

DOI: 10.3724/SP.J.1224.2017.00547

“中国制造2025：新材料的机遇与挑战”专栏

有机太阳能电池的发展、应用及展望

黄 辉^{1, 2}

(1. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049;

2. 中国科学院真空物理重点实验室, 北京 100049)

摘 要: 有机太阳能电池是新型第三代太阳能电池技术, 具有成本低、质量轻、可折叠等优点, 近年来成为了研究热点。本文从发展历史、工作原理、器件结构、材料与加工技术、产业化现状以及前景展望等方面对有机太阳能电池技术进行简要介绍, 期待能给爱好者、同行、投资者和决策者提供有益的信息和帮助。

关键词: 能源; 有机太阳能电池; 能量转换率; 稳定性; 产业化

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2017)06-0547-11

引言

能源、环境和生命健康是人类社会最重要的三个问题, 其中能源问题更是现代社会发展的重要基础。由于化石能源的日益枯竭, 寻找新的替代能源成为全世界迫在眉睫的重要议题。太阳能作为重要的替代能源之一, 得到了政府和产业界的重视, 近年来发展迅速。然而传统的硅太阳能电池由于制造成本、工艺和环境等问题制约了自身的发展和应用, 新的太阳能电池技术逐渐成为研究与开发的热点。其中, 作为第三代太阳能电池技术之一的有机太阳能电池具有成本低、质量轻、可折叠、可通过 R2R (roll-to-roll) 大面积加工等优点^[1], 在个人消费产品、微型电子器件、建筑一体化等领域具有广泛的应用前景, 近年来发展迅速, 目前能量转换率已经达到 14%, 各项指标日益接近商业化。

本文将从有机太阳能电池的发展历史、工作原理、器件结构、材料与加工技术、产业化现状以及发展趋势等方面对有机太阳能电池技术进行

介绍, 期待能给爱好者、同行、投资者和决策者提供有益的信息和帮助。

1 有机太阳能电池的发展历史

Kearns 和 Calvin 于 1958 年制备了第一个有机光电转化器件, 该器件是在两个功函数不同的电极之间加工一层单一的有机半导体材料镁酞菁 (MgPc) 分子, 科学家们成功地观测到了 200 mV 的开路电压; 然而, 当时的能量转换率非常的低^[2]。理论上, 有机半导体膜与两个不同功函数的电极接触时, 会形成不同的肖特基势垒。因此, 该结构的电池通常被称为“肖特基型有机太阳能电池”。虽然接下来的二十多年里, 科学家尝试使用不同的有机半导体材料, 然而所得到的有机太阳能电池效率都太低, 因此并没有引起广泛的关注。

1986 年, 柯达公司的邓青云博士创造性地加工了具有双层结构的有机太阳能电池, 该太阳能电池采用四羧基苯的一种衍生物 (PV) 作为受体, 铜酞菁 (CuPc) 作为给体, 组成的双层膜作为吸

收稿日期: 2017-12-04; 修回日期: 2017-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51303180, 21574135, 211774130), 北京市自然科学基金 (2162043), 中国科学院百人计划, 中国科学院大学

作者简介: 黄 辉 (1978-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为有机太阳能电池。E-mail: huihuang@ucas.ac.cn

光活性层, 得到了大于 1% 的太阳能转换效率^[3]。这一成功的思路为有机太阳能电池开拓了新的研究方向, 从此以后, 有机太阳能电池逐渐成为学术界的研究热点。

1992 年, Sariciftci 等人发现, 在有机半导体材料与富勒烯的界面上, 激子可以以很高的速率实现电荷分离, 而且分离之后的电荷不容易在界面上复合^[4]。因此, 他们在 1993 年首次将富勒烯作为受体材料应用于有机太阳能电池的研究中, 取得了较好的能量转换效率^[5]。从此, 富勒烯材料成为了主要的受体材料。

1994 年, Heeger 和 Yu 等人首次采用了本体异质结结构 (Bulk heterojunction structure) 加工太阳能电池, 他们创造性地将富勒烯的衍生物 (PCBM) 与聚苯乙炔 (MEH-PPV) 混合溶液旋涂成膜, 得到了具有三维互穿结构的活性层, 并得到了 2.9% 的能量转换率^[6, 7]。从此, 本体异质结成为有机太阳能电池的研究主流, 几乎所有的高效率有机太阳能都采用了本体异质结结构。近年来, 随着各种高性能给体半导体材料的开发, 有机太阳能电池效率逐步提高, ^[8]基于富勒烯的有机太阳能电池效率超过了 10%, 已经逐渐接近了商业化的应用标准。因此, 近年来对有机太阳能电池的大面积加工技术以及稳定性也逐渐成为了新的研究重点, 整个学术界与产业界正在开展紧密合作, 大力推进有机太阳能电池技术的产业化。

2 有机太阳能电池的工作原理、表征参数和器件结构

有机太阳能电池是将太阳能转化为电能的半导体器件。其工作原理如图 1 所示, 太阳光照射于电池器件, 其中的活性层吸收太阳能, 电子受激发从最高已占轨道 (Highest occupied molecular orbitals) 跃迁到最低未占轨道 (Lowest unoccupied molecular orbitals), 而在最高已占轨道形成空穴; 该电子/空穴对仍然相互束缚, 被称之为激子; 因此激子是出现部分极化的中性粒子。激子在给体

(受体) 中扩散, 部分激子在湮灭前到达给体与受体的界面, 在内建电场的作用下克服电子空穴对之间的束缚力而实现激子的解离, 形成正负电荷。正负电荷分别沿着给体和受体形成的三维贯穿的纳米通道到达正负电极, 被电极收集后形成光电流。因此, 在太阳能电池的工作中包括四个最主要的步骤: ①活性层吸收光子并产生激子 (η_A); ②激子扩散到给受体界面层 (η_D); ③激子在界面层分离成正负电荷, 并迁移至正负电极 (η_S); ④正负电极收集正负电荷 (η_C)。因此, 太阳能电池的能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 也就是这四个步骤效率的乘积。

