

网络出版时间:2013-09-22 16:57

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20130922.1657.008.html>

新型有机太阳能光伏薄膜的制备

孙秀轩, 郭康权

(西北农林科技大学 机械与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

【摘要】 【目的】开发有机太阳能光伏薄膜, 弥补传统无机太阳能电池的不足。【方法】利用 Suzuki 偶联方法, 合成了以 3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)和异靛蓝(Isoindigo)单元为基础的聚异靛-乙撑二氧噻吩 P(iI-EDOT), 并制备正型有机太阳能电池, 通过热分析仪、紫外-可见分光光度计和电化学工作站, 对其热稳定性、紫外吸收和电化学性能进行表征, 并对其光伏性能进行测试。【结果】合成的新型材料 P(iI-EDOT)具有很好的热稳定性及合适的最高已占轨道能级(E_{HOMO})和最低未占轨道能级(E_{LUMO}); 光伏性能测试表明, 基于 P(iI-EDOT)制备的有机太阳能电池的开路电压(V_{oc})为 0.45 V, 短路电流密度(J_{sc})为 2.80 mA/cm², 填充系数(FF)为 28%, 能量转化效率(PCE)为 0.35%。【结论】新合成的导电高分子聚合物 P(iI-EDOT)具有一定的光伏性能, 还应引进改善物质溶解性的基团, 以提高其能量转换效率。

【关键词】 有机光伏薄膜; 太阳能电池; 3,4-乙撑二氧噻吩; 聚异靛-乙撑二氧噻吩

【中图分类号】 TM914.4⁺2

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2013)10-0228-07

Fabrication of a novel organic photovoltaic film

SUN Xiu-xuan, GUO Kang-quan

(College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】To improve the traditional inorganic solar cells, a novel copolymer was synthesized and developed. 【Method】The copolymers of P(iI-EDOT) derived from EDOT and isoindigo were obtained through the palladium-catalyzed Suzuki coupling method. The properties were characterized through a variety of instruments, including thermo gravimetric analysis, UV-vis absorption spectra and Current-Voltage measurement. The organic solar cells using traditional architecture were fabricated to investigate the potential photovoltaic performance. 【Result】The novel polymer had good thermal stability, reasonable highest occupied molecular orbital energy levels (E_{HOMO}) and lowest unoccupied molecular orbital energy levels (E_{LUMO}). The photovoltaic performance test of organic solar cells based on P(iI-EDOT) showed the maximum short-circuit current density (J_{sc}) of 2.80 mA/cm², an open circuit voltage (V_{oc}) of 0.45 V, and a fill factor (FF) of 28% with the resulting average power conversion efficiency (PCE) of 0.35%. 【Conclusion】Follow-up studies are needed to improve the energy conversion efficiency of the novel copolymer.

Key words: organic photovoltaic film; solar cells; EDOT; P(iI-EDOT)

太阳能被认为是 21 世纪最重要的新能源^[1], 人们对利用太阳能来解决世界即将面临的能源危机寄予了很大希望^[2]。太阳能分布广泛^[3], 使用安全, 在

利用过程中不受地理条件限制, 尤其对交通不发达的山村、海岛和边远地区更具有利用价值^[4]。而且利用太阳能不产生任何排放废物, 不会给环境带来

【收稿日期】 2012-12-12

【基金项目】 陕西省农业装备技术研究项目(K332021203)

【作者简介】 孙秀轩(1988—), 男, 河南南阳人, 在读硕士, 主要从事有机薄膜太阳能电池研究。E-mail: sunxiuxuan@nwsuaf.edu.cn

【通信作者】 郭康权(1955—), 男, 陕西凤翔人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事生物材料新技术研究。

E-mail: jdgkq@nwsuaf.edu.cn

污染^[5]。更重要的是,该能源具有取之不尽、用之不竭的优势^[6]。

现在全球很多国家和地区已具有太阳能电池商业化生产能力^[7],并且相继制定了详细的太阳能发展计划,如美国的国家光伏计划^[8]、日本的阳光计划等,欧洲则将研究太阳能电池列入著名的“尤里卡”高科技计划^[9]。这些计划旨在从技术上改进太阳能电池的生产工艺,开发新材料、新结构电池,大幅度提高光电转换效率,增加产量和降低成本^[10]。自太阳能电池产业化、商业化以来,其全球年产量以年均 18% 的速度逐年增加,而生产成本以年均 7.5% 的速度下降^[11]。电池的应用从军事、航天、电网之外的农业生产,向海水淡化和家用电器方面转变^[12]。将太阳能电池作为屋顶、外墙、窗户、路灯的建材正在世界范围内逐步推广,预测 21 世纪中叶,光伏发电将超过核电,这种电池及其他可再生资源将会提供世界能耗的 50%^[13]。

