

申报 2018 年度湖南省自然科学奖公示材料

(2018 年度)

1、项目名称：

新型太阳能电池材料与器件研究

2、推荐单位意见：

该项目针对导电玻璃基体昂贵且无法制备柔性器件、铂对电极昂贵、高性能聚合物光伏材料和有机小分子光敏剂仍较少等问题，采用不锈钢网和炭气凝胶制备高性能柔性对电极，以不锈钢网和电纺的纳米二氧化钛制备柔性的光阳极，并制备柔性的准固态染料敏化太阳能电池器件，设计并合成新型的高性能聚合物光伏材料和纯有机小分子光敏剂，取得了一系列重要的学术成果。在 2008 年至 2014 年期间，该项目在 Journal of Materials Chemistry A、Journal of Physical Chemistry C、Macromolecules、Solar Energy Materials & Solar Cells、Journal of Power Sources 等杂志发表 SCI 论文 59 篇，报道的工作获得了国内外同行的认可，并被 Chemical Reviews、Energy & Environmental Science、Progress in Polymer Science 等国际权威杂志引用。其中，8 篇代表性论文被 SCI 他引 267 次。同时，参与该项目的研究生中，5 人获得了湖南省优秀硕士学位论文。该项目的研究课题处于该领域前沿，其研究思路新颖独特，研究方法富有特色，研究成果丰富且极具创造性。

3、项目简介：

新型太阳能电池（包括染料敏化太阳能电池（DSSCs）、聚合物太阳能电池（PSCs）等）具有相对廉价、易制备成柔性电池等优点，是具有重要应用前景的清洁可再生能源。本项目针对新型太阳能电池的柔性器件和光伏材料进行研究，系统研究太阳能器件结构与性能的关系、聚合物/有机小分子光伏材料的化学结构与光伏性能的关系，取得一系列重要科学进展如下：

（1）**新型柔性电极、柔性器件及结构与性能关系：**创新性地以中孔炭气凝胶作为催化还原材料，以不锈钢网作为柔性基底，制备了高性能的柔性对电极，

其柔性对电极的效率达到贵金属铂对电极效率的 99%，发现中孔炭比微孔炭更有利于 I_3^- 的催化还原，从而降低电荷的复合几率；以不锈钢网作为光阳极和对电极的柔性基体制备了柔性的准固态DSSCs，发现以电纺二氧化钛纳米纤维可有效提高染料的吸附量，从而增强电池对光的吸收利用。这一研究为设计并制备高性能炭对电极和稳定性高的柔性准固态DSSCs提供了新材料和新思路。

(2) 卟啉基聚合物光伏材料的设计及结构与性能关系：借鉴自然界中植物光合作用原理，利用卟啉衍生物高吸收系数和噻吩齐聚物吸收光谱宽的优点，设计并合成了全新的卟啉锌-齐聚噻吩的星型聚合物和线型共轭聚合物光伏材料，该研究首次将卟啉衍生物同时引入 DSSC 和 PSCs 中，并系统地研究了齐聚噻吩结构对光伏性能的影响规律。

(3) 主链D-侧链A型聚合物光伏材料的设计及结构与性能关系：创造性地将拉电子结构单元（A）通过双键引入共轭聚合物的侧链，设计并合成了一系列主链D-侧链A的新型共轭聚合物，发现这类聚合物具有优异的器件加工性能，并具有较低的HOMO（最高成键分子轨道）能级，较好地解决了常规的D-A共轭聚合物在PSCs中短路电流密度（ J_{sc} ）和开路电压（ V_{oc} ）不能兼顾的矛盾。

(4) 纯有机光敏剂中共轭 π 桥的化学结构与光伏性能的关系研究：在D- π -A型纯有机光敏剂中，通过调控和优化中间的共轭 π 桥，获得了一系列高性能的纯有机光敏剂；发现在共轭 π 桥上引入硫氰基可增强有机光敏剂的光吸收能力和电荷传输能力，提高光敏剂的光伏性能；发现三苯胺单元与共轭 π 桥通过单键连接，可降低电子的复合几率，提高电池的 V_{oc} 和PCE，基于TD1的DSSCs的PCE为8.27%，是迄今为止PCE超过8%的结构最简单的光敏剂。这些研究为设计廉价、高性能的有机光敏剂提供了新思路 and 理论依据。

