



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101901874 B

(45) 授权公告日 2011.12.21

(21) 申请号 200910085766.3

(22) 申请日 2009.05.31

(73) 专利权人 中国科学院化学研究所
地址 100080 北京市海淀区中关村北一街2号

(72) 发明人 刘瑞刚 刘伟丽 王文 黄勇

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅 任风华

(56) 对比文件

CN 201247782 Y, 2009.05.27,
CN 100481561 C, 2009.04.22,
DE 102006033887 A1, 2008.01.24,
US 2005/0126623 A1, 2005.06.16,
US 2008/0223445 A1, 2008.09.18,
WO 2007/101135 A2, 2007.09.07,

审查员 曹毓涵

(51) Int. Cl.

H01L 51/48 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01L 51/44 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种聚合物太阳能电池阳极表面修饰方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚合物太阳能电池阳极表面修饰的方法。该方法包括如下步骤:1) 在氧化铟锡导电阳极上旋涂聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸溶液,干燥后得到聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸层,然后在聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸层上设置光电活性层;2) 将步骤1)处理得到的阳极置于H₂S、HCl和H₂O的混合气体中,保持10-200分钟;所述H₂S、HCl和H₂O的体积比为1:(0.01-0.3):(0.001-0.01)。利用本发明所提供的方法修饰ITO阳极,可以在导电阳极ITO表面形成一层厚度薄且粗糙度低的In₂S₃层,该修饰层具有较高的功函数,此方法能够提高聚合物太阳能电池的开路电压,从而提高太阳能电池的光电转化效率。

1. 一种聚合物太阳能电池阳极表面修饰的方法,包括如下步骤:

1) 在氧化铟锡导电阳极上旋涂聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸溶液,干燥后得到聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸层,然后在聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸层上设置光电活性层;

2) 将步骤1)处理得到的具有光电活性层和聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸层的氧化铟锡导电阳极置于 H_2S 、 HCl 和 H_2O 的混合气体中,保持10-200分钟;所述 H_2S 、 HCl 和 H_2O 的体积比为1:(0.04-0.2):(0.001-0.01)。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述光电活性层由聚(3-己基)噻吩和 C_{60} 组成;所述聚(3-己基)噻吩和 C_{60} 的质量比为1:(0.5-2)。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述聚(3-己基)噻吩的结构式如式I所示,其数均分子量为10000-300000Da;



(式 I)。

4. 根据权利要求1-3中任一所述的方法,其特征在于:所述光电活性层的厚度为20nm-200nm。

5. 权利要求1-3中任一所述方法制备得到的聚合物太阳能电池的阳极。

6. 权利要求4所述方法制备得到的聚合物太阳能电池的阳极。

7. 以权利要求5所述的阳极作为阳极的聚合物太阳能电池。

8. 以权利要求6所述的阳极作为阳极的聚合物太阳能电池。

一种聚合物太阳能电池阳极表面修饰方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物太阳能电池阳极表面修饰方法。

背景技术

[0002] 太阳能是人类未来最理想的替代能源,将太阳能转化为电能的太阳能电池是目前各国研究的一个热点。聚合物太阳能电池具有无机太阳能电池所无法比拟的优点,如价格低廉、柔性、易于加工、可大面积制备等。

[0003] 常见的聚合物太阳能电池,其结构一般包括阳极、光电活性层、阴极,阳极一般包括玻璃或柔性基板、阳极导电层 ITO 和阳极缓冲层 PEDOT:PSS,阴极一般为金属电极。电极的功函数是决定电池开路电压的重要因素之一,聚合物太阳能电池的效率、使用寿命都与电极的功函数有着密切的关系。

[0004] 共轭聚合物聚(3-己基)噻吩(P3HT)和 C_{60} 的复合薄膜有着优异的光电响应性和载流子传输性能,成为最有前途的聚合物太阳能电池光电活性材料之一,但与其他光电活性材料如P3HT/[6,6]- C_{60} -苯基丁酸甲酯(PCBM)相比存在着开路电压较低、光电转化效率不高等缺点。因此需要提供一种简单低成本的阳极表面修饰方法,引入较高功函数的表面修饰层,改善以P3HT/ C_{60} 为光电活性层的聚合物太阳能电池的开路电压和光电转化效率。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种聚合物太阳能电池阳极表面修饰的方法。

[0006] 本发明所提供的聚合物太阳能电池阳极表面修饰的方法,包括如下步骤:

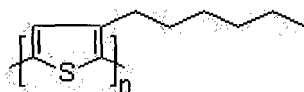
[0007] 1) 在氧化铟锡导电阳极上旋涂聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸溶液,干燥后得到聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸层,然后在聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸层上设置光电活性层;

[0008] 2) 将步骤1)处理得到的具有光电活性层和聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸层的氧化铟锡导电阳极置于 H_2S 、 HCl 和 H_2O 的混合气体中,保持10-200分钟;所述 H_2S 、 HCl 和 H_2O 的体积比为1:(0.01-0.3):(0.001-0.01)。

[0009] 本发明中所述光电活性层具体由聚(3-己基)噻吩和 C_{60} 组成;所述聚(3-己基)噻吩和 C_{60} 的质量比为1:(0.5-2);

[0010] 所述聚(3-己基)噻吩的结构式如式I所示,其数均分子量为10000-300000Da;

[0011]



(式 I)。

[0012] 所述光电活性层的厚度具体可为20nm-200nm。

[0013] 本发明中所述 H_2S 、 HCl 和 H_2O 的混合气体,可以将 H_2S 、 HCl 、 H_2O 三种气体按照一定比例混合制备,也可以通过浓盐酸与金属硫化物反应制备,所述金属硫化物是能够与浓盐

酸反应生成 H_2S 气体的金属硫化物,如 : FeS 、 Na_2S 、 MgS 等。

[0014] 按照本发明方法处理得到的聚合物太阳能电池的阳极、以及用该阳极制备的聚合物太阳能电池也属于本发明的保护内容。

[0015] 通过本发明所提供的方法,可以在导电阳极 ITO 表面形成一层厚度薄且粗糙度低的 In_2S_3 层,该修饰层具有较高的功函数,此方法能够提高聚合物太阳能电池的开路电压,从而提高太阳能电池的光电转化效率。

[0016] 本发明修饰聚合物太阳能电池阳极的方法具有以下优点:

[0017] 1、在旋涂 PEDOT:PSS 层和 P3HT/ C_{60} 层后再对氧化铟锡阳极采用混合气体处理进行表面修饰,在 PEDOT:PSS 和 P3HT/ C_{60} 薄膜存在下, In_2O_3 转变为 In_2S_3 的反应能够平缓的进行,使得生成的 In_2S_3 层的粗糙度较低(如图 3 所示),利于空穴收集和传输;

[0018] 2、阳极表面修饰层 In_2S_3 层的厚度可以通过改变混合气体中三种气体的比例和在混合气体中的处理时间来控制(如表 2 所示),方法简单易操作,成本低廉;

[0019] 3、采用本发明方法处理过的聚合物太阳能电池,开路电压明显提高,光电转化效率也相应提高。

附图说明

[0020] 图 1 为本发明的太阳能电池结构示意图;其中:1 为玻璃或柔性基底,2 为导电阳极 ITO,3 为阳极修饰层,4 为 PEDOT:PSS 层(阳极缓冲层),5 为光电活性层,6 为阴极。

[0021] 图 2 为 ITO 表面 X 射线能谱(XPS)图,图中 a 线为经 H_2S 、 HCl 、 H_2O 混合气体处理后的 ITO 表面的 XPS 结果,b 线为未处理的 ITO 表面的 XPS 结果。

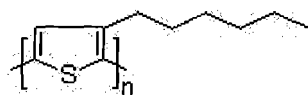
[0022] 图 3 为经 H_2S 、 HCl 、 H_2O 混合气体处理后的 ITO 表面的扫描电镜图,其中 a 为未旋涂 PEDOT:PSS 和 P3HT/ C_{60} 薄膜的 ITO 表面的扫描电镜图,b 为旋涂了 PEDOT:PSS 和 P3HT/ C_{60} 薄膜的 ITO 在 H_2S 、 HCl 、 H_2O 混合气体中处理后,用邻二氯苯和水洗去 PEDOT:PSS 和 P3HT/ C_{60} 薄膜后的 ITO 表面的扫描电镜图。

具体实施方式

[0023] 下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0024] 下述实施例中所使用的 3-己基噻吩的聚合物的结构式如式 I 所示,其数均分子量为 34500Da。购自阿法埃莎公司,产品目录号为 44745。

[0025]



(式 I)