目前研究和应用最广泛的主要是单晶硅、多晶硅和非晶硅系列太阳能电池^[14],但由于硅电池材料的纯度要求很高、制作工艺复杂^[15],而基于Ⅲ-V 族的砷化镓、磷化铟及Ⅱ-VI 族的硒化铟铜等太阳能电池在制备过程中会产生剧毒物质^[16],从而限制了其大面积推广应用^[17]。传统的无机太阳能电池的上述弊端,使得人们重新将未来研究的重心放在有机太阳能电池领域^[18]。有机太阳能电池以化学合成的物质作为活性层材料,具有成本低、质量轻、工艺简易(可通过旋涂、蒸镀、喷墨打印、丝网印刷等方法制备成膜)及可在柔性衬底上制备和易于大面积生产等独特优势^[19],为其在农业中的应用提供了潜在的可能^[20]。例如利用薄膜分光技术将太阳辐射分为植物需要的光能和用于太阳能发电的光能(或将获得的太阳能转化为植物生长需要的光合有效辐射能),由此制备的薄膜光伏温室大棚,既可以满足植物生长的需求^[21],同时又能够实现光电转换^[22]。

综观现有研究,太阳能在农业生产上的应用方兴未艾,本研究主要对新型光电聚合物的合成及其热稳定性、光学性能、电化学性能的表征进行了分析,并通过有机太阳能电池的制备对其器件性能进行了测试,旨在为新型太阳能光伏薄膜的制备提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

试验中所使用的试剂原料均通过市售获得。其

中 6-溴吲哚-2-酮、6-溴靛由 TCI 公司生产,溴代正癸烷由上海邦成试剂公司生产,乙醇、盐酸、乙酸乙酯、碳酸钾、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯、乙腈、二氯甲烷、硫酸镁、正己烷、碳酸钾、乙酸钾、1,4-二氧六环、甲醇等由国药试剂公司生产,柱层析硅胶由青岛海洋化工生产,双联频那醇硼酸酯由安耐吉化学生产,3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)由阿拉丁试剂公司生产,1,1'-双(二苯基膦)二茂铁 $\text{PdCl}_2(\text{dp-pf})$ 、三(二亚苄基丙酮)二钯 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 由百灵威试剂公司生产,N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)由 Acros 试剂公司生产,四正丁基六氟磷酸铵($\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6$)、氘代氯仿(CDCl_3)由 Sigma-Aldrich 试剂公司生产,薄层层析板 silica-gel (60-F254)由德国 Merck 公司生产。

1.2 主要仪器

Advance III 600 核磁共振仪由瑞士 Bruker 公司生产,ZF-2 型三用紫外仪由上海安亭电子仪器厂生产,EL204-1C 型电子天平由 METER TOLEDO 仪器(上海)有限公司生产,2XZ-2 型旋片式真空泵由上海真空泵厂生产,DZG-6020 型真空干燥箱由上海精宏公司生产,RV 10 basic 型旋转蒸发仪由德国 IKA 公司生产,STA 409 PC Lux 型同步热分析仪由德国耐驰公司生产,U-4100 型紫外-可见光分光光度计由日本 HITACHI 公司生产,CHI 660D 型电化学分析仪由上海辰华仪器有限公司生产。

1.3 聚合物聚异靛-乙撑二氧噻吩 P(i-EDOT) 的制备

采用 Suzuki 偶联的方法,合成了以 3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)和异靛蓝(Isoindigo)单元为基础的共轭聚合物 P(i-EDOT),合成路线如图 1 所示。

1.3.1 目标产物 1 的合成 分别将 6-溴吲哚-2-酮(2.5 g, 11.8 mmol)、6-溴靛红(2.67 mg, 11.8 mmol)溶解在 80 mL 乙醇中,加入 0.5 mL 浓盐酸,回流 24 h。冷却至室温后过滤,将过滤后的固体物质依次用蒸馏水、乙醇和乙酸乙酯冲洗。真空干燥过夜,得到产物 1(4.72 g, 95%)。¹H-NMR (CDCl_3) δ : 10.7 (bs, 2H), 9.14 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.22 ~ 7.15 (m, 4H)。元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 。计算值: C, 45.75; H, 1.92; N, 6.67。实验值: C, 45.72; H, 1.90; N, 6.62。

