

全聚苯胺太阳能电池材料的制备和性能

邓姝皓^{1,2} 李洪飞^{1,2} 王之顺^{1,2} 刘丹丹^{1,2} 朱 兵^{1,2}

(1 中南大学材料科学与工程学院; 2 中南大学教育部重点实验室, 长沙, 410083)

摘 要 采用电化学和化学的方法制备了硫酸掺杂的 p 型导电聚苯胺和萘钠掺杂的 n 型导电聚苯胺, 采用扫描电镜、X 衍射分析、红外、紫外-可见分光光度计和四探针法等手段对各种聚苯胺的形貌、结构和导电性等进行了分析; 将 p 型和 n 型导电聚苯胺组装成太阳能电池, 研究了材料的结构、性能、电池的组装方式对太阳能电池性能的影响. 结果表明: 制备的 p 型和 n 型导电聚苯胺呈球形, 堆砌结实, 平均粒径在 30—50nm, 结晶度较大, 导电性优异, 在可见光区有强烈的吸收; 由两者组成的双层太阳能电池性能优异, 其开路电压为 1.65V, 短路电流为 $1.66\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子为 0.35, 光电转换效率为 2.96%.

关键词 聚苯胺, 性能, 太阳能电池.

传统的太阳能电池采用的材料多为单晶硅、多晶硅及 GaAs 等无机材料, 该类电池具有效率高、稳定性好等优点, 但原材料昂贵、制备工艺复杂且材料要求苛刻等使得太阳能电池不能在民用上得到广泛普及. 因此寻找新的廉价材料, 降低电池的生产成本成为太阳能电池新的发展方向. 近几十年, 人们研究发现, 很多 π -共轭聚合物, 如聚乙炔 (PA)、聚噻吩 (PTh)、聚苯胺 (PANI) 等在经过掺杂等工艺处理后表现出半导体的性质. 由此, 塑料太阳能电池引起了相关学者的广泛关注. 例如 Sariciftic 教授等研制的聚合物太阳能电池光电转化效率达到了 3.3%^[1]; 而以聚 3-己基噻吩 (P3HT) / PC₆₀BM 的共混得到了光电转换效率为 4.0% 的电池, 是目前 P3HT/PC₆₀BM 体系最高的光电转化效率^[2]. 但目前塑料太阳能电池在光电转换效率、使用寿命等方面与传统的硅太阳能电池相比还存在较大差距. 国内外在这方面的研究还有很大发展空间.

本文主要研究全 PANI 太阳能电池材料的制备及性能, 以及由此制备的电池材料对全聚苯胺电池性能的影响.

1 实验方法

1.1 聚苯胺的制备

电化学制备质子酸掺杂的 p 型聚苯胺: 苯胺电聚合的溶液为硫酸和苯胺溶液^[3], 所有试剂均为分析纯, 由 2 次蒸馏水配置. 采用恒电流的方法电氧化, 氧化时间 15min.

本征聚苯胺的制备: 取硫酸掺杂的聚苯胺, 用质量分数为 25% 的氨水反掺杂 24h, 然后进行过滤, 再用去离子水洗 3 次, 放在 80℃ 的烘箱中干燥 48h 后取出, 置于干燥器中保存, 即为本征态聚苯胺^[4].

n 型聚苯胺的制备 将本征态的聚苯胺放入萘钠的四氢呋喃的溶液中静置反应 24h, 过滤后真空干燥, 置于干燥器中保存, 即为 n 型聚苯胺^[5].

1.2 聚苯胺的结构与表征分析

红外光谱: 以 KBr 压片法制样, 在 TENSOR 27 型 FT R S p e c t r o m e t e r (傅立叶红外仪) 上对样品结构进行分析.

紫外-可见光谱: 将溶于二甲基甲酰胺 (DMF) 中的 PANI 在 U n i c o 公司的 uv-2100 型紫外-可见光谱仪上测试.

表面形貌: 采用 KYKY 2800 型扫描电子显微镜对样品的表面形貌进行分析.

X 射线衍射: 采用日本 R i g a k u 公司的 D m a x / 2500 X 型衍射仪对样品的结晶度和表面积进行分析.

电导率测试: 将制备的聚苯胺填充到模具中, 在 0.5MPa 压力下压成棒状后用 HZ2520 型数字微

欧仪以四探针法测定其电导率.