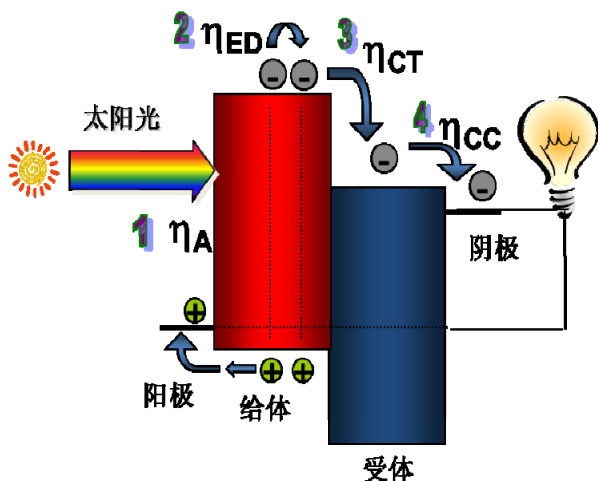


图 1 有机太阳能电池的工作原理

典型太阳能电池的表征手段是测试电流密度-电压 (J-V) 曲线 (图 2), 其表征参数主要包括: 能量转换效率 (PCE)、开路电压 (open circuit voltage, V_{OC})、短路电流密度 (short-circuit current density, J_{SC}) 和填充因子 (fill factor, FF)。能量转换效率是指太阳能电池将太阳能转化为电能的效率, 是输出功率与入射光功率的比值。开路电压指的是太阳能电池在光照下正负极断路下的电压, 即太阳能电池的最大输出电压, 单位为 V; 开路电压由给体的 HOMO 能级和受体的 LUMO 能级的能级差决定。太阳能电池在光照下正负极短路时的电流, 即太阳能电池的最大输出电流;

单位为 A/cm^2 或 mA/cm^2 。理论上, 吸收的光子越多, 短路电流越大。事实上, 短路电流跟太阳能工作的四个步骤都密切相关。填充因子是电池具有最大输出功率时的电流和电压的乘积与短路电流和开路电压乘积的比值, 理论最大值为 1。

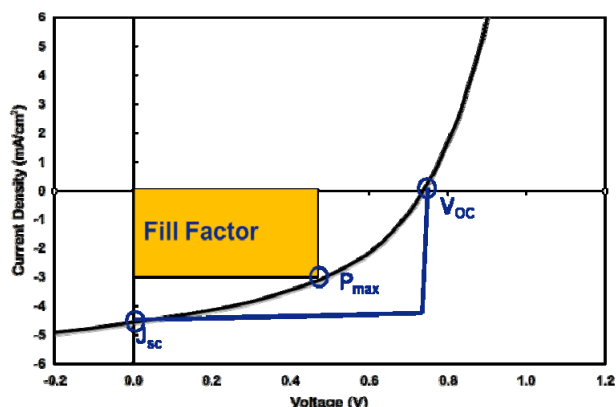


图 2 典型的电流密度-电压曲线

有机太阳能电池的器件结构对太阳能电池性能影响显著, 因此优化太阳能电池器件结构是提高太阳能电池性能的重要手段之一。太阳能电池通常由基底、正极、负极、活性层、空穴传输层和电子传输层组成。根据活性层的组成不同, 可分为单质结器件、双层异质结器件、本体异质结器件和叠层器件 (图 3)。单质结器件具有器件性能稳定的优点, 但是由于能量转换效率太低, 近年来很少被采用。直到最近, 通过“双缆”(double cable) 结构将给受体共价键合起来的材料的出现, 将单层器件的太阳能电池效率逐步提高至超过 2%^[9], 该器件结构又重新吸引了研究者的注意。双层异质结器件的出现是有机太阳能电池的重要进展。然而受到效率较低的影响, 目前应用并不广泛, 主要用于给受体性能的基础研究。本体异质结器件是目前主要采用的有机太阳能电池的器件结构, 绝大多数高性能有机太阳能电池都是基于该器件结构。然而, 由于本体异质结结构具有热力学上的不稳定性, 因此制备高稳定性和长寿命的本体异质结有机太阳能电池一直具有很大的挑战性。最后, 叠层太阳能电池由于在能量转换

率具有优越性, 近年来一直是研究的热点, 叠层有机太阳能电池的最高效率已经超过 13%^[10]。

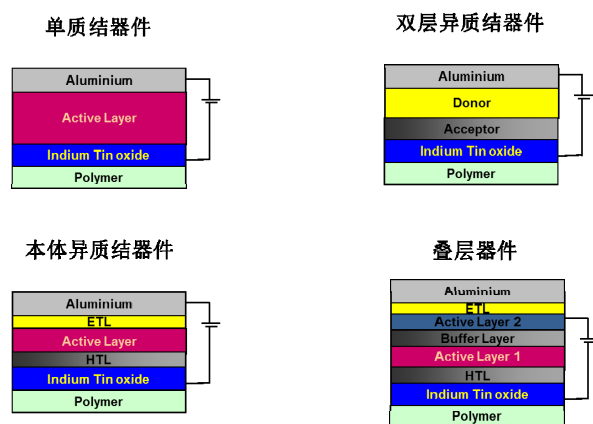


图 3 太阳能电池器件结构

3 有机太阳能电池的材料

3.1 电极材料

有机太阳能电池的主要优点之一就是柔性可折叠, 然而, 目前传统的 ITO 电极与柔性基底粘合性较差, 同时, 基底在高温退火时容易发生形变, ITO 容易从基底上剥落, 导致表面方阻增加, 从而影响太阳能电池器件的性能。因此, 开发具有柔性可折叠性能的透明电极一直是研究热点。目前潜在可应用于柔性透明电极的材料主要包括导电高分子、石墨烯、碳纳米管、金属网格和银纳米线等。

