



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104103761 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201410298278. 1

(22) 申请日 2014. 06. 27

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
932 号

(72) 发明人 阳军亮 熊健 杨兵初 周聪华

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

H01L 51/48(2006. 01)

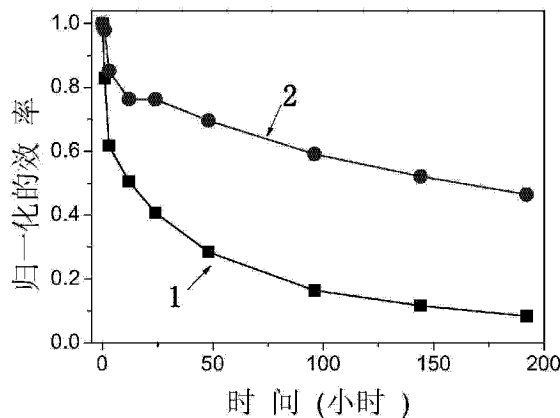
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种非退火处理的TiO₂缓冲层的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种非退火处理的TiO₂缓冲层的制备方法和应用;属于有机太阳能电池制备技术领域。本发明以钛酸四丁酯为原料,通过水解得到溶胶后,在70-90℃反应60min-120min后升温至140-160℃反应20min-30min,然后降温至70-90℃反应60min-120min,接着再升温至140-160℃反应20min-30min;重复上述操作2-5次,得到高分散性TiO₂纳米晶溶胶;再将该溶胶通过成膜工艺成膜,无需进行任何退火处理,直接环境温度干燥((15-40℃),可应用于有机太阳能电池的阴极缓冲层。采用本发明所制备的非退火处理的TiO₂缓冲层应用于有机太阳能电池后,具有优异的光电性能,且电池稳定性与现有技术相比较具有明显优势。本发明工艺简单,实用,便于卷对卷低温印刷制备和产业化生产。



1. 一种非退火处理 TiO_2 缓冲层的制备方法,包括以下步骤:

步骤一 TiO_2 纳米晶溶胶的制备

以钛酸四丁酯为原料,通过水解得到 TiO_2 纳米晶溶胶;

步骤二 高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶的制备

将步骤一所得 TiO_2 纳米晶溶胶加热到 $70-90^\circ\text{C}$ 保温 $60\text{min}-120\text{min}$ 后升温至 $140-160^\circ\text{C}$ 保温 $20\text{min}-60\text{min}$, 然后降温至 $70-90^\circ\text{C}$ 保温 $60\text{min}-120\text{min}$, 接着再升温至 $140-160^\circ\text{C}$ 反应 $20\text{min}-60\text{min}$; 重复上述操作至少 2-5 次, 得到高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶;

步骤三 稀释

将步骤二所得高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶用稀释剂稀释, 得到稀释后的高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶; 所述稀释剂选自甲醇、乙醇、丙醇、二甲亚砜中的一种; 稀释剂的用量为溶胶体积的 9-99 倍;

步骤四 成膜以及非退火干燥

以步骤三所得稀释后的高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶为膜料, 通过成膜工艺, 使膜料在有机活性层或导电基底上成膜, 成膜后在 $15-40^\circ\text{C}$ 进行干燥; 得到非退火处理的 TiO_2 缓冲层。

2. 根据权利要求 1 中所述的一种非退火处理 TiO_2 缓冲层的制备方法, 其特征在于, 所述 TiO_2 纳米晶溶胶的制备方法为:

用硝酸与醋酸混合酸液将稳定剂的 pH 值调至 0.1-2, 于 $30-60^\circ\text{C}$, 向稳定剂中加入钛酸四丁酯, 搅拌均匀后, 加水并搅拌, 使钛酸四丁酯水解, 得到冻胶; 所述稳定剂为正丁醇, 钛酸四丁酯的加入量与稳定剂的体积比为 1:2-3; 水的加入速度为 $0.12-1.2\text{mL}/\text{min}$; 将所得冻胶用去离子水稀释至 Ti 浓度为 $0.36-0.75\text{mol}/\text{L}$, 于 $30-60^\circ\text{C}$ 下, 搅拌至透明, 静置, 分离稳定剂, 得到 TiO_2 纳米晶溶胶; 所述硝酸与醋酸的体积比为 1:1.5-3.5。

3. 根据权利要求 1 中所述的一种非退火处理 TiO_2 缓冲层的制备方法, 步骤二中, 将步骤一所得溶胶加热到 $70-90^\circ\text{C}$ 保温 $60\text{min}-120\text{min}$ 后升温至 $140-160^\circ\text{C}$ 保温 $20\text{min}-30\text{min}$, 然后降温至 $70-90^\circ\text{C}$ 保温 $60\text{min}-120\text{min}$, 接着再升温至 $140-160^\circ\text{C}$ 保温 $20\text{min}-30\text{min}$; 重复上述操作 2-5 次, 得到高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶。

4. 根据权利要求 1 中所述的一种非退火处理 TiO_2 缓冲层的制备方法, 其特征在于: 所述非退火处理的 TiO_2 缓冲层的厚度为 $5-60\text{nm}$ 。

5. 根据权利要求 1 中所述的一种非退火处理 TiO_2 缓冲层的制备方法, 其特征在于: 所述成膜工艺选自旋涂成膜、涂覆成膜、提拉成膜、卷对卷印刷成膜中的一种。