[0026] PEDOT:PSS 购自 bayer 公司,产品型号为 Baytron-P 4083。

[0027] C_{60} 购自阿法埃莎公司,产品目录号为 42007。

[0028] 实施例 1、制备聚合物太阳能电池 I 及性能检测

[0029] 1、制备聚合物太阳能电池

[0030] 1) 制备修饰的阳极

[0031] 先将氧化铟锡 (ITO) 上的 ITO 刻成 2mm 宽、15mm 长的电极, 将刻蚀好的具有一定宽度的细条状 ITO 导电玻璃清洗干净并烘干, 将干净的 ITO 导电玻璃放置在旋涂机的支架上, 在 ITO 上旋涂一层聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸的水溶液 (PEDOT:PSS), 干燥后得到厚度为 25nm 的 PEDOT:PSS 薄膜; 然后在 PEDOT:PSS 薄膜上旋涂 P3HT 和 C_{60} 的混合溶液, 混合溶液中 P3HT 和 C_{60} 的质量比为 1 : 1, 溶剂为邻二氯苯, 得到厚度为 80nm 的光电活性层 P3HT/ C_{60} 。

[0032] 然后将上述样品置于 H_2S 、 HCl 、 H_2O 的混合气体中, 保持 10 分钟, 取出, 真空干燥。

[0033] 其中, H_2S 、 HCl 、 H_2O 的混合气体是用 ZnS 与过量浓盐酸反应制备得到的, H_2S 、 HCl 和 H_2O 的体积比为 1 : 0.1 : 0.0012。

[0034] 图 2 为 ITO 表面 X 射线能谱 (XPS), 图中 a 线为经 H_2S 、 HCl 、 H_2O 混合气体处理后的 ITO 表面的 XPS 结果, b 线为未处理的 ITO 表面的 XPS 结果, 从图中可以看出, 未处理的 ITO 表面没有 S 元素的峰, 处理后有 S 元素的峰出现, 表明处理后 ITO 表面形成了 In_2S_3 。

[0035] 图 3 为经 H_2S 、 HCl 、 H_2O 混合气体处理后的 ITO 表面的扫描电镜图, 比较 a 图和 b 图可以看出 PEDOT:PSS 和 P3HT/ C_{60} 薄膜存在时, In_2O_3 转变为 In_2S_3 的反应能够平缓的进行, 使得生成的 In_2S_3 层的粗糙度较低。

[0036] 2) 制备阴极电极 (铝电极)

[0037] 将上述制备的样品放入真空镀膜机, 蒸镀铝电极, 铝电极的厚度为 100nm。

[0038] 最后得到有效面积为 $0.04cm^2$, 结构为 ITO/PEDOT:PSS (25nm)/P3HT: C_{60} (80nm)/Al (100nm) 的聚合物太阳能电池。

[0039] 得到结构为 ITO/PEDOT:PSS (25nm)/P3HT: C_{60} (80nm)/Al 的聚合物太阳能电池, 如图 1 所示。

[0040] 2、性能测试

[0041] 采用的模拟太阳光光源为 Oriel 模拟器, 型号为 91192, 以得到相当于 AM 1.5 的辐射条件 ($100mW/cm^2$), 采用经过标定的硅标准太阳能电池进行校准。电池性能测试是在室温 ($25^\circ C$) 下空气中进行, 电池有效面积为 $0.04cm^2$ 。采用 Keithley 236 源测量单元记录电流 - 电压曲线。经过计算, 得到电池的光电转化效率。光电转化效率的计算公式: $\eta_e = \text{输出能量} / \text{入射能量} \times 100\% = V_{oc} \times I_{sc} \times FF / (0.0100 \times 0.04) \times 100\%$, 式中, η_e 为光电转化效率, V_{oc} 为开路电压, I_{sc} 为短路电流, FF 为填充因子。

[0042] 实验设 3 次重复, 结果取平均数。结果见表 1。

[0043] 实施例 2、制备聚合物太阳能电池 II 及性能检测

[0044] 1、制备聚合物太阳能电池

[0045] 1) 制备修饰的阳极

[0046] 先将氧化铟锡 (ITO) 上的 ITO 刻成 2mm 宽、15mm 长的电极, 将刻蚀好的具有一定宽度的细条状 ITO 导电玻璃清洗干净并烘干, 将干净的 ITO 导电玻璃放置在旋涂机的支架上, 在 ITO 上旋涂一层聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸水溶液 (PEDOT:PSS), 干燥后得到厚度为 25nm 的 PEDOT:PSS 薄膜; 然后在 PEDOT:PSS 薄膜上旋涂 P3HT 和 C_{60} 的混合溶液混合溶液中 P3HT 和 C_{60} 的质量比为 1 : 1, 溶剂为邻二氯苯, 得到厚度为 100nm 的光电活性层 P3HT/ C_{60} 。