1.3.2 目标产物 2 的合成 将上一步得到的产物(4.2 g, 10 mmol)和碳酸钾(8.3 mg, 50 mmol)加入到 200 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,在氮气的保护下用注射器将溴代正癸烷(4.25 mg, 22

mmol)注入到反应体系中。将温度缓慢升至 100 ℃ 并搅拌 15 h。冷却至室温,加入 300 mL 自来水并用二氯甲烷萃取。合并有机层,用饱和食盐水冲洗,硫酸镁干燥,旋转蒸发溶剂,得到深红色固体,最后经柱层析分离以二氯甲烷/正己烷(V(二氯甲烷):V(正己烷)=1:1)为淋洗剂得到产物 2 (5.48 g, 85%)。¹H-NMR(CDCl₃) δ: 9.00 (d, *J* = 8.7 Hz,

2H), 7.13 (d, *J*₁ = 8.7 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz, 2H), 6.81 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 4.17 (t, 4H), 1.83 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.36 ~ 1.27 (m, 24H), 0.87 (t, 6H)。元素分析: C₃₆H₅₂Br₂N₂O₂。计算值: C, 61.36; H, 7.44; N, 3.98。实验值: C, 61.32; H, 7.41; N, 3.96。

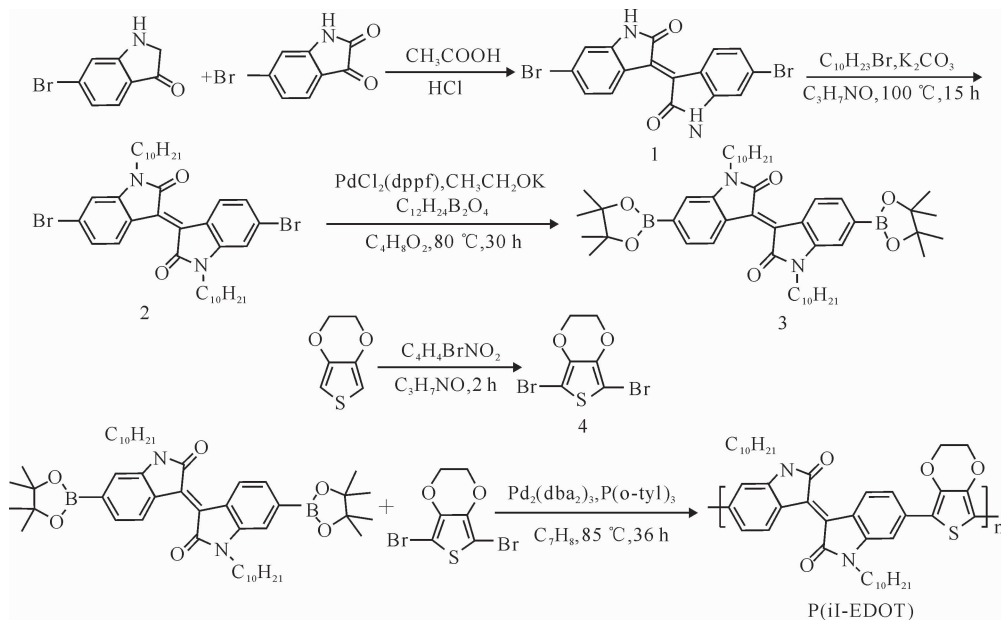


图 1 聚异噻-乙撑二氧噻吩 P(iI-EDOT)的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of the copolymer P(iI-EDOT)

1.3.3 目标产物 3 的合成 在氮气的保护下,将产物 2 (4.35 g, 5.0 mmol)、双联苯那醇硼酸酯(3.05 g, 12 mmol)、催化剂 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁[PdCl₂(dppf)](220 mg)、乙酸钾(2.95 g, 30 mmol)依次加入反应体系中,之后加入 2 mL 无水 1,4-二氧六环,将反应体系缓慢升温至 80 ℃ 并搅拌 30 h。冷却至室温,过滤,并用二氯甲烷/正己烷(V(二氯甲烷):V(正己烷)=1:1)进行冲洗,浓缩滤液,用甲醇进行重结晶,抽滤得沉淀并于真空干燥箱中 45 ℃ 干燥 12 h 得到红色固体产物 3 (3.6 g, 75%)。¹H-NMR(CDCl₃) δ: 9.15 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.48 (d, *J*₁ = 8.7 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 0.6 Hz, 2H), 3.69 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.95 (bs, 2H), 1.59 ~ 1.19 (m, 64H), 0.85 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H); 元素分析: C₄₈H₇₆B₂N₂O₆。计算值: C, 72.18; H, 9.59; N, 3.51。实验值: C, 72.16; H, 9.57; N, 3.49。

1.3.4 目标产物 4 的合成 将 3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)(1.42 g, 10.0 mmol) 加入到 30 mL 的