6. 一种如权利 1-5 任意一项所述的非退火处理 TiO_2 缓冲层的应用, 是将非退火处理的 TiO_2 缓冲层作为阴极缓冲层用于修饰有机太阳能电池器件的阴极。

7. 根据权利要求 6 中所述的一种非退火处理 TiO_2 缓冲层的应用, 其特征在于: 所述有机太阳能电池器件为正型器件或反型器件; 所述的正型器件的结构从下到上分别为阳极 (1)、阳极缓冲层 (2)、有机活性层 (3)、阴极缓冲层 (4)、阴极 (5); 所述的反型器件的结构从下到上分别为阴极 (6)、阴极缓冲层 (7)、有机活性层 (8)、阳极缓冲层 (9)、阳极 (10); 其中正型器件阳极 (1) 和阴极 (5) 中至少有一个为透明电极, 反型器件阴极 (6) 和阳极 (10) 中至少有一个为透明电极。

8. 根据权利要求 7 所述的一种非退火处理 TiO_2 缓冲层的应用, 其特征在于: 所述有机活性层为有机半导体材料与富勒烯衍生物的共混层。

9. 根据权利要求 8 所述的一种非退火处理 TiO_2 缓冲层的应用,其特征在于:所述有机半导体材料选自聚 3-己基噻吩,聚 [2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑],聚 [[9-(1-辛基壬基)-9H-吡啶-2,7-二基]-2,5-噻吩二基-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-2,5-噻吩二基],聚 [[4,8-双(2-乙基己基)氧基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻-2,6-取代基][3-氟-2-[(2-乙基己基)羰基]噻吩并[3,4-b]噻吩二基]],苯并噻吩衍生物 PBDTPO-DTBO、PBDPTT-C、PBDTT-CPP、PBDTP-DPP、PBDTT-FDPP、PBDTTBO,酞菁铜, TIBDT, SMPV1, P-DTS (FBTTh_2)₂ 中的至少一种。

10. 根据权利要求 8 所述的一种非退火处理 TiO_2 缓冲层的应用,其特征在于:所述富勒烯衍生物为选自 [6,6]-苯基 C_{61} 丁酸甲酯、[6,6]-苯基 C_{71} 丁酸甲酯、茚双加成 C_{60} 衍生物、茚双加成 C_{70} 衍生物中的至少一种。

一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的制备方法和应用；属于有机太阳能电池制备技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,由于化石燃料等传统能源不断枯竭,新型能源由于其清洁、环保、无污染、可再生等特点备受关注。太阳能是最充足的新型能源,并且已经得到了部分应用,是最有潜力的新型主导能源。有机太阳能电池分为聚合物太阳能电池和有机小分子太阳能电池。有机太阳能电池具备价格低廉、质量轻便、可以兼容柔性衬底、借助印刷等工艺大面积成膜,同时具备半透明特性应用于窗户、公交站、屋顶等地方,具备广阔的应用前景。但是有机太阳能电池效率偏低,现在最高效率虽然达到了 10% 左右,但是相比无机电池还相差甚远。另外,无论是聚合物还是小分子有机太阳能电池在制备的过程中都需要采用层层堆叠才能构建一个完整的电池,由于层与层之间的物理、化学属性不一,界面极不稳定。界面衰减导致了该种电池会在短时间内出现明显的性能衰减。同时有机太阳能电池一般活性层膜厚只有几百纳米左右,如果暴露在空气中很容易受到空气中的水和氧气的侵蚀,导致膜层的光电性能下降,这无论是对于电池的制备环境还是封装工艺都提出了严格的要求。这也使得有机太阳能电池的应范围受到一定的限制。如何提升有机太阳能电池的效率,如何改善有机太阳能电池的界面衰减和降低活性层对氧气、水分的敏感性,成为了现有有机太阳能电池的研究重点。经大量研究够发现界面修饰是解决上述问题的有效手段。因为界面修饰具有合适的能级结构,这不仅能增强电极对载流子的选择吸收,也能在层与层之间起到延缓界面衰减的作用,同时如果膜层足够致密,还能对活性层起到保护的作用降低其对空气的敏感性。

[0003] TiO_2 纳米晶由于良好的光学和电学性能,相比非定型的 TiO_x 具有更好的热稳定性,能确保电池使用过程中性能更稳定。同时我们知道非定型的 TiO_x 应用到电池中前,需要将原料在空气中进行水解,而水解及其后续处理的过程确实非常复杂的,并且由于其载流子迁移率相对较低,必须要保持相当薄的厚度才能确保其优异的半导体特性,所以对厚度要求相当严格,一般只有几个纳米左右。这样对于柔性基底等弯曲、折叠加工时极容易导致膜层失效。纳米晶粒相比非定型相具备更高的载流子传输率。所以在制备过程中 TiO_2 纳米晶膜层的厚度要求相对比较宽松,可以达到 50nm 左右。但是 TiO_2 晶粒修饰层由于晶粒之间链接不良、团聚等因素导致其膜层的致密度远不如 TiO_x 。所以一般需要高温退火处理,才能起到很好的修饰效果。同时合成小晶粒、高结晶度也是一个难题,所以 TiO_2 纳米晶修饰有机太阳能电池研究不多。

