

溶剂效应对聚苯撑乙烯掺杂 二酰亚胺 太阳能电池性能的影响*

吴伟才 周印华 温善鹏 韩 靓 田文晶†

(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 吉林 130012)

(2006 年 11 月 16 日收到 2007 年 3 月 9 日收到修改稿)

研究了不同溶剂对 2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-对苯撑乙烯(MEH-PPV):N,N'-二(1-乙基丙基)-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺(EP-PTC)复合膜的形貌及其对以 MEH-PPV:EP-PTC 复合膜为活性层的太阳能电池性能的影响. 结果表明,非芳香性溶剂不利于 MEH-PPV 与 EP-PTC 的相容,MEH-PPV 与 EP-PTC 两相间形成微米尺寸(0.5—5 μm)的相分离,因而以 MEH-PPV:EP-PTC 复合膜为活性层的太阳能电池中的电荷分离效率较低,进而电池的能量转换效率较低.而芳香性溶剂有利于 MEH-PPV 与 EP-PTC 的相容,MEH-PPV 与 EP-PTC 两相间能形成纳米尺度的相分离,因此 MEH-PPV 与 EP-PTC 两相间的界面面积明显增加,界面处的电荷分离概率明显提高.与非芳香性溶剂相比,基于芳香性溶剂的复合膜太阳能电池的能量转换效率提高了 20 倍.

关键词:太阳能电池,相分离,能量转换效率

PACC:8630J,8130H,8630

1. 引 言

近年来,基于聚合物和有机小分子掺杂体系的体异质结太阳能电池已成为国际研究热点之一^[1-6].与双层异质结太阳能电池相比,体异质结太阳能电池的主要特点是,作为受体的有机小分子被掺杂到聚合物的给体当中,给受体之间能够形成微相分离的互相渗透的连续网络结构,因而极大地增加了活性层中给受体的界面面积,从而提高光生激子的分离效率.给体与受体复合膜的形貌直接反映了给受体两相间的相分离情况,而溶剂是影响相结构的重要因素之一,因而溶剂的选择在一定程度上决定了给受体体异质结太阳能电池的性能.

2001 年,Shaheen 等^[7]制备了以 2-甲氧基-5-(3,7-二甲基辛氧基)-1,4-对苯撑乙烯(MDMO-PPV)和 [6,6] 苯基 C_{60} -丁酸甲酯(PCBM)复合膜为活性层的太阳能电池.研究表明,电池的性能与所选溶剂关系密切,以甲苯为溶剂的电池的能量转换效率仅为 0.9%,而以氯苯为溶剂的电池的能量转换效率是

前者的近三倍,达到 2.5%.这一突破性的进展,激起了科学家对有机太阳能电池活性层的形貌及其对电池性能影响的研究热情.2003 年,Rispens 等^[8]也报道了不同溶剂对 MDMO-PPV:PCBM 复合膜形貌的影响.当溶剂由二甲苯改为氯苯和邻二氯苯时,复合膜的相分离尺寸逐渐变小,且 PCBM 的聚集结晶方式随溶剂的不同而不同.随后 Martens 等^[9,10]又利用透射电子显微镜(TEM)研究了 MDMO-PPV:PCBM 复合膜的截面形貌.以甲苯为溶剂的复合膜截面存在较为明显的微米级 PCBM 晶粒,而以氯苯为溶剂的复合膜截面较为均匀,PCBM 晶粒尺寸为纳米级.

目前,关于溶剂对给受体复合膜相结构及其对给受体体异质结太阳能电池性能影响的研究大都是基于共轭聚合物和 PCBM 复合体系的,其他体系的研究几乎没有报道.而二酰亚胺以其高的热稳定性、宽吸收、强的吸电子能力以及在聚合物膜中具有良好的结晶性等优点,被广泛用于给受体异质结太阳能电池中^[11-16].但溶剂对共轭聚合物:EP-PTC 复合膜的相结构及其对基于共轭聚合物:EP-PTC 复合膜的太阳能电池性能影响的研究还未见报道.