[0047] 然后将上述样品置于 H_2S 、 HCl 、 H_2O 的混合气体中, 保持 30 分钟, 取出, 真空干燥。

[0048] 其中, H_2S 、 HCl 、 H_2O 的混合气体是用 FeS 与过量浓盐酸反应制备得到的, H_2S 、 HCl 和 H_2O 的体积比为 1 : 0.2 : 0.001。

[0049] 2) 制备阴极电极 (铝电极)

[0050] 制备方法同实施例 1。

[0051] 得到结构为 $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}(25\text{nm})/\text{P3HT:C}_{60}(100\text{nm})/\text{Al}$ 的聚合物太阳能电池。

[0052] 2、性能测试

[0053] 按照实施例 1 中的方法测定所制备的聚合物太阳能的性能, 结果见表 1。

[0054] 实施例 3、制备聚合物太阳能电池 III 及性能检测

[0055] 1、制备聚合物太阳能电池

[0056] 1) 制备修饰的阳极

[0057] 先将氧化铟锡 (ITO) 上的 ITO 刻成 2mm 宽、15mm 长的电极, 将刻蚀好的具有一定宽度的细条状 ITO 导电玻璃清洗干净并烘干, 将干净的 ITO 导电玻璃放置在旋涂机的支架上, 在 ITO 上旋涂一层聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸水溶液 (PEDOT:PSS), 干燥后得到厚度为 25nm 的 PEDOT:PSS 薄膜; 然后在 PEDOT:PSS 薄膜上旋涂 P3HT 和 C_{60} 的混合溶液混合溶液中 P3HT 和 C_{60} 的质量比为 1 : 1, 溶剂为邻二氯苯, 得到厚度为 200nm 的光电活性层 P3HT/ C_{60} 。

[0058] 然后将上述样品置于 H_2S 、 HCl 、 H_2O 的混合气体中, 保持 60 分钟, 取出, 真空干燥。

[0059] 其中, H_2S 、 HCl 、 H_2O 的混合气体是用 Na_2S 与过量浓盐酸反应制备得到的, H_2S 、 HCl 和 H_2O 的体积比为 1 : 0.2 : 0.01。

[0060] 2) 制备阴极电极

[0061] 制备方法同实施例 1。

[0062] 得到结构为 $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}(25\text{nm})/\text{P3HT:C}_{60}(200\text{nm})/\text{Al}$ 的聚合物太阳能电池。

[0063] 2、性能测试

[0064] 按照实施例 1 中的方法测定所制备的聚合物太阳能的性能, 结果见表 1。

[0065] 实施例 4、制备聚合物太阳能电池 IV 及性能检测

[0066] 1、制备聚合物太阳能电池

[0067] 1) 制备修饰的阳极

[0068] 先将氧化铟锡 (ITO) 上的 ITO 刻成 2mm 宽、15mm 长的电极, 将刻蚀好的具有一定宽度的细条状 ITO 导电玻璃清洗干净并烘干, 将干净的 ITO 导电玻璃放置在旋涂机的支架上, 在 ITO 上旋涂一层聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸水溶液 (PEDOT:PSS), 干燥后得到厚度为 25nm 的 PEDOT:PSS 薄膜; 然后在 PEDOT:PSS 薄膜上旋涂 P3HT 和 C_{60} 的混合溶液混合溶液中 P3HT 和 C_{60} 的质量比为 1 : 1, 溶剂为邻二氯苯, 得到厚度为 20nm 的光电活性层 P3HT/ C_{60} 。

[0069] 然后将上述样品置于 H_2S 、 HCl 、 H_2O 的混合气体中, 保持 40 分钟, 取出, 真空干燥。

[0070] 其中, H_2S 、 HCl 、 H_2O 的混合气体是用 MgS 与过量浓盐酸反应制备得到的, H_2S 、 HCl 和 H_2O 的体积比为 1 : 0.05 : 0.003。

[0071] 2) 制备阴极电极

[0072] 制备方法同实施例 1。

[0073] 得到结构为 $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}(25\text{nm})/\text{P3HT:C}_{60}(200\text{nm})/\text{阴极}$ 的聚合物太阳能电池。

