



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117580418 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 20

(21) 申请号 202311549040.7

(22) 申请日 2023.11.17

(71) 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区八一路
299号

(72) 发明人 闵杰 孙瑞 肖博

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

专利代理师 詹艺

(51) Int. Cl. .

H10K 71/12 (2023.01)

H10K 71/60 (2023.01)

H10K 30/20 (2023.01)

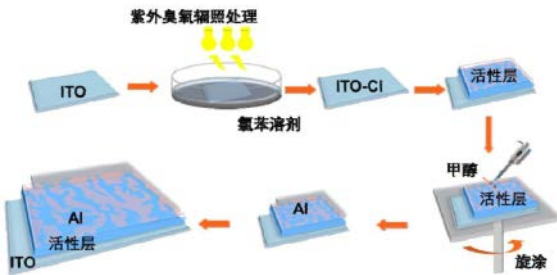
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种无界面层有机太阳能电池及其制备方
法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种无界面层有机太阳能电池及其制备方法和应用,属于有机光伏电池技术领域。本发明方法工艺流程简单,制备成本低,在更温和的参数条件下完成了无界面层有机太阳能电池的制备。所制无界面层有机太阳能电池结构简单,可以有效的减少空穴传输层给导电玻璃基底带来的光透过的损失,形成了良好的接触,从而提高了电池的光电转换效率。此外,该器件结构可以显著的提高器件的稳定性,延长ITO导电基底的寿命周期,降低模块的生产成本,在光伏领域具有广阔的前景。



1. 一种无界面层有机太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - (1) 以ITO导电玻璃作为衬底,经表面预处理,提高其表面的清洁性和浸润性;
 - (2) 所得ITO导电玻璃经紫外臭氧辐照,得到ITO阳极;将ITO阳极浸于氯苯,同步采用紫外臭氧辐照进行处理,完成氯化;处理后经清洗、紫外臭氧辐照,得到氯化ITO阳极;
 - (3) 给体材料与受体材料溶于溶剂形成混合溶液;将混合溶液涂布于所述氯化ITO阳极的表面,固化形成光学活性层;
 - (4) 将甲醇或四氢呋喃涂布于所述光学活性层表面,得到预镀电极;
 - (5) 所述预镀电极经蒸镀形成铝阴极,得到无界面层有机太阳能电池。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述表面预处理包括有机溶剂清洗和紫外臭氧清洗,具体步骤如下:将ITO导电玻璃依次放入清洗剂、去离子水、丙酮、乙醇和异丙醇中进行超声清洗,氮吹干燥后置于紫外臭氧清洗设备进行处理,完成表面预处理。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤(2)中,所述紫外臭氧辐照及氯化均在室温避光环境下进行;紫外臭氧辐照或氯化的时间为2~30min。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤(3)中,所述给体材料与受体材料的体系包括BTR-C1:Y6、B1:Y6、B1:BTP-ec9中的一种;所述溶剂包括氯仿、氯苯、甲苯中的一种。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤(3)中,所述给体材料与受体材料的质量比为1:1~1.6;所述混合溶液的浓度为12~18mg/mL。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤(3)中,所述涂布采用旋涂工艺,以1500~2500rpm的速率旋涂20~30s。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤(4)中,所述涂布采用旋涂工艺,以2800~4000rpm的速率旋涂20~35s。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤(5)中,所述蒸镀过程的真空度 $>5 \times 10^{-6}$ mbar。
9. 一种无界面层有机太阳能电池,其特征在于:采用如权利要求1~8任一项所述的方法制成。
10. 一种如权利要求9所述的无界面层有机太阳能电池的应用,其特征在于:作为光电转化材料在光伏领域中的应用。

一种无界面层有机太阳能电池及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光伏电池技术领域,尤其涉及一种无界面层有机太阳能电池及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 溶液化处理的有机太阳能电池(OSCs)具有重量轻、成本低、柔性高、易于批量生产等优点,是目前最有发展前景的光伏技术之一。典型的有机太阳能电池器件由五个部分构成:阳极和阴极电极、空穴传输层(HTL)、电子传输层(ETL)和具有体异质结(BHJ)结构的活性层(AL)。有机太阳能电池的基本工作原理是:当活性层吸收太阳光时,电子传输层/空穴传输层通过能级差产生的驱动力选择性地提取电子空穴对;而后,自由载流子从电极中溢出,产生光电流。在有机太阳能电池中,空穴传输层和电子传输层分别提取和传输空穴和电子到阳极和阴极中,而空穴传输层和电子传输层也分别充当电子阻挡层和空穴阻挡层的角色,对有机太阳能电池的整体性能起着至关重要的作用。

