

有机太阳能电池空穴传输材料的研究进展

袁峰¹, 周丹¹, 谌烈², 徐海涛^{1,2}, 陈义旺²

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063;

2. 南昌大学化学学院, 南昌 330031)

摘要: 有机太阳能电池是新一代固态薄膜电池, 报道的能量转化效率已接近15%, 成为可再生能源领域的研究热点。空穴传输材料是构成有机太阳能电池的重要组成部分, 对有机太阳能电池的能量转换效率和稳定性有重要影响。目前应用于有机太阳能电池的空穴传输材料分为无机空穴传输材料和有机空穴传输材料两大类。无机空穴传输材料的选择范围较窄, 电池加工工艺相对苛刻。开发各类能级匹配、空穴迁移率高的有机空穴传输材料是提高有机太阳能电池能量转换效率和稳定性的有效手段, 成为目前的开发重点。本文主要综述了有机空穴传输材料分子结构对有机太阳能电池能量转换效率、填充因子、开路电压、短路电流和稳定性的影响, 并对其能级、空穴迁移率、添加剂的使用等进行了讨论。最后详细论述了有机空穴传输材料未来的研究重点和发展趋势。

关键词: 有机太阳能电池; 空穴传输材料; 能级; 空穴迁移率; 能量转换效率

中图分类号: O631

文献标志码: A

Research Progress of Hole transport Materials for Organic Solar Cells

YUAN Feng¹, ZHOU Dan¹, CHEN Lie², XU Hai-tao^{1,2*}, CHEN Yi-wang^{2*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University,

Nanchang 330063, China; 2. College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031,

China)

Abstract: As a new generation of solid-state film cells, the organic solar cells have become the research focus in the field of renewable energy sources, and the reported power conversion efficiencies are close to 15%. The hole transport material (HTM), a critical component of the organic solar cells, has a major impact on the power conversion efficiency and stability of the organic solar cells. At present, the hole transport materials (IHTMs) used in organic solar cells can be divided into two main categories: the inorganic hole transport materials (IHTMs) and the organic hole transport materials (OHTMs). The organic solar cells with IHTMs can achieve satisfied

收稿日期: 2018-05-31

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年科学基金(51425304); 国家自然科学基金(51673091, 2176020114, 51673092, 51703091)

作者简介: 袁峰 (1993-), 男, 江西人, 硕士生, 主要研究方向为有机太阳能电池。E-mail: 1393185074@qq.com

通信联系人: 陈义旺, E-mail: ywchen@ncu.edu.cn; 徐海涛, haitaoxu@nchu.edu.cn

efficiencies, however, these IHTMs are not suitable for the large-scale printing because they need high-temperature vacuum evaporation process. Recently, a large number of OHTMs have been synthesized and successfully used in the organic solar cells. To explore the OHTMs with matched energy levels and higher hole mobility is an effective way to increase the power conversion efficiency and stability of organic solar cells. Therefore, the OHTMs are the present research hotspots of the development of HTMs. Currently, PEDOT:PSS is one of the most commonly used OHTMs. Unfortunately, due to its acidity and hygroscopicity, PEDOT:PSS is unfavorable for the long-term stability of organic solar cells, hindering its long-term manufacturing and application. Meanwhile, OHTMs based on conjugated electrolytes have been evaluated, which can significantly increase the power conversion efficiency of the organic solar cells. In this paper, the effects of molecular structure of conjugated electrolyte-based OHTMs on the power conversion efficiency, fill factor, open-circuit voltage, short-circuit current, and stability are summarized. Furthermore, the energy level, hole mobility, and use of additives are thoroughly discussed. Although some problems still exist in the application of OHTMs, their solution-processing and flexible modification can provide wide space to the development of organic solar cells. The coexistence of challenge and opportunity in this field suggests that with the innovation of OHTMs, the organic solar cells with high power conversion efficiency, high stability, and large-scale manufacturing will emerge in near future, and such organic solar cells possess excellent commercialization prospect.

Key words: organic solar cells; hole transport materials, energy level; power conversion efficiency

能源和环境问题是当前人类面临的两个最紧迫需要解决的问题, 低碳经济是当今最热门的话题。太阳能是取之不尽、用之不竭的绿色能源, 将太阳能转换成电能的太阳电池是解决能源和环境问题、发展低碳经济的途径之一。目前研究和开发的太阳电池有单晶硅、多晶硅、碲化镉和铜铟镓硒薄膜半导体、有机太阳电池等。前几种无机太阳电池已经实现了商品化, 能量转换效率介于22%~31%之间, 但其缺点是电池制备成本高、原材料生产过程能耗高、污染重, 这大大限制了他们的推广应用。近年来兴起的有机太阳电池具有原料来源丰富、可设计性强、制备工艺简单、全固态、成本低、重量轻、可制成柔性器件等突出优点^[1], 近年来成为新一代太阳电池的研究热点。

1 有机太阳电池研究进展

第一个有机太阳电池是 1958 年 kearns 和 Calvin 将酞菁镁夹在两个功函数不同的电极之间制备的, 但能量转换效率(Power conversion efficiency, 简写 PCE)很低^[2]。1986 年, 柯达公司的邓青云博士设计了第一个双层异质结有机太阳电池, PCE 达到 1%^[3]。异质结概念的引入, 为有机太阳电池的研究开辟了一个新的方向。1995 年, Heeger 第一次提出了体异质结有机太阳电池的概念^[4]。基于这种思想, 2001 年, Shaheen 课题组基于聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-苯乙炔](MDMO-PPV):[6,6]-苯基 C61 丁酸甲酯(PC₆₁BM)体

