

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102604049 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210052233. 7

(22) 申请日 2012. 03. 02

(71) 申请人 河北联合大学

地址 063009 河北省唐山市新华西道 46 号

(72) 发明人 李春生 孙嫵 史继福 王莉娜

王耀祖 马雪刚

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006. 01)

H01L 51/46 (2006. 01)

H01G 9/028 (2006. 01)

H01G 9/20 (2006. 01)

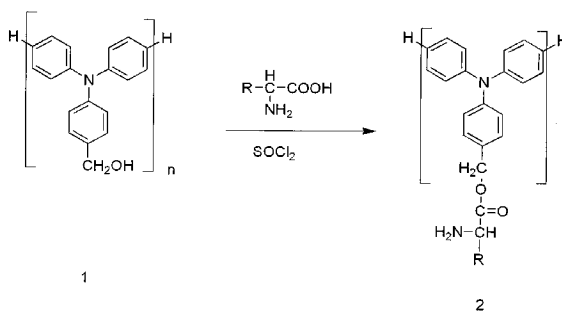
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

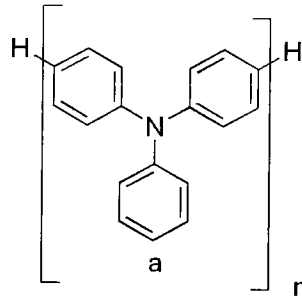
一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料

(57) 摘要

本发明公开了一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料,其特征... 甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丝氨酸、苏氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、天冬酰胺、谷酰胺、赖氨酸、组氨酸、精氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸、脯氨酸、羟基脯氨酸的任意一种。



1. 一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料,其特征在於所述的有机空穴传输材料以聚三苯胺为母体,在聚三苯胺的 a 号位引入氨基酸分子对聚三苯胺进行修饰。



2. 根据权利要求 1 所述的一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料,其特征在於所述的氨基酸可以是二十二中常见氨基酸:甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丝氨酸、苏氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、天冬酰胺、谷酰胺、赖氨酸、组氨酸、精氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸、脯氨酸、羟基脯氨酸的任意一种。

3. 根据权利要求 1 所述的一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料,其特征在於所述聚三苯胺母体的聚合度 n 的取值为 20-50 的任一数值。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 所述的一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料,其特征在於量子点敏化太阳能电池是通过如下的步骤进行组装:首先将有机空穴传输材料溶解在乙腈、二氯甲烷、乙醇任意一种溶剂中,配成浓度为 0.01 ~ 0.5mol/L 的稀溶液;然后通过旋涂的方法滴加在量子点敏化太阳能电池的光阳极中,让溶剂挥发;最后将金蒸发在上述的含有有机空穴传输材料的光阳极上。

一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料

[0001] 【技术领域】:本发明属于太阳能电池技术领域,尤其是涉及一类氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料在全固态量子点敏化太阳能电池中的应用。

[0002] 【背景技术】:能对量子点敏化太阳能电池的效率有着至关重要的影响。目前使用效果最好的电解质是以水为溶剂的多硫电解质。然而,这种以水做溶剂的电解质不可避免的会存在挥发泄露的问题,严重影响了电池的稳定性,很难满足实际应用的需要。采用有机空穴传输材料代替液态电解质可以组装成全固态量子点敏化太阳能电池,能解决液态电解质的挥发泄露问题。目前报道的有机空穴传输材料只有 spiro-OMeDAT 一种,也是从染料敏化太阳能电池中转借而来,并不能很好的满足量子点敏化太阳能电池的需要,因此效率非常低(远远小于1%),高效的有机空穴传输材料电解质还没有被研制出来。

[0003] 用于量子点敏化太阳能电池的有机空穴传输材料应当具有:(1)较高的空穴迁移率;(2)有机空穴传输材料和多孔的二氧化钛膜之间的接触要好;(3)注入到二氧化钛膜内的电子和空穴传输材料中的空穴之间的暗反应要小。三苯胺作为 p-型半导体,具有较高的空穴迁移率,将三苯胺聚合,做成聚三苯胺,可以使空穴在分子内快速迁移,进一步提高空穴的迁移率,因此聚三苯胺是很有潜力的一类有机空穴传输材料。如何提高聚三苯胺有机空穴传输材料和多孔的二氧化钛膜之间的接触并减小暗反应是当前亟需解决的问题。