[0004] 现有技术中, TiO_2 纳米晶修饰层传统方法是 将 TiO_2 纳米晶粉末分散于醇类有机溶剂中,再进行成膜并高温退火处理。比如 Y. Yang 课题组将 TiO_2 纳米晶粉末分散于乙醇中,通过旋转涂覆工艺在活性层上成膜,器件结构为正置结构,活性层为 P3HT:PCBM,纳米晶修饰层通过高温退火将器件效率从 2% 提升到 2.4% (Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 1241)。

但是修饰层薄膜表面形貌出现团聚,没有报道器件稳定性。之后为了纳米晶具有更好的分散性,所以采用高温高压下合成纳米晶应用到有机电池中,这种合成方法采用有机溶剂体系,所以水热过程中会引入新的杂质和高温高压引入的团聚。如 Teddy Salim 等人在 2011 年发明了一种改性的水热方法合成了 TiO_2 纳米晶溶液 (ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 1063)。该修饰层通过高温退火可以使器件效率大幅度提升,同时稳定性得到了一定的提升,但是效果不是很明显。我们曾提出一种新型的溶胶-凝胶方法合成的 TiO_2 纳米晶溶胶 (CN103466696A),该方法得到的 TiO_2 纳米晶溶胶具有纳米粒径分布均匀,分散性好,结晶度高的特性,将其应用在有机太阳能电池中,通过退火处理,其光电转换效率提升超过 30%。同时由于成膜致密,器件稳定性得到大幅度提升。上述技术在制备 TiO_2 修饰层时,均需退火处理以提高层与层之间的结合及提高 TiO_2 的结晶性能。如果不采用退火工艺,薄膜之间的衔接存在问题,导致电池的内阻偏大,效率偏低。同时,不退火的 TiO_2 结晶性能低下,其载流子传输率很低,导致薄膜需要保持非常薄的厚度才能保证电子隧穿传输,不利于工艺实施。同时退火会导致活性层受到一定的破坏,致使器件效率降低,特别是现在很多窄间隙的聚合物材料不能采用退火工艺。另外,超薄的柔性衬底不能承受退火工艺,退火容易导致基底变形和器件失效。

[0005] 采用传统技术制备的 TiO_2 都经过多次洗涤,然后再分散到有机溶剂中,这样导致分散液中很少存在非定型的 TiO_x ,退火后基本上为 TiO_2NPs ,退火过程中,纳米晶的刚性较大,导致颗粒之间存在很多间隙,阻断了电子的传输通道,也不利于形成致密的修饰层而起到阻止水、氧对活性层的侵蚀。对于这种晶粒薄膜的致密性至今还没有得到很好的解决。我们在专利 (CN103466696A) 中采用 TiO_2NPs 溶胶中利用 Ti 链建立了稳定的纳米晶溶胶体系,同时退火过程中非定型的 TiO_x 能填充纳米晶之间的间隙,得到了非常致密的修饰层。但是由于其结晶表面链接很多 TiO_x ,导致不退火情况下效率偏低。

发明内容

[0006] 为了克服修饰层需要高温退火的工艺难点,实现非退火处理,简化电池制备工艺;本发明提供了一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的制备方法和应用。

[0007] 本发明在我们前期发明专利 (CN103466696A) 的基础上,以钛酸四丁酯为原料,正丁醇为稳定剂,硝酸与醋酸为催化剂合成 TiO_2 缓冲层所需的晶粒,具体制备方法包括以下步骤:

[0008] 步骤一 TiO_2 纳米晶溶胶的制备

[0009] 以钛酸四丁酯为原料,通过水解得到 TiO_2 纳米晶溶胶;

[0010] 步骤二 溶胶热处理

[0011] 将步骤一所得溶胶加热到 70-90℃ 反应 60min-120min 后升温至 140-160℃ 反应 20min-30min,然后降温至 70-90℃ 反应 60min-120min,接着再升温至 140-160℃ 反应 20min-30min;重复上述操作 2-5 次,得到高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶;

[0012] 步骤三 稀释

[0013] 将步骤二所得高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶用稀释剂稀释,得到稀释后的高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶;所述稀释剂选自甲醇、乙醇、丙醇、二甲亚砜中的一种;稀释剂的用量为溶胶体积的 9-99 倍;

[0014] 步骤四 成膜以及非退火干燥

[0015] 以步骤三所得稀释后的高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶为膜料,通过成膜工艺,使膜料在有机活性层上成膜,成膜后在 20-40°C 进行非退火干燥;得到非退火处理的 TiO_2 缓冲层。

[0016] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层制备方法,所述 TiO_2 纳米晶溶胶的制备方法为:

[0017] 用硝酸与醋酸混合酸液将稳定剂的 pH 值调至 0.1-2,于 30-60°C,向稳定剂中加入钛酸四丁酯,搅拌均匀后,加水并搅拌,使钛酸四丁酯水解,得到冻胶;所述稳定剂为正丁醇,钛酸四丁酯的加入量与稳定剂的体积比为 1:2-3;水的加入速度为 0.12-1.2mL/min;将所得冻胶用去离子水稀释至 Ti 浓度为 0.36-0.75mol/L,于 30-60°C 下,搅拌至透明,静置,分离稳定剂,得到溶胶;