* 国家重点基础研究发展规划(批准号:2002CB613401)、国家自然科学基金(批准号:20474023)吉林省科技发展计划(批准号:20050504)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: wjtian@jlu.edu.cn

本文研究了 5 种溶剂(四氢呋喃、氯仿、甲苯、氯苯、邻二氯苯)对 MEH-PPV : EP-PTC 复合膜的形貌及其对以 MEH-PPV : EP-PTC 复合膜为活性层的太阳能电池性能的影响. 结果表明, 由于在非芳香性溶剂(四氢呋喃、氯仿)中 MEH-PPV 和 EP-PTC 溶解性差, 阻碍 EP-PTC 扩散到 MEH-PPV 的主体中, 两相间的相分离尺寸较大, 两相界面的电荷分离效率较低, 电池的能量转换效率较低. 而在芳香性溶剂(甲苯、氯苯、邻二氯苯)中 MEH-PPV 和 EP-PTC 溶解性较好, 有利于 EP-PTC 充分扩散到聚合物主体中, 从而有效地改善了 MEH-PPV 与 EP-PTC 的相容性, 得到相分离尺度较小的复合膜, 因此电池的能量转换效率得到大幅度的提高.

2. 实 验

2.1. 材 料

MEH-PPV 和 EP-PTC 参照文献[17, 18]的方法由本实验室合成, 并通过核磁共振波谱表征其结构, 分子结构如图 1 所示. 聚 3,4-乙氧基二噻吩(PEDOT)的水溶液购于 Bayer 公司, 有机溶剂均按常规方法纯化.

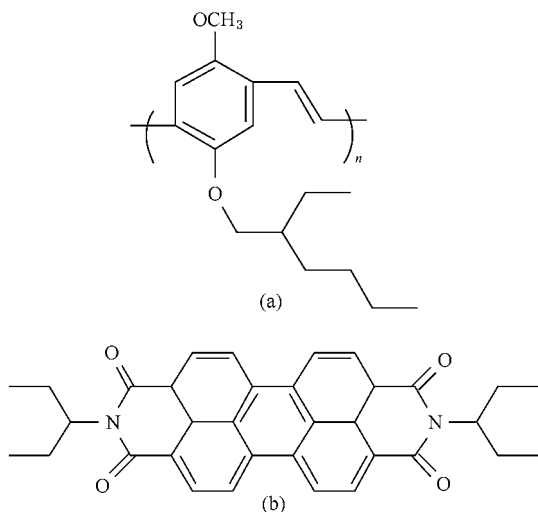


图 1 MEH-PPV (a) 和 EP-PTC (b) 的化学结构式

2.2. 表征方法

复合膜的形貌用 Nanoscope(III)型原子力显微镜(AFM)测定. 紫外-可见吸收谱用 Shimadzu UV-3100 型光谱仪测定. 太阳能电池的性能由 Keithley SourceMeter 2400 Source 组成的测试系统测定. 所有

测试均在室温、大气条件下完成.

2.3. 太阳电池的制备

制备了结构为铟锡氧化物(ITO)/PEDOT/MEH-PPV : EP-PTC /Al 的太阳电池, 电池结构如图 2 所示. 将电极修饰层 PEDOT 旋涂在清洗干净的 ITO 玻璃上, 在 90 °C 下真空干燥 10 min. 然后将浓度为 5 mg/ml, 掺杂比例为 1 : 2 (MEH-PPV : EP-PTC, 重量比, 下同)的 MEH-PPV 和 EP-PTC 不同溶剂的混合溶液旋涂在 PEDOT 层上作为活性层, 膜厚约为 100 nm. 最后用真空沉积的方法蒸镀 Al 电极.