1.3 太阳能电池的组装及电池性能测试

单层太阳能电池 将 p型聚苯胺轧制在导电玻璃膜 (ITO)膜上, 与 Al箔组装成太阳能电池.

双层太阳能电池 比例 3:1的 p型和 n型聚苯胺分别轧制在 ITO膜和 Al箔上组成太阳能电池.

共混太阳能电池 比例为 3:1的 p型和 n型聚苯胺机械共混后轧制在 ITO膜上, 与 Al箔组装成太阳能电池. (所有太阳能电池厚度控制在 $10\mu\text{m}$ 以内).

电池性能测试 采用电流表、电压表、幅照计和标准电阻测试各种光电池的开路电压、短路电流、光伏安特性曲线、填充因子、光电转换效率、电池内阻等.

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的红外和紫外可见光性能分析

不同态的 PANI的红外谱图(图 1)中相应的特征峰位置比较列于表 1. 就本征态的 PANI而言, 红外谱的 833cm^{-1} 、 1311cm^{-1} 、 3391cm^{-1} 分别代表的是对位二取代苯的 C—H、C—N和 N—H的伸缩振动峰; 1165cm^{-1} 和 1591cm^{-1} 处代表的是醌二亚胺的骨架伸缩振动, 而 1500cm^{-1} 处代表的是苯二亚胺的伸缩振动峰. 红外谱图分析表明 PANI存在着苯二亚胺和醌二亚胺的结构, 这样才有利于离子掺杂以及电子的传递, 也有利于氧化还原反应的顺利进行.

对比本征态的 PANI 硫酸掺杂的 p型 PANI的对位二取代苯的 C—H、C—N和 N—H的伸缩振动峰发生了明显的左移, 分别移至 823cm^{-1} 、 1301cm^{-1} 和 3370cm^{-1} 处, 这说明硫酸掺杂确实改变了本征态 PANI分子^[6]的结构; 同时由于代表醌二亚胺的特征峰 1147cm^{-1} 和 1560cm^{-1} 除了明显的左移, 峰也发生了明显的宽化, 说明硫酸的掺杂正是发生在醌二亚胺的氮原子上; 同时代表苯二亚胺的特征峰 1477cm^{-1} 也较本征态的 PANI发生了左移. 由于掺杂的硫酸是一个吸电子基团, 质子化作用使得分子链上醌环和苯环上的 p电子云减少, 使其伸缩振动频率也减少, 表现为分子链间的排斥力减小, 柔性增加, 结晶度增大.

对比本征态的 PANI 萘钠掺杂的 n型 PANI的对位二取代苯的 C—H、C—N和 N—H的伸缩振动峰也发生了左移, 但无硫酸掺杂明显, 分别移至 822.1cm^{-1} 、 1303cm^{-1} 和 3383cm^{-1} 处, 这说明萘钠掺杂也改变了本征态 PANI分子的结构; 同时由于代表苯二亚胺的特征峰 1445cm^{-1} 除了明显的左移, 峰也发生了明显的宽化, 说明萘钠的掺杂正是发生在苯二亚胺的结构上; 而代表醌二亚胺的 1166cm^{-1} 和 1591cm^{-1} 则较本征态的 PANI没有什么变化.

两种不同掺杂方式获得的 PANI由于掺杂在 PANI上的位置不同, 其电化学活性和稳定性也相差很大, p型 PANI表现出较强的氧化特性, 在空气中稳定; 而 n型 PANI则表现出较强的还原性, 在空气中易被水潮解. 因此, 在光照条件下, 由两者组成的电池内建电场应能提供较大的电压和电流.

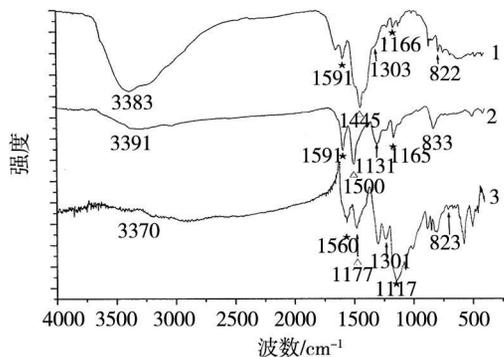


图 1 不同掺杂态 PANI的红外谱

1 n-type PANI 2 PANI 3 p-type PANI

Fig 1 Comparison of IR spectrum for different type PANI

表 1 不同掺杂态 PANI 的红外特征峰比较 (cm^{-1})