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,之后将 N-溴代琥珀酰亚胺(NBS, 3.78 g, 21.0 mmol) 溶解在 30 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,并在 0 ℃ 条件下缓慢加入到反应体系中。室温下搅拌 2 h,待反应结束后将 100 mL 的冷水加入反应容器,将抽滤得到的沉淀经柱层析分离,以正己烷为淋洗剂得到产物 4 (2.76 g, 92%)。¹H-NMR(CDCl₃) δ: 4.13 (s, 4H)。元素分析: C₆H₄Br₂O₂S。计算值: C, 24.02; H, 1.34。实验值: C, 24.06; H, 1.32。

1.3.5 P(iI-EDOT)的合成 聚合物的合成通过 Suzuki 偶联反应进行,将产物 3 (399 mg, 0.5 mmol)和产物 4 (149 mg, 0.5 mmol)加入 1.5 mL 甲苯中,反应体系经液氮冷冻,抽真空,通氮气,3 个循环后,恢复室温,在氮气保护下快速加入催化剂三(二亚苄基丙酮)二钯(Pd₂(dba₂)₃)(15 mg)和配体 P(o-tyl)₃(10 mg),将反应体系于 85 ℃ 反应 36 h,冷却至室温,加入 100 mL 甲醇,过滤,将过滤后的固体物质经柱层析分离,以氯仿为淋洗剂得到最终产物 P(iI-EDOT),再在甲醇中沉淀,将所得固体在

真空干燥箱中 45 ℃ 干燥得紫色固体 (226 mg, 66%)。¹H-NMR(CDCl₃) δ: 8.98~8.70 (M, 2H), 7.40~6.80 (m, 4H), 4.13 (m, 4H), 3.60~3.25 (m, 4H), 2.20~0.60 (m, 70H)。凝胶渗透色谱 (GPC): 分子质量 (M_n) = 28 700 u, 分散系数 (PDI) = 2.4。

2 结果与分析

2.1 聚合物 P(i-EDOT) 的热稳定性

材料的热稳定性采用 STA-409 PC Lux 型同步热分析仪进行测量。测试在氮气氛围中进行,升温速率为 10 ℃/min,得到 P(i-EDOT) 的热重分析曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,P(i-EDOT) 达到 5%失重率时的温度为 385 ℃,表明该聚合物具有较

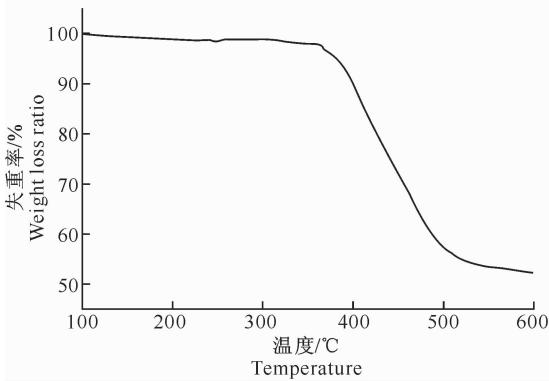


图 2 聚合物 P(i-EDOT) 的热重分析曲线
Fig. 2 TGA thermo gram of P(i-EDOT) with heating rate at 10 ℃/min under nitrogen

2.3 聚合物 P(i-EDOT) 的电化学性质

采用循环伏安法测试 P(i-EDOT) 的相关电化学性能,以此来确定聚合物的能级。采用 CHI 660D 型电化学分析仪进行测试,扫描速率为 50 mV/s,工作电极为玻碳电极,辅助电极为铂丝电极,参比电极为饱和甘汞电极,电解液为四正丁基六氟磷酸铵($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$)的乙腈溶液 (0.1 mol/L)。在测试之前,用氩气置换去除溶液中的氧气,在玻碳电极上均匀涂布聚合物膜,用二茂铁作内标。在相同的测试条件下,测得 Fc/Fc^+ 相对于饱和甘汞电极的氧化电位为 0.39 V, Fc/Fc^+ 相对于真空能级的氧化还原电势为 -4.80 eV。因此,P(i-EDOT) 的最高已占轨道能级 (E_{HOMO}) 和最低未占轨道能级 (E_{LUMO}) 可以通过下面的经验公式计算获得:

$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{ox}} + 4.8 - E_{1/2,(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}) \quad (1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{gopt}} \quad (2)$$

式中: e 代表元电荷, E_{ox} 为 P(i-EDOT) 的起始氧化

高的失重温度,说明其具有较高的热稳定性。

2.2 聚合物 P(i-EDOT) 的光学特性

聚合物 P(i-EDOT) 在溶液和固体膜状态下的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示。由图 3 可知,P(i-EDOT) 在三氯甲烷溶液中的最大吸收峰在 696 nm 处,吸收边缘在 828 nm 处。与溶液吸收光谱相比,P(i-EDOT) 的薄膜吸收光谱并没有发生明显的红移,只是薄膜吸收光谱较溶液吸收光谱稍有宽化。这一现象说明,P(i-EDOT) 在薄膜状态下并没有发生明显的分子主链之间的堆砌现象。光学能带隙 (E_{gopt}) 是反映电子实际跃迁时跨过的能隙大小的指标,可根据固体紫外光谱的吸收边缘确定,计算公式为: $E_{\text{gopt}} = 1\,240/\lambda$ (其中 λ 为聚合物的吸收边缘)。由此计算出 P(i-EDOT) 的光学能带隙为 1.50 eV。