[0003] 目前广泛使用的空穴传输层材料主要有聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)等,但人们在使用过程中发现其存在着明显的弊端,包括吸湿性、各向异性电荷注入以及物理性质的变化。因此,研究人员们越来越关注于设计新型高效的界面层(IFL)材料。然而,许多界面层材料需要高温的加工条件,而且有些材料较为昂贵,重复性较差。因此,迫切需要寻找新的加工方法来制备高性能有机太阳能电池,有利于提高效率的同时稳定成本差距,促进有机太阳能电池技术的商业化生产。

发明内容

[0004] 有鉴于现有技术的上述缺陷,在本发明的第一方面,提供了一种工艺简单、成本低以及加工条件温和的无界面层有机太阳能电池的制备方法,包括如下步骤:

[0005] (1)以ITO导电玻璃作为衬底,经表面预处理,提高其表面的清洁性和浸润性;

[0006] (2)所得ITO导电玻璃经紫外臭氧辐照,得到ITO阳极;将ITO阳极浸于氯苯,同步采用紫外臭氧辐照进行处理,完成氯化;处理后经清洗、紫外臭氧辐照,得到氯化ITO阳极;

[0007] (3)给体材料与受体材料溶于溶剂形成混合溶液;将混合溶液涂布于所述氯化ITO阳极的表面,固化形成光学活性层;

[0008] (4)将甲醇或四氢呋喃涂布于所述光学活性层表面,得到预镀电极;

[0009] (5)所述预镀电极经蒸镀形成铝阴极,得到无界面层有机太阳能电池。

[0010] 表面预处理可去除衬底置于空气中后吸附的水和氧,使其表面洁净且具有良好的浸润性,有助于后续工艺操作。优选的,所述步骤(1)中,所述表面预处理包括有机溶剂清洗和紫外臭氧清洗,具体步骤如下:将ITO导电玻璃依次放入清洗剂、去离子水、丙酮、乙醇和异丙醇中进行超声清洗,氮吹干燥后置于紫外臭氧清洗设备进行处理,完成表面预处理。

[0011] ITO阳极浸于氯苯并同步采用紫外臭氧辐照辅助处理,此步旨在对衬底上的ITO表面进行氯化处理,通过引入卤素以增加其表面能并对下调功函数,从而弥补去除空穴传输

层后减少的空穴提取能力。氯化完成后采用紫外臭氧辐照,目的在于通过能量输入,进一步维持已有的氯化作用。为了达到更佳的处理效果,优选的,所述步骤(2)中,所述紫外臭氧辐照及氯化均在室温避光环境下进行;紫外臭氧辐照或氯化的时间为2~30min。

[0012] 优选的,所述步骤(3)中,所述给体材料与受体材料的体系包括BTR-C1:Y6、B1:Y6、B1:BTP-ec9中的一种。

[0013] 给体与受体材料在溶解性较强的极性溶剂具有更佳的溶解效果。优选的,所述步骤(3)中,所述溶剂包括氯仿、氯苯、甲苯中的一种。在以上优选的溶剂类型中,氯仿是尤其适合本发明制备工艺需求的类型。

[0014] 控制给体材料与受体材料的比例和两者所组成的溶质在混合溶液中的浓度,有助于使所得异质结结构具有理想的相分离。优选的,所述步骤(3)中,所述给体材料与受体材料的质量比为1:1~1.6;所述混合溶液的浓度为12~18mg/mL。

[0015] 本领域电池制备流程中,功能层制备所采用的涂布方式可以是多样的,从简便高效的生产需求出发,旋涂是尤其适合的涂布方式。优选的,所述步骤(3)中,所述涂布采用旋涂工艺,以1500~2500rpm的速率旋涂20~30s。

[0016] 本发明通过涂布甲醇或四氢呋喃对光学活性层进行处理,可以消除由于涂布而给活性层表面带来的变化误差,此步骤的涂布方式同样是多样的。优选的,所述步骤(4)中,所述涂布采用旋涂工艺,以2800~4000rpm的速率旋涂20~35s。

