



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105098073 B

(45)授权公告日 2018.11.09

(21)申请号 201410508249.3

(22)申请日 2014.09.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105098073 A

(43)申请公布日 2015.11.25

(66)本国优先权数据
201410189190.6 2014.05.07 CN

(73)专利权人 中国科学院苏州纳米技术与纳米
仿生研究所
地址 215123 江苏省苏州市工业园区独墅
湖高教区若水路398号

(72)发明人 骆群 马昌期

(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 32256
代理人 王锋

(51)Int.Cl.
H01L 51/00(2006.01) (续)

(56)对比文件
CN 103594627 A,2014.02.19,
US 2011/0284825 A1,2011.11.24,

(54)发明名称
金属氧化物-导电聚合物-醇组合物、其制备
方法及应用

(57)摘要
本发明公开了一种金属氧化物-导电聚合
物-醇组合物、其制备方法及应用。该组合物包
含:至少一种半导体金属氧化物,主要以纳米颗
粒的形态均匀分散于所述组合物中;至少一种导
电聚合物,所述导电聚合物包含至少一种共轭高
分子;以及,包含至少一种有机醇的溶剂,用以使
所述组合物呈流体状,并提高该组合物在有机薄
膜表面的浸润性;在该制备方法中,半导体纳米
金属氧化物颗粒可由金属或者其氧化物粉末通
过与双氧水反应直接制备而得,且所述组合物的
表面能可以通过金属氧化物与导电聚合物之间

Yun-Ju Lee et al..“Low-Temperature
Solution-Processed Molybdenum Oxide
Nanoparticle Hole Transport Layers for
Organic Photovoltaic Devices”.《ADVANCED
ENERGY MATERIALS》.2012,第2卷第1193页第1栏
第15行-第1193页第2栏第15行.

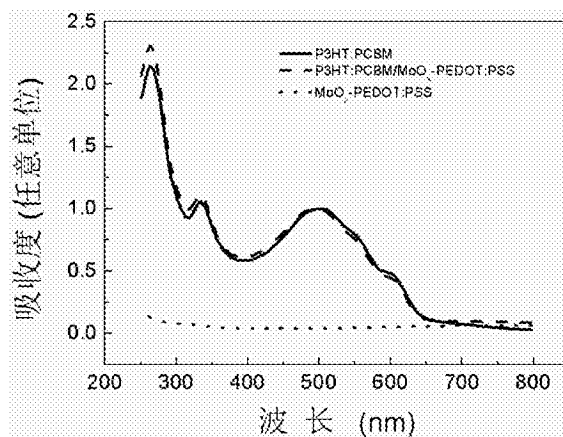
Shuyan Shao et al..“In Situ Formation
of MoO₃ in PEDOT:PSS Matrix: A Facile Way
to Produce a Smooth and Less Hygroscopic
Hole Transport Layer for Highly Stable
Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells”.
《ADVANCED ENERGY MATERIALS》.2012,第3卷第
350页第1栏第17行-第351页第1栏第42行,第354
页第2栏第25-40行,附图1C.

Lie Chen et al..“Efficient
bulk heterojunction polymer solar cells using P
EDOT/PSS doped with solution-processed
MoO₃ as anode buffer layer”.《Solar
Energy Materials & Solar Cells》.2012,第102卷
第66-70页.

审查员 王朝政

权利要求书2页 说明书8页 附图7页

的比例进行调节。由本发明组合物沉积制得的薄
膜可以作为有机电子器件中的缓冲层,实现金属
电极与有机活性层之间的欧姆接触。



CN 105098073 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

1. 一种有机光电器件,所述有机光电器件为倒置结构的且包含有空穴缓冲层,或者,所述有机光电器件为正置结构的且包含有电子缓冲层,所述的倒置结构为:基底/阴极/电子缓冲层/活性层/空穴缓冲层/阳极,所述的正置结构为:基底/阳极/空穴缓冲层/活性层/电子缓冲层/阴极,所述空穴缓冲层或电子缓冲层由金属氧化物-导电聚合物-醇组合物直接在有机活性层表面形成,其特征在于,所述组合物包括至少一种半导体金属氧化物、至少一种导电聚合物和溶剂,所述半导体金属氧化物以纳米颗粒的形态加入并均匀分散于所述组合物中,所述导电聚合物包含至少一种共轭高分子与至少一种酸性助溶剂形成的复合物,所述溶剂用以使所述组合物呈流体状以及提高所述组合物在有机薄膜表面的浸润性,所述溶剂选自至少一种有机醇;

并且,所述组合物的制备方法包括:

(1) 取半导体金属和/或金属氧化物粉体与双氧水在第一溶剂中混合进行氧化反应,而后将反应混合物静置,弃去沉淀物,并除去所获上清液中的溶剂,获得半导体纳米金属氧化物颗粒,所述半导体金属和/或金属氧化物粉体中所含的金属元素包括钼、钒、钨、镍、锌、钛中的任意一种或两种以上的组合;

(2) 将步骤(1)所获半导体纳米金属氧化物颗粒均匀分散于第二溶剂中,并进行离心处理,而后取上清液加入第三溶剂,再超声分散,形成含纳米金属氧化物的墨水;

(3) 将步骤(2)所获含纳米金属氧化物的墨水与主要由导电聚合物和第四溶剂组成的导电聚合物分散液在室温下均匀混合,形成所述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物;

其中,所述第一溶剂、第二溶剂、第三溶剂和第四溶剂选自乙醇、丙醇和异丙醇中的一种或两种以上的组合。

2. 根据权利要求1所述的有机光电器件,其特征在于:所述半导体金属金属氧化物和导电聚合物在该组合物中的重量比为0.01-0.99:1。

3. 根据权利要求1所述的有机光电器件,其特征在于:所述半导体金属氧化物包括钼的氧化物、钒的氧化物、钨的氧化物、镍的氧化物、锌的氧化物、钛的氧化物中的任意一种或两种以上的组合。

4. 根据权利要求1中所述的有机光电器件,其特征在于:所述的酸性助溶剂包括乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸、苯磺酸、对甲苯磺酸或非氟化的酸性聚合物。

5. 根据权利要求4中所述的有机光电器件,其特征在于:所述非氟化的酸性聚合物为聚对苯乙烯磺酸或聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸)。

6. 根据权利要求1所述的有机光电器件,其特征在于:所述的共轭高分子包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚硒吩、聚芴,聚对苯撑乙烯中的任意一种或两种以上的组合。

7. 根据权利要求1所述的有机光电器件,其特征在于,步骤(1)中用于除去所获上清液中的溶剂的方法包括真空干燥法。

8. 根据权利要求1所述的有机光电器件,其特征在于,所述有机光电器件包括太阳能电池或OLED。

9. 一种有机光电器件的制备方法,其特征在于包括:将金属氧化物-导电聚合物-醇组合物直接印刷在有机活性层表面形成空穴缓冲层或电子缓冲层;其中,所述组合物包括至少一种半导体金属氧化物、至少一种导电聚合物和溶剂,所述半导体金属氧化物以纳米颗粒的形态加入并均匀分散于所述组合物中,所述导电聚合物包含至少一种共轭高分子与至

少一种酸性助溶剂形成的复合物,所述溶剂用以使所述组合物呈流体状以及提高所述组合物在有机薄膜表面的浸润性,所述溶剂选自至少一种有机醇;

并且,所述组合物的制备方法包括:

(1) 取半导体金属和/或金属氧化物粉体与双氧水在第一溶剂中混合进行氧化反应,而后再将反应混合物静置,弃去沉淀物,并除去所获上清液中的溶剂,获得半导体纳米金属氧化物颗粒,所述半导体金属和/或金属氧化物粉体中所含的金属元素包括钼、钒、钨、镍、锌、钛中的任意一种或两种以上的组合;

(2) 将步骤(1)所获半导体纳米金属氧化物颗粒均匀分散于第二溶剂中,并进行离心处理,而后取上清液加入第三溶剂,再超声分散,形成含纳米金属氧化物的墨水;

(3) 将步骤(2)所获含纳米金属氧化物的墨水与主要由导电聚合物和第四溶剂组成的导电聚合物分散液在室温下均匀混合,形成所述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物;

其中,所述第一溶剂、第二溶剂、第三溶剂和第四溶剂选自乙醇、丙醇和异丙醇中的一种或两种以上的组合。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述半导体金属金属氧化物和导电聚合物在该组合物中的重量比为0.01-0.99:1。

11. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述半导体金属氧化物包括钼的氧化物、钒的氧化物、钨的氧化物、镍的氧化物、锌的氧化物、钛的氧化物中的任意一种或两种以上的组合。

12. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述的酸性助溶剂包括乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸、苯磺酸、对甲苯磺酸或非氟化的酸性聚合物。

13. 根据权利要求12中所述的制备方法,其特征在于:所述非氟化的酸性聚合物为聚对苯乙烯磺酸或聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸)。

14. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述的共轭高分子包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚硒吩、聚芴,聚对苯撑乙烯中的任意一种或两种以上的组合。

15. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中用于除去所获上清液中的溶剂的方法包括真空干燥法。

16. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:其中印刷方式包括旋涂、喷墨、丝网或凹版印刷。

17. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述有机光电器件包括太阳能电池或OLED。

金属氧化物-导电聚合物-醇组合物、其制备方法及应用

发明领域

[0001] 本发明特别涉及一种金属氧化物-导电聚合物-醇组合物,其制备方法及应用,属于光-电或电-光转换材料技术领域。

背景技术

[0002] 相比于无机光电器件,有机光电器件具有材料成本低,制造工艺简单,轻柔,可大面积制造等优点。有机光电器件都有多层膜结构组成,包括:阳极,空穴缓冲层,有机光活性层,电子缓冲层和阴极等。由于阴/阳电极与有机活性层间存在功函数差异,导致电极与有机物间的接触为非欧姆接触,从而带来界面势垒。缓冲层材料处于电极和有机活性层之间,起到调节电极功函数的作用,例如在倒置结构的有机光伏器件中常用的阳极材料为ITO玻璃,其功函数为 $\sim 4.8\text{eV}$ 。为了提高ITO的功函数,最常用的方法是在ITO表面沉积一层功函数为 5.1eV 的PEDOT:PSS层,使得阳极的功函数与有机层材料聚(3-己基噻吩)(P3HT)的HOMO能级(-5.1eV)符合,获得高的空穴传输效率。

[0003] 目前常用的缓冲层材料包括金属氧化物,聚合物和有机小分子材料。金属氧化物材料稳定性高,但是多需要真空沉积方法实现薄膜的沉积。聚合物材料具有溶液化成膜性好的优点,适合大规模印刷技术,但是材料的耐水、氧稳定性较差,目前成熟的聚合物缓冲材料体系亦十分有限。小分子材料也存在需要真空沉积的缺点,同时稳定性差的缺点。为了获得高稳定性的全溶液加工器件,研究人员逐步开展了金属氧化物纳米颗粒墨水的研究和开发工作;虽然用于有机光电器件获得了一些兼具稳定性高,器件性能优异的结果,但是纳米颗粒在墨水中的团聚不可避免。团聚的纳米颗粒在沉积成薄膜的过程中,将引入造成器件短路或者性能下降的孤岛点。

[0004] 更为具体的讲,以有机光伏为例:有机光伏器件(OPV)的构成可以分为传统结构和倒置结构两种。其中倒置结构的有机太阳能电池按照光入射方向依次为ITO阴极,电子缓冲层,有机活性层,空穴缓冲层,金属阳极。其中 MoO_x 或PEDOT:PSS作为常用的空穴缓冲层。 MoO_x 的功函数为 5.3eV ,可以修饰有机光电器件常用的Ag(4.3eV)和Al(4.2eV)电极,用于OLED以及OPV等器件中。PEDOT:PSS由PEDOT和PSS两种物质组成,分别为3,4-乙撑二氧噻吩聚合物和聚苯乙烯磺酸盐,前者为导电共轭高分子,后者为高分子酸性物质。PEDOT:PSS的功函数为 5.2eV ,作为有机光电器件的空穴缓冲层材料其溶液法沉积薄膜技术已经非常成熟。因为倒置结构的有机太阳能电池以高功函数的金属作为阳极,所以不易被空气氧化,具有更长的寿命。高功函数的金属电极也适合在空气中加工,所以通常认为倒置结构有机太阳能电池与印刷加工工艺兼容。尽管如此,但是由于有机活性层疏水性强,而 MoO_x 和PEDOT:PSS都为水溶性材料,所以使用溶液法加工在有机活性层上沉积阳极缓冲层尚比较困难。目前,沉积 MoO_x 多采用真空蒸镀方法实现,设备要求高,与印刷法制备大面积有机光伏工艺兼容性差。在有机薄膜层上沉积PEDOT:PSS则需要在PEDOT:PSS中添加表面活性剂对其进行改性或者通过对有机活性层进行表面处理降低其表面能。表面活性剂的后期去除比较困难。以Plasma或者 UV O_3 处理有机活性层表面,对设备要求也较高,且将有可能一定程度破坏有机

物薄膜,缩短器件寿命。

[0005] 再例如正置结构的有机太阳能电池,按照光入射方向,其结构分别为ITO阳极,空穴缓冲层,有机光活性层,电子缓冲层,和金属电极。需要在有机光活性层上沉积LiF或者ZnO(TiO_x)作为电子缓冲层,提高金属电极的电子收集效率。溶液方法制备的ZnO(TiO_x)应用于正置结构的有机太阳能电池虽然已有报道,但是由于纳米颗粒容易团聚,成膜性较差的问题,采用这种方法制备电子缓冲层对于工艺的要求较高,也导致器件的重复性较差。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种金属氧化物-导电聚合物-醇组合物,其包括:

[0007] 至少一种半导体金属氧化物,主要以纳米颗粒的形态均匀分散于所述组合物中;

[0008] 至少一种导电聚合物,所述导电聚合物包含至少一种共轭高分子;

[0009] 以及,包含至少一种有机醇的溶剂,用以使所述组合物呈流体状以及提高所述组合物在有机薄膜表面的浸润性。

[0010] 进一步的,所述半导体金属氧化物可选自但不限于钼的氧化物、钒的氧化物、钨的氧化物、镍的氧化物、锌的氧化物、钛的氧化物中的任意一种或两种以上的组合。

[0011] 所述的导电聚合物包括由共轭高分子与至少一种酸性助溶剂形成的复合物。

[0012] 所述的共轭高分子包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚硒吩、聚芴,聚对苯撑乙烯及它们的衍生物中的任意一种或两种以上的组合。

[0013] 所述的酸性助溶剂包括乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、或非氟化的酸性聚合物。