Table 1 Comparison of characteristic IR peak for different types of PANI

	C—H	$\nu_{(N-Q-N)}$	C—N	$\nu_{(N-B-N)}$	$\nu_{(N-Q-N)}$	N—H
p-type PANI	823.0	1146.9	1301.2	1477.3	1560.3	3370
PANI	833.8	1165.7	1311	1500.0	1591.6	3390.9
n-type PANI	822.1	1165.6	1303.9	1444.6	1591.6	3383.4

注: $\nu_{(W-Q-N)}$ 代表醌二亚胺, $\nu_{(N-B-N)}$ 代表苯二亚胺.

图 2 是 3 种不同形态的 PANI 的紫外可见光谱, 从图中比较可以发现, 本征态 PANI 在 315 和 620nm 附近出现 2 个明显的紫外吸收峰, 与文献 [7] 报道的较为一致. 其中 315nm 处的吸收峰是苯环中 π 成键轨道到 π^* 反键轨道的跃迁, 由于分子中存在双键共轭体系, 因而发生红移; 而 620nm 代表的是从苯环到醌环的激子跃迁. 硫酸掺杂的 PANI 在 450nm 处有 1 个明显的吸收峰, 而在 530nm 处的吸收峰为半台阶状, 不够明显; 萘钠掺杂 PANI 在 385 和 585nm 处有 2 个明显的吸收峰, 这 2 种掺杂的 PANI 的吸收峰对应的依然是苯环中 π 成键轨道到 π^* 反键轨道的跃迁以及苯环到醌环的激子跃迁. 掺杂后的 PANI 在低波段的吸收峰发生红移, 而在高波段的吸收峰发生蓝移主要是由于分子中掺杂了离子的缘故 [8].

对比本征态和 2 种掺杂态的 PANI 还可以发现由于掺杂使得 PANI 的第 1 个吸收峰发生明显的红移, 进入可见光区 (400—760nm), 并且可见光吸收峰强度和宽度增大, 这说明通过掺杂使得 PANI 分子链上电荷离域得更充分, π 电子更容易跃迁, 所需能量更低, 从而形成较高的电导率. 也表明掺杂不仅可以增大材料的电导率, 还可以使材料在可见光区的吸收范围和强度增大, 这为其用于光电转换的太阳能电池材料提供了可能.

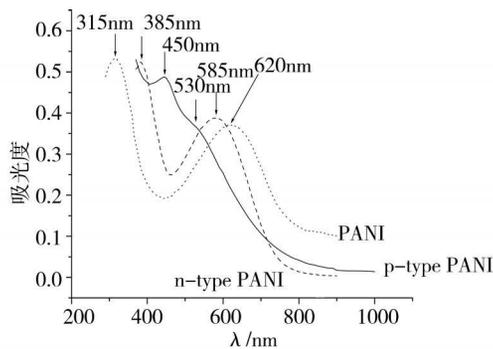


图 2 不同掺杂态 PANI 的紫外吸收谱

Fig 2 The comparison of UV spectrum for different types of PANI

2.2 表面形貌分析

聚合物太阳能电池的电池特性及性能好坏在很大程度上取决于聚合物的形貌和结构. 有序的结构能使高聚物的共轭分子的键在正负极方向上得以最大程度的重叠, 从而使载流子的传输更为容易, 因此, PANI 的电导率和电化活性与其颗粒大小、形态和堆积的紧密程度密不可分.

图 3 是制备各种聚苯胺的扫描电镜照片, 从照片可发现几种 PANI 形貌均为球型、堆积紧密, 结构较为致密结实, 颗粒非常细致均匀, 形成单位体积内电极活性物质的表面积很大且孔隙多, 这与许多文献报道的在玻璃等基体上沉积出的掺杂 p 型聚苯胺形貌是一致的 [9, 10]. 本研究的 PANI 的宏观电导率主要由链内电导率和链间电导率构成, 而后者与聚苯胺分子链的排列状况有关, 它必须依靠链间的“跃迁” (也就是“隧道效应”) 来传递载流子, 以此获得导电性. 从这组扫描照片可以看出, 聚苯胺的颗粒已经很精细, 平均粒径也变得很小, 并且在整个面上形成了均匀的聚苯胺隧道网, 使得载流子的传递变得更加通畅, 形成了导电通道, 这将使其电导率较大.