[0017] 控制蒸镀的真空度有助于降低气体分子的干扰,形成均匀、稳定的铝电极,使太阳能电池具备更优的光伏性能。优选的,所述步骤(5)中,所述蒸镀过程的真空度 $>5 \times 10^{-6}$ mbar。

[0018] 在本发明的第二方面,提供了一种结构简单、稳定性佳、光电转化效率高的无界面层有机太阳能电池,其结构依次为氯化ITO阳极、光学活性层以及金属铝阴极,采用本发明第一方面的制备方法制成。

[0019] 在本发明的第三方面,提供了本发明第二方面的无界面层有机太阳能电池的应用,具体是作为光电转化材料在光伏领域中的应用。

[0020] 基于以上技术方案,本发明的原理及设计构思在于,去除了传统电池中的传输层结构,降低了电池的结构复杂性;同时由于去除了电池的传输层,减少了入射光穿透电池时产生的入射损失,从而形成了更多的欧姆接触,提高了电池的效率;通过对ITO表面进行能级和表面能调控,弥补了去除传输层导致的提取能力降低问题;同时,通过此方法制备所得的有机光伏电池具有更好的稳定性,提高了电池模组的使用寿命,降低了更换频次与使用成本。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0022] 本发明提供了一种无界面层有机太阳能电池的制备方法,其工艺流程简单,制备成本低,在更温和的参数条件下完成了无界面层有机太阳能电池的制备。

[0023] 本发明提供了一种无界面层有机太阳能电池,其结构简单,提升了光伏效率及使用寿命,具有良好的稳定性。

[0024] 本发明还提供了一种无界面层有机太阳能电池的应用,在光伏领域具有广阔的前景。

附图说明

- [0025] 图1为无界面层有机太阳能电池的制备工艺流程示意图；
[0026] 图2为实施例1所用给体材料与受体材料的分子结构示意图；
[0027] 图3为实施例1不同处理下ITO导电玻璃的光透过率曲线；
[0028] 图4为实施例1不同处理下ITO导电玻璃的紫外光电子能谱测试曲线；
[0029] 图5为实施例1不同处理下ITO导电玻璃的功函数和表面能数值；
[0030] 图6为实施例1中甲醇旋涂前后光学活性层的接触电位差图像；
[0031] 图7为B1:BTP-eC9光伏体系在不同器件结构下的电流-电压曲线；
[0032] 图8为B1:BTP-eC9光伏体系在不同器件结构下的外量子效率曲线。

具体实施方式

[0033] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0034] 以下实施例中:

[0035] 图案化的ITO导电玻璃,购自辽宁优选科技有限公司;

[0036] 传输层材料PEDOT:PSS,购自西安浴日光能科技有限公司。

[0037] 实施例1

[0038] 无界面层有机太阳能电池的制备方法,流程如图1所示,步骤如下:

[0039] (1) 将图案化的ITO导电玻璃依次放入清洁剂、去离子水、丙酮、异丙醇中进行超声清洗,每次15min;清洗后氮吹干燥,将其置于紫外臭氧清洗仪中处理15min,完成表面预处理,提高ITO导电玻璃表面的清洁性和浸润性;

[0040] (2) 处理好的样品经紫外臭氧辐照处理15min,得到ITO阳极;随后将其浸入装有适量氯苯的培养皿中并使用紫外臭氧辐照15min,完成氯化;而后清洗表面的试剂,再进行紫外臭氧辐照15min,得到氯化ITO阳极;上述紫外臭氧辐照过程均在室温避光环境下进行;

[0041] (3) 给体材料与受体材料的体系采用B1:BTP-ec9(结构如图2所示),给体材料与受体材料的质量比为1:1.6将其溶于氯仿,形成浓度为18mg/mL的混合溶液;将混合溶液在充满氮气的手套箱内旋涂至所得氯化ITO阳极表面,以1500rpm的速率旋涂30s,旋涂结束后转移至加热台上,在140℃下退火使其固化,形成光学活性层;

[0042] (4) 将甲醇在充满氮气的手套箱内旋涂于所得光学活性层表面,以4000rpm的速率旋涂30s,完成处理,得到预镀电极;

[0043] (5) 将所得预镀电极置于掩模版中并转移至蒸镀机中,在真空度大于 5×10^{-6} mbar的真空条件下蒸镀100nm的金属铝阴极,得到无界面层有机太阳能电池。