2008年至2014年期间，在J. Mater. Chem. A、J. Phy. Chem. C、Macromolecules等杂志发表相关SCI论文59篇，其研究成果获得了国内外同行的好评，并被Chem. Rev.、Prog. Polym. Sci.等权威期刊引用和正面评价。其中，8篇代表性论文被SCI他引267次。参与该项目的研究生中，5人获得了湖南省优秀硕士学位论文。主要完成人赵斌和谭松庭分别于第29、31届全国化学学会年会，2015全国高分子年会和第9、10届全国有机发光和光电性质学术会议做会议报告5次。这些都突出地显示了该项目研究成果在国内外的影响力。

4、客观评价：

从2008年1月至2014年2月的项目执行期间，本研究团队在 **J. Mater. Chem. A**、**Chem. Commun.**、**Macromolecules** 等学术期刊发表 SCI 收录论文 59 篇，在中国化学年会等会议上作报告 5 次。8 篇代表性论文 SCI 他引 267 次，其中一篇论文入选 ESI 高被引论文。

1、对“新型柔性电极、柔性器件及结构与性能关系”的评价

创造性地采用炭气凝胶和不锈钢网制备DSSCs用柔性对电极，并系统研究了炭材料的孔结构与 I_3^- 离子催化还原活性之间的关系；以不锈钢网作为导电基体同时制备柔性的光阳极和对电极，并探讨电纺纤维状 TiO_2 对光敏剂的吸附和柔性准固态DSSCs的光伏性能的影响规律。代表性论文 1、2 发表后，其研究成果被《Chem. Rev.》、《Energy Environ. Sci.》、《Adv. Energy Mater.》等学术期刊的论文引用和正面评述，其中，Konkuk大学的Yongseok Jun教授高度评价我们的炭气凝胶对电极可与铂对电极相媲美“**Zhao et al.** applied various carbon based materials, ...¹¹⁴... which was comparable to that of the conventional platinum based counter electrodes”；同时，他还以整段篇幅评述“**Huang and colleagues** made-up a stainless steel mesh-based quasi-solid state DSSC using a gel electrolyte.⁸⁶……”（见代表性引文 1: **Chem. Commun.**, 2013, 49, 11457-11475. IF=6.319）。

2、对“卟啉基聚合物光伏材料的设计及结构与性能关系”的评价

创造性地结合卟啉类化合物摩尔吸收系数高和噻吩齐聚物吸收光谱宽的优点，设计并合成了一系列卟啉基聚合物光伏材料，并研究了聚合物的结构与性能的关系。代表性论文 3、4 发表后，其研究成果得被《Chem. Rev.》、《Adv. Energy Mater.》、《J. Am. Chem. Soc.》等学术期刊的论文引用和正面评述，其中，Hasselt大学的Wouter Maes教授等人评述“**The group of S. Tan** reported several low bandgap copolymers based on an alkoxyphenyl-decorated Zn-porphyrin and different conjugated oligo/polythiophene entities. [²⁷]”，（见代表性引文 2: **Adv. Energy Mater.**, 2015, 5, 1500218. IF=16.721）。《J. Mater. Chem. A》副主编Christine K. Luscombe评述：“**The Tan group** synthesized an alternating copolymer of

zinc-porphyrin with terthiophene and zinc-porphyrin with poly(3'-hexyl-2,2'-bithiophene) using the Stille coupling reaction [198]. They also used Stille coupling for the synthesis of star-shaped P3HT with porphyrin as the core [199].”(见代表性引文 3: *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, 1–38)。