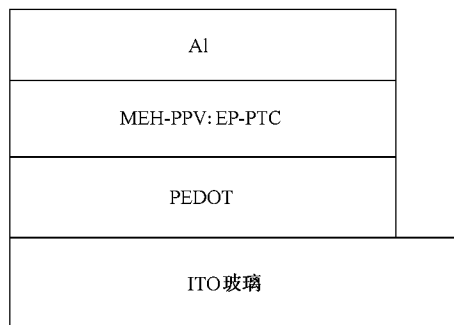


图 2 以 MEH-PPV : EP-PTC 复合膜为活性层的太阳电池结构

3. 结果及讨论

图 3 为不同溶剂的 MEH-PPV : EP-PTC 复合膜的形貌图. 从图 3(a)可以看出, 由于 MEH-PPV 和 EP-PTC 在四氢呋喃溶剂中溶解性较差, 因而基于四氢呋喃溶剂的 MEH-PPV : EP-PTC 复合膜具有较大尺寸的相分离, 而且形成了尺寸较大的柱状微米晶粒, 晶粒尺寸为 1—3 μm . 由图 3(b)可以看出, 基于氯仿溶剂的 MEH-PPV : EP-PTC 复合膜形貌得到较大的改善, 膜的相分离尺寸明显变小, 形成了颗粒状的微米晶粒, 晶粒尺寸也明显减小(0.5—1 μm). 这是由于 MEH-PPV 和 EP-PTC 在氯仿溶液中的溶解性有所改善, EP-PTC 可以较好地分散在 MEH-PPV 主体中, 增加了 MEH-PPV 和 EP-PTC 两者的相容性, 因而相分离尺寸明显减小. 基于芳香性溶剂的 MEH-PPV : EP-PTC 复合膜的形貌较为平整, 从图 3(c), (d), (e)可以看出, 基于甲苯、氯苯、邻二氯苯溶剂的复合膜相分离尺寸都为纳米级. 这是由于 MEH-PPV 和 EP-PTC 在芳香性溶剂中得到充分地溶解, EP-PTC 分子能充分地分散到 MEH-PPV 主体中, 从而极大地提高了 MEH-PPV 和 EP-PTC 两者的相容性, 因

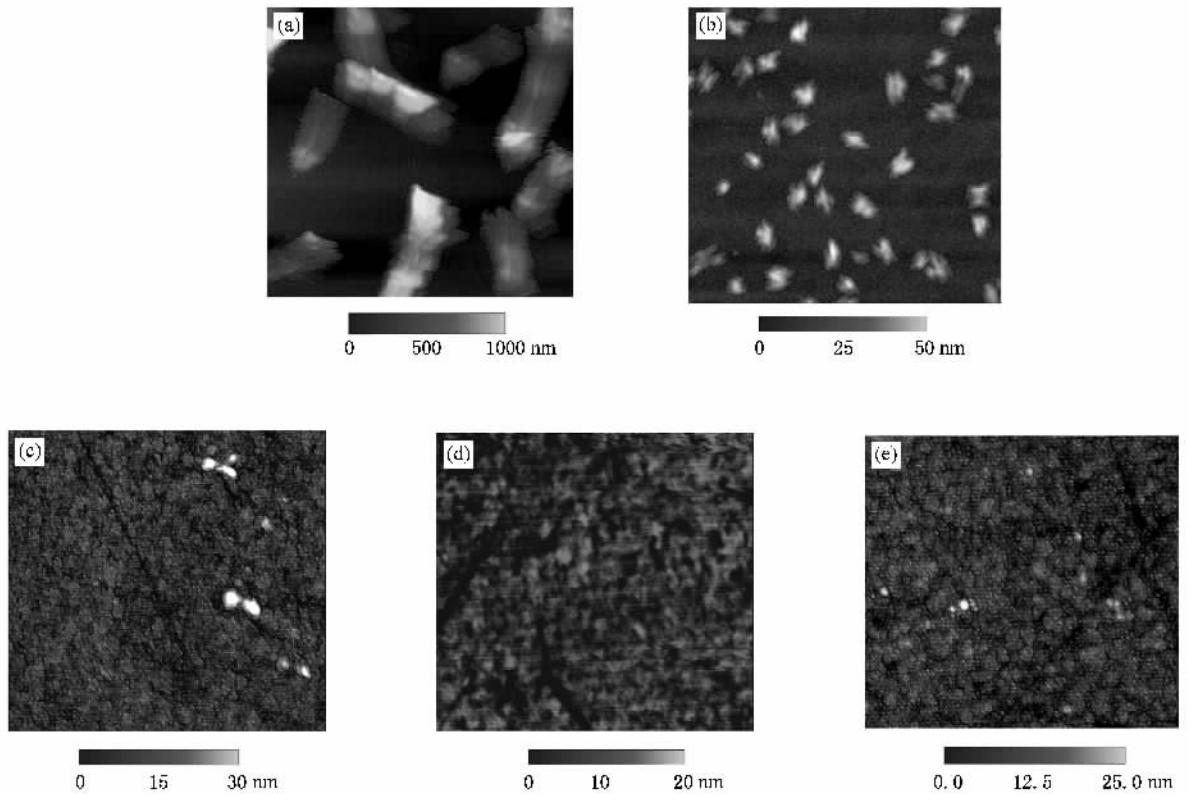


图3 基于不同溶剂的 MEH-PPV:EP-PTC(1:2)复合膜的形貌图 (a)四氢呋喃 (b)氯仿 (c)甲苯 (d)氯苯 (e)邻二氯苯。(a)图
的尺寸为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 其余均为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$