- [0074] 2、性能测试
- [0075] 按照实施例 1 中的方法测定所制备的聚合物太阳能的性能,结果见表 1。
- [0076] 实施例 5、制备聚合物太阳能电池 V 及性能检测
- [0077] 1、制备聚合物太阳能电池
- [0078] 1) 制备修饰的阳极
- [0079] 先将氧化铟锡 (ITO) 上的 ITO 刻成 2mm 宽、15mm 长的电极,将刻蚀好的具有一定宽度的细条状 ITO 导电玻璃清洗干净并烘干,将干净的 ITO 导电玻璃放置在旋涂机的支架上,在 ITO 上旋涂一层聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸水溶液 (PEDOT:PSS),干燥后得到厚度为 25nm 的 PEDOT:PSS 薄膜;然后在 PEDOT:PSS 薄膜上旋涂 P3HT 和 C₆₀ 的混合溶液,混合溶液中 P3HT 和 C₆₀ 的质量比为 1 : 0.5,溶剂为邻二氯苯,得到厚度为 100nm 的光电活性层 P3HT/C₆₀。
- [0080] 然后将上述样品置于 H₂S、HCl、H₂O 的混合气体 (H₂S、HCl 和 H₂O 的体积比为 1 : 0.04 : 0.008) 中,保持 10 分钟,取出,真空干燥。
- [0081] 2) 制备阴极电极
- [0082] 制备方法同实施例 1。
- [0083] 得到结构为 ITO/PEDOT:PSS(25nm)/P3HT:C₆₀(100nm)/Al 的聚合物太阳能电池。
- [0084] 2、性能测试
- [0085] 在 100mW/cm² 氙灯照射下,按照实施例 1 中的方法测定所制备的聚合物太阳能的开路电压、短路光电流、光电转化效率,结果见表 1。
- [0086] 实施例 6、制备聚合物太阳能电池 VI 及性能检测
- [0087] 1、制备聚合物太阳能电池
- [0088] 1) 制备修饰的阳极
- [0089] 先将氧化铟锡 (ITO) 上的 ITO 刻成 2mm 宽、15mm 长的电极,将刻蚀好的具有一定宽度的细条状 ITO 导电玻璃清洗干净并烘干,将干净的 ITO 导电玻璃放置在旋涂机的支架上,在 ITO 上旋涂一层聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸水溶液 (PEDOT:PSS),干燥后得到厚度为 25nm 的 PEDOT:PSS 薄膜;然后在 PEDOT:PSS 薄膜上旋涂 P3HT 和 C₆₀ 的混合溶液,混合溶液中 P3HT 和 C₆₀ 的质量比为 1 : 2,溶剂为邻二氯苯,得到厚度为 80nm 的光电活性层 P3HT/C₆₀。
- [0090] 然后将上述样品置于 H₂S、HCl、H₂O 的混合气体 (H₂S、HCl 和 H₂O 的体积比为 1 : 0.04 : 0.008) 中,保持 200 分钟,取出,真空干燥。
- [0091] 2) 制备阴极电极
- [0092] 制备方法同实施例 1。
- [0093] 得到结构为 ITO/PEDOT:PSS(25nm)/P3HT:C₆₀(80nm)/Al 的聚合物太阳能电池。
- [0094] 2、性能测试
- [0095] 按照实施例 1 中的方法测定所制备的聚合物太阳能的性能,结果见表 1。
- [0096] 对比例 1、
- [0097] 1、制备聚合物太阳能电池
- [0098] 1) 制备修饰的阳极
- [0099] 先将氧化铟锡 (ITO) 上的 ITO 刻成 2mm 宽、15mm 长的电极,将刻蚀好的具有一定宽

度的细条状 ITO 导电玻璃清洗干净并烘干,将干净的 ITO 导电玻璃放置在旋涂机的支架上,在 ITO 上旋涂一层聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS) 水溶液,干燥后得到厚度为 25nm 的 PEDOT:PSS 薄膜;然后在 PEDOT:PSS 薄膜上旋涂 P3HT 和 C₆₀ 的混合溶液,混合溶液中 P3HT 和 C₆₀ 的质量比为 1 : 1,溶剂为邻二氯苯,得到厚度为 100nm 的光电活性层 P3HT/C₆₀。

[0100] 2) 制备阴极电极

[0101] 制备方法同实施例 1。

[0102] 表 1、各实施例中聚合物太阳能电池的性能参数

[0103]