[0044] 以实施例所用的ITO导电玻璃(ITO),以及现有技术采用的ITO导电玻璃结合聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)(ITO/PEDOT:PSS)为对照例,与实施例所制氯化ITO阳极(ITO-C1)一同进行测试,通过紫外-可见光分光光度计的透过率模块测试,获得上述3中材料的透光率随波长变化曲线,其结果见图3。由图3可知,相比现有技术采用ITO/PEDOT:PSS,本发明的ITO-C1的透光率曲线趋势与ITO的近似,有效减少了入射光穿透电池时产生的入射损失,达到了预期的设计效果。

[0045] 采用相同方法,控制ITO阳极进行表面处理的时间,额外得到处理时间为0min(即不做处理的ITO阳极)、2min、5min、10min、20min的氯化ITO阳极样品;使用紫外线光电子能谱仪进行测量各样品的紫外光电子能谱测试曲线,并与不做处理的ITO导电玻璃、用PEDOT:PSS处理的ITO导电玻璃的进行对比,结果见图4。

[0046] 依旧采用相同方法,额外制备得到氯化处理时间为0min、2min、5min、10min、20min的氯化ITO阳极样品,并以用PEDOT:PSS处理的ITO导电玻璃作为对比,通过变试剂接触角测试方法测得以上样品的表面能,并通过X射线光电子能谱仪与紫外光电子能谱仪测试其功函数,结果见图5。

[0047] 使用开尔文探针力显微镜测量甲醇旋涂前后光学活性层的接触电位差,ITO-C1/AL代表旋涂前的氯化ITO阳极/光学活性层结构的,ITO-C1/AL/Methanol则代表甲醇旋涂后的,测试结果见图6。

[0048] 基于本实施例所用B1:BTP-eC9光伏体系(AL),获得了不同器件结构,根据器件结构,本实施例所制无界面层有机太阳能电池记为ITO-C1/AL(methanol treated)/Al,代表氯化ITO阳极/光学活性层/铝阴极;测试对比的器件包括ITO/AL/Al,即与本发明结构相似,但阳极为未经处理的ITO导电玻璃,光学活性层未经甲醇旋涂处理;对比器件还包括ITO/PEDOT:PSS/AL/PFN-Br/Al,其结构为ITO导电玻璃/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸/光学活性层/聚[(9,9-二(3'-(N,N-二甲氨基)丙基)苧基-2,7-二基)-ALT-[(9,9-二正辛基苧基2,7-二基)-溴/铝阴极。将测试器件置于一个标准太阳光下,外加-0.2V~1.2V的梯度偏压,并测量产生的器件电流,得到相应光伏器件的电流-电压曲线,测试结果见图7。采用太阳能电池光谱响应测试系统,使用校准过的硅探测器测定不同波长下的绝对光敏度,测试得到相应光伏器件的外量子效率曲线,测试结果见图8。

[0049] 对本实施例所制无界面层有机太阳能电池应用于光伏转化时得综合性能进行测试,并与ITO/AL/Al、ITO/PEDOT:PSS/AL/PFN-Br/Al的器件结构进行对比。在充满氮气得手套箱内采用太阳光模拟器进行电流-电压曲线表征,无界面层有机太阳能电池的辐射面积为 0.05cm^2 。在一个标准太阳光光源下,测得效率为14.86%,相应的电压为0.827V,电流密度为 24.30mA cm^{-2} ,填充因子为73.92%。对比结果如表1所示。

[0050] 表1:

	器件结构	V_{oc}	J_{sc}	$J_{sc\text{ cal}}$	FF	PCE
		[V]	$[\text{mA cm}^{-2}]$	$[\text{mA cm}^{-2}]$	[%]	[%]
[0051]	ITO/PEDOT:PSS/AL/PFN-Br/Al	0.833	23.81	23.27	70.21	13.92
	ITO/AL/Al	0.607	18.07	17.71	56.53	6.20
	ITO-C1/AL (methanol treated) /Al	0.827	24.30	23.80	73.92	14.86

[0052] 基于以上测试结果,本发明通过一种调控底电极表面能与功函数的策略(图4~6),结果表明,使用经过处理的底电极制备的器件,可在去除界面层结构的前提下维持原有的光利用率(图3)以及器件性能(图7、8),进而制备出无需界面层的有机光伏太阳能电池。所获取的无界面层结构电池在短路电流与填充因子(表1)甚至超过了原结构的太阳能电池,显示成更好的光利用与更少的复合过程。