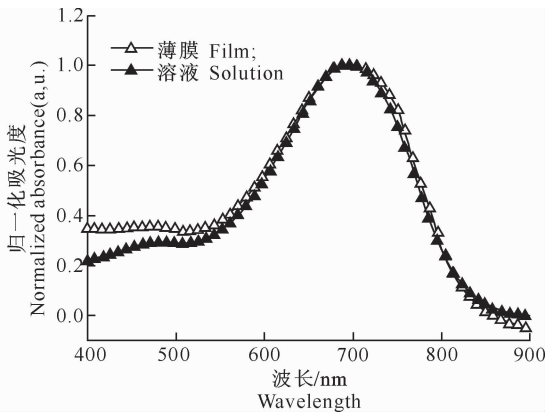


图 3 聚合物 P(i-EDOT) 的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-vis absorption spectra of the polymers in chloroform and in films

电位, $E_{1/2,(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}$ 为二茂铁的氧化电位与去氧化电位之和的一半值, E_{gopt} 为聚合物的光学能带隙。采用上述方法得到聚合物 P(i-EDOT) 的循环伏安特性曲线并代入上述经验公式,计算得到 P(i-EDOT) 的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 值分别为 -4.97 和 -3.48 eV。

2.4 聚合物 P(i-EDOT) 的光伏性能

2.4.1 基于聚合物 P(i-EDOT) 的有机太阳能电池的制备 制备结构如图 4 所示的有机太阳能电池,来测试聚异噻-乙撑二氧噻吩 P(i-EDOT) 的光伏性能。主要使用的仪器有:中科院微电子所 KW-4A 台式匀胶机、Dektak150 台阶仪、PLASMA-PREEN Plasma Etching System、北京泰科诺手套箱系统(内置真空蒸镀设备)及 Keithley PCE 测试系统等,制备工艺表述如下:

1) 氧化铟锡 (ITO) 基片的清洗。首先用丙酮超声清洗 10 min,再用氧化铟锡 (ITO) 洗液超声清洗 10 min,以除去 ITO 玻片表面的残余物。接下来用

去离子水超声清洗 10 min,以除去 ITO 玻片表面残存的清洗剂。最后用异丙醇超声清洗 10 min,以洗掉可能残留的有机物。之后放入烘箱中烘干备用。

2)表面氧气 Plasma 处理。在制备电池前,要对氧化铟锡(ITO)玻片表面进行氧气 Plasma 预处理。Plasma 处理的真空条件为 1~5 Torr,氧气流量为 4~5 mL/s,处理时间为 10 min。Plasma 处理的目的是清除 ITO 表面残留的有机物,并在增大 ITO 玻片表面接触角的同时提高阳极的功函数。

3)聚乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)膜的旋涂。采用匀胶机将聚乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸($m(\text{聚乙撑二氧噻吩}):m(\text{聚苯乙烯磺酸})=1:2.5$)的水溶液以 4 000 r/min 的速度旋涂在 ITO 基片上成膜,然后放入烘箱中在 160 ℃ 条件下热处理 30 min。

4)活性层的旋涂。活性层的旋涂在北京泰科诺公司生产的手套箱系统中进行。手套箱内氮气体积分数小于 0.000 5%,相对湿度小于 0.000 1%,从而创造有利于保护器件的低氧低湿的环境。将聚异噻-乙撑二氧噻吩(P(i-EDOT))和(6,6)苯基 C₆₁丁酸甲基酯(PC₆₁BM)的二氯苯(DCB)溶液(10 mg/mL, $m(\text{聚异噻-乙撑二氧噻吩}):m((6,6)\text{苯基 C}_{61}\text{丁酸甲基酯})=1:1$)以 1 200 r/min 的速度旋涂至 PEDOT:PSS 膜的表面,最后再在活性层顶层旋涂 1 层厚度为 1 nm 的阴极修饰层。