PEDOT:PSS 是应用于柔性有机太阳能电池的导电高分子的主要代表, 许多科学家都开展了以 PEDOT:PSS 为电极的柔性有机太阳能电池的探索^[11-23]。Zhang 及其合作者较早地使用 PEDOT:PSS 作为阳极, 以玻璃为基底, 分别以 MEH-PPV 和 PCBM 为给体和受体, 采取双层异质结结构制备了有机太阳能电池, 通过简单的器件优化, 得到了 0.36% 的能量转换率。该工作首次揭示了 PEDOT:PSS 取代 ITO 的可能性, 为相关研究铺平了道路^[24]。随着更多研究的开展, 基于 PEDOT:PSS 电极的有机太阳能电池效率逐渐得到提高, 柔性有机太阳能电池的研究逐渐发展

起来。北京大学肖卫教授最近采用 PEDOT:PSS 作为阳极和阴极, 基于 P3HT:IDT-2BR 的活性层, 采用本体异质结器件结构, 加工了半透明的全塑料柔性太阳能电池, 该太阳能电池具有 2.88% 的能量转换率。同时, 由于该器件具有 50% 的透明度, 并且展示了很好的稳定性, 因此在“发电玻璃”上具有潜在的应用前景^[20]。

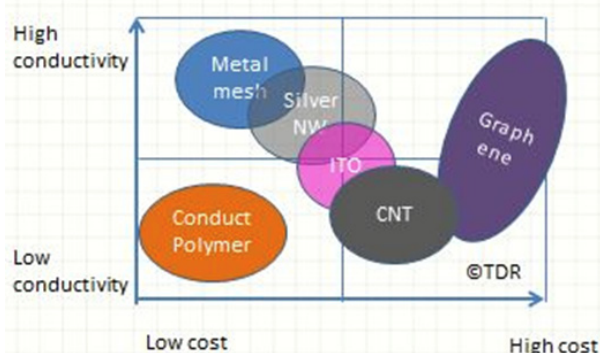


图 4 各种电极材料的价格与性能比较

石墨烯是近年来发展起来的一种新型二维材料, 由于其具有高导电性, 因此, 许多科学家也开展了石墨烯电极的研究, 并取得了重要的研究进展, 基于石墨烯电极的有机太阳能电池效率也超过了 10%^[25]。碳纳米管是一种具有较长研究历史的碳材料, 金属性的碳纳米管是性能优异的电极材料, 因此被广泛应用于有机太阳能电池的研究^[26]。银纳米线和金属网格也是最近兴起的新型导电材料, 并且已经开始走向产业化。

3.2 活性层材料

活性层材料用于吸收太阳光, 因此是有机太阳能电池的核心。活性层材料主要由给体材料和受体材料构成。给体材料主要分为有机小分子和高分子材料。有机小分子具有结构确定和易纯化等优点, 有利于提高材料的稳定性。但同时通常具有溶解度较低和成膜性较差等缺点, 所以加工方法多采用高能耗的蒸镀方法。高分子材料具有溶解度好和易成膜性等优点, 因此易于采用湿法进行加工。然而高分子结构不单一, 同时比较难以纯

化, 因此高分子材料一直存在稳定性较差等缺点。

能级是有机半导体材料的重要参数。为了得到吸光范围宽和吸光系数高的有机半导体材料, 科学家们通常采用各种手段对材料的能级进行调控。根据 Roncali 的理论^[27], 有机半导体材料的能级主要由几个参数决定 (图 5): E_{BLA} : 有序单-双键交替链长对带隙大小的影响; E_{Res} : 共振效应对带隙的贡献; E_{Sub} : 引入吸电子或者给电子基团对带隙的贡献; E_{θ} : 芳香环之间的单键可以自由旋转, 两个相邻环间的二面角会抑制 π 电子沿整个共轭主链离域; E_{Int} : 分子间相互作用对带隙的贡献。

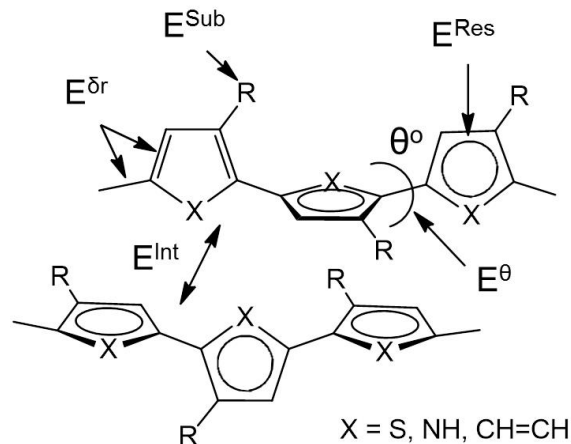


图 5 影响有机半导体材料能级的参数

根据上述相关参数, 通常采用下述方法对有机半导体材料的带隙进行调节: ①提高共轭体系的平面性和刚性。一种方法是通过共价键将联结相邻芳香基团的单键绑定, 形成稠环结构, 因而能提高共轭体系的共平面性和刚性。然而该方法通常需要多步反应步骤, 提高了活性材料的成本, 对有机太阳能电池的产业化不利。另外一种方法是中国科学院大学黄辉教授与美国西北大学的 Tobin J. Marks 教授、Antonio Facchetti 教授共同提出来的“非成键”构象锁的方法, 通常利用分子内的相邻芳香基团的弱作用力, 如 $S \cdots O$ 、 $S \cdots F$ 、 $S \cdots N$ 等非共价作用力, 阻止相邻芳香基团的自由旋转, 因此能够提高共轭体系的共平面性和刚性^[28]。②在

取代基引入给电子和吸电子基团。通过侧链工程，对材料的能级与带隙进行调节。③调控材料的芳香式与醌式的比例。芳香式能够稳定材料的分子能级，增加带隙；而醌式则降低材料能级的稳定性，减少带隙。④通过 D-A 结构（D：给体；A：受体）调控材料的分子能级和带隙。D-A 结构的引入导致分子内能量转移的产生，因此对材料的带隙产生重要影响。