[0053] 实施例2

[0054] 无界面层有机太阳能电池的制备方法,步骤如下:

[0055] (1) 将图案化的ITO导电玻璃依次放入清洁剂、去离子水、丙酮、异丙醇中进行超声清洗,每次15min;清洗后氮吹干燥,将其置于紫外臭氧清洗仪中处理15min,完成表面预处理,提高ITO导电玻璃表面的清洁性和浸润性;

[0056] (2) 处理好的样品经紫外臭氧辐照处理15min,得到ITO阳极;随后将其浸入装有适量氯苯的培养皿中并使用紫外臭氧辐照15min,完成氯化;而后清洗表面的试剂,再进行紫外臭氧辐照15min,得到氯化ITO阳极;上述紫外臭氧辐照过程均在室温避光环境下进行;

[0057] (3) 给体材料与受体材料的体系采用B1:Y6,给体材料与受体材料的质量比为1:1.2,将其溶于氯苯,形成浓度为14mg/mL的混合溶液;将混合溶液在充满氮气的手套箱内旋涂至所得氯化ITO阳极表面,以2500rpm的速率旋涂30s,旋涂结束后转移至加热台上,在140℃下退火使其固化,形成光学活性层;

[0058] (4) 将甲醇在充满氮气的手套箱内旋涂于所得光学活性层表面,以2800rpm的速率旋20s,完成处理,得到预镀电极;

[0059] (5) 将所得预镀电极置于掩模版中并转移至蒸镀机中,在真空度大于 5×10^{-6} mbar的真空条件下蒸镀100nm的金属铝阴极,得到无界面层有机太阳能电池。

[0060] 实施例3

[0061] (1) 将图案化的ITO导电玻璃依次放入清洁剂、去离子水、丙酮、异丙醇中进行超声清洗,每次15min;清洗后氮吹干燥,将其置于紫外臭氧清洗仪中处理15min,完成表面预处理,提高ITO导电玻璃表面的清洁性和浸润性;

[0062] (2) 处理好的样品经紫外臭氧辐照处理15min,得到ITO阳极;随后将其浸入装有适量氯苯的培养皿中并使用紫外臭氧辐照15min,完成氯化;而后清洗表面的试剂,再进行紫外臭氧辐照15min,得到氯化ITO阳极;上述紫外臭氧辐照过程均在室温避光环境下进行;

[0063] (3) 给体材料与受体材料的体系采用BTR-C1:Y6,给体材料与受体材料的质量比为1:1,将其溶于甲苯,形成浓度为12mg/mL的混合溶液;将混合溶液在充满氮气的手套箱内旋涂至所得氯化ITO阳极表面,以2500rpm的速率旋涂30s,旋涂结束后转移至加热台上,在140℃下退火使其固化,形成光学活性层;

[0064] (4) 将四氢呋喃在充满氮气的手套箱内旋涂于所得光学活性层表面,以2800rpm的速率旋20s,完成处理,得到预镀电极;

[0065] (5) 将所得预镀电极置于掩模版中并转移至蒸镀机中,在真空度大于 5×10^{-6} mbar的真空条件下蒸镀100nm的金属铝阴极,得到无界面层有机太阳能电池。

[0066] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术人员无需创造性劳动就可以根据本发明的构思作出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域中技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案,皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