而相分离尺寸明显减小。

图4为 EP-PTC 稀溶液、纯 EP-PTC、MEH-PPV 固体膜和不同溶剂的 MEH-PPV:EP-PTC(1:2)复合膜的紫外-可见吸收谱。在 EP-PTC 稀溶液的吸收谱中,位于 $526\ \text{nm}$ 的吸收峰为 S_0-S_1 跃迁引起的,而 EP-PTC 固体膜的吸收谱表现为 495 和 $540\ \text{nm}$ 两个吸收峰,这源于固体膜中 EP-PTC 分子的聚集,EP-PTC 分子的 J 聚集体导致 S_0-S_1 跃迁发生红移, H 聚集体导致 S_0-S_1 跃迁发生蓝移。与纯 MEH-PPV 和 EP-PTC 固体膜的紫外-可见吸收谱相比,不同溶剂复合膜的吸收谱中位于 $540\ \text{nm}$ 附近的吸收峰归属为 EP-PTC 的吸收,而位于 $495\ \text{nm}$ 附近的吸收峰同时来源于 MEH-PPV 和 EP-PTC 的吸收。由于 MEH-PPV 和 EP-PTC 在四氢呋喃中溶解性较差,基于四氢呋喃溶剂的复合膜表面形成了尺寸较大的柱状 EP-PTC 微米晶粒,因而在该复合膜的吸收谱中,由 EP-PTC 分子聚集引起的位于 $540\ \text{nm}$ 附近的吸收峰强度要明显强于位于 $495\ \text{nm}$ 附近的吸收峰强度。而随着 EP-PTC 在芳香性溶剂中溶解性的改善,EP-PTC 能较好地分散在 MEH-PPV 主体中,从

而降低了 EP-PTC 分子在固体薄膜中聚集,因此在芳香性溶剂复合膜的吸收谱中,位于 $540\ \text{nm}$ 附近的吸收峰与位于 $495\ \text{nm}$ 附近的吸收峰的吸收强度之比与非芳香性溶剂复合膜的吸收谱相比明显降低。这与复合膜的形貌研究结果一致。

图5为以 MEH-PPV:EP-PTC 复合膜为活性层的太阳能电池的外量子效率 η_c 曲线。 η_c 与入射光的强度 P_{in} 、入射光的波长 λ 以及波长为 λ 的单色光在电路中产生的短路电流 I_{sc} 相关,即

$$\eta_c = (1240 \times I_{sc}) / (\lambda \times P_{in}) \times 100\% \quad (1)$$

式中 I_{sc} 单位为 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, λ 的单位为 nm , P_{in} 的单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

从图5可以看出,由于基于四氢呋喃溶剂的 MEH-PPV:EP-PTC 复合膜的相分离尺度最大、两相间的界面面积最小,光生激子的分离效率最小,所以得到的光电流也最小。而 η_c 取决于光电流的大小,因而以四氢呋喃为溶剂的 MEH-PPV:EP-PTC 复合膜为活性层的太阳能电池的 η_c 最小。随着基于氯仿溶剂的 MEH-PPV:EP-PTC 复合膜的相分离尺寸的减小,光生激子的分离效率得到较大的提高,因此对应的