[0018] 所述硝酸与醋酸的体积比为 1:1.5-3.5。

[0019] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层制备方法,所述非退火处理的 TiO_2 缓冲层的厚度为 5-60nm。

[0020] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层制备方法,所述成膜工艺选自涂覆成膜、提拉成膜、卷对卷印刷成膜中的一种。

[0021] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层制备方法,步骤二溶胶热处理时优选的方案为:

[0022] 将步骤一所得溶胶加热到 70-90°C 保温 60min-120min 后升温至 140-160°C 保温 20min-30min,然后降温至 70-90°C 保温 60min-120min,接着再升温至 140-160°C 保温 20min-30min;重复上述操作 2-5 次,得到高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶。

[0023] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层制备方法,步骤三中,稀释后高分散性 TiO_2 纳米晶溶胶具有很好的稳定性,2 年内不发生沉淀。

[0024] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的应用,是将非退火处理的 TiO_2 缓冲层作为阴极缓冲层用于修饰有机太阳能电池器件的阴极。

[0025] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的应用,所述有机太阳能电池器件正型器件或反型器件;所述的正型器件的结构从下到上分别为阳极 (1)、阳极缓冲层 (2)、有机活性层 (3)、阴极缓冲层 (4)、阴极 (5);所述的反型器件的结构从上到下分别为阴极 (6)、阴极缓冲层 (7)、有机活性层 (8)、阳极缓冲层 (9)、阳极 (10);其中正型器件阳极 (1) 和阴极 (5) 中至少有一个为透明电极,反型器件阴极 (6) 和阳极 (10) 中至少有一个为透明电极。

[0026] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的应用,所述有机活性层为有机半导体材料与富勒烯衍生物的共混层。所述有机活性层活性层厚度为 50-300nm。

[0027] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的应用,所述有机半导体材料选自聚 3-己基噻吩 (P3HT),聚 [2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑] (MEH-PPV)、聚 [[9-(1-辛基壬基)-9H-咔唑-2,7-二基]-2,5-噻吩二基-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-2,5-噻吩二基] (PCDTBT)、聚 [[4,8-双(2-乙基己基)氧基]苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻-2,6-取代基] [3-氟-2-[(2-乙基己基)羰基]噻吩并 [3,4-b] 噻吩二基]] (PTB7)、苯并噻吩衍生物 PBDTP0-DTBO、PBDPTT-C、PBDTT-CPP、PBDTP-DPP、PBDTT-FDPP、PBDTTBO,酞菁铜 (CuPc),TIBDT, SMPV1, P-DTS (FBTTh₂)₂ 中的至少一种。

[0028] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的应用,所述富勒烯衍生物为选自 [6, 6]- 苯基 C_{61} 丁酸甲酯层 (PC_{61}CM)、[6, 6]- 苯基 C_{71} 丁酸甲酯 (PC_{71}BM)、茚双加成 C_{60} 衍生物 (富勒烯 IC_{60}BA)、茚双加成 C_{70} 衍生物 (富勒烯 IC_{70}BA) 中的至少一种。

[0029] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的应用,所述阳极 (1)、(10) 的材料选自氧化铟锡 (ITO)、氟掺杂氧化锡 (FTO)、金 (Au)、银 (Ag)、银纳米线、金纳米线等导电电极中的一种。

[0030] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的应用,所述阳极缓冲层 (2)、(9) 的材料选自 P 型聚合物聚 (3, 4- 亚乙二氧基噻吩)- 聚 (苯乙烯磺酸) (EDOT:PSS)、金属氧化物氧化钼 (MoO_x)、氧化钨 (WO_3)、氧化钒 (VO_x)、氧化镍 (NiO_x) 中的一种。

[0031] 本发明所述的一种非退火处理的 TiO_2 缓冲层的应用,所述阴极 (5)、(6) 的材料选自氧化铟锡 (ITO)、氟掺杂氧化锡 (FTO)、铝 (Al)、金 (Au)、银 (Ag)、铜 (Cu) 等良导体中的一种。

[0032] 原理和优势

[0033] 原理:

[0034] 本发明成功避免了加热处理修饰层的工艺,通过将步骤一所得溶胶加热到 $70\text{--}90^\circ\text{C}$ 保温 $60\text{min--}120\text{min}$ 后升温至 $140\text{--}160^\circ\text{C}$ 保温 $20\text{min--}30\text{min}$, 然后降温至 $70\text{--}90^\circ\text{C}$ 保温 $60\text{min--}120\text{min}$, 接着再升温至 $140\text{--}160^\circ\text{C}$ 保温 $20\text{min--}30\text{min}$; 重复上述操作 2-5 次, 既成功避免了纳米粒子之间的团聚, 又减少了晶体表面的非晶 Ti 链的含量, 同时还保证了适量 Ti 链的存在。在 $140\text{--}160^\circ\text{C}$ 保温, 利于 TiO_2 晶粒的进一步完善, 减小覆盖在其表面的非晶结构, 从而达到减小电子在晶粒之间的传输阻力, 高低温交替加热有利于减小高温条件下导致的溶胶体系的破坏和团簇沉淀, 同时也可以确保一定非定型的 Ti 链的存在; 适量的 Ti 链一方面起到形成交融体系, 能提升纳米粒子在溶液中的分散性和稳定性; 另一方面, 适量的 Ti 链在成膜时能起到衔接 TiO_2 纳米晶的作用, 由于还有少量 TiO_x 的存在, 这些 TiO_x 中的一部分可以填补纳米晶之间形成的空洞, 从而增加载流子传输率; 除此之外少量 TiO_x 的存在可以使得膜层更加致密, 增强其对有机活性层的保护功能, 提升有机太阳能电池器件稳定性。成膜后, 在 $20\text{--}40^\circ\text{C}$ 的脱水干燥, 由于温度较低, 使得 TiO_2 纳米晶制备过程中附着在 Ti 链上的羟基没有被脱除, 在干燥过程中, 这些羟基能很好的与活性层和金属表面产生键合链接, 形成牢固的贴合, 有利于非退火干燥即可使得层与层之间形成紧密的接触; 从而达到提高界面结合强度的作用, 进而有利于载流子的传输。