	V _{oc} (mV)	I _{sc} (μ A)	填充因子	光电转化效率(%)
对比例	401	4.04	0.32	0.13
实施例 1	715	3.61	0.30	0.19
实施例 2	745	3.80	0.31	0.22
实施例 3	749	3.17	0.34	0.20
实施例 4	698	2.09	0.38	0.14
实施例 5	592	3.96	0.37	0.22
实施例 6	748	3.34	0.27	0.17

[0104] 由表 1 可知,本发明实施例所制备的聚合物太阳能电池的开路电压和光电转化效率均高于对比例。

[0105] 表 2、经 H₂S、HCl、H₂O 混合气体处理不同时间的 ITO 表面的 XPS 结果

[0106]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
In : S(原子数之比)	73 : 1	41 : 1	18 : 1

[0107] 由表 2 可知,处理时间增长, In₂S₃ 含量增多。

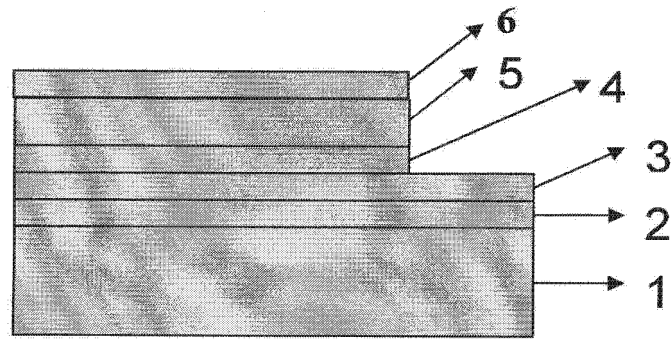


图 1

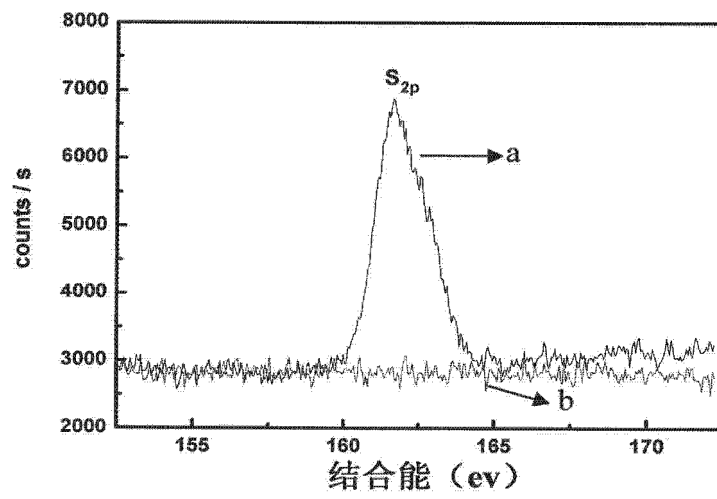


图 2

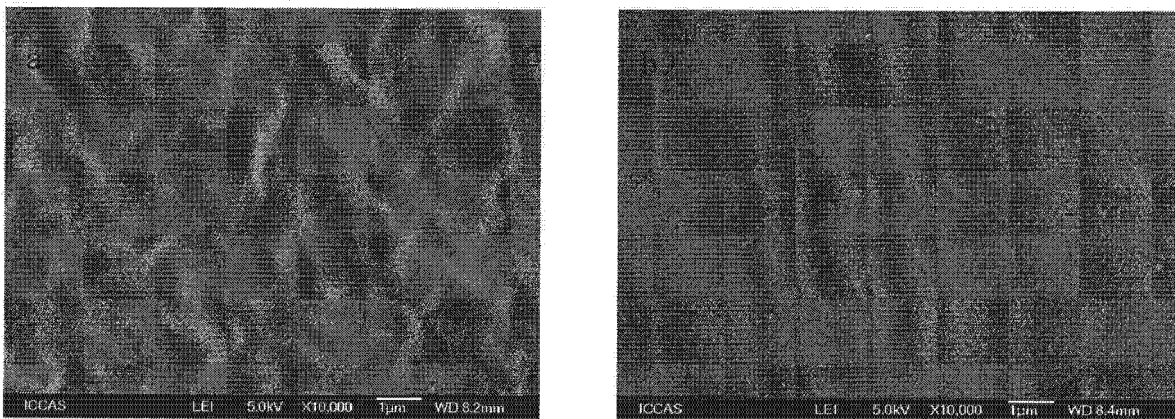


图 3