受体材料目前主要分为富勒烯与非富勒烯材料。富勒烯类材料具有电子迁移率高、多电子接收能力和激子解离速度快等优点，因此一直占据了受体材料的主导位置。PCBM 是第一种广泛应用于有机太阳能电池受体的富勒烯材料，具有溶解性好等优点，基于 PCBM 的有机太阳能电池的效率已经达到了 11%，由香港科技大学颜河教授创造^[29]。然而 PCBM 的 LUMO 能级较低（-4.0 eV），不太适合许多高 LUMO 能级的给体材料，如 P3HT。因此，中科院化学所李永舫院士开发了 ICBA 材料，该材料具有更高的 LUMO 能级，能够得到比 PCBM 更高的 V_{OC} ，从而提高太阳能电池的能量转换率。因此，基于 P3HT:ICBM 的有机太阳能电池的效率达到了 5.44%，远高于基于 P3HT:PCBM 的能量转换率（3.88%）^[30]。

虽然富勒烯材料优点很多，但同时也存在不少缺点，包括可见光区吸收弱，生产成本低，能级调节范围窄等。因此，非富勒烯材料近年来逐渐成为了研究的热点。相比富勒烯而言，非富勒烯具有种类丰富、能带易调、可见光区吸光强、加工成本低等优点，近年来相关研究发展迅速。非富勒烯材料主要分为聚合物非富勒烯材料和小分子非富勒烯材料，两种材料目前发展很快，能量转换效率不断提高。

聚合物非富勒烯材料根据结构可以划分为 D-A 型（给体-受体型）材料和 A-A 型（受体-受体型）材料。在 D-A 型材料中，由美国西北大学和 Polyera 公司的 Facchetti 教授及其合作者开发

的 N2200 是最经典的一个高电子迁移率材料，该材料具有迁移率高、稳定性高和可加工性高等优点^[31]，目前已经广泛应用于场效应管、太阳能电池^[32-41]和锂电池^[42]等研究领域。华南理工大学黄飞教授等人利用 N2200 为受体，宽带隙的给体材料 PTzBI 为给体，通过分子量和溶剂进行系统优化，得到了 9.16% 的能量转换率，是目前能量转换率最高的全聚合物太阳能电池体系；而且，该体系采用了环境友好溶剂甲基-四氢呋喃，具有潜在的产业化前景^[38]。A-A 型材料由于具有低的 LUMO，因此具有很好的空气稳定性，近年来也成为了研究的重点^[43-45]。中国科学院大学黄辉教授等人合成了一系列具有 A-A 结构的 n-型聚合物材料，并探索了其在有机太阳能电池和有机光电探测器中的应用；通过分子工程手段，对其光电性能进行了优化，其中有机太阳能电池的效率达到了 2.68%，是基于 A-A 型聚合物的最高能量转换率之一^[46]。

小分子富勒烯材料目前主要分为花二酰亚胺类和稠环类小分子材料。花二酰亚胺是一类具有悠久研究历史的材料，由于其具有大的共轭体系和高吸光强度，在有机光电领域应用广泛，近年来在有机太阳能电池领域取得了重要的进展。美国西北大学、中科院化学所、北京大学、香港科大、四川大学、北京航空航天大学、中国科学院大学等在花二酰亚胺的非富勒烯材料的研究取得了一系列重要进展。为了避免花二酰亚胺的高度聚集，从而影响活性层的形貌，该类材料通常都具有立体的空间结构。例如，北京大学肖卫教授较早就将花二酰亚胺应用于非富勒烯受体^[47]；中科院化学所王朝晖研究员与北京航空航天大学孙艳明教授合作，合成了一系列具有立体结构的花二酰亚胺类小分子材料，通过结构的优化，得到了效率高于 8% 的有机太阳能电池^[48-50]。四川大学的彭强课题组设计并合成了具有三重花二酰亚胺的小分子，通过简单器件优化，实现了 9.15%

的能量转换率^[51]。第二类重要的小分子非富勒烯材料是北京大学占肖卫教授原创的具有稠环结构的小分子受体材料。2015年, 北京大学的占肖卫教授首先报道了基于稠环结构的非富勒烯小分子受体材料 ITIC, 基于该材料的有机太阳能电池效率首次达到了与富勒烯受体 PCBM 相当的能量转换率^[52, 53]。该类材料具有合成简单、结构丰富、带隙可调和吸光性强等优点, 同时, 该类材料通常具有 D- π -A 单元结构 (D: 富电子集团; π : 桥联基团; A: 吸电子末端基团), 每一个单元都有丰富的结构选择性, 因此引起了太阳能研究领域的科学家的极大关注, 大量的高效非富勒烯小分子材料被合成并应用于太阳能电池的研究。北京大学、中科院化学所、华南理工大学、国家纳米中心、长春应化所、中国科学院大学等研究者和相关研究领域取得了一系列的国际领先的研究成果。最近, 化学所的李永舫院士和侯剑辉研究员先后得到了能量转换率高于 12% 的太阳能电池。国家纳米中心的丁黎明研究员报道了能量转换率大于 14% 的有机太阳能电池, 已经完全达到了商业化应用的要求。

3.3 界面层材料

界面材料是有机太阳能电池中不可缺少的, 分为空穴传输层和电子传输层, 分别对空穴和电子进行传输。

空穴传输层通常要求阳极形成良好的欧姆接触, 降低串联电阻, 提高短路电流; 同时, 能够选择性地收集空穴并有效阻隔电子, 避免载流子的复合。空穴传输层主要有两类材料, 一类是以 PEDOT:PSS 为代表的导电高分子。如前文所述, PEDOT:PSS 具有高导电性, 因此广泛应用于空穴传输层; 然而, PEDOT:PSS 通常具有较强的酸性, 对太阳能电池具有一定的腐蚀性, 因此, 近年来科学家们一直在开发新型空穴传输层。相比 PEDOT:PSS 而言, p-型金属氧化物 (MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , NiO 等) 具有以下优点: 首先, 金属氧化物