5)金属电极的蒸镀。将电极材料铝放在真空镀膜机的钨舟中,并在高真空条件下对钨舟施加一定的电压和电流,使铝升华,金属铝蒸汽在器件表面冷却得到金属电极。

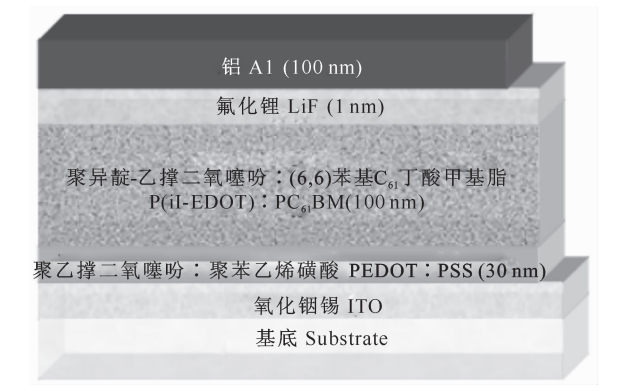


图 4 基于聚合物 P(i-EDOT)的有机太阳能电池的结构
Fig. 4 Schematic diagram of the organic solar cell based on P(i-EDOT)

2.4.2 基于聚合物 P(i-EDOT)的有机太阳能电池的光伏性能测试 将基于 P(i-EDOT)制备的有

机太阳能电池置于 AM 1.5 G (100 mW/cm²)的太阳光模拟器照射下(入射角度为 48.2°),得到其电压-电流密度曲线如图 5 所示。图 5 显示,该电池的开路电压(V_{oc})为 0.45 V,短路电流密度(J_{sc})为 2.80 mA/cm²,填充系数(FF)为 28%。聚合物 P(i-EDOT)的能量转化效率(PCE)可用下式计算:

$$\eta_e=(V_{oc}\times J_{sc}\times FF)/P_{in}。 \tag{3}$$

式中: η_e 为能量转化效率, V_{oc} 为开路电压, J_{sc} 为短路电流密度, FF 为填充系数, P_{in} 为入射光强。代入数值可得聚合物 P(i-EDOT)的能量转换效率为 0.35%。

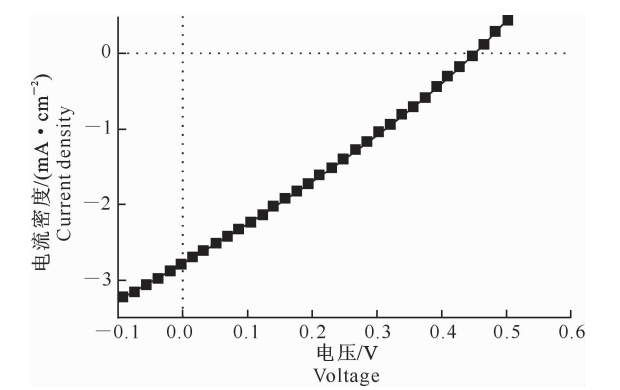


图 5 基于聚合物 P(i-EDOT)的有机太阳能电池在 1.5 G (100 mW/cm²)模拟器照射下的电压-电流密度曲线

Fig. 5 J - V curves of the organic solar cells based on P(i-EDOT) under the illumination of 1.5 G (100 mW/cm²)

2.4.3 基于聚合物 P(i-EDOT)的电池表面形貌分析 为进一步分析造成上述太阳能电池效率低下的原因,测试了聚合物 P(i-EDOT):PC₆₁BM ($m(\text{P(i-EDOT)}) : m(\text{PC}_{61}\text{BM})=1:1$)薄膜在原子力显微镜下的表面形貌,其 3D 图谱见图 6。

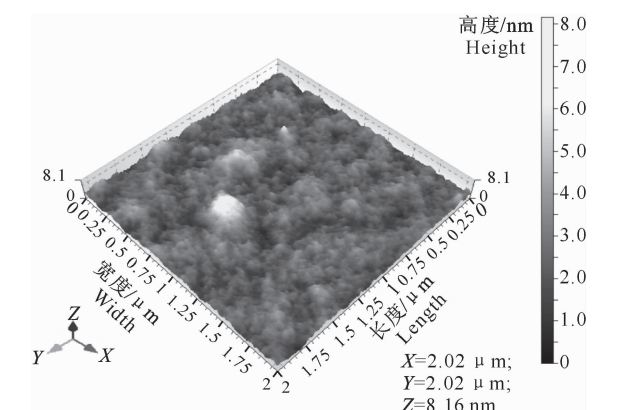


图 6 聚合物 P(i-EDOT):PC₆₁BM(质量比为 1:1)薄膜的 3D 原子力显微镜图(2 μm×2 μm)

Fig. 6 AFM tapping mode 3D height image (2 μm×2 μm) of P(i-EDOT):PC₆₁BM (1:1) film

从图 6 可以看出,P(i-EDOT) : PC₆₁BM 的表面有较大的凸起,这从一定程度上影响了其光伏性能。在后续的研究中应当引进改善物质溶解性的基团,从而进一步提高这类物质的能量转换效率,为其更好地在薄膜光伏温室大棚中的应用奠定基础。