[0014] 所述非氟化的酸性物质包括酸性聚合物包括聚对苯乙烯磺酸或聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸)。

[0015] 本发明的目的之二在于提供一种制备前述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物的方法,其包括:至少取半导体纳米金属氧化物颗粒、至少一种有机醇以及至少一种导电聚合物均匀混合,形成呈流体状的所述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物。

[0016] 本发明的目的之三在于提供一种薄膜,其包含前述的任一种金属氧化物-导电聚合物-醇组合物。

[0017] 本发明的目的之四在于提供一种制备前述薄膜的方法,包括:取前述的任一种金属氧化物-导电聚合物-醇组合物印刷成膜。

[0018] 本发明的目的之五在于提供一种有机电子器件,其包含前述的任一种薄膜。

[0019] 进一步的,所述有机电子器件具有电-光和/或光-电转换特性。

[0020] 与现有技术相比,本发明的优点包括:该金属氧化物-导电聚合物-醇组合物易于制备,成本低廉,可以作为具有稳定性高、成膜性好等特点的缓冲层材料,并可以通过旋涂或者喷墨印刷等多种方式加工形成缓冲层薄膜,例如空穴缓冲层和电子缓冲层,而且所形成的空穴缓冲层功函数高,满足提高金属阳极功函数的要求,对有机活性层浸润性好,不需要外加添加剂或者进行表面处理,便可以在有机活性层表面形成致密、表面粗糙度低的薄膜,所形成的电子缓冲层可以有效降低金属电极的功函数,在有机光活性层上的成膜性高,进而可大幅降低光电器件的制备难度,提高器件的可重复性。

附图说明

- [0021] 图1a-1b分别是实施例1中合成的 MoO_x 纳米颗粒的TEM和HRTEM图；
- [0022] 图1c是实施例1所获 MoO_x 薄膜的XPS图；
- [0023] 图2a-2b分别是实施例1中P3HT:PC₆₁BM薄膜上旋涂 MoO_x -PEDOT:PSS层前后的吸收光谱图；
- [0024] 图3a-3b是实施例1中P3HT:PC₆₁BM上沉积 MoO_x 和 MoO_x -PEDOT:PSS薄膜的AFM图；
- [0025] 图4是实施例1中以不同厚度 MoO_x -PEDOT:PSS为空穴缓冲层的太阳能电池的J-V曲线；
- [0026] 图5是实施例2中以 MoO_x -PEDOT:PSS为空穴缓冲层的倒置器件的J-V曲线。

具体实施方式

- [0027] 如前所述,鉴于现有技术中的不足,本发明的一个方面提供了一种金属氧化物-导电聚合物-醇组合物,其包括:
- [0028] 至少一种半导体金属氧化物,主要以纳米颗粒的形态均匀分散于所述组合物中;
- [0029] 至少一种导电聚合物,所述导电聚合物包含至少一种共轭高分子;
- [0030] 以及,包含至少一种有机醇的溶剂,用以使所述组合物呈流体状以及提高所述组合物在有机薄膜表面的浸润性。
- [0031] 进一步的,所述纳米颗粒尺寸为2~20nm,形貌为点,棒,柱,线等,且不限于此。
- [0032] 进一步的,在所述的金属氧化物-导电聚合物-醇组合物中,所述半导体金属氧化物和导电聚合物的重量含量比为0.01-0.99:1;
- [0033] 优选的,在所述组合物中所述金属氧化物与聚合物的重量含量比为20~80%
- [0034] 进一步的,所述半导体金属氧化物可选自但不限于钼的氧化物、钒的氧化物、钨的氧化物、镍的氧化物、锌的氧化物、钛的氧化物中的任意一种或两种以上的组合,例如氧化钼、氧化钨、氧化钛、氧化锌、氧化镍等。
- [0035] 进一步的,所述共轭高分子可选自但不限于聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚硒吩、聚芴、聚醚酰亚胺或其衍生物中的任意一种或两种以上的组合。
- [0036] 进一步的,所述酸性物质可选自非氟化的聚合物,例如聚对苯乙烯磺酸或聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸),且不限于此。
- [0037] 本发明的另一个方面提供了前述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物的制备方法,其可以通过将半导体纳米金属氧化物颗粒、导电聚合物墨水均匀混合获得或者将半导体纳米金属氧化物颗粒与醇等溶剂同时加入至导电聚合物墨水中,经超声分散获得。
- [0038] 在一可行实施方案中,该制备方法包括:至少取纳米金属氧化物颗粒和或墨水、至少一种有机醇以及至少一种导电聚合物墨水均匀混合,形成呈流体状的所述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物。
- [0039] 进一步的,前述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物材料
- [0040] 作为可选的实施方案之一,该制备方法可以包括:
- [0041] (1)取金属和/或金属氧化物粉体与双氧水在第一溶剂中混合进行氧化反应,而后再将反应混合物静置,弃去沉淀物,并采用业界习用的方式,例如真空干燥方法除去所获上清

液中的溶剂,获得含纳米金属氧化物的粉体,所述金属和/或金属氧化物粉体中所含的金属元素可选自但不限于钼、钒、钨、镍、锌、钛中的任意一种或两种以上的组合;

[0042] (2) 将步骤(1)所获粉体均匀分散于第二溶剂中,并进行离心处理,而后取上清液超声分散,形成含纳米金属氧化物的墨水;

[0043] (3) 将步骤(2)所获含纳米金属氧化物的墨水与导电聚合物墨水均匀混合,形成所述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物。

[0044] 或者,也可按合适的质量浓度取步骤(1)获得的半导体纳米金属氧化物颗粒以及醇、丙酮等溶剂直接加入至导电聚合物墨水中,从而获得所述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物。

[0045] 其中,所述第一溶剂和第二溶剂可选自但不限于水、乙醇、丙醇和异丙醇中的任一种或两种以上的组合。

[0046] 进一步的,所述制备方法还可包括:

[0047] 在步骤(2)中,经上清液加入第三溶剂,再超声分散,形成半导体纳米金属氧化物墨水,再与主要由导电聚合物和第四溶剂组成的导电聚合物分散液,并在室温下通过超声分散或者磁力搅拌均匀混合,形成所述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物。其中,所述第三溶剂和第四溶剂可选自但不限于水、乙醇、丙醇和异丙醇中的任一种或两种以上的组合,但所述第三溶剂和第四溶剂不能同时为水。

[0048] 其中,所述半导体纳米金属氧化物墨水的浓度优选为5~30mg/ml。

[0049] 本发明的又一个方面提供了前述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物在制备有机电子器件,特别是有机光电器件中的应用,例如,作为有机光电器件的缓冲层材料。

[0050] 例如,以前述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物为墨水,通过旋涂,喷墨打印等方法制备得到缓冲层薄膜。

[0051] 本发明的再一个方面提供了一种薄膜,其包含前述的任一种金属氧化物-导电聚合物-醇组合物。

[0052] 进一步的,前述薄膜的制备方法可包括:取前述的任一种金属氧化物-导电聚合物-醇组合物印刷成膜,其中印刷方式可以选自但不限于旋涂、喷墨、丝网或凹版印刷。当然也可采用刮刀涂布等其它业界悉知的溶液加工方式制备成膜。