耐有机溶剂, 有利于器件加工; 其次, 金属氧化物能够通过加热沉积到各种材料的 (亲水或者疏水) 表面, 可以作为各种器件结构的空穴传输层; 最后, 金属氧化物具有较大的光学带隙 (3.0 eV, 3.3 eV, 2.8 eV, 3.1 eV), 具有很好的透明性。

电子传输层主要有三类材料。一类是 n-型金属氧化物, 如 ZnO 和 TiO_2 等。该类材料具有以下优点: 首先, 其能级能够有效提取电子并隔绝空穴; 其次, 金属氧化物具有较宽的带隙 (>3.0 eV), 有利于可见光的穿透; 再次, 其具有较高的导电性和较低的串联电阻; 最后, 该类材料无毒, 可溶液加工, 且具有光催化性和缺氧性, 是很好的水氧隔离层。另一类材料是金属化合物, 如 LiF 和 Cs_2CO_3 等。然而, 由于 LiF 本身的绝缘性, 通常只能蒸镀 1~2 纳米厚度, 因此并不能对氧和水形成很好的隔绝。基于 $\text{C60}:\text{LiF}$ (75%) 的多层复合层现已被科学家应用于电子传输层, 并显著提高了太阳能电池的效率和稳定性^[54]。最后一类材料是 n-型有机半导体材料。该类材料具有结构丰富和性能易调等优点, 近年来成为研究的前沿热点。美国乔治亚理工学院的 Kippelen 教授开发了一种具有胺类基团的界面材料 (PEIE), 能够广泛改变各种电极的功函, 从而调节有机光电器件的性能^[55]。华南理工大学的曹镛院士与黄飞教授则较早地采用胺类电解质 (PFN) 作为电子传输界面层, 能够显著提高太阳能电池的效率, 取得了一系列重要的研究成果^[56-61]。宁波材料所的葛子义研究员首先采用了非共轭的胺类材料, 作为有机太阳能电池的电子传输界面层。

4 有机太阳能电池的稳定性

稳定性一直是决定有机太阳能电池产业化的重要指标。在太阳能电池的实际使用环境中, 水、空气、光照、热能、机械应力等都会影响太阳能电池的稳定性^[62]。有机太阳能电池器件的稳定性主要由活性层材料的稳定性、电极的稳定性、界面层材料的稳定性和形貌的稳定性所决定。有机

太阳能电池能量转换效率不断提高,已经达到了商业化的要求。因此,提高有机太阳能电池的稳定性将是促进该技术产业化的关键。

构成活性层的有机半导体材料在空气、水和光照的情况下,通常会发生化学分解。其分解机理主要分为主链分解和侧链分解^[63]。同时,富勒烯具有一定的化学活泼性,在空气中不稳定;PCBM 在光照下能够与氧和水反应。斯坦福大学 Zhenan Bao 课题组报道 PCBM 暴露在氧气氛围下,功函数降低了 0.15 eV^[64]。

有机太阳能电池的阴极和阳极通常由低功函与高功函材料共同组成。高功函的材料如银和 ITO 等通常稳定性较高,而低功函的材料如铝和钙则容易被氧化,稳定性较差。提高电极的稳定性是得到稳定太阳能电池的重要条件。

界面层材料由于种类不一,同样存在稳定性的问题。例如 PEDOT:PSS 的空穴传输层,通常具有酸性,会影响太阳能电池的稳定性。其他有机界面材料也存在被氧化的可能性。

活性层的形貌是一个动力学稳定的亚稳态,受熵热的影响,两相三维贯穿的形貌将逐渐分离成为大尺寸的两相,降低太阳能电池的效率。为了提高活性层形貌的稳定性,许多科学家开展了相关的研究。Watkins 等人利用分子间氢键,使给体和受体形成稳定的相分离结构,从而提高太阳能电池的稳定性^[65]。南昌大学陈义旺等人则在 P3HT 末端引入可以热交联的双键,能够显著提高活性层形貌和太阳能电池性能的稳定性^[66]。

5 有机太阳能电池的加工技术

有机太阳能电池的加工技术是产业化的重要基础,目前太阳能电池加工技术主要包括以下几种:旋涂、刮片涂布、狭缝型挤压式涂布、丝网印刷、凹版印刷、喷墨打印和 R2R 技术。

旋涂技术主要应用于实验室研究,有利于形成厚度均一和可重复性高的薄膜。然而,对于大规模、大面积生产有机太阳能电池,旋涂法难以

被广泛应用,因此需要发展高效与低成本的太阳能电池加工技术。近年来,被成功应用于柔性有机太阳能电池的加工技术主要为丝网、凹版和 R2R 印刷技术。

丝网印刷是将溶液通过一个丝网掩板喷涂到衬底上而形成固定的图案,该技术可应用到喷涂和刮片技术上。该技术加工简单,但材料浪费多,精度较差。凹版印刷技术是一种适合快速大面积生产柔性器件的商业化技术,但是目前产出的太阳能电池的能量转换率较低。

R2R 印刷技术具有成本优势,结合现代加工技术,能够实现其柔性基底的精准定位,是有机太阳能电池产业化的核心技术,也是研究的重点^[67, 68]。丹麦技术大学的 Frederik Krebs 教授在该领域取得了一系列的研究成果^[69-76],对柔性有机太阳能电池的加工技术进行了系统的研究和开发。该团队从材料、打印技术、封装技术、使用寿命等各个因素对柔性有机太阳能电池进行了详细的研究,极大地促进了有机太阳能电池的产业化应用。

6 有机太阳能电池的产业化进展

由于有机太阳能电池的诸多优点,政府、学术界和工业界一直在推动其产业化进程。在学术界,包括美国西北大学、芝加哥大学、加州大学、英国剑桥大学、伦敦大学学院、香港科技大学、中科院化学所、北京大学、中科院长春应化所、国家纳米中心、中国科学院大学、北京航空航天大学、华南理工大学等国内外科研单位都在持续推动应用基础研究。在产业界,美国菲利普斯 66 石油公司、日本三菱公司、默克公司等跨国公司都涉足有机太阳能电池的研发,同时, Konarka、Heliatek、Solarmer、EightNineteen 等创业型公司也一直在持续推动有机太阳能电池的产业化。