3 结 论

1) 采用催化剂三(二亚苄基丙酮)二钯 Pd₂(dba₂)₃和配体 P(o-tyl)₃ 进行 Suzuki 偶联,合成了以 3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)和异靛蓝(isoindigo)单元为基础的共轭聚合物 P(i-EDOT)。

2) 聚合物 P(i-EDOT)的热稳定性测试结果表明,其 5%失重率温度为 385 ℃,具有较高的热稳定性,可以在薄膜光伏温室大棚中使用。

3) 光学性能测试显示,聚合物 P(i-EDOT)在溶液中的最大吸收峰在 696 nm 处,与溶液吸收光谱相比,薄膜吸收光谱并没有发生明显的红移,表明聚合物 P(i-EDOT)在薄膜状态下并没有发生明显的分子主链之间的堆砌。

4) 使用循环伏安法来测定聚合物 P(i-EDOT)的电化学性能,确定其最高已占轨道能级(E_{HOMO})和最低未占轨道能级(E_{LUMO})分别为-4.97 和-3.48 eV,表明聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级合适,适宜制备有机薄膜太阳能电池。

5) 制备结构为 ITO/PEDOT : PSS/P(i-EDOT) : PC₆₁BM/LiF/Al 的有机太阳能电池,模拟测试结果显示其开路电压(V_{oc})为 0.45 V,短路电流密度(J_{sc})为 2.80 mA/cm²,填充系数(FF)为 28%,能量转化效率(PCE)为 0.35%。

6) 聚合物 P(i-EDOT) : PC₆₁BM (质量比为 1 : 1) 的表面形貌分析表明,限制聚合物 P(i-EDOT)能量转化效率(PCE)进一步提高的一个因素是其溶解性问题。在后续研究中,应当引进改善物质溶解性的基团,以提高其能量转换效率。

[参考文献]

[1] Ali M, Abbas M, Shah S K, et al. Realization of solution processed multi-layer bulk heterojunction organic solar cells by electro-spray deposition [J]. Organic Electronics, 2012, 13(10): 2130-2137.

[2] Bauld R, Sharifi F, Fanchini G. Solution processed graphene thin films and their applications in organic solar cells [J]. International Journal of Modern Physics B, 2012, 26(21): 4923-4928.

[3] Bedford N M, Dickerson M B, Drummy L F, et al. Nanofiber-

based bulk-heterojunction organic solar cells using coaxial electrospinning [J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(9): 1136-1144.

[4] Chang Y J, Chou P T, Lin Y Z, et al. Organic dyes containing oligo-phenothiazine for dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(40): 21704-21712.

[5] Kakiage K, Tsukahara T, Kyomen T, et al. Significant improvement of photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells by using 4-trimethylsilylpyridine as organic additive to electrolyte solution [J]. Chemistry Letters, 2012, 41(9): 895-896.

[6] 新光. 绿色电源: 太阳能电池 [J]. 世界电子元器件, 2001(4): 38-40.

Xin G. Green power: Solar cells [J]. Global Electronic Components, 2001(4): 38-40. (in Chinese)

[7] 张振华. 1,2,3-苯并三氮唑基聚合物的合成及其光伏性能研究 [D]. 湖南长沙: 中南大学, 2010.

Zhang Z H. Synthesis of 1,2,3-nitrogen benzene imidazolyl polymer and its photovoltaic performance research [D]. Changsha, Hunan: Central South University, 2010. (in Chinese)

[8] 林 慧. ITO 导电基板与有机光电器件的制备及特性研究 [D]. 四川成都: 电子科技大学, 2008.

Lin H. Fabrication and characterization of ITO conductive substrate and organic optoelectronic devices [D]. Chengdu, Sichuan: University of Electronic Science and Technology of China, 2008. (in Chinese)

[9] 路胜利. 有机/聚合物光伏材料的设计、合成及其性能研究 [D]. 浙江杭州: 浙江大学, 2004.

Lu S L. Design, synthesis and performance of organic and polymeric photovoltaic materials [D]. Hangzhou, Zhejiang: Zhejiang University, 2004. (in Chinese)

[10] 张 磊. 聚合物叠层太阳能电池 [D]. 北京: 北京交通大学, 2008.

Zhang L. Polymer-based solar cell in tandem structure [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2008. (in Chinese)

[11] Lin H W, Chen Y H, Huang Z Y, et al. Highly efficient bifacial transparent organic solar cells with power conversion efficiency greater than 3% and transparency of 50% [J]. Organic Electronics, 2012, 13(9): 1722-1728.

[12] 王军娟. 双[6,6]-苯基-C₆₂-丁酸甲酯合成与分离方法的研究 [D]. 浙江杭州: 浙江大学, 2008.