[0053] 本发明的再一个方面提供了一种有机电子器件,其包含前述的任一种金属氧化物-导电聚合物-醇组合物或前述的任一种薄膜。

[0054] 在一典型实施案例中,所述有机电子器件可以为太阳能电池或OLED器件。

[0055] 例如,所述有机电子器件可以为包含沿光照方向依次分布的阳极/空穴缓冲层/活性层(发光层)/电子缓冲层/阴极的倒置结构太阳能电池或底发射OLED器件。又例如,所述有机电子器件可以为包含沿光照方向依次分布的阴极/电子缓冲层/活性层(发光层)/空穴缓冲层/阳极的正置结构太阳能电池或顶发射OLED器件。其中,所述电子缓冲层可包含前述薄膜。

[0056] 进一步的,所述电子器件可以为主要由前述阳极、空穴缓冲层、活性层、电子缓冲层和阴极等形成的单层结构器件,或者也可以为以上述单层结构器件为基础构建的多层结构器件。

[0057] 进一步的,所述有机电子器件具有电光及光电转换特性,例如,可以为有机发光器

件, 光伏电池等。

[0058] 在一更为具体的实施例中, 一种金属氧化物-导电聚合物-醇组合物的制备方法如下:

[0059] (1) 以钼粉、钒粉、钨粉、镍粉、锌粉等金属或者其氧化物粉末为原料, 在水、乙醇或异丙醇中, 加入双氧水, 在持续搅拌下氧化反应12~24小时, 获得含有金属氧化物纳米颗粒的混合物。例如, 在一些实施例中, 氧化钼纳米颗粒的合成是通过以钼粉为原料, 在乙醇溶剂中, 加入双氧水反应24小时获得的。

[0060] (2) 反应所得混合物先后经过真空干燥-超声分散-离心-超声分散多步处理, 最后得到醇或者水分散的金属氧化物墨水。以制备 MoO_x ($2 < x < 3$) 乙醇分散的墨水为例: 首先将反应所得的混合物静置约2小时。反应容器底部有黑色沉淀物, 为未反应完全的金属钼粉末。后用移液腔移取上层蓝色清液, 置于真空干燥箱中抽真空2小时, 后保持在真空条件下干燥过夜。将干燥所得粉末再次分散于乙醇中, 经由超声分散-高速离心-超声分散获得稳定分散的纳米 MoO_x 墨水。

[0061] 更进一步的, 以 MoO_x ($2 < x < 3$)-PEDOT:PSS-乙醇组合物为例, 优选的反应体系为: 称取200目大小的高纯钼粉末为反应原料, 加入无水乙醇, 磁力搅拌30分钟使钼粉在乙醇中均匀分散。取浓度为40%双氧水, 缓慢加入钼粉-醇分散体系中, 持续磁力搅拌约24小时, 反应产物经过静置沉淀, 去除底部沉淀, 保留上层清液。将上层清液置于真空干燥箱中通过室温下真空干燥除去溶剂, 获得纳米氧化物粉末。将干燥获得的氧化物纳米粉末再次分散于乙醇、异丙醇或者水中, 通过长时间超声分散, 再经由4000rpm下离心10分钟。离心后, 去除底部沉淀, 留上清液, 即得纳米氧化物墨水。纳米氧化物墨水浓度可以采用如下方式标定: 取一定体积墨水真空干燥成粉末, 称量粉末的质量, 计算质量和体积的比值获得。其中, 所述纳米氧化物墨水的浓度优选为8~10mg/ml。

[0062] 前述纳米氧化物墨水可以通过加入醇或者水等溶剂配制成不同浓度的墨水。

[0063] 进一步的, 通过将金属氧化物的醇分散相(例如前述纳米氧化物墨水)与导电聚合物按照一定体积比混合获得金属氧化物-导电聚合物-醇组合物。以 MoO_x -PEDOT:PSS ($2 < x < 3$) 复合墨水的制备为例: 通过将等体积乙醇分散的 MoO_x 墨水注入到PEDOT:PSS中, 通过超声分散混合获得。

[0064] 更进一步的, 在应用前述金属氧化物-导电聚合物-醇组合物制备成膜, 例如缓冲层时, 其可以通过涂布刮刀、喷墨打印等方法在有机物表面或者ITO电极上制备获得阳极缓冲层。例如, 在一些实施例中倒置结构有机光伏器件的复合空穴缓冲层可以通过旋涂的方法在有机活性层表面沉积获得。

[0065] 与以真空蒸镀 MoO_x 等金属氧化物缓冲层相比, 藉由本发明工艺制备的金属氧化物-导电聚合物-醇组合物而进行的缓冲层制备工艺上与印刷法更兼容, 薄膜质量高, 且获得的空穴缓冲层对大气敏感性低。而与传统的聚合物阳极缓冲层相比, 本发明有更高的稳定性, 且将其沉积于有机活性层表面时可避免因需要对有机光活性层表面进行紫外臭氧, 氧等离子方式等的表面处理, 或者对聚合物进行改性时引入表面活性剂而导致聚合物缓冲层性能下降的弊端。

[0066] 以下结合附图及若干优选实施例对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0067] 实施例1: MoO_x - ($2 < x < 3$) PEDOT:PSS-乙醇组合物的制备及在有机光伏中的应用

[0068] 本实施例的具体制备工艺如下：

[0069] 1. MoO_x ($2 < x < 3$) 的制备：取250mg大小为200目的钼粉于10ml无水乙醇中，加入0.5ml (30%) 双氧水在600rpm磁力搅拌条件下进行24小时室温氧化反应，反应过程溶液的颜色逐渐由黑色迅速变为藏青色，1小时后转变为深蓝色。

[0070] 2. MoO_x 墨水的制备：24小时后，停止反应，静置2小时后，将上层清液置于真空干燥箱中通过室温下真空干燥除去溶剂，获得纳米氧化物粉末。将干燥获得的固体粉末再次加入适量乙醇超声分散10分钟，后于4000rpm下离心10分钟。离心完，取上层蓝色清液，再次超声分散，即获得 MoO_x 墨水。所得 MoO_x 墨水于室温下保存，也可加入适量乙醇稀释成不同浓度的墨水备用。参阅图1a-1b可知，在 MoO_x 墨水中金属氧化物颗粒尺寸约为5nm，且尺寸均匀，单分散性好。参阅图1c (左) 所示 MoO_x 薄膜的XPS图可知，Mo 3d包含232.6eV和231.6eV两个高斯峰，均对应于 Mo^{6+} ，说明 MoO_x 中Mo的价态主要为+6价；右图显示O 1s的峰位为530.5eV，对应于 O^{2-} 。

[0071] 3. MoO_x -PEDOT:PSS-乙醇组合物墨水的制备：取浓度为8mg/ml的 MoO_x 墨水1ml，以及1ml PEDOT:PSS (4083) 混合，超声分散2分钟，即得到 MoO_x -PEDOT:PSS混合墨水。

[0072] 4. 以 MoO_x -PEDOT:PSS为空穴缓冲层得倒置器件的制备：倒置器件结构包括ITO阴极，ZnO阴极缓冲层，P3HT:PC₆₁BM活性层， MoO_x -PEDOT:PSS复合空穴缓冲层以及Al或Ag阳极。器件和参比器件的结构分别为：

[0073] ITO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/ MoO_x /Ag，

[0074] ITO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/ MoO_x -PEDOT:PSS/Ag，