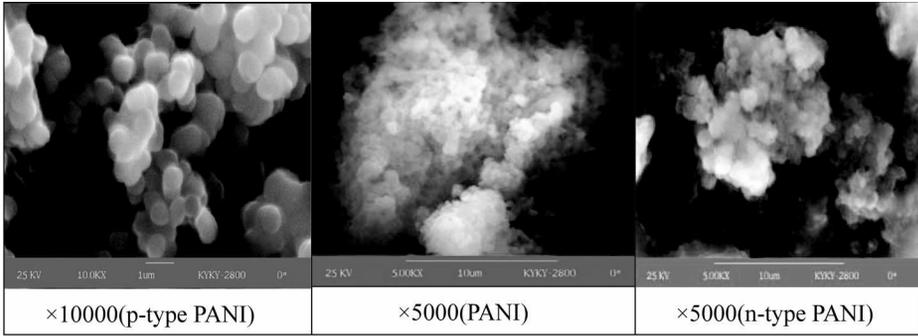


图 3 不同掺杂态 PANI 的扫描电镜照片

Fig 3 SEM images of different types of PANI powder

由于本征和 n 型聚苯胺都源自对 p 型聚苯胺进行处理和化学反应, 因此它们的形貌与 p 型聚苯胺形貌是一致的. 但本征和 n 型聚苯胺较电化学制备的 p 型聚苯胺团聚严重, 粒径也较 p 型 PANI 要小, 因此其表面积应比 p 型的表面积要大.

2.3 聚苯胺的结构分析

图 4 是不同掺杂态下聚苯胺的 X 衍射图, 从图中的形状可以看到硫酸掺杂的 PANI 在 $2\theta = 6.9^\circ$ 处有明显的尖峰, 这表明掺杂了硫酸的 p 型 PANI 链具有短程有序性, 而在 $2\theta = 19^\circ$ 和 $2\theta = 25^\circ$ 左右的 2 个宽化峰是由于掺杂剂和邻近聚合物主链氮原子之间的周期性结构变化引起的, 这两个峰属于平行和垂直于 PANI 主链的重复出现^[11]. 质子酸掺杂的导电聚苯胺在其他位置也有许多尖锐的峰出现, 表明其结晶程度最高, 萘钠掺杂 n 型的 PANI 也有许多尖锐的峰出现, 它在 $2\theta = 19^\circ$ 和 $2\theta = 30^\circ$ 附近也有宽化峰出现, 表明也有平行和垂直于 PANI 主链的结构出现, 其结晶度也较本征态有很大的提高; 而本征态的 PANI 除 $2\theta = 20^\circ$ 附近的馒头峰外, 只有几个简单的峰, 结晶程度在三者中最低. 通过软件的拟合可以计算出三者的粒径尺寸、结晶程度和表面积, 结果列于表 2. 由表中的结果可知制备的 PANI 的粒径都在纳米范围内, 其表面积也很大. 掺杂态 PANI 的结晶程度较本征态要高.

表 2 也列出了不同的 PANI 的导电性, 由表中的结果可以发现导电性能依次为硫酸掺杂的 PANI、萘钠掺杂的 PANI 和本征态的 PANI. 不同的 PANI 表现出导电性能差异显著的原因主要是由于分子导电性能的差异, 而这又与其结构密不可分. 导电高分子的导电性主要取决于其链内导电率和链间导电率. 链内导电率又主要依赖于分子的规整度和掺杂程度, 由于 p、n 型 PANI 均为离子掺杂, 掺杂程度较高, 以 p 型 PANI 为例, 其掺杂程度基本可以达到 50% 左右, 因此表现出良好的导电性. n 型 PANI 虽然掺杂度也可以达到 50% 左右, 但由于萘钠离子的活性, 使其容易在潮湿的空气中发生变质, 因此导电率不如 p 型掺杂的 PANI.