日本三菱公司是较早涉足有机太阳能电池的跨国公司。2010 年 3 月,该公司报道了能量转换率为 7.44% 的有机太阳能电池;随后在 2011 年 4 月,又通过 Science 报道了具有 9.2% 效率的太阳

能电池, 推动了该技术的发展^[77]。菲利普斯 66 石油公司于 2010 年涉足有机太阳能电池领域, 并很快在该领域取得了重要的进展。该公司与 Solarmer 公司、华南理工大学合作, 于 2012 年报道了验证效率为 9.31% 的有机太阳能电池, 并且于 2016 年独立报道了效率为 11.84% 的有机太阳能电池, 该公司持续地推动了有机太阳能电池技术的发展。

Konarka 是成立于 2001 年的一家创业型公司, 先后融资上亿美元, 开发了多项有机太阳能电池技术和产品。该公司推出了世界上第一块 Power Plastic 柔性结构电池, 其面积为 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$, 能量转换率为 6% 左右, 寿命达到 5 年以上, 可应用于室内外电子产品以及边远地区的供电。该公司还推出改进型半透明塑料薄膜太阳能电池, 用于高层建筑供电。该公司为有机太阳能电池技术的产业化做出了开创性的贡献。然而非常遗憾的是, Konarka 公司于 2016 年 6 月宣告破产。

德国 Heliateg 公司是一家专注于小分子太阳能电池技术的公司。2012 年 4 月, 该公司展示了面积为 $0.2\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 、能量转换率为 10.7% 的有机太阳能电池。2016 年 2 月该公司宣布其研发的有机光伏多结电池的转换效率达到了 13.2% 的创纪录水平, 并再次募集了 8000 万欧元的资金, 继续推动有机太阳能电池的产业化。

7 有机太阳能电池的展望

7.1 新材料的发展展望

新型材料的发展是有机太阳能电池的核心。虽然目前已经有大量高性能给体和受体材料被广泛应用于有机太阳能电池中, 然而进一步发展新型高稳定性和高效率的有机半导体材料仍然是研究的重点。笔者认为以下几类材料将是研究的重点。一是高迁移率和强吸光材料将持续成为研究的重点, 高迁移率材料有利于加工厚膜器件, 将有利于加工技术的发展。加工具有高稳定性和高效率

的双层异质结器件, 将显著提高有机太阳能电池的使用寿命。二是具有双缆结构的有机半导体材料。虽然该类材料目前效率较低, 但是基于该类结构的活性层具有优良的形貌稳定性, 有利于提高太阳能电池的器件稳定性。三是其他具有新型工作机理的材料, 比如三线态材料和高介电常数材料等, 有利于提高有机太阳能能量转换率的上限。

7.2 器件结构发展展望

器件结构是影响有机太阳能电池性能的主要因素, 新型器件结构的研究有利于继续提高有机太阳能电池的性能, 推动其产业化进程。笔者认为以下几种器件结构的方向值得关注。一是双层异质结太阳能电池, 虽然目前双层异质结电池能量转换率较低, 但是该器件结构稳定性好, 有利于提高太阳能电池的使用寿命。二是三元/多元太阳能电池的研究。目前的研究结果表明, 第三组分的引入有利于提高有机太阳能电池的能量转换率和寿命^[78], 但是其相关机理还不明了, 进一步开发新的体系有利于提高太阳能电池的各项性能。

7.3 新机理的研究展望

随着有机太阳能电池的发展, 新的工作原理不断被提出, 对该领域的发展起到了很大的推动作用。比如最新的研究结果表明, 在非富勒烯体系中, 给受体的 LUMO-LUMO 能级差非常小的前提下, 激子仍然可以实现非常有效的解离^[79]。该机理的提出, 对提高太阳能电池的性能有着重要的意义。因此, 继续对新的工作原理进行探索与研究, 有利于促进该领域的进一步发展。

8 结束语

本文从有机太阳能电池的基本原理出发, 介绍了有机太阳能电池的发展历史、光伏器件的基本器件结构、工作原理和表征手段、光伏器件的材料与稳定性、加工技术和产业化状况, 并对太阳能电池的发展进行了展望。

我国是世界第一大能源消费国，由于化石能源存在的各种问题，寻找替代能源是国家的重要战略布局，因此光伏产业在我国具有重要的战略地位，光伏发电是现有能源体系的重要补充。有机太阳能电池在材料、加工方面具有优势，且具有安装成本低、轻便可折叠等重要优点，是光伏产业发展的重要方向，已经吸引了国内外政府和产业界的广泛关注，因此加快对有机太阳能电池技术的研究，促进能量转换效率及其他性能的提高，逐步推进该技术的产业化，对我国甚至全世界的能源发展、生态环境保护等重要议题都具有显而易见的重要意义。