[0075] ITO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/e- MoO_3 /Ag。

[0076] 在P3HT:PC₆₁BM薄膜上旋涂 MoO_x 空穴缓冲层 ($s\text{-MoO}_x$)，采用3500rpm转速下旋涂60s，获得的厚度约为100nm的薄膜。旋涂 MoO_x -PEDOT:PSS采用2000~5000rpm转速下旋涂60s，转速为2200rpm, 3500rpm, 5000rpm下分别得到厚度为75nm, 50nm和30nm的薄膜。参阅图2a-2b可见，在P3HT:PC₆₁BM薄膜上旋涂 $s\text{-MoO}_x$, MoO_x -PEDOT:PSS薄膜后，其紫外区域和近红外区域的吸收增强，正好与 $s\text{-MoO}_x$ 以及PEDOT:PSS的吸收光谱位置吻合，说明 $s\text{-MoO}_x$, MoO_x -PEDOT:PSS墨水可以采用溶液旋涂的方法沉积在P3HT:PC₆₁BM表面。但请参阅图3a-3b，从薄膜的AFM图上 $s\text{-MoO}_x$ 和 MoO_x -PEDOT:PSS复合薄膜的表面粗糙度分别为2.8nm和0.8nm，可以看到通过与PEDOT:PSS复合， $s\text{-MoO}_x$ 薄膜上颗粒团聚明显得到改善。而再请参阅图4及下表1可知，不同厚度 MoO_x -PEDOT:PSS为空穴缓冲层的倒置器件 (下表 MoO_x -PEDOT:PSS所示)，以旋涂 MoO_x 层为空穴缓冲层的器件 (下表 $s\text{-MoO}_3$ 所示) 与真空蒸镀 MoO_3 为空穴缓冲层的器件 (下表e- MoO_3 所示) 具有相当的性能。

[0077] 表1 MoO_x -PEDOT:PSS为空穴缓冲层的倒置器件与真空蒸镀 MoO_3 为空穴缓冲层的器件的性能参数，器件结构 (按照依次层叠的顺序，下同) 为：ITO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/ MoO_x -PEDOT:PSS/Ag。

[0078]

器件	缓冲层厚度 (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
w/o	0 nm	0.279	5.33	35.7	0.531
e-MoO ₃	5 nm	0.617	6.79	63.8	2.67
s-MoO _x	100 nm	0.602	6.37	59.2	2.27
MoO _x -PEDOT:PSS	30 nm	0.610	7.40	60.5	2.73
MoO _x -PEDOT:PSS	50 nm	0.610	7.45	60.6	2.76
MoO _x -PEDOT:PSS	75 nm	0.610	7.40	59.6	2.69

[0079] 实施例2

[0080] 参考实施例1,分别制备结构如下的器件:

[0081] IT0/Zn0/P3HT:PC₆₁BM/MoO_x (2<x<3) -PEDOT:PSS/Al,[0082] IT0/Zn0/P3HT:PC₆₁BM/e-MoO₃/Al。[0083] 请参阅图5,溶液方法制备的MoO_x-PEDOT:PSS薄膜同样可以提高Al的功函数,获得与参比器件IT0/Zn0/P3HT:PC₆₁BM/e-MoO₃/Al相当的器件性能。

[0084] 实施例3:Zn0-PFN-甲醇组合物的制备以及在有机光伏中的应用

[0085] Zn0纳米颗粒的制备:

[0086] 取250mg大小为200目的锌粉于10ml无水乙醇中,加入0.5ml (30%) 双氧水在600rpm磁力搅拌条件下进行24小时室温氧化反应。

[0087] Zn0墨水的制备:

[0088] 反应停止后,静置2小时,将上层清液置于真空干燥箱中通过室温下真空干燥除去溶剂,获得纳米氧化物粉末。将干燥获得的固体粉末再次加入适量乙醇超声分散10分钟,后于4000rpm下离心10分钟。离心完,取上清液,经由超声分散,即获得颗粒尺寸为5~20nm纳米Zn0墨水。所得纳米Zn0墨水加入适量乙醇稀释成不同浓度的为10mg/ml的墨水备用。

[0089] Zn0-PFN-甲醇组合物墨水的制备:

[0090] 取8ml浓度为10mg/ml的纳米Zn0墨水与2ml浓度为1mg/ml的PFN-甲醇溶液混合,经过简单超声振荡混合即获得Zn0-PFN-甲醇墨水。

[0091] Zn0-PFN-甲醇阴极缓冲层的制备:

[0092] 可通过2000rpm转速下在P3HT:PC₆₁BM薄膜上旋涂前述Zn0-PFN-甲醇墨水而获得Zn0-PFN-甲醇电子缓冲层。该电子缓冲层具有与实施例1-2相近的性能。

[0093] 应当理解的是,本发明可用其他的不违背本发明的精神或主要特征的具体形式来概述。因此,无论从哪一点来看,本发明的上述实施例仅是对本发明的说明而不能限制本发明,权利要求书指出了本发明的范围,而上述的说明并未指出本发明的范围,因此在与本发明的权利要求书相当的含义和范围内的任何改变,都应认为是包括在权利要求书的范围