[0035] 采用高低温交替, 低温时间先对较长, 高温时间相对较短。先在低温保温较长时间, 有利于溶胶体系的完全水解, 形成非定型的 Ti 链, 这种链条会在相对低温下形成小晶核, 长时间保持低温这样有利于小晶核的形成, 并且不会因为高温热运动导致不可逆转的团聚现象, 但是短暂高温有利于提高晶核的结晶度, 增加其电子迁移率。但是这种高温相对要短暂, 不然会造成严重的沉淀和溶胶的浑浊。经过反复的高低温调控, 有利于晶核的成长和避免团聚。这样重复几次仍然能保证溶胶体系的三维网络结构, 不会造成颗粒团聚, 这样确保其具备很好的成膜性。

[0036] 有益效果:

[0037] 本发明非退火处理即可获得表面均匀致密的修饰层, 减少了阴极缓冲层的退火工序; 所得器件效率提升明显, 其提升比率达 15% 以上; 同时所得器件的半衰期提高到 200 小

时左右。

附图说明

[0038] 附图 1(a) 为正型有机太阳能电池的器件结构；附图 1(b) 为反型有机太阳能电池的器件结构；

[0039] 附图 2(a) 为实施例 1 中所制备的 PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM 的 AFM 图；图 2(b) 为实施例 1 中制备的 PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/TiO₂ 纳米晶修饰层的 AFM 图；

[0040] 附图 3(15-40 °C) 为光照下，曲线 1 为实例 1 中所制备的 ITO/PEDOT:PSS/PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/TiO₂ 纳米晶 /Al 器件的 I-V 曲线；曲线 2 为对比例 ITO/PEDOT:PSS/PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/Al 器件的 I-V 曲线；

[0041] 附图 4 中，曲线 2 为实施例 1 中所制备的 ITO/PEDOT:PSS/PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/TiO₂/Al 器件的空气稳定性检测曲线；曲线 1 为对比例 ITO/PEDOT:PSS/PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/Al 器件的空气稳定性检测曲线。

[0042] 如图 1(a) 所示，正型有机太阳能电池的结构各部分名称为：(1) 阳极、(2) 阳极缓冲层、(3) 有机活性层、(4) 阴极缓冲、阴极 (5)；

[0043] 如图 1(b) 所示，反型有机太阳能电池的结构从下到上分别为：(6) 阴极、(7) 阴极缓冲层、(8) 有机活性层、(9) 阳极缓冲层、(10) 阳极

[0044] 图 2(a) 为 PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM 活性层表面形貌，图 2(b) 为 PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM 表面覆盖了一层 TiO₂ 纳米晶之后的 AFM 形貌，AFM 可以得知，旋涂 TiO₂ 纳米晶后薄膜表面十分均匀，粗糙度略有增加。没有明显团聚存在。

[0045] 图 3 为在 100mW/cm² 的氙灯光照下测得的 I-V 曲线，数字源表为 KEITHLEY2400。曲线 1 为没有 TiO₂ 纳米晶缓冲层的器件 I-V 曲线，即对比例所制备的 ITO/PEDOT:PSS/PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/Al 器件的 I-V 曲线，曲线 2 为添加了 TiO₂ 纳米晶缓冲层的器件的 I-V 曲线，即实施例 1 所制备的 ITO/PEDOT:PSS/PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/TiO₂ 纳米晶 /Al 器件的 I-V 曲线。从图可以看出添加 TiO₂ 纳米晶明显提高了器件的短路电流，提升比率达 15%。

[0046] 图 4 为实施例 1 所制备的缓冲层器件和对比例所制备的缓冲层器件在空气中进行了 200 小时的寿命测试的测试曲线图。曲线 1 为没有 TiO₂ 纳米晶缓冲层器件的效率衰减曲线即对比例所制备的缓冲层器件的效率衰减曲线，曲线 2 为添加了 TiO₂ 纳米晶缓冲层的器件的效率衰减曲线即实施例 1 所制备的缓冲层器件的效率衰减曲线，对比曲线 1、2 可以看出，采用 TiO₂ 层的器件在空气中放置 200 小时后，其光电转换效率仍然保持在起初效率的 50% 左右，而对比例器件效率在空气中仅仅一天，其效率已经下降了一半，经过 200 小时后，其效率已经只有原来效率的 10 左右%。