系, 第一次报道了 PCE 达到 2.5% 的有机太阳电池, 自此有机太阳电池进入了一个高速发展的时期^[5]。2003 年, Sariciflci 课题组报道了基于聚 3-己基噻吩(P3HT)为给体, 富勒烯衍生物 PC₆₁BM 为受体的体异质结有机太阳电池, PCE 达到 3.5%^[6]。2010 年, Yu 课题组报道了一种带隙为 1.8 eV 的窄带隙聚合物给体聚[[4,8-二[(2-乙基己基)氧代]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基]-交替-[3-氟-2-[(2-乙基己基)羰基]噻吩并[3,4-b]噻吩二基]](PTB7), 与[6,6]-苯基 C71 丁酸甲酯(PC₇₁BM)共混, 电池实现了 7.4% 的能量转换效率^[7]。2016 年, 北京大学肖卫教授和中科院化学所侯剑辉研究员相继开发了性能超过富勒烯的非富勒烯受体材料, 将有机太阳电池的效率提高到了 14%^[8-19]。随着高性能给体和受体材料的不断研发, 截止 2018 年 5 月, 单节有机太阳电池的效率已经超过 14%^[20], 叠层电池的效率接近 15%^[21]。McGehee 课题组的研究指出, 有机太阳电池的理论寿命能够达到 7 年^[22]。随着高性能材料的不断研发, 以及众多科研课题组的卓越工作, 比如李永舫院士课题组、曹镛院士课题组等, 有机太阳电池的效率 and 稳定性还在继续提高。

2 有机太阳能电池空穴传输材料的作用

有机太阳电池由正极、空穴传输层、活性层、电子传输层和负极组成。其中, 空穴传输层是有机太阳电池的重要组成部分。空穴传输层能够调控并稳定正极与活性层之间能级匹配, 降低界面能垒, 提高电池能量转换效率^[23]; 能够使电极与活性层之间形成欧姆接触, 促进电荷提取和分离, 减少电荷复合, 提高空穴提取效率^[24]; 能够平滑正极表面, 改善正极与活性层之间界面的稳定性, 提高电池寿命。能够调控活性层聚集态形貌和光吸收, 提高电池能量转换效率^[25]。但目前, 稳定性好、能量转换效率高、可大规模生产的空穴传输材料是极度短缺的。

3 有机太阳能电池无机空穴传输材料的研究进展

应用于有机太阳能电池的空穴传输材料分为无机空穴传输材料和有机空穴传输材料两大类。目前, 最常用的无机空穴传输材料是 p-型过渡金属氧化物。2006 年, Shrotriya 课题组^[26]将两种 p-型过渡金属氧化物 MoO₃ 和 V₂O₅ 用于有机太阳电池空穴传输层。这两种 p-型过渡金属氧化物能有效阻止 ITO 正极(目前广泛使用氧化铟锡(ITO)导电玻璃作为有机太阳电池的正极)与活性层之间的化学反应, 提高了电池的稳定性。并且, 他们具有高的透光率和合适的功函数, 能有效提高电池能量转换效率。2008 年, Zhang 课题组^[27]及 Marks^[28]课题组将 NiO_x 用于有机太阳电池空穴传输层, NiO_x 能有效阻挡电子, 并促进电极与活性层形成欧姆接触, 在最优 NiO_x 厚度条件下, 电池的能量转换效率和稳定性显著提高。2009 年, Han 课题组^[29]报道了另外一种有机太阳电池空穴传输材料 WO₃。WO₃ 能有效平滑 ITO 表面, 显著提高电池并联电阻, 明显降低光照条件下的电荷复合概率, 基于 P3HT/PC₆₁BM 活性层的有机太阳电池的填充因子高达 0.70。除 MoO₃、NiO_x 和 WO₃ 之外, Fe₃O₄^[30]、CuO^[31]、RuO₂^[32]、CrO_x^[33]等 p-型过渡金属氧化物也被报道用作有机太阳电池的空穴传输材料。为了降低电池制作成本, 研究人员正在开发可溶液加工的 p-型过渡金属氧化物空穴传输材料^[34]。开发路线主要有两条: 第一条路线是先制备 p-型过渡金属氧化物前驱体水分散液, 旋涂成膜后,

再高温退火成膜, 获得空穴传输层, 但由于退火膜的形貌无法控制, 导致电池的重复性较差^[35]; 另一条路线是先用聚合物稳定 p-型过渡金属氧化物纳米粒子, 再分散在有机溶剂中, 旋涂成膜后用等离子体处理掉聚合物, 并在 N_2 下高温退火成膜, 此路线工艺复杂, 导致电池成本过高^[36]。

无机空穴传输材料的显著优点是功函数合适、光透过率高、稳定性好、能量转换效率高, 但存在的明显缺陷是需要真空蒸镀加工, 导致电池成本过高, 不适宜大规模生产过程。而可溶液加工的无机空穴传输材料要适应大规模生产过程, 还需要对其加工方式进行更深入的研究。

4 有机太阳能电池有机空穴传输材料的研究进展

目前, 有机太阳能电池最常用的有机空穴传输材料是聚乙撑二氧噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)。PEDOT:PSS 能够溶液加工, 可大规模生产; 能够平滑 ITO 电极粗糙表面, 减少漏电; 能够提高并稳定 ITO 电极的功函数, 提高电荷传输和空穴收集效率, 从而提高电池能量转换效率。但是, PEDOT:PSS 具有酸性, 会腐蚀 ITO, 从而降低电池的稳定性^[37, 38]。PEDOT:PSS 易吸水潮解, 也会降低电池的稳定性。特别地, PEDOT:PSS 电导率不高, 纵向空穴传输效率低, 不利于与活性层接触, 影响电池能量转换效率。电导率不高还导致 PEDOT:PSS 优化电池能量转换效率的程度对其厚度非常敏感, 过薄的 PEDOT:PSS 层存在针孔漏洞会造成漏电流, 过厚的 PEDOT:PSS 层则会增加器件的串联电阻, 目前 PEDOT:PSS 的厚度要求严格控制在 30~40 nm, 这给电池制作带来了困难, 限制了 PEDOT:PSS 的大规模应用^[39, 40]。针对 PEDOT:PSS 电导率不高难题, 目前主要采用两种方法提高 PEDOT:PSS 电导率: 一是通过共混掺杂, 在 PEDOT:PSS 溶液中直接掺杂某些物质, 如溶剂、粒子等, 调控 PEDOT 相与 PSS 相的分离结构, 改变 PEDOT 链的构象^[41], 达到提高 PEDOT:PSS 电导率的效果; 二是采用溶剂、表面活性剂、酸等对 PEDOT:PSS 进行修饰改性, 调控 PEDOT:PSS 与活性层间的接触性能^[42], 从而提高电导率。本课题组尝试将低成本聚电解质磺化聚醚砜 (SPES) 旋涂在 PEDOT:PSS 膜上, 对 PEDOT:PSS 膜进行表面修饰改性, 发现 SPES 可以部分替代 PEDOT:PSS 中不导电的 PSS 相, 形成连续的 PEDOT 导电区域, 从而显著提高 PEDOT:PSS 的电导率^[43]。另外, 将液晶化的离子液体 (LCILs) 旋涂于 PEDOT:PSS 膜表面, 利用 LCILs 诱导 PEDOT 微观形貌的有序, 也可以有效提高 PEDOT:PSS 的电导率^[44]。针对 PEDOT:PSS 具有酸性, 会腐蚀 ITO 电极, 不利于电池稳定的难题, 本课题组尝试采用溶液法将 MoO_3 层引入 ITO 与 PEDOT:PSS 膜之间, 发现 MoO_3 层可以有效避免酸性 PEDOT:PSS 对 ITO 的腐蚀, 可以有效提高了电池的稳定性。基于 MoO_3 /PEDOT:PSS/LCILs 空穴传输层, P3HT:PC₆₁BM 活性层, 有效面积为 18 mm² 的电池, 能量转换效率提高了 30%, 同时表现出优良的稳定性, 这为制备高效率、高稳定电池提供了可参考的方法^[45]。