内。

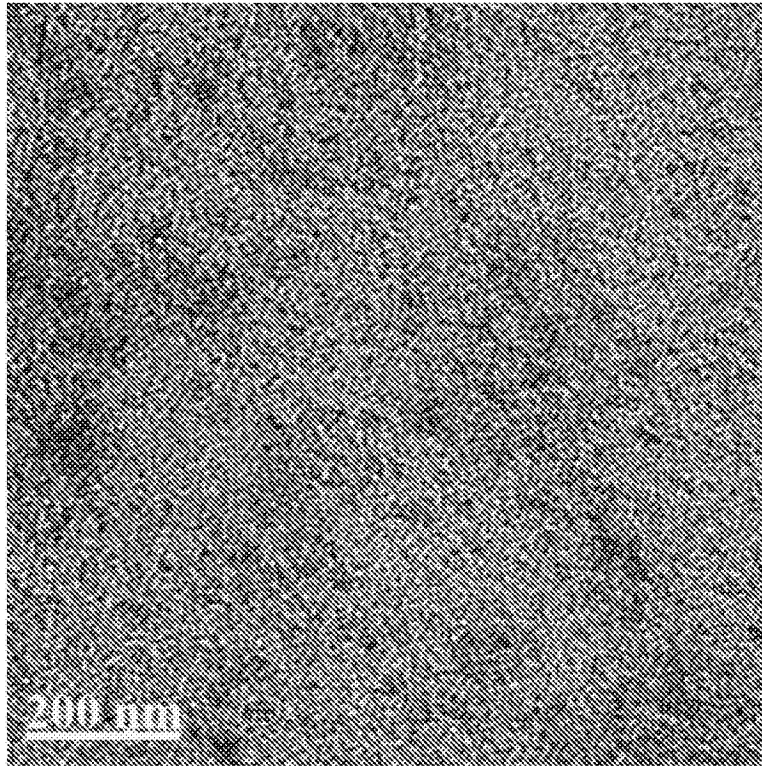


图1a

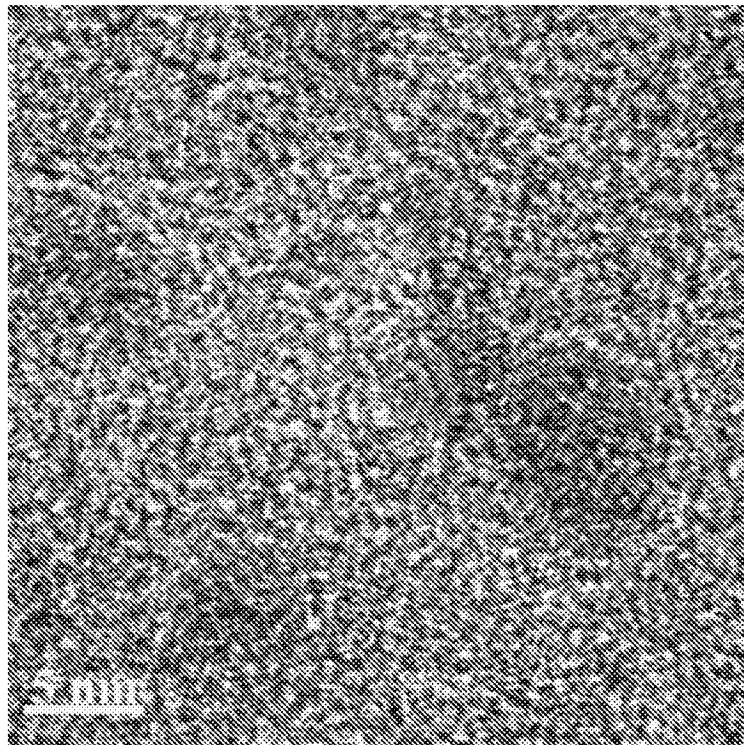


图1b

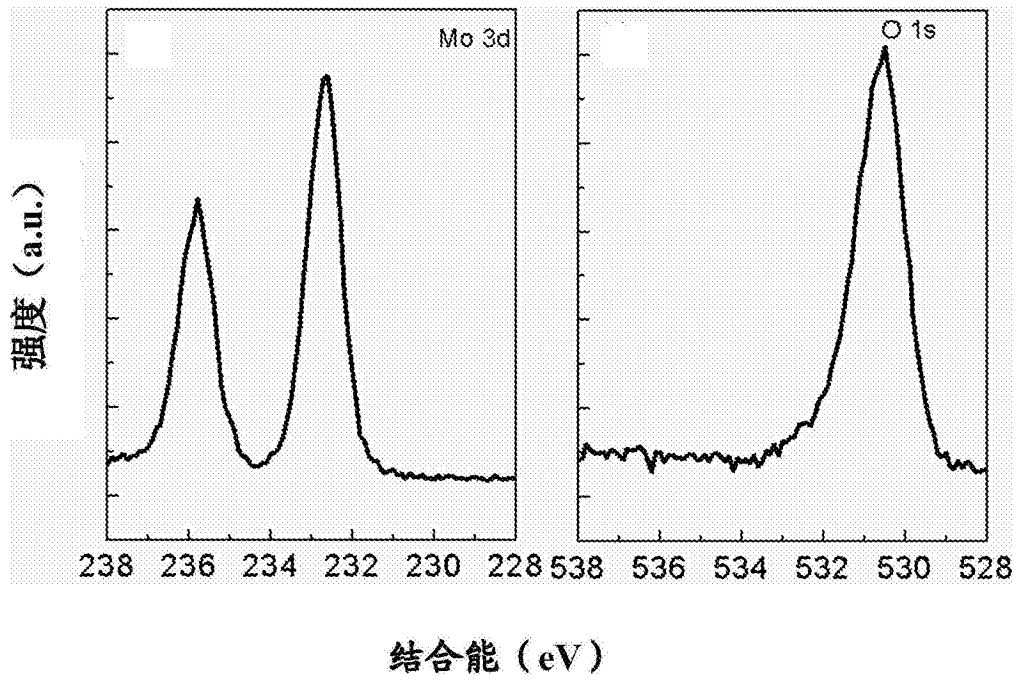