具体实施方式

[0047] 对比例

[0048] 为了说明本发明专利合成的 TiO₂ 纳米应用到有机聚合物薄膜太阳能电池领域的优势，根据传统的有机聚合物薄膜太阳能电池器件制备工艺制备其参考器件，具体实施步骤如下：

[0049] 1) 将商业购买的 ITO 先后在丙酮，洗洁精，去离子水，异丙醇中超声清洗，清洗后

用氮气吹干,臭氧处理 10-30min 后放入培养皿备用;

[0050] 2) 将 PEDOT:PSS 采用旋转涂覆工艺在 ITO 上成膜,膜厚约 30-40nm,在热台上 120-150°C 退火处理,转入手套箱中 (N_2 气氛下);

[0051] 3) 将 25mg/mL 的 /PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM(1:1.5-1:2) 混合溶液以 1Krpm 的速度旋涂于 PEDOT:PSS 膜层上,旋涂完毕后常温放置干燥;

[0052] 4) 将制备好的器件移入真空蒸镀仪中,将真空抽至 $1 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ Pa 以下,采用条状的掩模板以 0.1-0.6nm/s 的速度蒸镀 100nm 厚的条形 Al 或 Ag 等良导电金属。电池面积为 0.12cm²。

[0053] 实施例 1

[0054] 本发明的 TiO₂NPs 合成及提高 OPV 器件效率与稳定性的具体实例,其具体步骤如下:

[0055] 1) 将 50mL 正丁醇与 1.6mL 硝酸混合于广口锥形瓶中,充分搅拌 10min,同时加入 5mL 醋酸,待混合均匀,此时体系的 pH 值为 0.2,将该体系加热到 40°C;

[0056] 2) 向上述溶液中慢慢滴加 24mL 钛酸四丁酯,并在 40°C 温度下搅拌 40min;

[0057] 3) 以 0.02mL/S 速度向 B 中溶液滴加去离子水 8mL,待其完全水解形成冻胶后,后加入 100mL 去离子水,在 40°C 继续搅拌 24 小时,得到透明溶胶;

[0058] 4) 静置 24 小时后停止搅拌,用分液漏斗将正丁醇分离出;

[0059] 5) 将溶胶加热到 80°C 反应 60min,然后在 150°C 反应 30min,然后降温至 80°C 反应 60min,接着再升温至 150°C 反应 30min;重复两次,得到高分散性 TiO₂ 纳米晶;

[0060] 6) 最后将上述高分散性 TiO₂ 纳米晶溶胶用 50 倍溶胶体积的体系制备在酒精中稀释,待用(稀释 50 倍)。

[0061] 7) 将商业购买的 ITO 先后在丙酮,洗洁精,去离子水,异丙醇中超声清洗,清洗后用氮气吹干,臭氧处理 20min 后放入培养皿备用,作为阳极;

[0062] 8) 将 PEDOT:PSS 采用旋转涂覆工艺在 ITO 上成膜,膜厚约 30-40nm,在热台上 140°C 退火处理,转入手套箱中 (N_2 气氛下);

[0063] 9) 将 25mg/mL 的 PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM(按质量比 PBDTPO-DTBO 与 PC₇₀BM 的比值为 1:1.5-1:2) 混合溶液以 1Krpm 的速度旋涂于 PEDOT:PSS 膜层上,旋涂完毕后非退火干燥;

[0064] 10) 将酒精稀释后的 TiO₂ 纳米晶溶胶以 1-5Krpm 速度旋涂于 PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM 活性层上,非退火干燥;非退火干燥的温度为 40°C。

[0065] 11) 将制备好的器件移入真空蒸镀仪中,将真空抽至 6×10^{-4} Pa 以下,采用条状的掩模板以 0.4nm/s 的速度蒸镀 100nm 厚的条形 Al 作为阴极。电池面积为 0.12cm²。

[0066] 本实例所制备的 TiO₂ 纳米晶溶胶在有机太阳能电池中的性能体现分别在图 1-3。下面结合图详细说明:

[0067] 图 1(a) 为有机太阳能电池器件的结构,1 为 ITO 透明导电层,2 为 PEDOT:PSS 阳极修饰层,3 为 PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM 活性层,4 由 TiO₂ 纳米晶构成的阴极缓冲层,5 为铝阴极。

[0068] 图 2(a) 为 PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM 的 AFM 图,图 2(b) 为 PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/TiO₂ 纳米晶的 AFM 图,从图可以看出纳米粒子均匀覆盖在活性层上,使得粗糙度增加,从 RMS1.56 增加到 4.52。

[0069] 图 3 为模拟太阳光源 AM1.5G,光强 100mW/cm²,光照下结构为 ITO/

PEDOT:PSS/PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/Al 器件的 I-V 曲线 (曲线 1); 以及 ITO/PEDOT:PSS/PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/TiO₂ 纳米晶 /Al 器件的 I-V 曲线 (曲线 2)。具体性能参数表如下表 1 所示。

[0070] 表 1 对比器件和 TiO₂ 纳米晶缓冲层器件的性能参数

[0071]

样品	开路电压 (V)	短路电流 (mA/cm ²)	光电转换效率 (%)	填充因子 (%)
对比器件	0.88	10.92	5.0	52
TiO ₂ 缓冲层器件	0.86	12.56	5.8	53