3、对“主链 D-侧链 A 型聚合物光伏材料的设计及结构与性能关系”的评价

创新性地将拉电子结构单元通过乙烯键引入基于苯并二噻吩 (BDT)和噻吩的共聚物的侧链，设计并合成了一系列主链D-侧链A的新型共聚物；将DPP单元引入主链D-侧链A型共轭聚合物中，可有效拓宽这类聚合物的吸收光谱，并实现同时增大PSCs的 J_{sc} 和 V_{oc} 。代表性论文 5、6 发表后，其研究成果得到了《*Chem. Rev.*》、《*Prog. Polym. Sci.*》、《*Adv. Energy Mater.*》等学术期刊的论文引用和正面评述，其中，国际知名教授Franck Meyer评述主链D-侧链A型聚合物的原型来自于我们研究的PTG1 聚合物“The fluorinated P(BDT-TBTF) was inspired by the **originally reported PTG1** flanked with different alkylgroups to ensure good solubility (Fig. 10 and Table 2)[51,52].”(见代表性引文 4: *Prog. Polym. Sci.*, 2015, 47, 70–91. SCI IF=25.766)。中国科学院侯剑辉研究员以较大篇幅介绍我们的主链D-侧链A型共轭聚合物 “**Tan et al.** attached the DTBT to the main chain of P132 using a vinylene group, which **improved the coplanarity** of the polymer backbone.¹⁷⁴”，同时，他还介绍了基于侧链A型的三元共轭聚合物“P37 was developed by **Tan and coworkers**, and the influence of the ratios of the three components on the properties of the terpolymers was investigated.¹⁰⁶……”(见代表性引文 5: *Chem. Rev.*, 2016, 116, 7397–7457. SCI IF=47.928)；中国科学院李永舫院士评价这种设计策略可有效地拓宽聚合物的吸收光谱、保持低的HOMO能级 “**Tan et al.**[82] and Shen *et al.* [83] further introduced a strong acceptor of DPP unit onto the polymer backbone.……”(见代表性引文 6: *Sci. China. Chem.*, 2015, 58: 192–209, IF=4.132)。

4、对“纯有机光敏剂中共轭 π 桥的化学结构与光伏性能关系”的评价

创新性地硫氰基引入基于吡啶的共轭 π 桥，并证明硫氰基的引入可提高光敏

剂的摩尔吸收系数，从而提高DSSCs的 J_{sc} 和PCE；创新性地以 3-甲基噻吩为共轭 π 桥制备了纯有机光敏剂，证实推电子结构单元与共轭 π 桥通过双键连接有利于拓宽吸收光谱，提高 J_{sc} ，而单键连接有利于降低电子复合，提高 V_{oc} ；**代表性论文 7、8**发表后，其研究结果得到了《Angew. Chem. Int. Ed.》、《J. Mater. Chem. A》等学术期刊的引用和正面评述，其中，**代表性论文 7** 被评为当年ESI Top 1%研究论文，同时，西北工业大学黄维院士肯定了我们关于引入硫氰基可增强光吸收和电荷传输的观点“The thiocyanate anion (SCN^-) is a stable pseudohalogen anion that has similar properties to I^- , as has been demonstrated by the incorporation of SCN^- ions into the dye structure in dye-sensitized solar cells which can significantly enhance the charge transport and optical absorption.^[145]”（见**代表性引文 7: Angew. Chem. Int. Ed.**, 2017, 56, 1190–1212. IF=11.994）；台湾中央研究院的Tahsin J. Chow教授肯定了我们关于双键连接导致电子复合的观点 “The flexible conformation of ethylene could also lead to an undesired back-electron transfer, therefore a reduction of open-circuit voltage.¹⁶”（见**代表性引文 8: J. Mater. Chem.**, 2011, 21, 14907–14916, IF=8.867）。

5、代表性论文专著目录:

序号	论文专著名称/ 刊名/作者	影响因子	年卷页码	发表时间	通讯作者	第一作者	国内作者	SCI 他引 次数	他引 总次 数	知识产权 是否归国 内所有
1	Flexible counter electrodes based on mesoporous carbon aerogel for highperformance dyesensitized solar cells/Journal of Physical Chemistry C/Bin Zhao*, Hui Huang, Peng Jiang, Huifang Zhao, Xianwei Huang, Ping Shen, Dingcai Wu, Ruowen Fu, Songting Tan	4.484	2011 年 115 卷 22615-226 21 页	2011 年 11 月 01 日	赵斌	赵斌	赵斌, 黄辉, 江彭, 赵慧 芳, 黄先威, 沈平, 吴丁 财, 符若文, 谭松庭	39	49	是
2	Stainless steel meshbased flexible quasisolid dye-sensitized solar cells/Solar Energy Materials and Solar Cells/Xianwei Huang, Ping Shen, Bin Zhao, Xiaoming Feng, Shenghui Jiang, Huajie Chen, Hui Li, Songting Tan*	5.015	2010 年 94 卷 1005-1010 页	2010 年 02 月 20 日	谭松 庭	黄先 威	黄先威, 沈 平, 赵斌, 冯 小明, 蒋生 辉, 陈华杰, 李辉, 谭松庭	35	50	是
3	Synthesis and photovoltaic properties of polythiophene stars with porphyrin core/Journal of Materials Chemistry/Yijiang Liu, Xia Guo, Na Xiang, Bin Zhao, Hui Huang, Hui Li, Ping Shen, Songting Tan*	9.931	2010 年 20 卷 1140-1146 页	2010 年 01 月 02 日	谭松 庭	刘益 江	刘益江, 国 霞, 向钠, 赵 斌, 黄辉, 李 辉, 沈平, 谭 松庭	33	43	是
4	Synthesis and characterization of porphyrin-terthiophene and oligothiophene pi-conjugated copolymers for polymer solar cells/European Polymer Journal/Na Xiang, Yijiang Liu, Weiping Zhou, Hui Huang, Xia Guo, Zhuo Tan, Bin Zhao, Ping Shen, Songting Tan*	3.741	2010 年 46 卷 1084-1092 页	2010 年 01 月 25 日	谭松 庭	向钠	向钠, 刘益 江, 周维平, 黄辉, 国霞, 谭卓, 赵斌, 沈平, 谭松庭	43	57	是

5	Synthesis and photovoltaic properties of copolymers based on benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene and thiophene with different conjugated side groups/Macromolecules Zhaojie Gu, Peng Tang, Bin Zhao, Hao Luo, Xia Guo, Huajie Chen, Gui Yu, Xinping Liu, Ping Shen, Songting Tan*	5.914	2012 年 45 卷 2359-2366 页	2012 年 03 月 01 日	谭松庭	古兆杰	古兆杰, 汤鹏, 赵斌, 罗浩, 国霞, 陈华杰, 于贵, 刘新平, 沈平, 谭松庭	30	38	是
6	Efficient polymer solar cells based on terpolymers with a broad absorption range of 300-900 nm/Journal of Materials Chemistry A/Yuanshuai Huang, Min Zhang, Huajie Chen, Fen Wu, Zhencai Cao, Lingjun Zhang, Songting Tan*	9.931	2014 年 2 卷 5218-5223 页	2014 年 01 月 21 日	谭松庭	黄渊帅	黄渊帅, 张敏, 陈华杰, 吴芬, 曹振	27	28	是
7	Novel D-D- π -A organic dyes based on triphenylamine and indole-derivatives for high performance dye-sensitized solar cells/Journal of Power Sources/Xunshan Liu, Zhencai Cao, Hongli Huang, Xuxu Liu, Yingzi Tan, Huajie Chen, Yong Pei, Songting Tan*	6.945	2014 年 248 卷 400-406 页	2014 年 02 月 15 日	谭松庭	刘勋山	刘勋山, 曹振财, 黄宏利, 刘绪绪, 谭英姿, 陈华杰, 裴勇, 谭松庭	31	35	是
8	Low-cost dyes based on methylthiophene for high-performance dye-sensitized solar cells/Dyes and Pigments/Zongfang Tian, Meihua Huang*, Bin Zhao*, Hui Huang, Xiaoming Feng, Yujuan Nie, Ping Shen, Songting Tan	3.767	2010 年 87 卷 181-187 页	2010 年 11 月 01 日	谭松庭	田宗芳	田宗芳, 黄美华, 赵斌, 黄辉, 冯小明, 聂玉娟, 沈平, 谭松庭	29	44	是
合计								267	344	