参考文献

- [1] S. Guenes, H. Neugebauer and N. S. Sariciftci, *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States), 2007, 107, 1324-1338.
- [2] D. Kearns and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 950-951.
- [3] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48, 183-185.
- [4] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Science* (Washington, DC, United States), 1992, 258, 1474-1476.
- [5] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky and F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62, 585-587.
- [6] G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger, *Applied Physics Letters*, 1994, 64, 3422.
- [7] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science* (Washington, D. C.), 1995, 270, 1789-1791.
- [8] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
- [9] W. Lai, C. Li, J. Zhang, F. Yang, F. J. M. Colberts, B. Guo, Q. M. Wang, M. Li, A. Zhang, R. A. J. Janssen, M. Zhang and W. Li, *Chem. Mater.*, 2017, 29, 7073-7077.
- [10] Y. Cui, H. Yao, B. Gao, Y. Qin, S. Zhang, B. Yang, C. He, B. Xu and J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 7302-7309.
- [11] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Mueller-Meskamp and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 1076-1081.
- [12] J.-H. Lee, H.-S. Shin, Y.-J. Noh, S.-I. Na and H.-K. Kim, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013, 114, 15-23.
- [13] K. Lim, S. Jung, J.-K. Kim, J.-W. Kang, J.-H. Kim, S.-H. Choa and D.-G. Kim, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013, 115, 71-78.
- [14] D.-Y. Cho, K. Eun, S.-H. Choa and H.-K. Kim, *Carbon*, 2014, 66, 530-538.
- [15] X. Fan, J. Wang, H. Wang, X. Liu and H. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7, 16287-16295.
- [16] I. Jeon, K. Cui, T. Chiba, A. Anisimov, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Maruyama and Y. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 7982-7985.
- [17] X. Fan, B. Xu, S. Liu, C. Cui, J. Wang and F. Yan, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8, 14029-14036.
- [18] Y. Park, L. Bormann, L. Mueller-Meskamp, K. Vandewal and K. Leo, *Org. Electron.*, 2016, 36, 68-72.
- [19] Y. Song, S. Chang, S. Gradecak and J. Kong, *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, n/a.
- [20] Y. Wang, B. Jia, F. Qin, Y. Wu, W. Meng, S. Dai, Y. Zhou and X. Zhan, *Polymer*, 2016, 107, 108-112.
- [21] W. Zhou, J. Chen, Y. Li, D. Wang, J. Chen, X. Feng, Z. Huang, R. Liu, X. Lin, H. Zhang, B. Mi and Y. Ma, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8, 11122-11127.
- [22] K.-H. Hwang, H. J. Seo, S.-H. Nam, D. I. Kim, Y.-M. Lee and J.-H. Boo, *Science of Advanced Materials*, 2017, 9, 1367-1372.
- [23] X. Li, X. Tang, T. Ye, D. Wu, H. Wang and X. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9, 18730-18738.
- [24] F. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen and O. Inganäs, *Advanced materials*, 2002, 14, 662-665.
- [25] R. Garg, S. Elmas, T. Nann and M. R. Andersson, *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7, n/a.
- [26] X. Sun, T. Chen, Z. Yang and H. Peng, *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46, 539-549.
- [27] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 711-738.
- [28] H. Huang, L. Yang, A. Facchetti and T. J. Marks, *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States), 2017, 117, 10291-10318.
- [29] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma and H. Yan, *Nature Energy*, 2016, 1, 15027.
- [30] Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 1377-1382.
- [31] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler and A. Facchetti, *Nature* (London, United Kingdom), 2009, 457, 679-686.
- [32] D. Mori, H. Benten, I. Okada, H. Ohkita and S. Ito, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2939-2943.

- [33] D. Mori, H. Benten, I. Okada, H. Ohkita and S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4, 1301006/1301001-1301006/1301006.
- [34] Z. Tang, B. Liu, A. Melianas, J. Bergqvist, W. Tress, Q. Bao, D. Qian, O. Inganaes and F. Zhang, *Advanced Materials* (Weinheim, Germany), 2015, 27, 1900-1907.
- [35] J. Kim, G. Kim, H. Back, J. Kong, I.-W. Hwang, T. K. Kim, S. Kwon, J.-H. Lee, J. Lee, K. Yu, C.-L. Lee, H. Kang and K. Lee, *Advanced Materials* (Weinheim, Germany), 2016, 28, 3159-3165.
- [36] Z. Li, X. Xu, W. Zhang, X. Meng, W. Ma, A. Yartsev, O. Inganaes, M. R. Andersson, R. A. J. Janssen and E. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 10935-10944.
- [37] N. Zhou, A. S. Dudnik, T. I. N. G. Li, E. F. Manley, T. J. Aldrich, P. Guo, H.-C. Liao, Z. Chen, L. X. Chen, R. P. H. Chang, A. Facchetti, M. Olver de la Cruz and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 1240-1251.
- [38] B. Fan, L. Ying, Z. Wang, B. He, X.-F. Jiang, F. Huang and Y. Cao, *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10, 1243-1251.
- [39] Z. Li, W. Zhang, X. Xu, Z. Genene, D. Di Carlo Rasi, W. Mammo, A. Yartsev, M. R. Andersson, R. A. J. Janssen and E. Wang, *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7, n/a.
- [40] J. Yuan, W. Guo, Y. Xia, M. J. Ford, F. Jin, D. Liu, H. Zhao, O. Inganas, G. C. Bazan and W. Ma, *Nano Energy*, 2017, 35, 251-262.
- [41] W. Zhong, K. Li, J. Cui, T. Gu, L. Ying, F. Huang and Y. Cao, *Macromolecules* (Washington, DC, United States), 2017, 50, 8149-8157.
- [42] Y. Liang, Z. Chen, Y. Jing, Y. Rong, A. Facchetti and Y. Yao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 4956-4959.
- [43] W. Li, K. H. Hendriks, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49, 78-85.
- [44] X. Li, P. Sun, Y. Wang, H. Shan, J. Xu, C. You, Z.-x. Xu and Z.-K. Chen, *Polym. Chem.*, 2016, 7, 2230-2238.
- [45] R. Zhao, C. Dou, Z. Xie, J. Liu and L. Wang, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2016, 55, 5313-5317.
- [46] X. Wang, L. Lv, L. Li, Y. Chen, K. Zhang, H. Chen, H. Dong, J. Huang, G. Shen, Z. Yang and H. Huang, *Advanced Functional Materials*, 2016, 26, 6306-6315.
- [47] X. Zhan, Z. a. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen and S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 7246-7247.
- [48] Y. Zang, C.-Z. Li, C.-C. Chueh, S. T. Williams, W. Jiang, Z.-H. Wang, J.-S. Yu and A. K. Y. Jen, *Advanced Materials* (Weinheim, Germany), 2014, 26, 5708-5714.
- [49] D. Sun, D. Meng, Y. Li, W. Jiang, Z. Wang, D. Sun, D. Meng, Y. Cai, B. Fan, L. Huo, Y. Sun, Y. Cai, B. Fan, L. Huo and Y. Sun, *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137, 11156-11162.
- [50] D. Meng, D. Sun, C. Zhong, T. Liu, B. Fan, L. Huo, Y. Li, W. Jiang, H. Choi, T. Kim, J. Y. Kim, Y. Sun, Z. Wang and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 375-380.
- [51] Y. Duan, X. Xu, H. Yan, W. Wu, Z. Li and Q. Peng, *Advanced Materials* (Weinheim, Germany), 2017, 29, n/a.
- [52] Y. Lin, J. Wang, Z. G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu and X. Zhan, *Advanced materials*, 2015, 27, 1170-1174.
- [53] Y. Lin, Z.-G. Zhang, H. Bai, J. Wang, Y. Yao, Y. Li, D. Zhu and X. Zhan, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 610-616.
- [54] X. Liu, J. Y. Lee and L. J. Guo, *Org. Electron.*, 2013, 14, 469-474.
- [55] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Bredas, S. R. Marder, A. Kahn and B. Kippelen, *Science* (Washington, DC, U. S.), 2012, 336, 327-332.
- [56] Z. He, C. Zhang, X. Xu, L. Zhang, L. Huang, J. Chen, H. Wu and Y. Cao, *Advanced Materials* (Weinheim, Germany), 2011, 23, 3086-3089.
- [57] C. Duan, K. Zhang, X. Guan, C. Zhong, H. Xie, F. Huang, J. Chen, J. Peng and Y. Cao, *Chem. Sci.*, 2013, 4, 1298-1307.
- [58] J.-L. Wang, Q.-R. Yin, J.-S. Miao, Z. Wu, Z.-F. Chang, Y. Cao, R.-B. Zhang, J.-Y. Wang, H.-B. Wu and Y. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25, 3514-3523.
- [59] B. Fan, C. Sun, X.-F. Jiang, G. Zhang, Z. Chen, L. Ying, F. Huang and Y. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26, 6479-6488.
- [60] C. Sun, Z. Wu, H.-L. Yip, H. Zhang, X.-F. Jiang, Q. Xue, Z. Hu, Z. Hu, Y. Shen, M. Wang, F. Huang and Y. Cao, *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, n/a.
- [61] J. Wang, K. Lin, K. Zhang, X.-F. Jiang, K. Mahmood, L. Ying, F. Huang and Y. Cao, *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, n/a.
- [62] P. Cheng and X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 2544-2582.
- [63] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon and L. Lutsen, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, 2006, 45, 317-331.
- [64] T. Menke, P. Wei, D. Ray, H. Kleemann, B. D. Naab, Z. Bao, K. Leo and M. Riede, *Org. Electron.*, 2012, 13, 3319-3325.