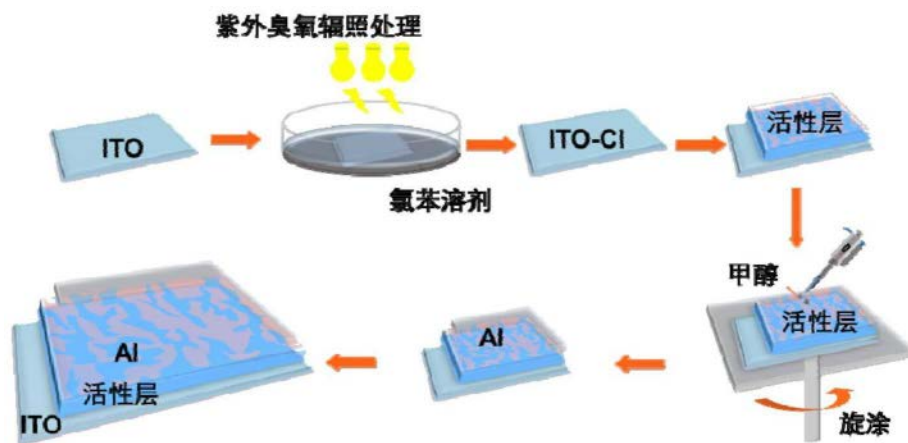


图1

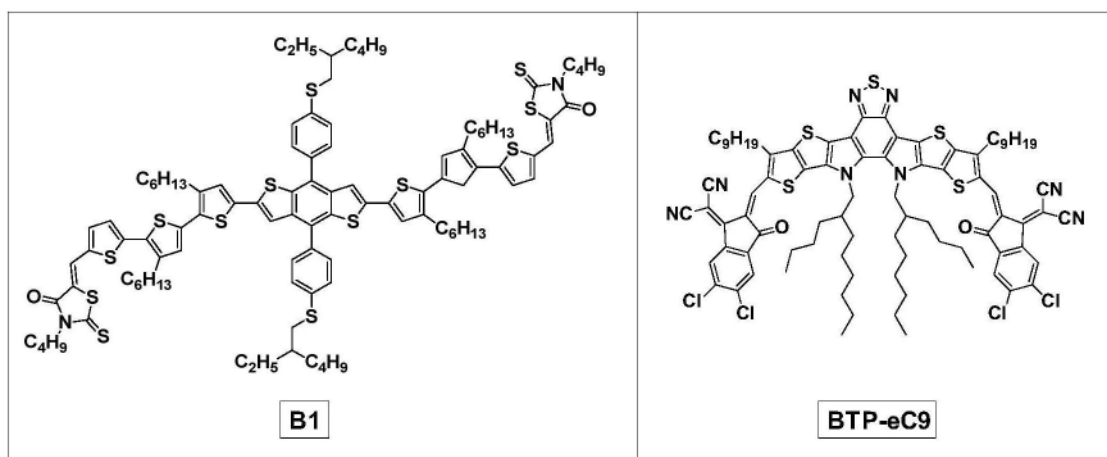


图2

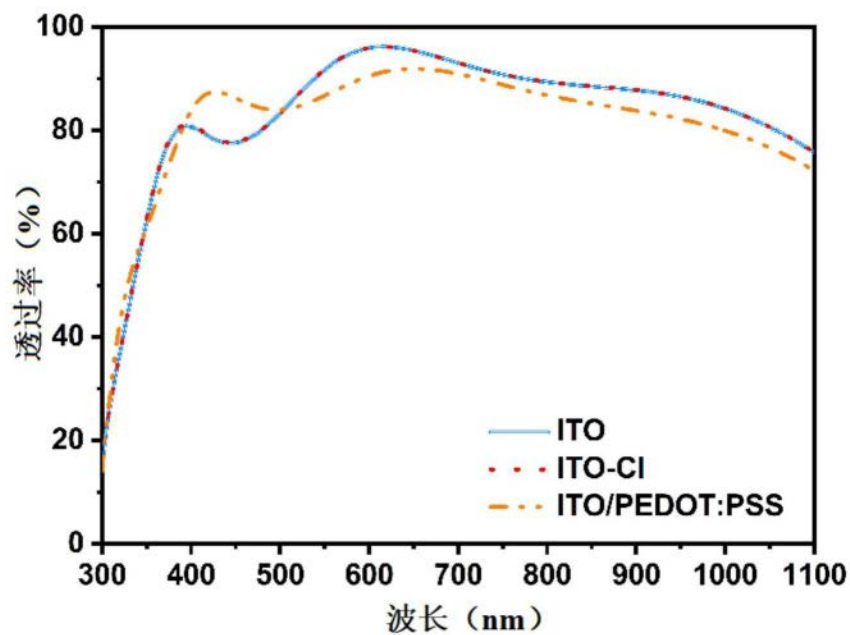