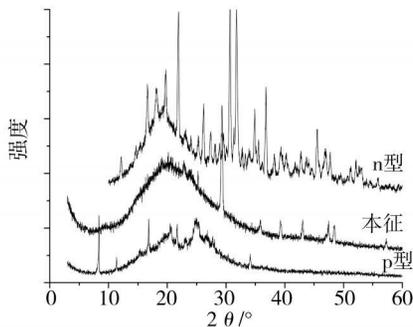


图 4 不同掺杂态 PANI 的 X 射线衍射图谱

Fig 4 Comparison of X-ray diffraction spectrum for different types of PANI

表 2 不同掺杂态 PANI 的各项性能比较

Table 2 The comparison of properties for different types of PANI

	粒径 /nm	结晶度 /%	表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	电导率 / $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
p type PANI	43	28.94	127	4
PANI	32.4	8.2	168.4	1.27×10^{-8}
n type PANI	38.6	20.35	141.3	1.073

从图 4 和表 2 的分析还可以发现, 虽然 p 型、n 型和本征态聚苯胺 3 种物质的制备方法不同, 但都表现出一定程度的结晶, 其结晶度的大小依次为 p 型 > n 型 > 本征态, 由于 p 型和 n 型的 PANI 的掺杂有利于电荷离域, 使其导电性增加, 同时两者都有很大程度的结晶, 又有利于质子迁移率增加, 也使得 PANI 的导电性提高; 虽然本征态的 PANI 也具有一定程度的结晶, 但由于它是完全氧化还原结构^[5], 无离子在链内和链间迁移, 因此表现出绝缘性质。

2.4 太阳能电池性能

表 3 是各种组装方式的太阳能电池在光强度相同的条件下性能的比较, 由表 3 的结果比较可以发现, 双层结构得到的太阳能电池性能明显优于共混结构和单层结构, 且 3 种结构的太阳能电池都获得了比文献 [12] 要高的开路电压和短路电流。

表 3 不同组装方式的 PANI 太阳能电池的各项性能比较

Table 3 Comparison of properties for different PANI solar cells

	U_{oc}/V	$i_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	FF	$\eta/\%$	R/Ω
单层结构	0.50	0.45	0.11	0.86	16
双层结构	1.65	1.66	0.35	2.96	20
共混结构	1.15	0.264	0.114	1.21	1509

聚合物太阳能电池的开路电压主要与温度、光强度有关, 当光强足够大的时候, 最终决定因素是器件界面的势垒差及共轭聚合物材料的掺杂程度。对于单层的太阳能电池主要取决于两电极间的功函数差, 而对于共混结构的太阳能电池, 则取决于阳极功函数与电子受体的 LUMO 能级差。由于 p 型 PANI 的导带能级高于 n 型的 PANI 的最低空轨道能级, p 型 PANI 导带上的电子将会进一步跃迁到 n 型的 PANI 的最低空轨道, 同时光诱导电子转移不仅增加了载流子数目, 而且提高了电荷分离态的稳定性, 减少了复合概率, 因而此聚合物电池的开路电压和短路电流都比较高。

虽然有文献报道认为共混结构的太阳能电池拥有较高的能量转换效率等特性, 并归因于电子给体与电子受体相互各自形成网络连续相, 光诱导所产生的电子和空穴可分别在各自的相中输送并在相应的电极上被收集, 光生载流子在达到相应电极前被重新复合的概率大为降低。但实际情况下往往由于复合体微观存在无序性而降低, 本实验采用机械混合的方法, 使得两种组分可能仍以孤岛形式存在, 由于网络之间存在着大量的缺陷, 阻碍电荷的分离和传输。表 3 中的数据也表明, 共混太阳能电池的内阻较双层结构要高 2 个数量级, 因此在实际情况测得的结果显示出共混结构的电池性能并不如双层结构的好。

太阳能电池的短路电流主要依赖于提高聚合物的导电性, 而聚合物的导电性往往可以通过掺杂和结晶度来提高。从前面分析 PANI 的结构和性能时已经发现, PANI 含有平面状的 π 体系结构, 这种共轭体系的相互重叠导致了电子的流通, 增加了载流子的浓度, 使得电导率有所提高, 并且由于掺杂的 PANI 除具有载流子外, 还存在一定程度的结晶, 因此其导电性明显高于本征态的 PANI。组装成电池时的短路电流也很大; 同时从前面分析结果还知道本研究的 PANI 在可见光范围内吸收光强度增大, 使得光电转化效率增大, 这也使得本研究的太阳能电池的短路电流密度值都较文献报道要高。