Wang J J. Synthesis and saperation of bis-1-(3-methoxycarbonyl) propyl-1-phenyl[6,6]C₆₂ [D]. Hangzhou, Zhejiang: Zhejiang University, 2008. (in Chinese)

[13] Lu X F, Feng Q Y, Lan T, et al. Molecular engineering of quinoxaline-based organic sensitizers for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(16): 3179-3187.

[14] Manninen V M, Omar W A E, Heiskanen J P, et al. Synthesis and characterization of tris-(5-amino-8-hydroxyquinoline) aluminum complexes and their use as anode buffer layers in inverted organic solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(43): 22971-22982.

- [15] Mueller T, Gresser R, Leo K, et al. Organic solar cells based on a novel infrared absorbing aza-bodipy dye [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 99: 176-181.
- [16] 吴江勇. 低能隙聚合物太阳能电池材料的设计合成与性质研究 [D]. 四川成都: 四川大学, 2007.
Wu J Y. Design, synthesis and properties of low-band-gap polymers for polymeric solar cells [D]. Chengdu, Sichuan: Sichuan University, 2007. (in Chinese)
- [17] Numata Y, Han L Y. Influences of electron-withdrawing groups of organic dyes on spectral property and photovoltaic performance in dye-sensitized solar cells application [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, 51(10): 10NE13-15.
- [18] Pandikumar A, Saranya K M, Ramaraj R. Sheaf-like-zno@ag nanocomposite materials modified photoanode for low-cost metal-free organic dye-sensitized solid-state solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(9): 93112-93115.
- [19] Rajaram S, Shivanna R, Kandappa S K, et al. Nonplanar perylene diimides as potential alternatives to fullerenes in organic solar cells [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(17): 2405-2408.
- [20] Treat N D, Varotto A, Takacs C J, et al. Polymer-fullerene miscibility: a metric for screening new materials for high-performance organic solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(38): 15869-15879.
- [21] Wijsboom Y H, Sheynin Y, Patra A, et al. Tuning of electronic properties and rigidity in pedot analogs [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(5): 1368-1372.
- [22] 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.

(上接第 227 页)

- [11] 刘志刚, 李元祥, 王昌雨. 一种改进的基于最大似然法的 MODIS 云分类算法 [J]. *计算机研究与发展*, 2007, 44(S): 13-14.
Liu Z G, Li Y X, Wang C Y. An improved cloud classification method based on maximum likelihood for MODIS images [J]. *Journal of Computer Research and Development*, 2007, 44(S): 13-14. (in Chinese)
- [12] 汤国安, 张友顺, 刘咏梅, 等. 遥感数字图像处理 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
Tang G A, Zhang Y S, Liu Y M, et al. Remote sensing images processing [M]. Beijing: Science Press, 2004. (in Chinese)
- [13] 梁 亮, 杨敏华, 李英芳. 基于 ICA 与 SVM 算法的高光谱遥感影像分类 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(10): 2725-2726.
Liang L, Yang M H, Li Y F. Hyperspectral remote sensing image classification based on ICA and SVM algorithm [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(10): 2725-2726. (in Chinese)
- [14] Vincent L, Soille P. Watersheds in digital space: An efficient algorithm based on immersion simulations [J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1991, 13(6): 583-598.
- [15] Robinson D J, Redding N J, Crisp D J. Implementation of a fast algorithm for segmenting SAR imagery [R]. Australia: Defense Science and Technology Organization, 2002.
- [16] Bardossy A, Samaniego L. Fuzzy rule-based classification of remotely sensed imagery [J]. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2002, 40(2): 362-374.
- [17] Burges C J C. A tutorial on support vector machines for pattern recognition [J]. *Data Mining and Knowledge Discovery*, 1998, 2(1): 121-167.
- [18] 邓乃扬, 田英杰. 数据挖掘中的新方法: 支持向量机 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
Deng N Y, Tian Y J. A new method of data mining: Support vector machine [M]. Beijing: Science Press, 2004. (in Chinese)
- [19] 韦玉春, 汤国安, 杨 昕, 等. 遥感数字图像处理教程 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
Wei Y C, Tang G A, Yang X, et al. Remote sensing images processing [M]. Beijing: Science Press, 2007. (in Chinese)
- [20] ESRI. Automation of map generalization: The cutting-edge technology [M]. Redlands, CA, USA: ESRI, 1996.
- [21] 杜培军, 林 卉, 孙敦新. 基于支持向量机的高光谱遥感分类进展 [J]. *测绘通报*, 2006(12): 37-40, 50.
Du P J, Lin H, Sun D X. On progress of support vector machine based hyperspectral RS classification [J]. *Bulletin of Surveying and Mapping*, 2006(12): 37-40, 50. (in Chinese)