与 PEDOT:PSS 性质相似的可溶性导电聚合物-聚苯胺(PANI)也被用作有机太阳能电池空穴传输材料。但 PANI 的电导率低于 PEDOT:PSS, 导致基于 PANI 电池的能量转换效率低于 PEDOT:PSS 电池。文献报道, 基于 PANI 空穴传输层, 聚[(4,4'-二(3-(2-乙基-己基)二噻吩并[3,2-b:3'-d]噻咯)-2,6-二基-交替-(2,5-(3-(2-乙基

己基)噻吩-2-基)噻唑并[5,4-d]噻唑]](PSEHTT):茚 C60 双加成物(ICBA)体系活性层, 电池的能量转换效率达到 6.87%^[46]。为了改善 PANI 的导电性, Hou^[47]课题组使用盐酸掺杂 PANI, 制备了高电导率空穴传输材料 HAPAN, 基于 HAPAN 空穴传输层, 聚[2-乙基己基-6-(4,8-二(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-3-氟代噻吩并[3,4-b]噻吩-2-羧基](PBDTTT-EFT):PC₇₁BM 体系活性层, 电池的能量转换效率达到 9.05%。

2014 年, 诺贝尔奖获得者 Heeger 教授率先提出使用共轭聚电解质作为有机太阳能电池空穴传输材料的设想。共轭聚电解质由共轭主链和接有离子基团的侧链两部分组成。共轭主链提供骨架并决定材料的光学、电学及理化性能, 接有离子基团的侧链决定材料的聚集行为、溶解性及成膜性等性能。通过改变共轭主链或侧链离子基团的组成, 可以实现材料光学吸收、能级、聚集形态、溶解性等性能的有效调控。与 PEDOT:PSS 相比, 共轭聚电解质具有如下优点: 首先, 共轭聚电解质可以简单地通过改变共轭主链或侧链的组成, 实现对光学性能、电学性能等性能进行调控, 这赋予了我们广阔的设计空间; 其次, 共轭聚电解质是中性的, 这可以有效避免 ITO 电极与活性层发生反应, 可以有效提高电池稳定性; 再次, 高功函的共轭聚电解质可以有效降低 ITO 电极与活性层给体之间的界面能垒, 有利于界面欧姆接触的形成; 从次, 共轭聚电解质可以在室温下使用水或醇等溶液加工, 适合卷对卷大规模生产; 最后, 共轭聚电解质在可见光区或近红外区吸光弱, 有利于提高活性层捕获光子, 从而提高能量转换效率。另外, 共轭聚电解质在非极性溶剂中溶解性低, 可以放心地进行电池制备, 而不用担心层间腐蚀。共轭聚电解质的上述优势, 为开发性能优良、适合大规模生产的有机太阳能电池空穴传输材料提供了机会。

Heeger 课题组报道了第一种共轭聚电解质空穴传输材料聚[2,6-(4,4-二-丁基磺酸钾-4 氢-环戊二烯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩)-交替-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)](CPE-K) (分子结构见图 1) ^[48-50]。CPE-K 的 pH 值 7.56, 呈中性, 不会腐蚀 ITO 电极, 可以有效提高电池的稳定性。CPE-K 的功函数为-5.1 eV, 可以有效降低 ITO 与活性层给体之间的界面能垒, 从而提高空穴提取效率。CPE-K 在水/醇溶剂中溶解度高且成膜性优良, 表现出低温环保加工能力, 适合卷对卷大规模生产。CPE-K 共轭主链与侧链离子间的自掺杂效应可以有效消除电荷传输的不均匀性, 降低电池串联电阻, 从而提高电池能量转换效率。使用 CPE-K 作为空穴传输层, PTB7:PC₇₁BM 体系作为活性层的电池, 获得了 8.2%的效率 (电池性能参数见表 1)。但是, CPE-K 存在的显著缺点是电导率低($1.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 用作空穴传输层时必须加工得非常薄(~8 nm)才能获得最佳的空穴传输层修饰效果, 这给电池制作带来了困难。

2015 年, Heeger 课题组又报道了另一种共轭聚电解质空穴传输材料聚[2,6-(4,4-二-丁基磺酸钠-4 氢-环戊二烯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩)-交替-1,4-苯](CPEPh-Na) ^[51]。CPEPh-Na 呈中性, 不会腐蚀 ITO 电极。CPEPh-Na 的功函数为-5.2 eV, 比 CPE-K 能更有效的降低 ITO 与活性层给体之间的界面能垒。使用 CPEPh-Na 作为空穴传输层, 聚[4,8-二(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基-交替-(4-(2-乙基己基)-3-氟代噻吩并[3,4-b]噻吩)-2-羧基-2,6-二基]](PTBT-Th):PC₇₁BM 体系作为活性层的电池, 获得了 9.0%的优异效率

