W, Durstock M F, Taylor B E, et al. Photovoltaic interface modification via electrostatic self-assembly, F, 2001 [C].
- [30] Durstock M F, Taylor B, Spry R J, et al. Electrostatic self-assembly as a means to create organic photovoltaic devices, F, 2001 [C].
- [31] Schroeder R, Heflin J R, Wang H, et al. Control of excited state dynamics in ionically self-assembled monolayers of conjugated molecules, F, 2001 [C].
- [32] Kietzke T, Neher D, Landfester K, et al. Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(6): 408-412.
- [33] Arango A C, Carter S A, Brock P J. Charge transfer in photovoltaics consisting of interpenetrating networks of conjugated polymer and TiO₂ nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(12): 1698-1700.
- [34] Coakley K M, Liu Y X, Goh C, et al. Ordered organic-inorganic bulk heterojunction photovoltaic cells [J]. *MRS Bulletin*, 2005, 30(1): 37-40.
- [35] Coakley K M, McGehee M D. Photovoltaic cells made from conjugated polymers infiltrated into mesoporous titania [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(16): 3380-3382.
- [36] Ravirajan P, Haque S A, Durrant J R, et al. Hybrid nanocrystalline TiO₂ solar cells with a fluorene-thiophene copolymer as a sensitizer and hole conductor [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(3): 1473-1480.
- [37] Brabec C J, Zerza G, Cerullo G, et al. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 340(5,6): 232-236.
- [38] Brabec C J, Shaheen S E, Winder C, et al. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(7): 1288-1290.
- [39] Ma W L, Yang C Y, Gong X, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(10): 1617-1622.
- [40] Blouin N, Michaud A, Leclerc M. A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(17): 2295-2300.
- [41] Huo L J, He C, Han M F, et al. Alternating copolymers of electron-rich arylamine and electron-deficient 2,1,3-benzothiadiazole: synthesis, characterization and photovoltaic properties [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45(17): 3861-3871.
- [42] Zhang F, Jespersen K G, Bjoerstroem C, et al. Influence of solvent mixing on the morphology and performance of solar cells based on polyfluorene copolymer/fullerene blends [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(5): 667-674.
- [43] Choi Y-S, Rakher M T, Hennessy K, et al. Evolution of the onset of coherence in a family of photonic crystal nanolasers [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(7): 071108/071101-071108/071103.
- [44] Wienk M M, Turbiez M, Gilot J, et al. Narrow-Bandgap Diketo-Pyrrolo-Pyrrole Polymer Solar Cells: The Effect of Processing on the Performance [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(13): 2556-2560.
- [45] Hou J, Chen H-Y, Zhang S, et al. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16144-16145.
- [46] Liang Y, Wu Y, Feng D, et al. Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(1): 56-57.