图1c

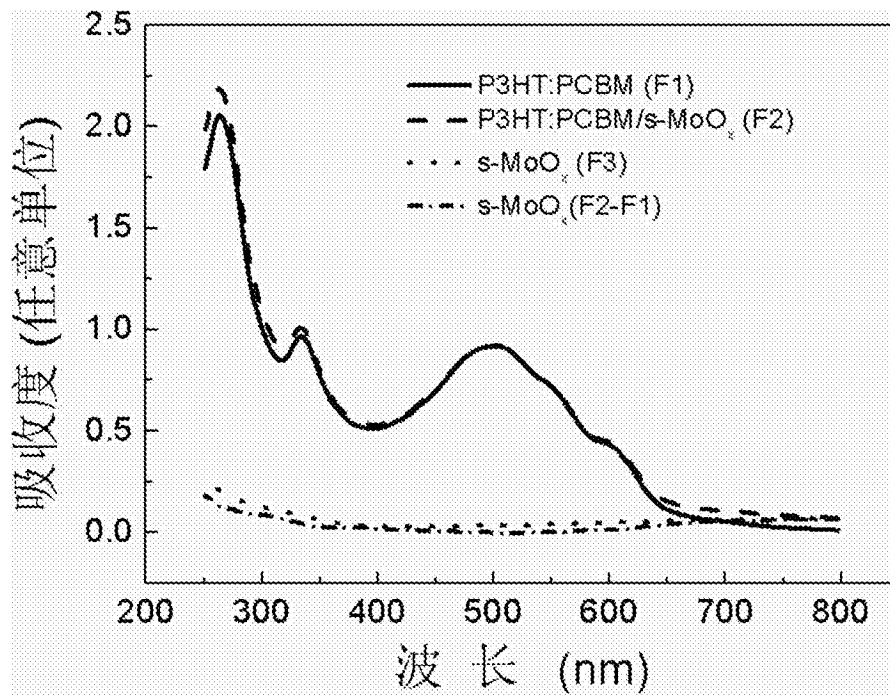


图2a

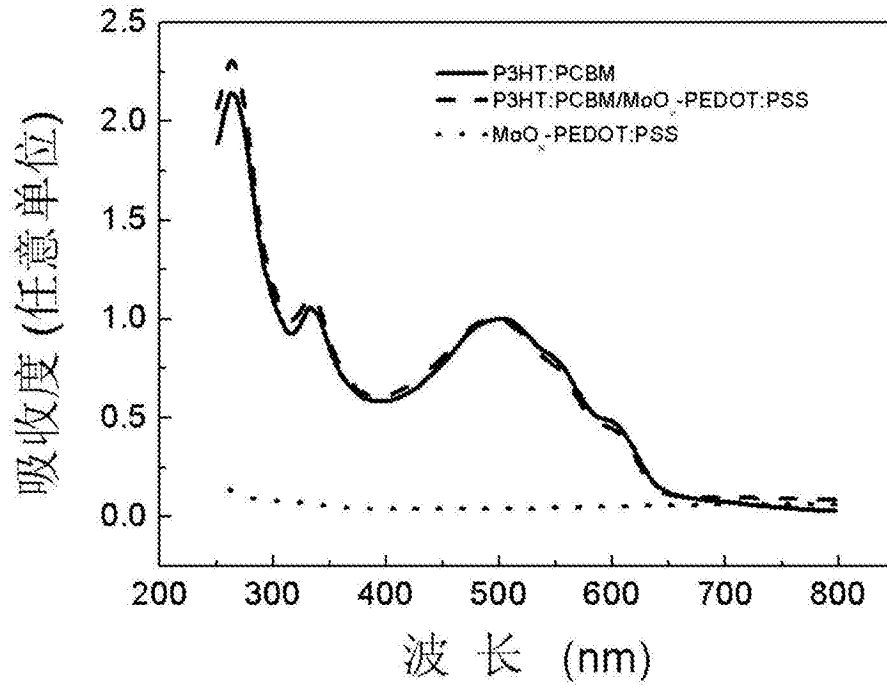


图2b

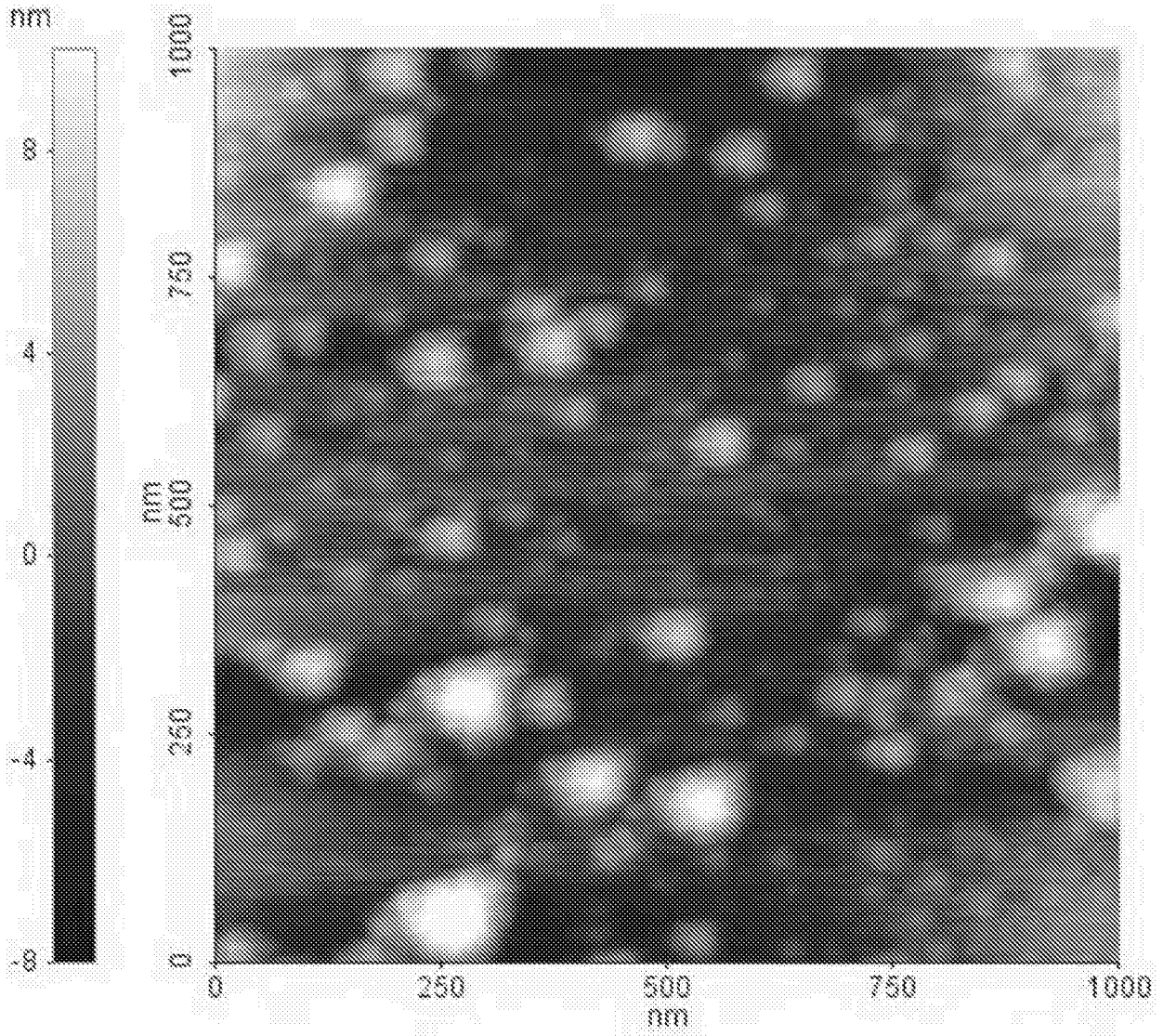