(电池性能参数见表1)。但是, CPEPh-Na 也存在电导率低的明显缺点, 用作空穴传输层时, 同样必须加工得非常薄 (~8 nm) 才能获得最佳能量转换效率, 电池能量转换效率会随 CPEPh-Na 厚度的增加而迅速衰减, 这限制了其大规模生产。

2017 年, 中科院化学所侯剑辉课题组合成了共轭聚电解质空穴传输材料聚[2,6-(4,4-二-丁基磺酸钠-4 氢-环戊二烯并[2,1-b;3,4-b']二噻吩)-交替-4,4'-联苯] (PCP-Na)^[52]。PCP-Na 除了具备 pH 中性、可水/醇溶液室温加工等优点外, 功函数更是高达 -5.22 eV, 更有利于促进 ITO 电极与活性层之间形成欧姆接触。使用 PCP-Na 作为空穴传输层, 聚[(2,6-(4,8-二(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)苯并[1,2b:4,5-b']二噻吩)-交替-(1,3-二(5-噻吩-2-基)-5,7-二(2-乙基己基)苯并[1,2-c:4,5-c]二噻吩-4,8-二酮))(PBDBT):3,9-二((Z)-1-(6-(二氰基甲基)-2-甲基-5,6-二氢-6 氢-环戊[b]噻吩-6-羰基-5-基)乙撑)-5,5,11,11-四(4-己基苯基)二噻吩[2,3-d:2',3'-d']-苯并二茚并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(ITCC-M)体系作为活性层的电池, 获得了 10.1% 的高效能量转换效率。但是, PCP-Na 电导率低也较低, 只有 $1.66 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 用作空穴传输材料时, 加工厚度需要控制在 5~6 nm 才能获得最佳能量转换效率, 这限制了其广泛应用。

表 1 有机太阳电池性能参数

Table 1 Device characteristics of organic solar cells

AL	HTL	ETL	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	Ref
PTB7:PC ₇₁ BM	CPE-K	Ca	0.71	16.29	69	8.2	48-50
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	CPEPh-Na	ZnO	0.78	16.80	69	9.0	51
PBDBT:ITCC-M	PCP-Na	PFN-Br	1.03	14.8	66	10.1	52
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	PCPDT-T	PFN	0.77	16.3	61	9.3	53
PBDT-TS1:PC ₇₁ BM	PFS	Ca	0.78	18.0	66	9.76	54
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	p-PFP-HD	PFN	0.78	16.1	68	8.9	55
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	p-PFP-O	PFN	0.78	16.6	70	9.2	56
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	PhNa-1T	Bis-C ₆₀	0.79	17.0	71	9.89	57
PTB7:PC ₇₁ BM	PhNa-1T	PFN	0.75	16.0	69	8.18	57
P3TI:PC ₇₁ BM	PEDOT-S	Ca	0.69	12.9	58	5.12	58
P3HT:PC ₆₁ BM	SPDPA	Ca	0.60	10.3	68	4.20	59
P3HT:PC ₆₁ BM	P3CPenT	TiO ₂	0.56	9.3	67	3.4	60

Active layer, abbreviated as AL; Hole transport layer, abbreviated as HTL; Electron transport layer, abbreviated as ETL; Short-circuit current density, abbreviated as J_{SC} ; Open-circuit voltage, abbreviated as V_{OC} ; Fill Factor, abbreviated as FF.