本研究的填充因子 (FF) 及光电转换率 (η) 都比较低。填充因子反映的是太阳能电池的二极管特性, 一般大串联电阻和小并联电阻使 FF 趋于减小, 由此可知道这主要是由于电池的内阻较大, 电池组装方式不够精密造成的。为提高其填充因子及光电转化率, 降低电池的内阻是必须的。

3 结论

制备的 p型和 n型聚苯胺均具有均匀细致的结构, 比表面大, 导电性良好, 具有较好的结晶度, 利于载流子的传输, 在可见光区有较强的吸收, 可以作为太阳能电池材料。

由 p型和 n型聚苯胺按不同组装方式得到的太阳能电池具有较大的开路电压、短路电流和填充因子, 其中的双层结构的太阳能电池性能最为优异。

参 考 文 献

- [1] Padinger F, R itberger R S, Sariciffic N S. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2003 **13** (1) : 85—88
- [2] 何杰, 苏忠集, 向丽等, 聚合物太阳能电池研究进展 [J]. *高分子通报*, 2007 **4** : 58—60
- [3] 邓姝皓, 易丹青, 刘娟等, 硫酸掺杂导电聚苯胺正极的电化学制备和性能 [J], *电池*, 2007 **37** (3) : 208—211
- [4] 常希文, 马荣华, 杂多酸/聚苯胺掺杂材料的制备、表征及性质 [J]. *齐齐哈尔大学学报*, 2006 **11**: 24—28
- [5] 张正华, 李陵岚, 叶楚平等, 有机太阳电池与塑料太阳电池 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
- [6] 张柏宇, 高治, 苏小明, 聚苯胺的掺杂及其导电性能研究 [J]. *石化技术与应用*, 2005 **23** (1) : 11—14
- [7] Gong Jian, Yu Jianzhong, Chen Yaguang et al., Gas-So lid Phase Method to Synthesize Polyaniline Doped with H eteropoly Acid [J]. *Materials Letters*, 2002 **57** (3) : 765—770
- [8] 於黄忠, 彭俊彪, 热处理对 P3HT与 PCBM 共混体系光电性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2008 **24** (5) : 905—908
- [9] Jarslav Stejskal, Irina Sapurina, Jan Prok aš et al., In-situ Polymerized Polyaniline Films [J]. *Synthetic Metals*, 1999 **105** (3) : 195—202
- [10] Jarslav Stejskal, Pavel K ratochví l, Mil ena š pí rková, A ccelerating Effect of Some Cation Radicals on the Polymerization of Aniline [J]. *polymer*, 1995, **36** (21) : 4135—4143
- [11] Wang Fengchun, Xu Xiaoping, Gong Jian et al., Polyaniline Microspheres Synthesized by a Polyoxometalates/Poly(vinyl alcohol) Microfibers Template [J]. *Mat Lett*, 2005 **59** (3) : 3982—3985
- [12] Berredjm Y, KarstN, Cattin L et al., The Open Circuit Voltage of Encapsulated Plastic Photovoltaic Cells [J]. *Dyes and Pigments* 2008 **78**: 148—156

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYANILINE SOLAR CELL MATERIALS

DENG Shu-hao^{1, 2} LI Hong-fei^{1, 2} WANG Zh i-shun^{1, 2} LIU Dan-dan^{1, 2} ZHU Bing^{1, 2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

2 Key Lab for Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT

H₂SO₄ doped polyaniline(p-type PANI) and with Na-naphthalenide doped polyaniline(n-type PANI) were synthesized respectively by electrochemical and chemical methods. The morphology, structure and electrical properties were studied by scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction(XRD), infrared ray(IR), ultraviolet visible spectro photometry(UV) and four-probe methods. The plastic solar cells were assembled by p-type and n-type PANI, and the properties of solar cells were investigated. The results showed that the morphology of all types PANI was fine, uniform, granular and piled compactly. The average particle size of the doped PANI was between 30 and 50 nm. XRD spectra revealed high degree of crystallinity for both types of PANI, which improved the conductivity of the doped PANI distinctly. The doped PANI both had strong absorbance in visible light zone. The solar cells assembled by PANI double films produced a steady open-circuit voltage of 1.65V, short-circuit current density of 1.66mA • cm⁻², fill factor of 0.35 and power conversion efficiency of 2.96%.

Keywords polyaniline; property; solar cell