图3

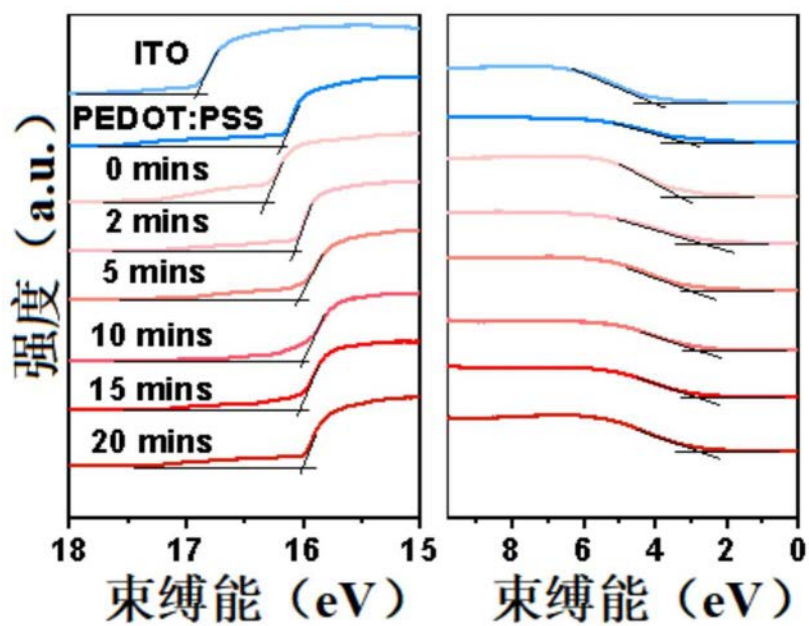


图4

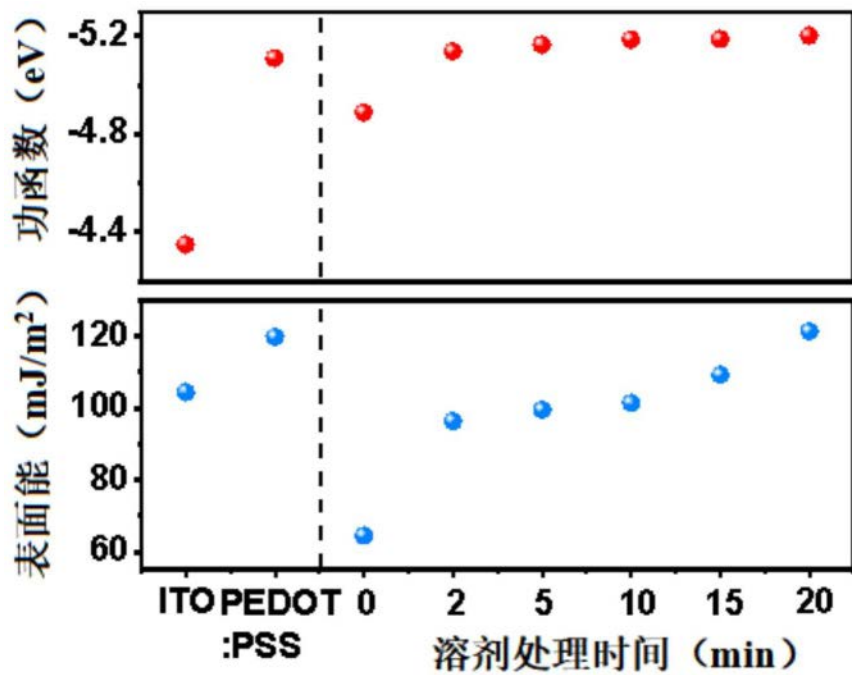


图5