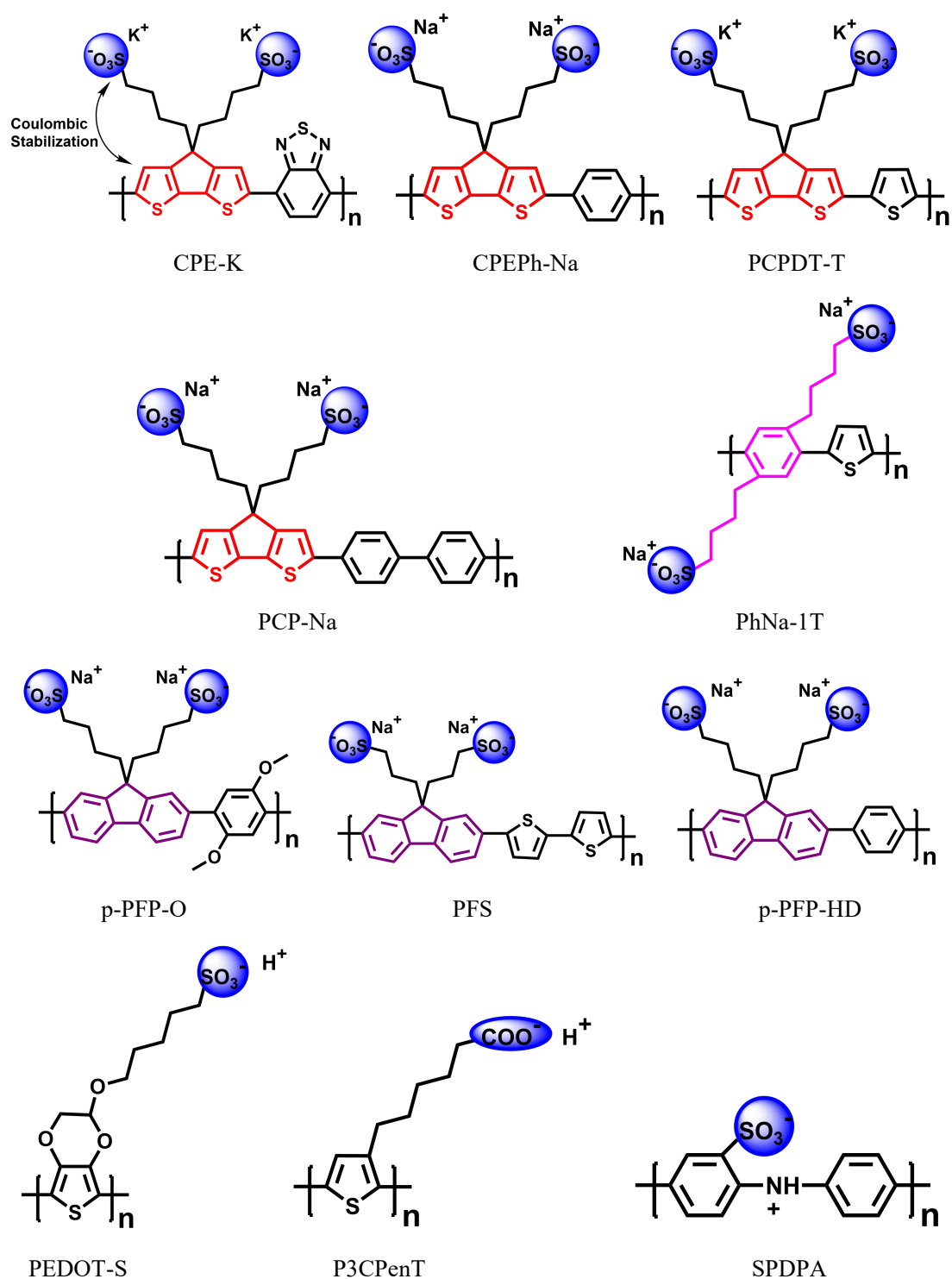


图 1 共轭聚电解质分子结构

Fig. 1 Molecular structures of conjugated polyelectrolyte

CPE-K、CPEPh-Na 以及 PCP-Na 的结构特点是共轭主链中包含环戊噻吩单元。环戊噻吩单元具有优良的给电子能力, 可以与侧链阴离子单元产生自掺杂效应, 可以增加极化子浓度, 从而提高电导率, 降低电池串联电阻, 提高电池短路电流和填充因子。自掺杂效应还可以在电极与活性层之间诱导产生内建电场, 且内建电场偶极方向指向电极, 从而可以有效提高电池开路电压, 进而提高电池能量转换效率。利用环戊噻吩单元可与侧链阴离子单元产生自掺杂效应的特性, 本课题组通过向环戊噻吩共轭主链中引入

给电子能力强、共面性好的噻吩单元的方式,制备了一种新共轭聚电解质聚[2,6-(4,4-二-丁基磺酸钾-4-氢-环戊二烯并[2,1-b;3,4-b']二噻吩)-交替-2,5-噻吩](PCPDT-T)^[53],提高了自掺杂效应强度,增加了极化子浓度,提高了电导率,空穴迁移率达到 $9.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,高于相同条件下 PEDOT:PSS 的空穴迁移率 $2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。使用 11 nm PCPDT-T 作为空穴传输材料,PTBT-Th:PC₇₁BM 体系作为活性层的电池,获得了 9.3% 的优异效率。PCPDT-T 高空穴迁移率的特点,决定了其厚度敏感性较低,在 PCPDT-T 厚度达到 50 nm 时,电池仍能保持 7.1% 的效率,这对于降低电池加工工艺难度,促进电池大规模生产,具有重要意义。

环戊联噻吩单元的明显缺点是最高占据分子轨道(HOMO)较高,由其构成的共轭聚电解质空穴传输层材料的 HOMO 也较高。高 HOMO 能级空穴传输材料修饰 ITO 电极功函数的效果有限,导致 ITO 电极与活性层之间存在能垒,影响空穴的传输与分离,进而影响能量转换效率的提高。通过向共轭聚电解质主链引入吸电子单元(简称 A 单元)的方式,与给电子的环戊联噻吩单元(简称 D 单元)共聚,设计构筑 D-A 结构的共轭聚电解质主链,可以有效调节环戊联噻吩基共轭聚电解质空穴传输材料的 HOMO 能级。

与环戊联噻吩单元比较,茈单元的 HOMO 能级较低,决定了由茈构成的共轭聚电解质空穴传输材料的 HOMO 较低。低 HOMO 能级空穴传输材料可以有效修饰 ITO 电极的功函数,降低甚至消除 ITO 电极与活性层之间的界面能垒,使 ITO 与活性层形成欧姆接触,促进空穴传输与分离,显著提高电池填充因子与短路电流,进而提高能量转换效率。

侯剑辉课题组合成了茈基共轭聚电解质空穴传输材料聚[9,9-(3,3-二-丙基磺酸)-茈-2,7-二基-交替-(2,2'-联噻吩-5,5')-二基](PFS)。PFS 的 HOMO 能级是 -5.15 eV,使用 PFS 修饰的 ITO 电极的功函数达到 -5.08 eV,可以有效降低 ITO 电极与活性层之间的界面能垒。使用 PFS 作为空穴传输材料,PBDT-TS1:PC₇₁BM 体系作为活性层,当 PFS 厚度为 7 nm 时,电池能量转换效率最佳,达到 9.76%^[54]。但是,PFS 的电导率较低,用作空穴传输材料时,同样必须加工得非常薄(~7 nm)才能获得最佳能量转换效率。

Lee 课题组也合成了茈基共轭聚电解质空穴传输材料高度氧化聚[9,9-(4,4-二-丁基磺酸钠)-茈-2,7-二基-交替-1,4-苯](p-PFP-HD)和聚[9,9-(4,4-二-丁基磺酸钠)-茈-2,7-二基-交替-1,4-(2,5-二甲氧基)-苯](p-PFP-O)。使用 p-PFP-HD 和 p-PFP-O 修饰后,ITO 电极的功函数分别达到 -5.05 eV 和 -5.26 eV。p-PFP-O 修饰 ITO 电极的功函数高于 p-PFP-HD 修饰的电极,决定了 p-PFP-O 修饰 ITO 电极与活性层之间的界面能垒将更小,更有利于形成欧姆接触,可以更有效的提高电池填充因子与短路电流,进而提高能量转换效率。使用 p-PFP-HD 和 p-PFP-O 作为空穴传输材料,PTB7-Th:PC₇₁BM 体系作为活性层,当 p-PFP-HD 和 p-PFP-O 厚度在 2~4 nm 范围内时,分别实现了 8.9% 和 9.2% 的效率^[55,56]。因为 p-PFP-HD 和 p-PFP-O 的电导率较低,需要严格控制厚度(2~4 nm)才能获得最佳能量转换效率。

PFS、p-PFP-HD 以及 p-PFP-O 都属于含茈共轭主链共轭聚电解质。茈单元的缺点是给电子能力弱于环戊联噻吩单元,决定了基于茈单元的共轭聚电解质空穴传输材料自掺杂效应弱,电导率更低。针对茈类共