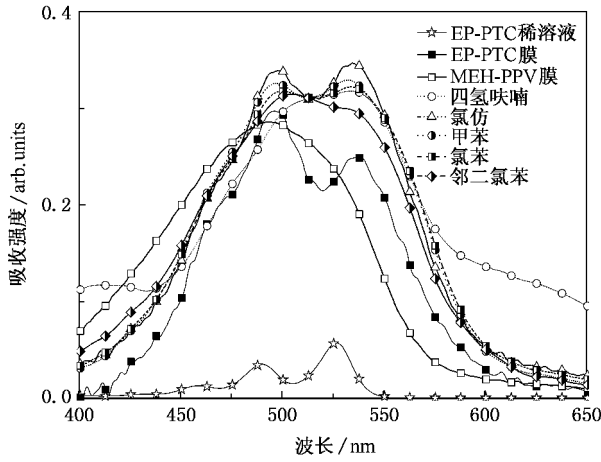


图4 EP-PTC 稀溶液、纯 EP-PTC、MEH-PPV 的固体膜(氯仿溶液)和不同溶剂的 MEH-PPV: EP-PTC (1:2) 复合膜的紫外-可见吸收谱

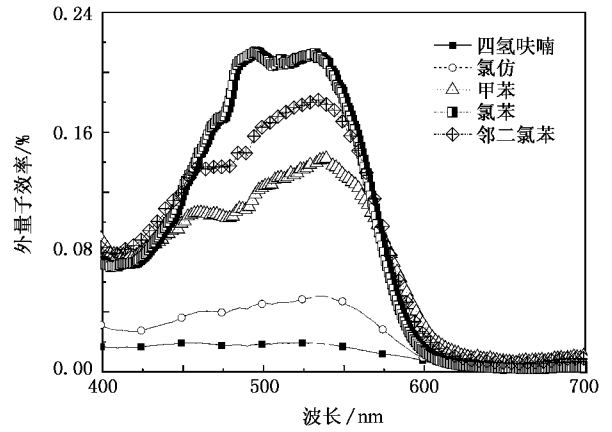


图5 以不同溶剂的 MEH-PPV: EP-PTC(1:2)复合膜为活性层的太阳能电池的外量子效率曲线

η_c 也得到明显的提高.

与非芳香性溶剂的 MEH-PPV:EP-PTC 复合膜相比,芳香性溶剂的 MEH-PPV:EP-PTC 复合膜的相分

离尺度变得更小,MEH-PPV 与 EP-PTC 之间的界面面积更大,光生激子就能更有效地分离成自由电荷,因此芳香性溶剂复合膜的太阳能电池的 η_c 均高于非芳香性溶剂复合膜的太阳能电池的 η_c . 由于甲苯的

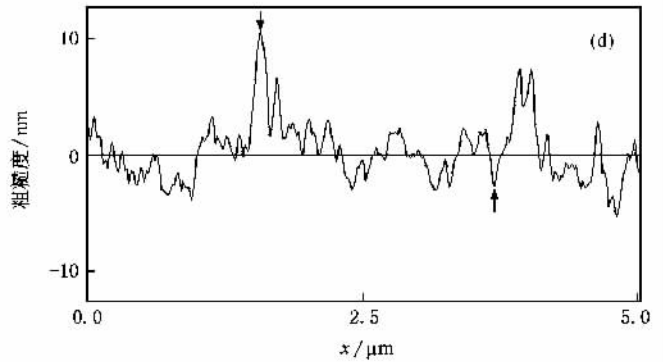
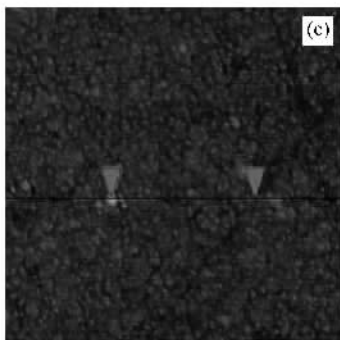
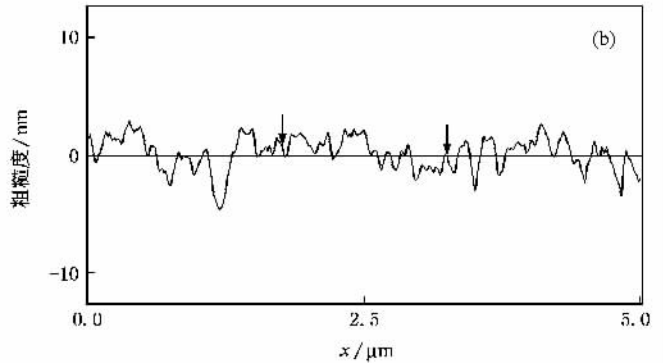
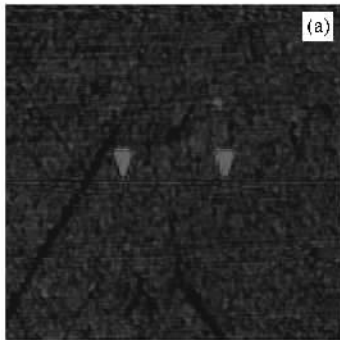