[0004] 基于此,本专利在聚三苯胺母体上引入了氨基酸,利用氨基酸分子的羧基对聚三苯胺进行修饰,利用氨基酸分子中的氨基和二氧化钛膜进行作用,一方面增加了空穴传输材料和二氧化钛膜的接触性,另一方面,这种作用抑制了二氧化钛中的电子和空穴传输材料中的空穴的复合,减小了暗反应,取得了良好的效果。对已公布的专利和文献进行检索,未发现相关内容。本发明专利具有明显的实用性、新颖性和创新性。

[0005] 【发明内容】:本发明充分利用氨基酸分子中既含有羧基又含有氨基的特点,利用氨基酸分子的羧基对聚三苯胺进行修饰,先在聚三苯胺的 a 号位引入 $-CH_2OH$ 基团,然后利用氨基酸中羧基和 $-CH_2OH$ 基团的酯化反应,将氨基酸分子引入聚三苯胺母体上。

[0006] 同时利用氨基酸分子中的氨基和二氧化钛膜进行作用,增加接触性减小暗反应。在二氧化钛纳米材料的表面存在着大量配位不饱和的钛原子(称为表面态),这些配位不饱和的钛原子可以捕获电子,然后将这些电子传输给空穴传输材料,使得电子被复合,也即发生了暗反应,这种暗反应的存在会严重的影响电池的效率。本发明利用氨基酸中的氨基和配位不饱和的钛原子进行配位作用,可以减少这种表面态的数目,极大的抑制暗反应,同时这种配位作用可以增加空穴传输材料和多孔二氧化钛膜的接触性。这都有利于电池性能的提高。

[0007] 【本发明的技术方案】:

[0008] 本发明利用氨基酸分子对聚三苯胺进行修饰,并将这些空穴传输材料第一次应用在量子点敏化太阳能电池中是本发明的新意之一;利用有机分子和无机半导体相互作用的概念来设计量子点敏化太阳能电池的电解质,并对氨基酸分子官能团包括羧基和氨基进行创造性的利用,是本发明的另一新意。所组装的电池取得了良好的转化效率,结果具有一定

的先进性。

[0009] 所述的一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料的合成方案如下：

[0010] 将 a 号位带有 $-CH_2OH$ 基团的聚三苯胺 (1) 在冰盐浴条件下缓慢的加入 $SOCl_2$ 中，搅拌至溶解。最后缓慢加入氨基酸（甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丝氨酸、苏氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、天冬酰胺、谷酰胺、赖氨酸、组氨酸、精氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸、脯氨酸、羟基脯氨酸的任意一种，氨基酸和 (1) 的摩尔比等于聚合度），回流。然后过量的 $SOCl_2$ 通过旋转蒸发的方法蒸出。得到的固体溶解在四氢呋喃中，通入氨气，使得产物中氨基上结合的质子被中和，然后进行旋转蒸发，将溶剂蒸发掉，得到的固体通过硅胶柱进行纯化，淋洗剂为石油醚 / 乙酸乙酯。该反应是通过 $SOCl_2$ 和氨基酸反应先得到相应的酰氯，然后酰氯和 a 号位带有 $-CH_2OH$ 基团的聚三苯胺 (1) 进行酯化得到氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料 (2)。

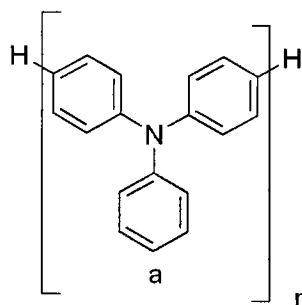
[0011] 所述的全固态量子点敏化太阳能电池的组装过程如下：

[0012] 1) 采用丝网印刷的方法将二氧化钛浆料印刷在导电玻璃 (3) 上，通过印刷的次数控制厚度，将印好的二氧化钛膜高温煅烧，以除掉浆料中的有机物，并提高二氧化钛纳米颗粒之间的接触紧密程度；2) 煅烧后的二氧化钛膜 (4) 浸入半胱氨酸的水溶液，然后用丙酮清洗，最后放入 CdSe 量子点的甲苯溶液，使 CdSe 量子点 (5) 吸附在二氧化钛电极上得到光阳极，3) 将合成的有机空穴传输材料 (6) 溶解在易挥发的乙腈、二氯甲烷、乙醇任意一种溶剂中，浓度为 $0.01 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ ；4) 将上述的溶液用旋涂的方法滴加在光阳极上，以便使有机空穴传输材料溶液更好的浸入光阳极中，并加速溶剂的挥发；5) 在含有有机空穴传输材料的光阳极上蒸金，作为对电极 (7)，得到完整的全固态量子点敏化太阳能电池。