图3a

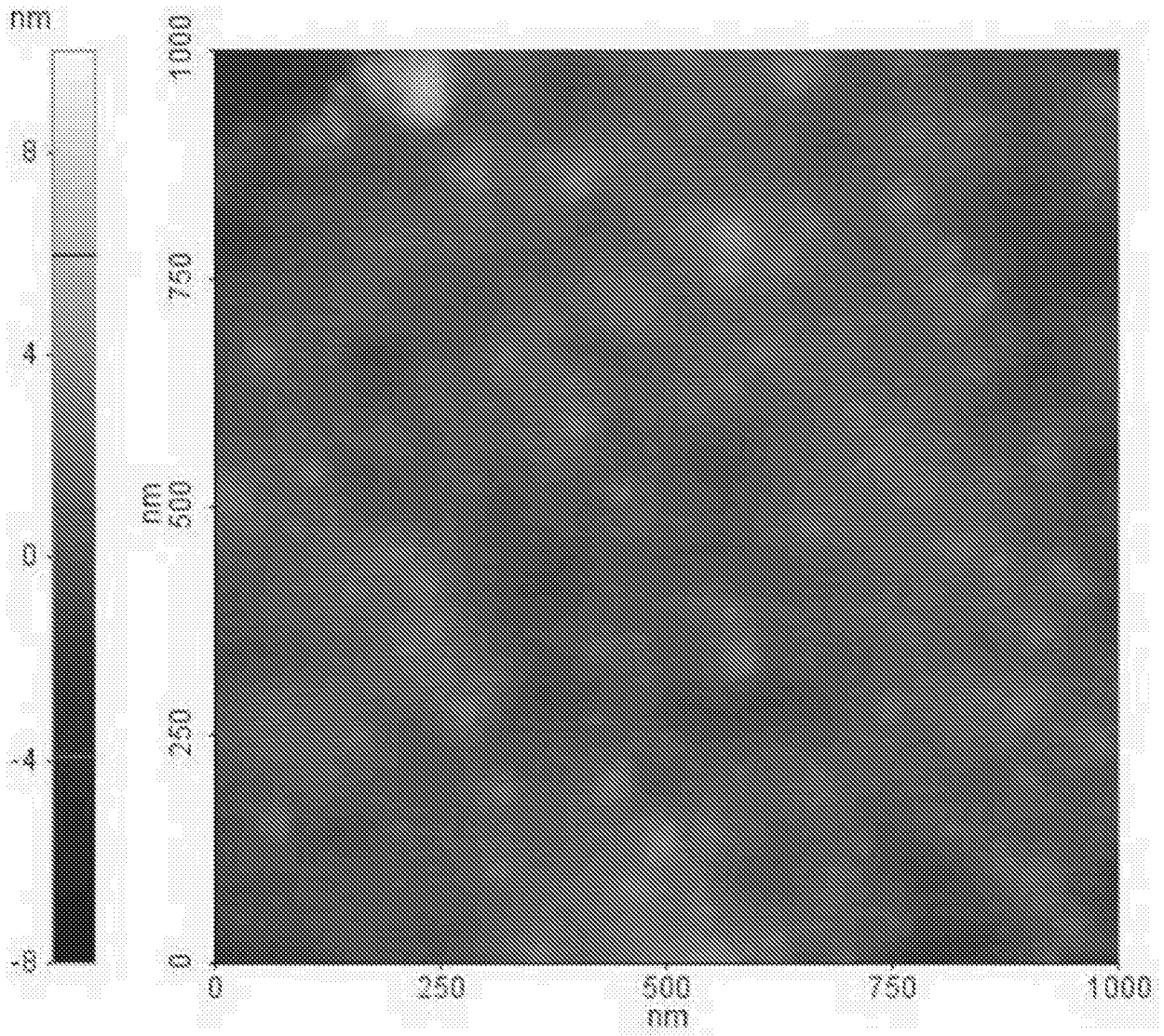


图3b

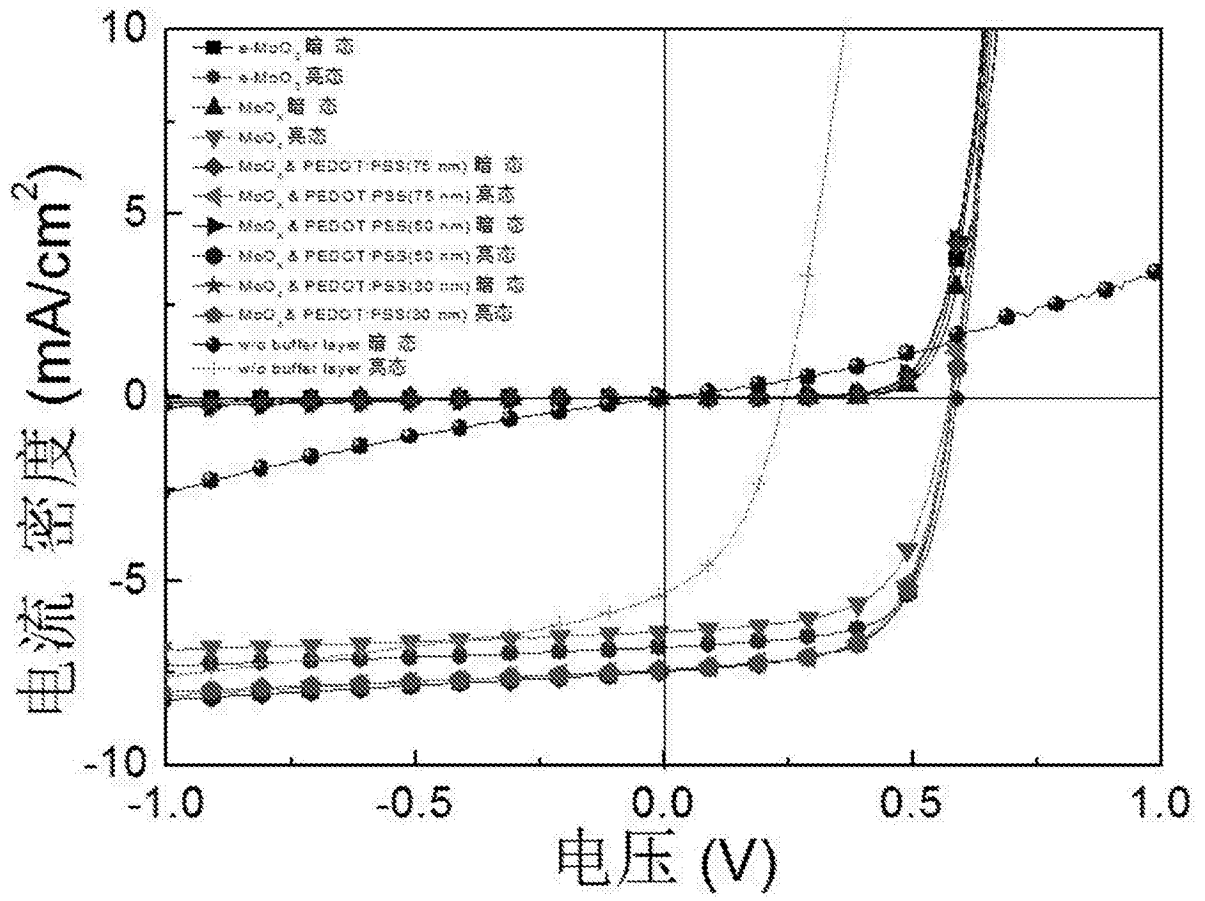


图4

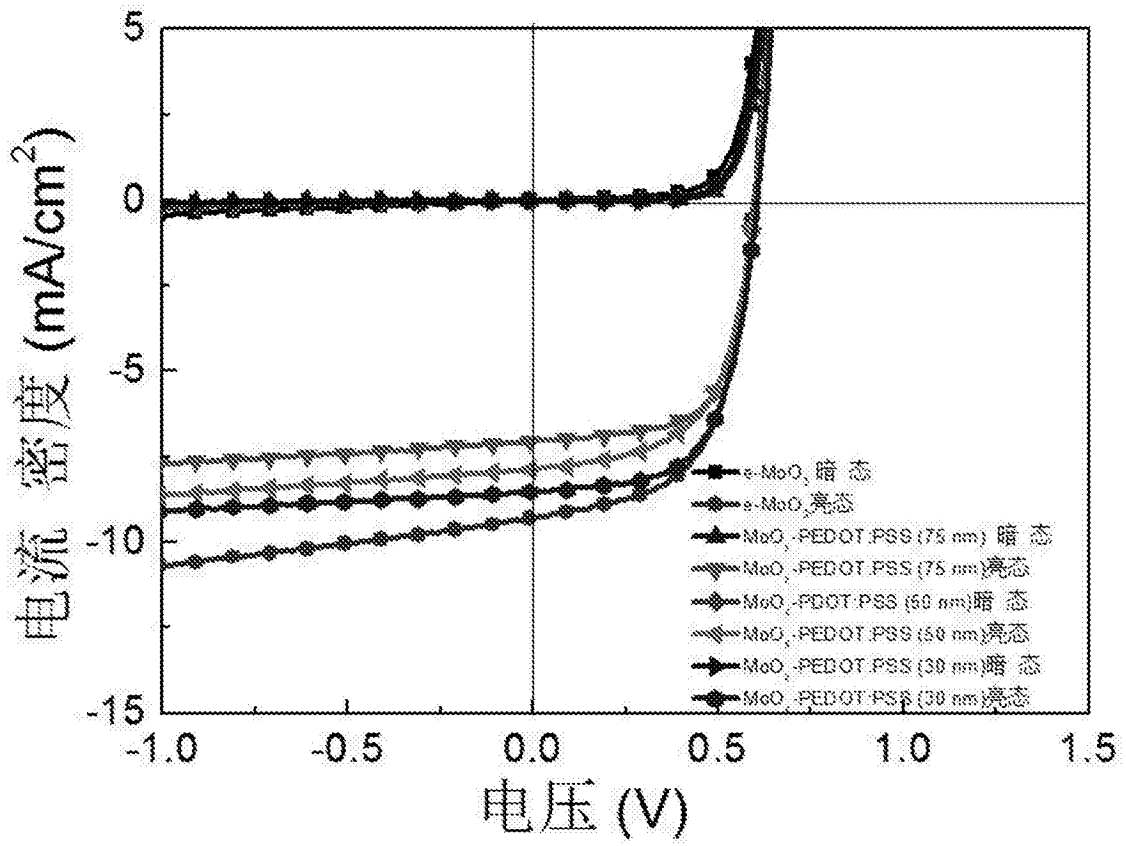


图5