[0072]

[0073] 图 4 为 ITO/PEDOT:PSS/PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/Al 器件 (曲线 1) 及结构为 ITO/PEDOT:PSS/PBDTPO-DTBO:PC₇₀BM/TiO₂ 纳米晶 /Al 器件 (曲线 2) 放置在空气环境中的稳定性曲线, 当 200h 后有 TiO₂ 纳米晶缓冲层的器件效率还保持在起初效率的一般左右, 而没有缓冲层的器件效率只有原来的 10% 左右。所以纳米晶很好的降低了器件对空气的敏感性。

[0074] 实施例 2

[0075] 1) 将 20mL 正丁醇与 0.1mL 硝酸混合于广口锥形瓶中, 充分搅拌 10min, 同时加入 2mL 醋酸, 待混合均匀, 此时体系的 pH 值为 1, 将该体系加热到 30℃;

[0076] 2) 向上述溶液中慢慢滴加 10mL 钛酸四丁酯, 并在 30℃ 温度下搅拌 30min;

[0077] 3) 以 0.002mL/S 速度向 B 中溶液滴加去离子水 3mL, 待其水解形成冻胶后加入 100mL 异丙醇, 在 40℃ 继续搅拌 4 小时, 得到透明溶胶;

[0078] 4) 将溶胶加热到 70℃ 反应 90min, 然后在 160℃ 反应 30min, 然后降温至 80℃ 反应 60min, 接着再升温至 150℃ 反应 30min; 重复三次, 得到高分散性 TiO₂ 纳米晶溶胶;

[0079] 5) 最后将上述高分散性 TiO₂ 纳米晶溶胶用 10 倍溶胶体积的酒精稀释, 待用。

[0080] 6) 将商业购买的 ITO 先后在丙酮, 洗洁精, 去离子水, 异丙醇中超声清洗, 清洗后用氮气吹干, 臭氧处理 10min 后放入培养皿备用, 用作电池的阴极;

[0081] 7) 将 TiO₂ 纳米晶溶胶采用旋转涂覆工艺在 ITO 上成膜, 膜厚约 10-20nm, 空气中非退火干燥, 非退火干燥的温度为 30℃, 转入手套箱中 (N₂ 气氛下);

[0082] 8) 将 25mg/mL 的 PTB7:PC₇₁BM (按质量比 PTB7 与 PC₇₁BM 的比值为 1:1.5) 混合溶液以 1Krpm 的速度旋涂于 TiO₂ 纳米晶粒膜层上, 旋涂完毕后非退火干燥;

[0083] 9) 将制备好的器件移入真空蒸镀仪中, 将真空抽至 1×10⁻⁴Pa 以下, 采用条状的掩模板以 0.1nm/S 的速度蒸镀 3-10nm MoO₃ 作为阳极缓冲层, 然后蒸镀 100nm 厚的条形 Al 或 Ag 等良导电金属作为阳极电极, 电池面积为 0.12cm², 光电转换效率为 8%。

[0084] 实施例 3

[0085] 1) 将商业购买的 ITO 先后在丙酮, 洗洁精, 去离子水, 异丙醇中超声清洗, 清洗后用氮气吹干, 臭氧处理 10min 后放入培养皿备用, 作为阴极;

[0086] 2) 将实例 1 中的 TiO₂ 纳米晶溶胶采用旋转涂覆工艺在 ITO 上成膜, 膜厚约 10-20nm, 空气中非退火干燥, 非退火干燥的温度为 20℃;

[0087] 3) 将制备好的基底移入真空蒸镀仪中, 将真空抽至 1×10⁻⁴Pa 以下, 以 0.6-3.2A/

s 速度蒸镀 C_{60} (40nm), 以 1-3.2A/s 速度蒸镀 40nm CuPc ;形成平面异质结活性层 ;

[0088] 4) 以 0.1-0.5A/S 速度蒸镀 5nm MoO_3 作为阳极缓冲层 ;

[0089] 5) 采用条状的掩膜板以 0.1nm/S 的速度蒸 100nm 厚的条形 Al 或 Ag 等良导电金属作为阳极, 电池面积为 $0.12cm^2$, 光电转换效率为 1.5%。