- [65] Y. Lin, J. A. Lim, Q. Wei, S. C. B. Mannsfeld, A. L. Briseno and J. J. Watkins, *Chem. Mater.*, 2012, 24, 622-632.
- [66] L. Chen, X. Li and Y. Chen, *Polymer Chemistry*, 2013, 4, 5637-5644.
- [67] R. Sondergaard, M. Hoesel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen and F. C. Krebs, *Mater. Today (Oxford, U. K.)*, 2012, 15, 36-49.
- [68] Z. a. Tan, L. Li, C. Cui, Y. Ding, Q. Xu, S. Li, D. Qian and Y. Li, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 18626-18632.
- [69] M. J. Beliatas, M. Helgesen, R. Garcia-Valverde, M. Corazza, B. Roth, J. E. Carle, M. Jorgensen, F. C. Krebs and S. A. Gevorgyan, *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18, 1494-1503.
- [70] R. G. Brandt, F. Zhang, T. R. Andersen, D. Angmo, M. Shi, L. Gurevich, F. C. Krebs, J. W. Andreasen and D. Yu, *RSC Adv.*, 2016, 6, 41542-41550.
- [71] M. Corazza, N. Rolston, R. H. Dauskardt, M. J. Beliatas, F. C. Krebs and S. A. Gevorgyan, *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, n/a.
- [72] N. Espinosa, Y.-S. Zimmermann, G. A. dos Reis Benatto, M. Lenz and F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1674-1680.
- [73] G. A. dos Reis Benatto, M. Corazza, B. Roth, F. Schuette, M. Rengenstein, S. A. Gevorgyan and F. C. Krebs, *Energy Technology (Weinheim, Germany)*, 2017, 5, 338-344.
- [74] S. A. Gevorgyan, I. M. Heckler, E. Bundgaard, M. Corazza, M. Hoesel, R. R. Sondergaard, G. A. d. R. Benatto, M. Joergensen and F. C. Krebs, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50, 103001/103001-103001/103035.
- [75] L. H. Rossander, H. F. Dam, J. E. Carle, M. Helgesen, I. Rajkovic, M. Corazza, F. C. Krebs and J. W. Andreasen, *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10, 2411-2419.
- [76] M. Finn, III, C. J. Martens, A. V. Zaretski, B. Roth, R. R. Sondergaard, F. C. Krebs and D. J. Lipomi, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2018, 174, 7-15.
- [77] R. F. Service, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2011, 332, 293.
- [78] H. Huang, L. Yang and B. Sharma, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017.
- [79] J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao and H. Yan, *Nat. Energy*, 2016, 1, 16089.

Development, Application and Prospect of Organic Solar Cells

Huang Hui^{1,2}

(1. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. Key Laboratory of Vacuum Physics, UCAS, Beijing 100049, China)

Abstract: Organic Solar Cells has been an emerging photovoltaic technology which has attracted numerous attentions due to their merits of low-cost fabrication, light weight and flexibility. This short review focused on the history, working mechanism, device structures, materials and manufacturing technologies, and commercialization perspective, which may be beneficial to the community.

Keywords: organic solar cells, commercialization, stability, power conversion efficiency