轭聚电解质空穴传输材料电导率低的缺点, 可以通过二次掺杂或者氧化掺杂的方式, 提高电导率, 降低加工厚度敏感性。

除了环戊噻吩和芴单元之外, 基于新结构单元的共轭聚电解质空穴传输材料近年来不断涌现。Jen 课题组合成了苯共轭主链的共轭聚电解质空穴传输材料聚[1,4-(4,4-二-丁基磺酸钠)-苯-交替-2,5-噻吩](PhNa-1T)。PhNa-1T 修饰 ITO 电极的功函数可以达到-5.21 eV, 可以有效降低界面能垒, 促进形成欧姆接触, 可以有效提高电池短路电流和填充因子。使用 PhNa-1T 作为空穴传输材料, PTB7-Th:PC₇₁BM 体系作为活性层, 当 PhNa-1T 厚度为 9 nm 时, 实现了 9.89% 的效率。使用 PTB7:PC₇₁BM 作为活性层, PhNa-1T 厚度为 9 nm, 实现 8.18% 的效率^[57]。Inganäs 课题组合成了乙撑二氧噻吩(EDOT)基共轭聚电解质空穴传输材料聚[4-(2,3-二氢噻吩[3,4-b][1,4]二氧-2-甲氧基)-6-丁基磺酸](PEDOT-S), 使用 25 nm PEDOT-S 作为空穴传输材料, 使用 P3HT:PC₇₁BM 体系作为活性层的电池, 实现了 5.12% 的效率^[58]。Guo 课题组合成了共轭聚电解质空穴传输材料聚二苯胺(SPDPA), 使用 SPDPA 作为空穴传输材料, 使用 P3HT:PC₆₁BM 体系作为活性层的电池, 实现了 4.20% 的效率^[59]。Buriak 课题组合成了共轭聚电解质空穴传输材料聚[3-(5-戊基羧基)噻吩](P3CPenT), 使用 P3CPenT 作为空穴传输材料, 使用 P3HT:PC₆₁BM 体系作为活性层的电池, 实现了 3.4% 的效率^[60]。随着高性能共轭聚电解质空穴传输材料的不断涌现, 有机太阳电池的能量转换效率显著提升, 目前共轭聚电解质修饰的有机太阳电池的能量转换效率已经超越 PEDOT:PSS 和 MoO₃ 修饰的有机太阳电池。

共轭聚电解质空穴传输材料在提高有机太阳电池能量转换效率方面取得了理想的效果, 但还存在一些关键问题需要解决。首先, 共轭聚电解质电导率偏低, 导致共轭聚电解质用作空穴传输层时必须加工得特别薄才能取得最佳能量转换效率。我们总结了取得最佳能量转换效率时, 不同共轭聚电解质的最佳厚度, 发现最佳厚度普遍小于 10 nm, 电池能量转换效率会随共轭聚电解质厚度的增加而迅速衰减, 这为大规模生产电池设置了障碍。其次, 对共轭聚电解质空穴传输材料构筑的电池的长期稳定性目前研究较少, 特别是对共轭聚电解质与界面相关的降解机理研究较少。另外, 对共轭聚电解质空穴传输材料的通用性研究较少。

有机空穴传输材料的显著优点是修饰性灵活, 这赋予了我们开阔的设计空间。尽管目前有机空穴传输材料还存在一些不足, 比如 PEDOT:PSS 存在酸性和吸湿性的不足, 共轭聚电解质存在电导率低, 加工工艺苛刻的不足, 但是, 挑战与机遇并存, 通过结构优化、材料创新、性能改善, 高效率、高稳定、易加工、通用性好的有机空穴传输材料必将很快问世。

5 总结与展望

本文对应用于有机太阳电池的空穴传输材料进行了详细评述。有机太阳电池作为一种新兴高效太阳电池, 近年来得到飞速的发展, 能量转换效率已接近 15%, 大规模生产指日可待。空穴传输材料是有机太阳

电池的重要组成部分,对电池的能量转换效率和稳定性起着决定性作用。虽然目前无机空穴传输材料构建的有机太阳能电池能量转换效率表现优异,但由于无机空穴传输材料需要真空蒸镀加工,所以并不适合将来的大规模生产过程。目前大量的有机空穴传输材料已被设计合成并成功用于有机太阳能电池。PEDOT:PSS是目前使用最广泛的有机空穴传输材料,但由于PEDOT:PSS的酸性和吸湿性,不利于电池长期稳定,限制了其大规模生产应用。目前探索的共轭聚电解质类有机空穴传输材料在能量转换效率方面取得了良好的效果,但还存在一些问题亟待解决。首先,对共轭聚电解质空穴传输材料的长期稳定性研究相对较少,特别是对共轭聚电解质与界面相关的降解机理研究较少。其次,对共轭聚电解质空穴传输材料的通用性研究较少,目前针对不同活性层有机太阳能电池具有良好通用性的高性能共轭聚电解质空穴传输材料非常罕见。另外,对共轭聚电解质空穴传输材料界面动力学研究较少,对共轭聚电解质空穴传输材料影响电池性能的机理研究还不够深入。随着对共轭聚电解质材料研究的深入,我们坚信共轭聚电解质空穴传输材料的稳定性和加工工艺将更加优异,能量转换效率将进一步提高,将更有效的促进有机太阳能电池的大规模生产。

尽管目前有机空穴传输材料还存在很多问题,但有机空穴传输材料灵活的修饰性赋予了我们开阔的设计空间。挑战与机遇并存,随着有机空穴传输材料的创新,高能量转换效率、高稳定性、可大规模生产的有机太阳能电池必将很快问世,有机太阳能电池必将面临光明的商业化前景。

参考文献

- [1] 李永舫,何有军,周炜. 聚合物太阳能电池材料和器件[M],北京:化学工业出版社,2013: 1-16.
- [2] KREBS F C, CARLE J E, CRUYS-BAGGER N, *et al.* Lifetimes of organic photovoltaics: photochemistry, atmosphere effects and barrier layers in ITO-MEHPV:PCBM-aluminium devices [J]. *Solar Energy Material and Solar Cells*, 2005, 4(2): 499-516.
- [3] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12): 913-915.
- [4] 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.
- [5] SHAHEEN S E, BRABEC C J, SARICIFTCI N S. 2.5% efficient organic plastic solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(6): 841-843.
- [6] MA W, YANG C, 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.
- [7] LIANG Y Y, XU Z, XIA J B, *et al.* For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(20): 135-138.
- [8] LIN Y Z, WANG J Y, ZHANG Z G, *et al.* An electron acceptor challenging fullerene for efficient polymer solar