6、主要完成人情况：

姓 名	排 名	职务	职 称	工作 单位	完成 单位	对本项目贡献
赵 斌	1	无	教授	湘潭 大学	湘潭 大学	项目总负责人，全面负责项目总体方向的确定、研究思路以及研究方案的设计。首次采用炭气凝胶制备柔性 DSSCs 对电极，对应《重要科学发现》中第一条；首次以 3-甲基噻吩作为共轭桥制备了有机光敏剂，对应《重要科学发现》中第四条；制备 PSCs 和 DSSCs 电池器件，并表征其光伏性能，对应《重要科学发现》中第一、二、三、四条。 完成人投入该项研究的工作量占本人工作量的 60%。 为代表性论文 1 的第一完成者和通讯联系人，代表性论文 8 的通讯联系人。参与一系列染料敏化剂的设计与合成工作，为代表性论文 2、3、4、5 的主要参与人。
谭松庭	2	无	教授	湘潭 大学	湘潭 大学	作为主要参加者，首次采用不锈钢网为导电基底制备了准固态太阳能电池，对应《重要科学发现》中第一条；首次设计并合成卟啉核-齐聚噻吩臂的星型聚合物和拉电子结构单元在侧链的主链 D-侧链 A 型的聚合物光伏材料，对应《重要科学发现》中第二、三条。首次在染料敏化剂中引入硫氰基，对应《重要科学发现》中第四条。 完成人投入该项研究的工作量占本人工作量的 60%。 为代表性论文 2、3、4、5、6、7 的通讯联系人。

						参与了炭气凝胶对电极制备和纯有机小分子光敏剂的设计与合成工作，为代表作 1、8 的主要参与者。
黄美华	3	无	讲师	湘潭大学	湘潭大学	作为主要参加者，首次以 3-甲基噻吩作为共轭桥制备了有机光敏剂，对应《重要科学发现》中第四条；表征其它聚合物光伏材料和有机小分子光敏剂的电化学性能。 完成人投入该项研究的工作量占本人工作量的 60%. 为代表性论文 8 的通讯联系人。
刘益江	4	无	讲师	湘潭大学	湘潭大学	首次合成了以卟啉为核，齐聚噻吩为臂的星型卟啉聚合物，并系统研究了齐聚噻吩单元对所合成的星型聚合物的光伏性能的影响。对应《重要科学发现》中第二条。 完成人投入该项研究的工作量占本人工作量的 50%. 为代表性论文 3 的第一完成者。并参与一系列卟啉基聚合物的设计与合成工作，为代表性论文 4 的主要参与者。

7、完成人合作关系说明：

本项目完成人赵斌、谭松庭、黄美华、刘益江均属完成单位湘潭大学正式教研人员，在本项目实施期间（2008.01.01-2014.05.23），四人为同一课题组成员，并存在密切合作关系。在项目研究期间，赵斌负责染料敏化太阳能电池及聚合物太阳能电池器件的制备及光伏性能表征，谭松庭负责材料设计与规划，黄美华负责材料表征与性能测试，刘益江负责材料合成。

本项目是基于三个国家自然科学基金和湖南省科技厅重点项目

提出来的，本项目完成人赵斌、谭松庭、黄美华、刘益江是多个项目的主要参加人员。如国家自然科学基金青年项目：炭气凝胶的结构调控及用于染料敏化太阳能电池对电极的高催化性能研究(51003089)，赵斌是项目负责人，黄美华是第一参与人；国家自然科学基金面上项目：新型染料敏化网状二氧化钛纳米纤维微孔膜太阳能电池(50973092)，谭松庭是项目负责人，赵斌是第一参与人；湖南省科技计划重点项目：有机-聚合物固态太阳能电池研究(2008FJ2004)，谭松庭是项目负责人，赵斌是第一参与人。

本项目完成人赵斌和谭松庭合作发表了多篇论文，如代表性论文 1、2、3、4、5、8；本项目完成人赵斌、谭松庭、刘益江合作发表了多篇论文，如代表性论文 3、4；本项目完成人赵斌、谭松庭和黄美华合作发表了代表性论文 8。本项目完成人谭松庭和赵斌共同获得 2012 年度湖南省自然科学二等奖(具有光电磁功能的金属及氧化物/聚合物材料与器件研究)，其中，谭松庭为第一获奖人，赵斌为第四获奖人。