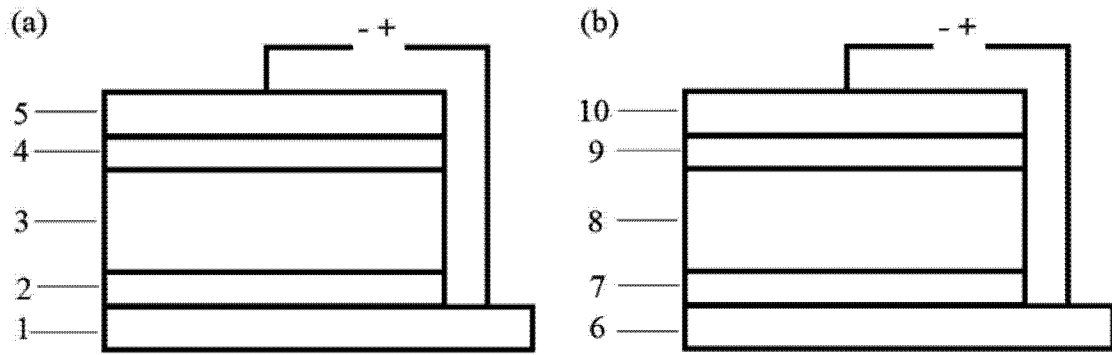


图 1

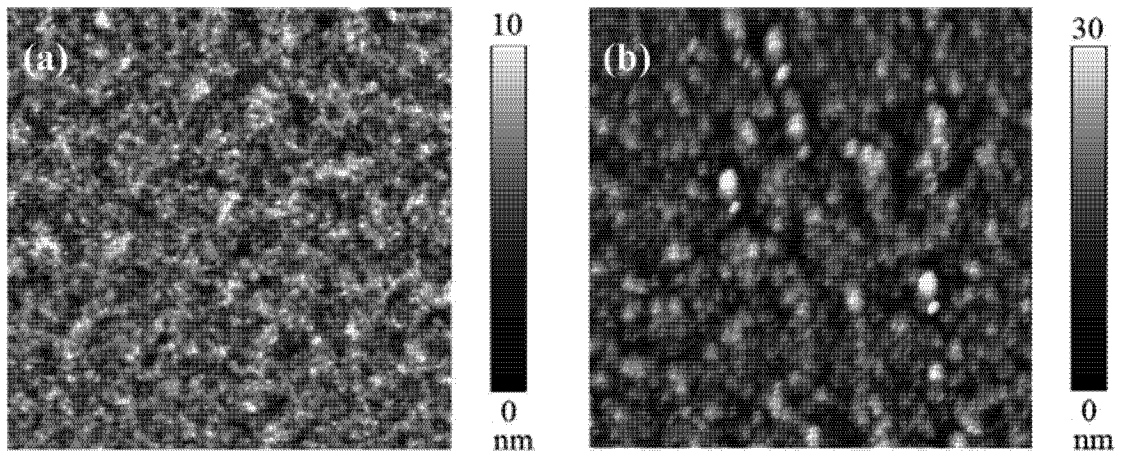


图 2

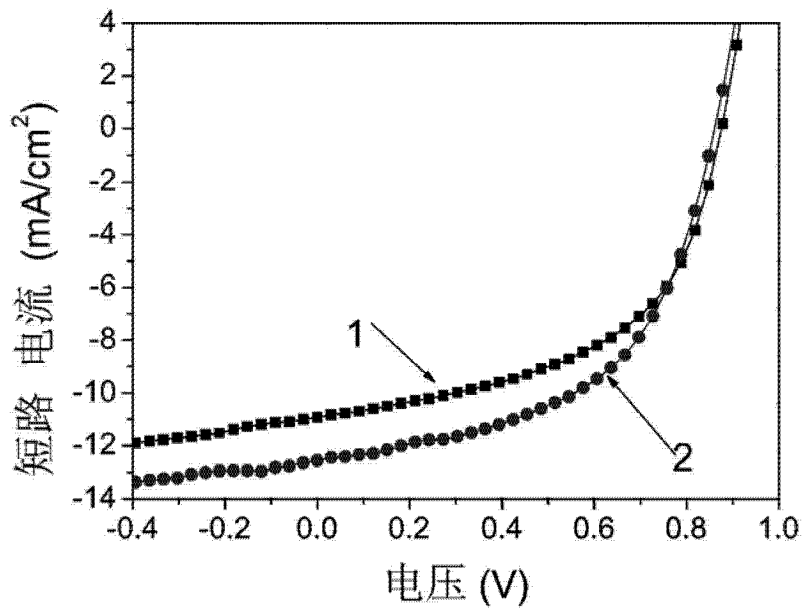


图 3

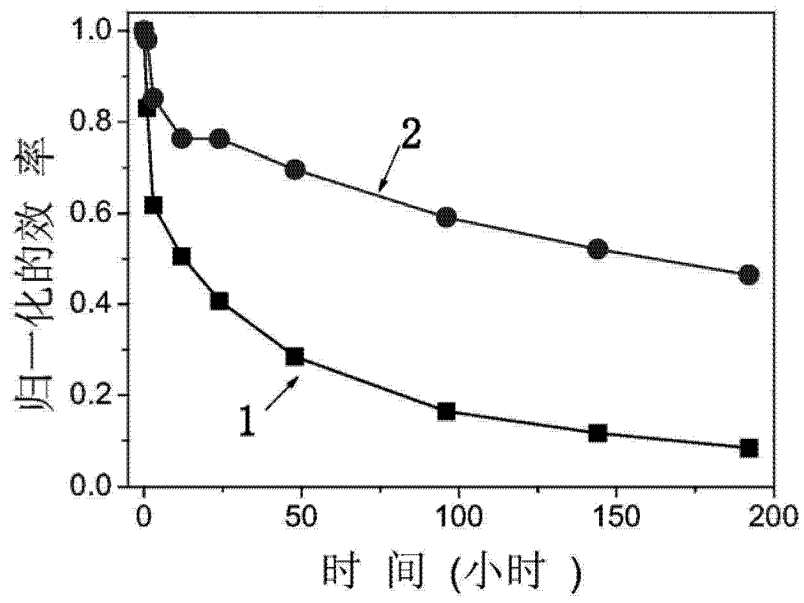


图 4