- cells. *Advanced Materials* [J], 2015, 27(7): 1170-1174.
- [9] YAN C Q, BARLOW S, WANG Z H, *et al.* Non-fullerene acceptors for organic solar cells [J]. *Nature Reviews Materials*, 2018. doi:10.1038/natrevmats.2018.3.
- [10] LIN Y Z, ZHAO F W, HE Q, *et al.* High-performance electron acceptor with thienyl side chains for organic photovoltaics [J]. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2016, 138(14): 4955-4961.
- [11] LI S S, YE L, ZHAO W C, *et al.* Energy-level modulation of small-molecule electron acceptors to achieve over 12% efficiency in polymer solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(42): 9423-9429.
- [12] CHENG J Q, ZHANG H, ZHAO Y, *et al.* Self-assembled quasi-3D nanocomposite: A novel p-type hole transport layer for high performance inverted organic solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(15): 1706403-1706407.
- [13] YE L, XIONG Y, ZHANG Q Q, *et al.* Surpassing 10% efficiency benchmark for non-fullerene organic solar cells by scalable coating in air from single nonhalogenated solvent [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(8): 1705485-1705491.
- [14] YE L, HU H W, GHASEMI M, *et al.* Quantitative relations between interaction parameter, miscibility and function in organic solar cells [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(3): 253-260.
- [15] XU X P, YU T, BI Z Z, *et al.* Realizing over 13% efficiency in green-solvent-processed non-fullerene organic solar cells enabled by 1,3,4-thiadiazole-based wide-bandgap copolymers [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(3): 1703973-1703978.
- [16] LI H, ZHAO Y F, FANG J, *et al.* Improve the performance of the all-small-molecule non-fullerene organic solar cells through enhancing the crystallinity of acceptors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(11): 1702377-1702386.
- [17] YE L, COLLINS B A, JIAO X C, *et al.* Miscibility-function relations in organic solar cells: significance of optimal miscibility in relation to percolation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018. doi:10.1002/aenm.201703058.
- [18] ZHAO W C, ZHANG S Q, ZHANG Y, *et al.* Environmentally friendly solvent-processed organic solar cells that are highly efficient and adaptable for the blade-coating method [J]. *Advanced Materials*, 2017, 30(4): 1704837-1704843.
- [19] WANG Y B, ZHANG Y M, QIU N L, *et al.* A halogenation strategy for over 12% efficiency non-fullerene organic solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(15): 1702807-1702812.
- [20] ZHANG S Q, QIN Y P, ZHU J, *et al.* Over 14% efficiency in polymer solar cells enabled by a chlorinated polymer donor [J]. *Advanced Materials*, 2018. doi: 10.1002/adma.201800868.

- [21] CUI Y, YAO H F, YANG C Y, *et al.* Organic solar cells with an efficiency approaching 15% [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018, 2(1): 223-230.
- [22] PETERS C H, SACHS-QUINTANA I T, KASTROP J P, *et al.* High efficiency polymer solar cells with long operating lifetimes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(4): 491-494.
- [23] YIN Z G, WEI J J, ZHENG Q D. Interfacial materials for organic solar cells: recent advances and perspectives [J]. *Advanced Science*, 2016, 3(8): 1500362-1500369.
- [24] BILBY D, FRIEBERG B, KRAMADHATI S, *et al.* Design considerations for electrode buffer layer materials in polymer solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(17): 14964-14974.
- [25] MANDERS J R, TSANG S W, HARTEL M J, *et al.* Solution-processed nickel oxide hole transport layers in high efficiency polymer photovoltaic cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 1(23): 2993-3001.
- [26] SHROTRIYA V, LI G G, YAO Y, *et al.* Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(7): 073508-073511.
- [27] BAI S, CAO M, JIN Y Z, *et al.* Low-temperature combustion-synthesized nickel oxide thin films as hole-transport interlayers for solution-processed optoelectronic devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(6): 959-984.
- [28] IRWIN M D, BUCHHOLZ D B, HAINS A W, *et al.* p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(8): 2783-2787.
- [29] HAN S C, SHIN W S, SEO M, *et al.* Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes [J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(5): 791-797.
- [30] WANG K, REN H, YI C, *et al.* Solution-processed Fe₃O₄ magnetic nanoparticle thin film aligned by an external magnetostatics field as a hole extraction layer for polymer solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20): 10325-10330.
- [31] ZHANG J, WANG J T, FU Y Y, *et al.* Sonochemistry-synthesized CuO nanoparticles as an anode interfacial material for efficient and stable polymer solar cells [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(36): 28786-28793.
- [32] WANG F Z, XU Q, TAN Z A, *et al.* Efficient polymer solar cells with a solution-processed and thermal annealing-free RuO₂ anode buffer layer [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(5): 1318-1342.
- [33] TU X H, WANG F Z, LI C, *et al.* Solution-processed and low-temperature annealed CrO_x as anode buffer layer for efficient polymer solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(18): 9309-9317.
- [34] TREMOLET DE VILLERS B J, MACKENZIE R C I, JASIENIAK J J, *et al.* Linking vertical bulk-heterojunction composition and transient photocurrent dynamics in organic solar cells with