[0013] 所述材料组装的全固态量子点敏化太阳能电池达到了 $\sim 1-2\%$ 的光电转化效率。

[0014] 所述一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料，其特征在于所述的有机空穴传输材料以聚三苯胺为母体，在聚三苯胺的 a 号位引入氨基酸分子对聚三苯胺进行修饰。

[0015]



[0016] 所述的一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料，其特征在于所述的氨基酸可以是二十二中常见氨基酸：甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丝氨酸、苏氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、天冬酰胺、谷酰胺、赖氨酸、组氨酸、精氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸、脯氨酸、羟基脯氨酸的任意一种。

[0017] 所述的一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料，其特征在于所述聚三苯胺母体的聚合度 n 的取值为 20-50 的任一数值。

[0018] 所述的一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料,其特征就在于量子点敏化太阳能电池是通过如下的步骤进行组装:首先将有机空穴传输材料溶解在乙腈、二氯甲烷、乙醇任意一种溶剂中,配成浓度为 0.01 ~ 0.5mol/L 的稀溶液;然后通过旋涂的方法滴加在量子点敏化太阳能电池的光阳极中,让溶剂挥发;最后将金蒸发在上述的含有有机空穴传输材料的光阳极上。

[0019] 【本发明的优点及效果】:本发明专利提供一类用于全固态量子点敏化太阳能电池的氨基酸修饰的聚三苯胺有机空穴传输材料,其具有以下优点和有益效果:1) 在二氧化钛纳米材料的表面存在着大量配位不饱和的钛原子,这些配位不饱和的钛原子可以捕获电子,然后将这些电子传输给空穴传输材料,使得电子被复合,也即发生了暗反应,这种暗反应的存在会严重的影响电池的效率。2) 本发明利用氨基酸中的氨基和配位不饱和的钛原子进行配位作用,可以减少这种表面态的数目,极大的抑制暗反应,同时这种配位作用可以增加空穴传输材料和多孔二氧化钛膜的接触性;这都有利于电池性能的提高。

[0020] 【本发明的技术方案】:

[0021] 本发明利用氨基酸分子对聚三苯胺进行修饰,并将这些空穴传输材料第一次应用在量子点敏化太阳能电池中是本发明的新意之一;利用有机分子和无机半导体相互作用的概念来设计量子点敏化太阳能电池的电解质,并对氨基酸分子官能团包括羧基和氨基进行创造性的利用,是本发明的另一新意。所组装的电池取得了良好的转化效率,结果具有一定的先进性。

【附图说明】:

[0022] 图 1 是有机空穴传输材料的合成过程。

[0023] 图 2 是基于有机空穴传输材料的全固态量子点敏化太阳能电池的结构示意图。

【具体实施方式】:

[0024] 下面结合实施例对本发明内容做进一步说明,但本发明保护范围不仅限于以下实施例,凡是属于本发明内容等同的技术方案,均属于本专利的保护范围。

[0025] 实施例 1

[0026] 将 0.001mol a 号位带有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团的聚合度约为 20 的聚三苯胺 (1) 在冰盐浴条件下 (-10°C) 缓慢加入 200mL SOCl_2 中,搅拌至溶解。然后常温搅拌 10 小时,最后缓慢加入 0.02mol 氨基酸 (甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丝氨酸、苏氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、天冬酰胺、谷酰胺、赖氨酸、组氨酸、精氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸的任意一种),回流 10 小时,过量的 SOCl_2 通过旋转蒸发的方法蒸出。得到的固体溶解在 100mL 四氢呋喃中,通入氨气 (2 小时),使得产物中氨基上结合的质子被中和,然后进行旋转蒸发,将溶剂蒸发掉,得到的固体通过硅胶柱进行纯化,淋洗剂为石油醚 / 乙酸乙酯 (体积比为 2/3)。

[0027] 其它聚合度的聚三苯胺有机空穴传输材料的制备过程和上述的制备过程相同,只是调节反应物的摩尔比,即,氨基酸和聚三苯胺的摩尔比等于聚合度。

[0028] 实施例 2

[0029] 全固态量子点敏化太阳能电池的组装:

[0030] 1) 采用丝网印刷的方法将二氧化钛浆料印刷在导电玻璃 (3) 上, 二氧化钛浆料的配方为 :0.26g 乙基纤维素和 0.95g 二氧化钛纳米颗粒 (P25) 分散在 5mL 松油醇中。印刷 1 层, 得到 2 微米厚的二氧化钛膜, 将印好的二氧化钛 450℃ 煅烧半小时, 以除掉浆料中的有机物, 并提高二氧化钛纳米颗粒之间的接触紧密程度 ;2) 制备好的二氧化钛膜 (4) 浸入半胱氨酸的水溶液, 在 70℃ 下放置 1 小时, 然后用丙酮清洗。最后放入 CdSe 量子点的甲苯溶液, 24 小时, 得到量子点 (5) 敏化的二氧化钛电极, 即光阳极 ;3) 将合成的有机空穴传输材料 (6), 甘氨酸一取代的聚三苯胺, 溶解在乙腈中, 浓度为 0.25mol/L ;4) 将上述的溶液用旋涂的方法滴加在光阳极上, 以便使有机空穴传输材料溶液更好的浸入光阳极中, 并加速溶剂的挥发 ;5) 待溶剂挥发干, 在含有有机空穴传输材料的光阳极上蒸金, 作为对电极 (7), 金的厚度为 100nm, 得到完整的全固态量子点敏化太阳能电池。电池的光电转化效率为 1.9%。

[0031] 其它有机空穴传输材料做电解质, 组装全固态量子点敏化太阳能电池的过程和上述的过程相同, 相应的效率列于下表。

[0032] 氨基酸修饰的聚三苯胺组装成电池的效率表

[0033]

	效率
甘氨酸	1.9%
丙氨酸	1.1%
缬氨酸	1.8%
亮氨酸	1.8%
异亮氨酸	1.4%
丝氨酸	1.9%
苏氨酸	1.8%
半胱氨酸	1.8%
胱氨酸	1.9%
蛋氨酸	1.9%
天门冬氨酸	1.1%
谷氨酸	1.8%
天冬酰胺	1.2%
谷酰胺	1.0%
赖氨酸	1.1%
组氨酸	1.8%
精氨酸	1.1%
苯丙氨酸	1.7%
酪氨酸	1.2%
色氨酸	1.0%
脯氨酸	1.9%
羟基脯氨酸	1.7%

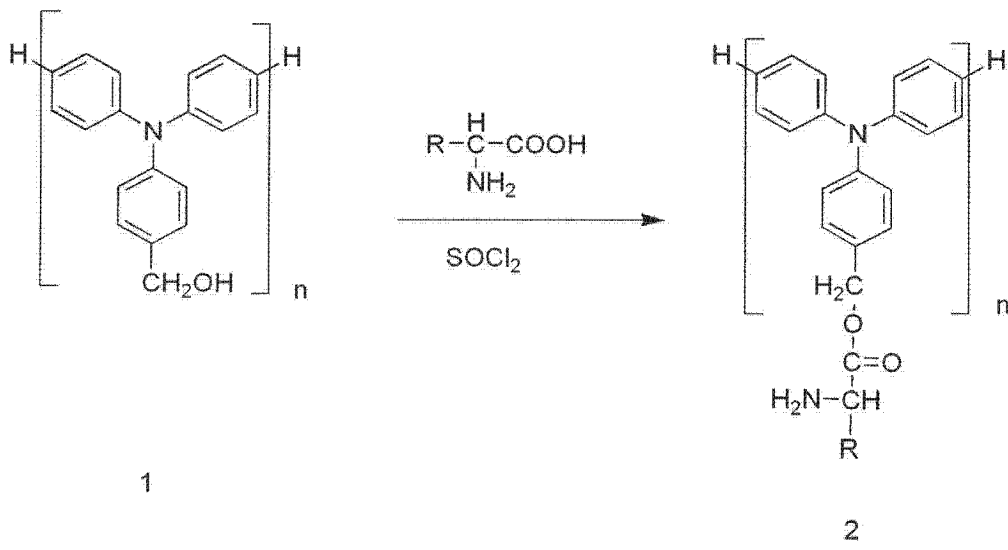


图 1

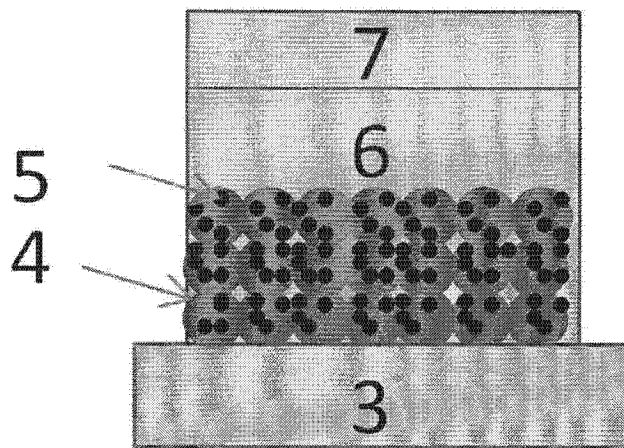


图 2