图6 基于氯苯和邻二氯苯的 MEH-PPV:EP-PTC(1:2)复合膜的形貌图和粗糙度曲线 (a)基于氯苯的 MEH-PPV: EP-PTC (1:2) 复合膜的形貌图(图片尺寸为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$)(b)基于氯苯的 MEH-PPV: EP-PTC(1:2) 复合膜的粗糙度 (c)基于邻二氯苯的 MEH-PPV: EP-PTC(1:2) 复合膜的形貌图(图片尺寸为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$)(d)基于邻二氯苯的 MEH-PPV: EP-PTC(1:2) 复合膜的粗糙度

MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的相分离不够均匀,因此与氯苯和邻二氯苯相比,基于甲苯的 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池的光电流较小,对应的 η_c 也较小。而氯苯和邻二氯苯的 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池的 η_c 存在差别,是由于基于邻二氯苯的 MEH-PPV 和 EP-PTC 复合膜的粗糙度(图 6(d))比基于氯苯的复合膜的粗糙度大(图 6(b)),不利于光生激子的分离,因而其 η_c 较小。

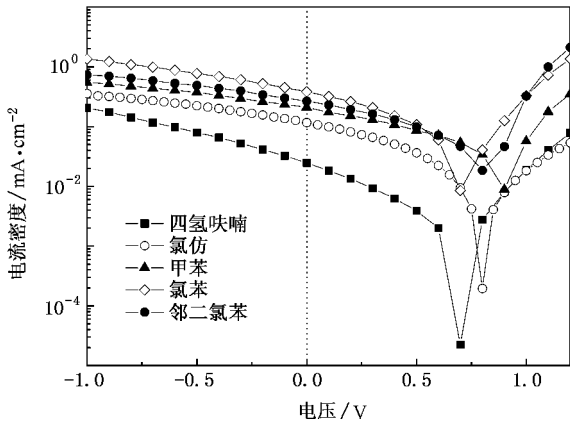


图 7 基于不同溶剂的 MEH-PPV: EP-PTC (1:2) 复合膜的太阳电池的电流-电压曲线

图 7 为基于不同溶剂的 MEH-PPV: EP-PTC (1:2) 复合膜的太阳电池的电流-电压曲线。短路电流 I_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、填充因子 δ_{FF} 、能量转换效率 η_c 等性能参数列于表 1 中。由表 1 可知,相比于其他溶剂,基于四氢呋喃的 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池的 δ_{FF} 最小,这是由于基于四氢呋喃的 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的相分离尺寸最大(图 3),EP-PTC 晶粒尺度约为 1—3 μm ,因而增加了复合膜与金属铝电极的接触电阻,而 δ_{FF} 的大小取决于电

池的并联电阻和串联电阻^[19]。随着芳香性溶剂对复合膜的形貌(图 3)的改善, δ_{FF} 也得到相应的提高。同时,基于四氢呋喃的 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池的 I_{sc} 也最小,仅为 0.0246 mA/cm^2 (表 1)。而相比于非芳香性溶剂,基于芳香性溶剂的 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池的 δ_{FF} 和 I_{sc} 较高,以氯苯为溶剂的 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池的 I_{sc} 最高为 0.38 mA/cm^2 ,能量转换效率为 0.0621%,比基于四氢呋喃溶剂的 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池的 I_{sc} 提高了 15 倍,比基于氯仿溶剂的 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池的 I_{sc} 提高了 3 倍,能量转换效率分别提高了 20 倍和 3 倍。

表 1 基于不同溶剂的 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池的性能参数

溶剂	V_{oc}/V	$I_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\delta_{FF}/\%$	$\eta_c/\%$
四氢呋喃	0.70	0.0246	16.2	0.0028
氯仿	0.80	0.117	21.8	0.0204
甲苯	0.90	0.21	22.4	0.0428
氯苯	0.72	0.38	22.7	0.0621
邻二氯苯	0.83	0.27	23.2	0.0521