- solution-processed MoO_x contact layers [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(5): 86-91.
- [35] LIU F M, SHAO S Y, GUO X Y, *et al.* Efficient polymer photovoltaic cells using solution-processed MoO₃ as anode buffer layer [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 94(5): 842-845.
- [36] MEYER J, KHALANDOVSKY R, GORRN P, *et al.* MoO₃ films spin-coated from a nanoparticle suspension for efficient hole-injection in organic electronics [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(1): 70-74.
- [37] YIN Z G, ZHENG Q D. Controlled synthesis and energy applications of one-dimensional conducting polymer nanostructures: an overview [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(2): 179-218.
- [38] YIP H L, JEN A K Y. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy* [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3), 5994-6011.
- [39] ZHOU C, ZHANG G H, ZHONG C M, *et al.* Toward high efficiency polymer solar cells: influence of local chemical environment and morphology [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(1): 1601081-1601089.
- [40] WANG J, LIN K, ZHANG K, *et al.* Polymer solar cells: cross linkable amino-functionalized conjugated polymer as cathode interlayer for efficient inverted polymer solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(11): 1502563-1502571.
- [41] ASHIZAWA S, HORIKAWA R, OKUZAKI H. Effects of solvent on carrier transport in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) [J]. *Synthetic Metals*, 2005, 153(1-3): 5-8.
- [42] FANG G, WU S P, XIE Z Y, *et al.* Enhanced performance for polymer solar cells by using surfactant-modified PEDOT:PSS as the anode buffer layer [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011, 212(17):1846-1851.
- [43] XIAO S Q, CHEN L, TAN L C, *et al.* Sulfonate poly(aryl ether sulfone)-modified PEDOT:PSS as hole transport layer and transparent electrode for high performance polymer solar cells [J]. *the Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(4): 1943-1952.
- [44] XIAO S Q, LIU C, CHEN L, *et al.* Liquid-crystalline ionic liquids modified conductive polymers as a transparent electrode for indium-free polymer solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(44): 22316-22324.
- [45] HUANG L Q, CHENG X F, YANG J, *et al.* High-performance polymer solar cells realized by regulating the surface properties of PEDOT:PSS interlayer from ionic liquids [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 27018-27025.
- [46] DA S W, KIM H P, RASHID B M Y A, *et al.* Transparent flexible organic solar cells with 6.87% efficiency manufactured by an all-solution process [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(9): 9324-9329.
- [47] ZHAO W C, YE L, ZHANG S Q, *et al.* Ultrathin polyaniline-based buffer layer for highly efficient polymer solar cells with wide applicability [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 6570-6577.

- [48] ZHOU H Q, ZHANG Y, MAI C K, *et al.* Conductive conjugated polyelectrolyte as hole-transporting layer for organic bulk heterojunction solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(5): 780-784.
- [49] MAI C K, ZHOU H Q, ZHANG Y, *et al.* Facile doping of anionic narrow-band-gap conjugated polyelectrolytes during dialysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(49): 12874-12878.
- [50] LIU C, WANG K, GONG X, *et al.* Correction: low bandgap semiconducting polymers for polymeric photovoltaics [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(17): 4825-4846.
- [51] ZHOU H Q, ZHANG Y, MAI C K, *et al.* Polymer homo-tandem solar cells with best efficiency of 11.3% [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(10): 1767-1773.
- [52] CUI Y, YAO GAO *et al.* Fine-tuned photoactive and interconnection layers for achieving over 13% efficiency in a fullerene-free tandem organic solar cell [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (21): 7302-7309.
- [53] XU H T, FU X, CHENG X F, *et al.* Highly and homogeneously conductive conjugated polyelectrolyte hole transport layer for efficient organic solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(28): 14689-14696.
- [54] XU B W, ZHENG Z, ZHAO K, *et al.* A bifunctional interlayer material for modifying both the anode and cathode in highly efficient polymer solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(3): 434-439.
- [55] LEE B H, LEE J H, JEONG S Y, *et al.* Broad work-function tunability of p-type conjugated polyelectrolytes for efficient organic solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(4): 1401653-1401659.
- [56] LEE J H, LEE B H, JEONG S Y, *et al.* Radical cation-anion coupling-induced work function tunability in anionic conjugated polyelectrolytes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(23): 1501292-1501298.
- [57] JO J W, JUNG J W, BAE S, *et al.* Development of self-doped conjugated polyelectrolytes with controlled work functions and application to hole transport layer materials for high-performance organic solar cells [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(12): 1500703-1500709.
- [58] CAI W Z, MUSUMECI C, AJJAN F N, *et al.* Self-doped conjugated polyelectrolyte with tuneable work function for effective hole transport in polymer solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(40): 15670-15675.
- [59] LI C Y, WEN T C, GUO T F, *et al.* Sulfonated poly(diphenylamine) as a novel hole-collecting layer in polymer photovoltaic cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008 18(37): 4478-4482.
- [60] LI W W, WORFOLK B J, LI P, *et al.* Self-assembly of carboxylate polythiophene nanowires for improved bulk heterojunction morphology in polymer solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(22): 11354-11363.

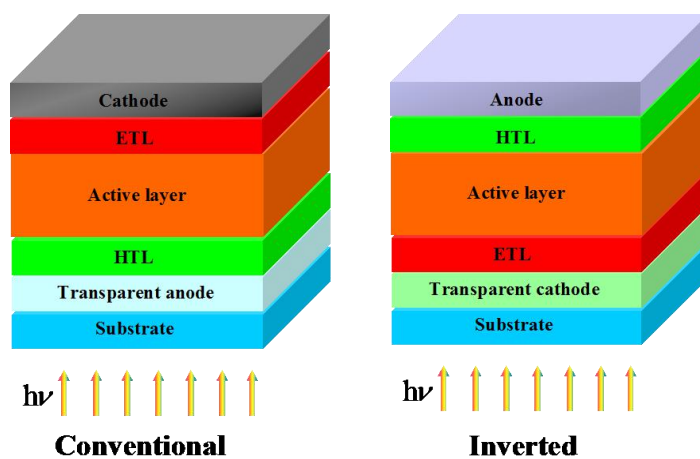
通讯作者: 陈义旺, 南昌大学化学学院教授, 博士生导师, 国家杰出青年科学基金获得者。致力于聚合物太阳能电池溶液加工和可打印性。以第一作者或者通讯作者在 *JACS*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Mater.* 等国内外知名期刊上发表学术论文多篇。



通讯作者: 徐海涛, 南昌航空大学材料学院副教授, 硕士生导师。致力于聚合物太阳能电池。以第一作者或通讯作者在 *J. Mater. Chem. A*、*Chem. Commun.* 等期刊上发表学术论文多篇。



图文摘要



Hole transport layer, an important constituent of organic solar cells, significantly affects the power conversion efficiency and stability of organic solar cells.