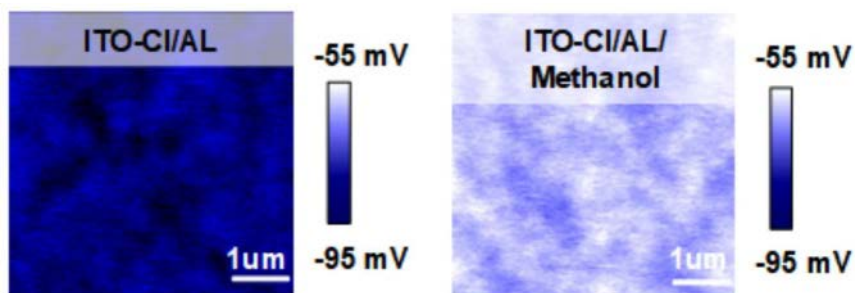


图6

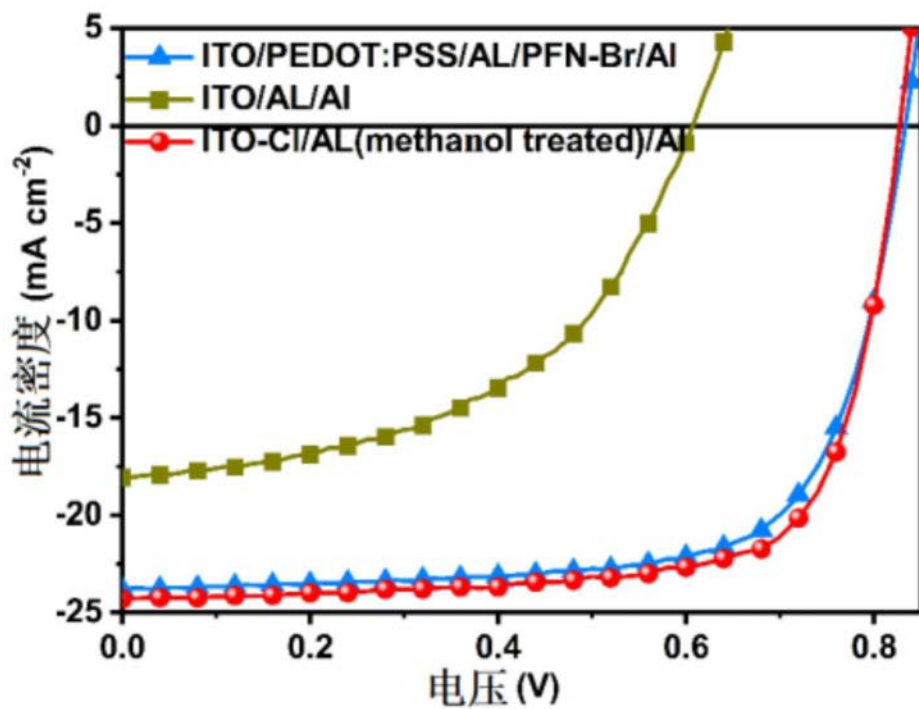


图7

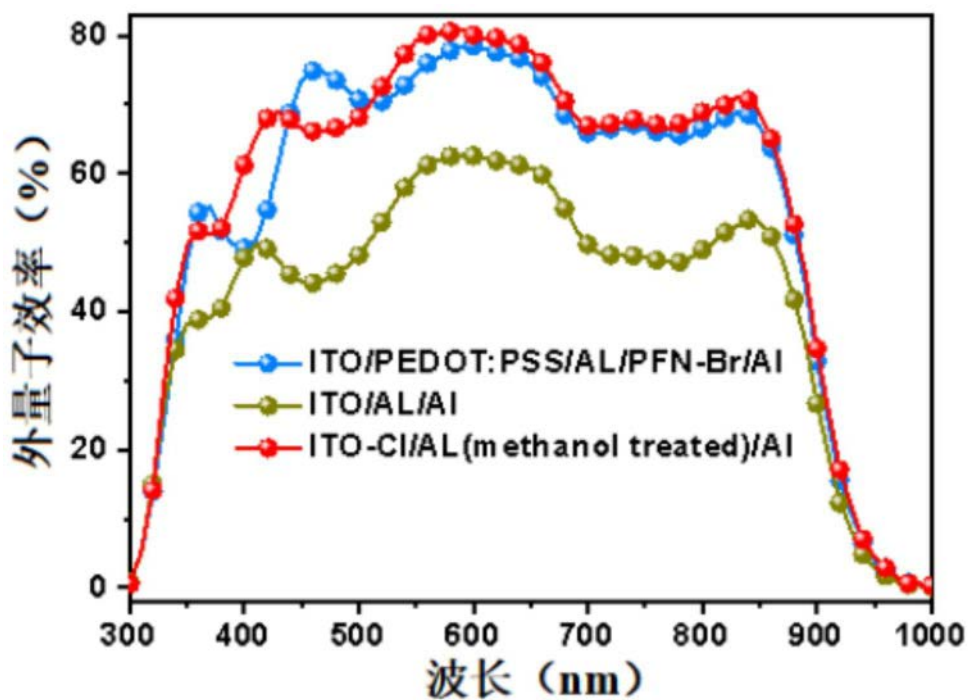


图8