4. 结 论

研究了不同溶剂对 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜形貌的影响及其对基于 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池性能的影响。由于 MEH-PPV 和 EP-PTC 在芳香性溶剂中的溶解性和相容性较好,因而 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的相分离尺度较小,复合膜的光伏性能较好。实验证明,溶剂的选择对于提高基于 MEH-PPV: EP-PTC 复合膜的太阳电池的性能具有十分重要的意义。

[1] Tang C W 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 183
 [2] Yu G, Sariciftci N S, Hummelen J C, Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789
 [3] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, Wudl F 1992 *Science* **258** 1474
 [4] Granstrom M, Petritsch K, Arias A C, Lux A, Andersson M R, Friend R H 1998 *Nature* **395** 258
 [5] Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 15
 [6] Tian R Y, Yang R Q, Peng J B, Cao Y 2005 *Chin. Phys.* **14** 1032

[7] Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S, Padinger F, Fromherz T, Hummelen J C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 841
 [8] Rispiens M T, Meetsma A, Rittberger R, Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C 2003 *Chem. Commun.* **17** 2116
 [9] Martens T, D'Haen J, Munters T, Beelen Z, Goris L, Manca J, D'Olieslaeger M, Vanderzande D, Schepper L D, Andriessen R 2003 *Synth. Met.* **138** 243
 [10] Martens T, Beelen Z, D'Haen J, Munters T, Goris L, Manca J, D'Olieslaeger M, Vanderzande D, Schepper L D, Andriessen R 2003 *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **40** 4801

- [11] Shin W S , Jeong H H , Kim M K , Jin S H , Lee J K , Lee J W , Gal Y S 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 384
- [12] Dittmer J J , Marseglia E A , Friend R H 2000 *Adv. Mater.* **12** 1270
- [13] Neuteboon E E , Meskers S C J , Beljonne D 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 8625
- [14] Dittmer J J , Lazzaroni R , Marseglia E A , Friend R H 2000 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **61** 53
- [15] Mende L S , Fechtenkotter A , Mullen K , Moons E , Friend R H 2001 *Science* **293** 1119
- [16] Feng W , Cao M , Wei W , Wu H C , Wan M X , Katsumi Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1157 (in Chinese) [封 伟、曹 猛、韦 玮、吴洪才、万梅香、吉野胜美 2001 物理学报 **50** 1157]
- [17] Langhals H 1985 *Chem. Ber.* **118** 4641
- [18] Neef C J , Ferraris J P 2000 *Macromolecules* **33** 2311
- [19] Al-Ibrahim M , Ambacher O , Sensfuss S , Gobsch G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 201120

Effect of solvent on the performance of poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene) : N ,N'-bis(1-ethylpropyl)-3 , 4 ,9 ,10-perylene bis(tetracarboxyl diimide) solar cells *

Wu Wei-Cai Zhou Yin-Hua Wen Shan-Peng Han Liang Tian Wen-Jing[†]

(Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials of Ministry of Education , Jilin University , Changchun 130012 , China)

(Received 16 November 2006 ; revised manuscript received 9 March 2007)

Abstract

The effects of different solvents on the morphology of poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene)(MEH-PPV) : N ,N'-bis(1-ethylpropyl)-3 , 4 ,9 ,10-perylene bis(tetracarboxyl diimide)(EP-PTC) blend film and the performance of solar cells based on MEH-PPV : EP-PTC blend film were studied. The results show that the phase separation in the blend film using non-aromatic solvents is of micron(0.5—5 μm) size , which leads to low charge separation efficiency and consequently the low power conversion efficiency of the assembled solar cell ; whereas the phase separation in the blend film using aromatic solvents is of nano-size , which increases the interface area of the two phases obviously and consequently increases the ratio of charge separation significantly. The power conversion efficiency of solar cells based on MEH-PPV : EP-PTC blend film using aromatic solvents is improved 30 times of magnitude compared with that of solar cell based on the blend film using non-aromatic solvents.

Keywords : solar cell , phase separation , power conversion efficiency

PACC : 8630J , 8130H , 8630

*Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613401) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20474023) and the Science and Technology Development Program of Jilin Province ,China (Grant No. 20050504).

[†] Corresponding author. E-mail : wjtian@jlu.edu.cn