

Comparative Investigation of Binary and Ternary Donor-Acceptor Conjugated Polymer for Photovoltaic Application

Xuejiao Wang¹, Weijuan Xu¹, Jianjun Wang¹, Jianyu Yuan²

¹Department of Materials Science and Engineering, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou Jiangsu

²Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials & Devices, Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM), Soochow University, Suzhou Jiangsu

Email: wangjianjun@suda.edu.cn, jyyuan@suda.edu.cn

Received: Dec. 4th, 2017; accepted: Dec. 21st, 2017; published: Jan. 4th, 2018

Abstract

Narrow band gap D-A conjugated polymer P1 and D1-A-D2-A ternary conjugated polymer P2 with regioregular backbone structure were designed and synthesized. By precisely controlling the arrangement of the third building block, the polymer properties can be comprehensively and delicately tuned, resulting in more balanced optical bandgap and highest occupied molecular orbital (HOMO) energy levels, planar structure and strong intermolecular packing. Here, the influence of third unit on material microcosmic and macrocosmic properties was examined exclusively. By using [70]PCBM as the electron acceptor, the optimized polymer solar cells without any additive demonstrated an increased open circuit voltage (V_{oc}), short-circuit current density (J_{sc}) and fill factor (FF) in ternary polymer P2 based device, and a best PCE of 5%, which is significantly enhanced in comparison with D-A polymer P1 based device. Our results highlight the importance of ternary molecular designing strategy and may achieve control of desirable device properties by optimizing molecular structure in the future.

Keywords

Ternary Conjugated Polymers, Polymer Solar Cells, Morphology

有机聚合物太阳能电池中二元和三元组分给体-受体(D-A)型聚合物的性能研究

王雪娇¹, 徐炜娟¹, 王建军¹, 袁建宇²

¹苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州

文章引用: 王雪娇, 徐炜娟, 王建军, 袁建宇. 有机聚合物太阳能电池中二元和三元组分给体-受体(D-A)型聚合物的性能研究[J]. 材料科学, 2018, 8(1): 1-10. DOI: 10.12677/ms.2018.81001

²苏州大学功能纳米与软物质研究院(FUNSOM), 江苏省碳基功能材料与器件重点实验室, 江苏 苏州
Email: wangjianjun@suda.edu.cn, jyyuan@suda.edu.cn

收稿日期: 2017年12月4日; 录用日期: 2017年12月21日; 发布日期: 2018年1月4日

摘要

本项研究中, 我们设计制备了窄带隙给体-受体(D-A)型二元共轭聚合物P1和具有规整主链结构的D1-A-D2-A型三元共轭聚合物P2。通过精确地控制共轭聚合物的主链结构的单元分布, 聚合物的光学和电学性质得到了精确的调控。形成窄光学带隙的同时降低了聚合物的最高电子占据态能级(HOMO), 增强了分子主链的共平面性以及聚合物分子间的 π - π 堆积。在本工作中, 我们进一步深入研究了这种结构规整型三元共轭聚合物在有机太阳能电池中的应用。以三元聚合物P2为电子给体, 富勒烯衍生物PCBM作为电子受体, 在没有任何添加剂的条件下, 相比于基于二元聚合物P1的电池器件, 基于P2的聚合物太阳能电池获得了显著提高的开路电压(V_{oc}), 短路电流(J_{sc})和填充因子, 并由此得到了最高5%的光电转换效率(PCE), 这一结果相对于以D-A结构的P1聚合物为基础制备的器件有了很大提高。我们的结果证明了三元组分聚合物的设计策略的重要性, 对进一步提高有机聚合物太阳能电池具有一定的价值。

关键词

三元共轭聚合物, 聚合物太阳能电池, 形貌

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

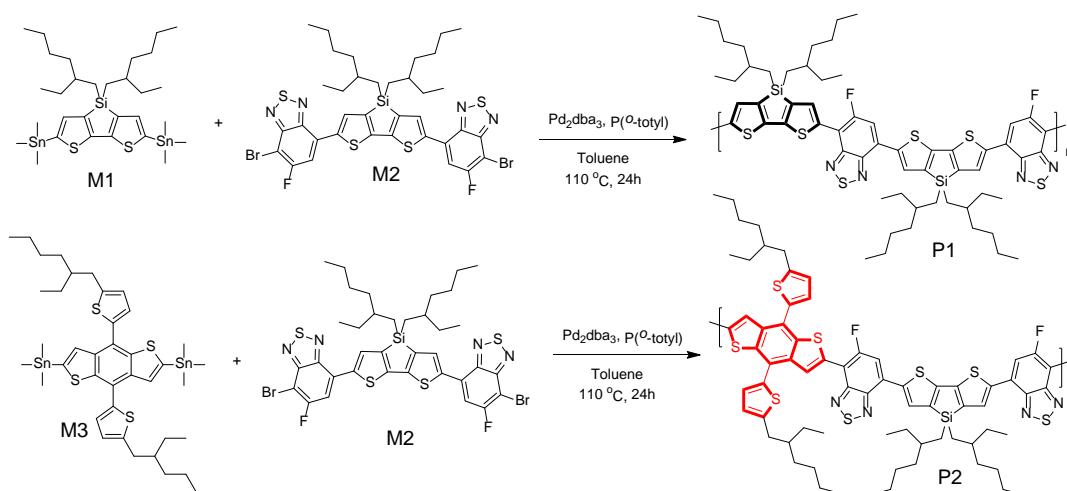


Open Access

1. 引言

给体-受体(D-A)型有机共轭材料已经被广泛的研究并大范围的应用于有机光电器件中, 例如发光二极管(LEDs), 场效应晶体管(FET)和光伏电池(PV) [1]。在过去的二十年里, D-A型共轭聚合物的发展已经为有机聚合物太阳能电池的提高做出了显著的贡献, 众多成功的案例的证明新型聚合物的设计和制备是提升聚合物太阳能电池的重要途径[2]。在聚合物主链中, 给电子单元(D)和拉电子(A)单元采用交替连接方式, 进而 D-A 之间的推拉电子效应, 会显著增强了分子内的电荷转移(ICT)和电子离域键结构[3]。因此, 通过引入不同结构的单元, 可以有效的调控聚合物材料的物理、化学和光学性能。最近, 通过对聚合物给体材料进行深入有效的结构优化, 基于聚合物的单结太阳能电池的光电转化效率已经突破 13% [4]。前期的众多研究已经表明合理的分子结构设计在增强材料吸收、电荷传输、电学能级、优化混合形貌和提高太阳能电池器件性能上有巨大的帮助[5] [6] [7] [8]。

在本项研究中, 为了进一步探究二元和三元组分 D-A 共轭聚合物的差异, 我们首先成功制备了两种新型的共轭聚合物: 基于 DTS (dithienosilole)和 FBT (fluorobenzo[c][1,2,5] thiazole)的传统二元组分 D-A 共轭聚合物 P1, 基于 DTS, FBT 和 BDT (benzodithiophene)的三元组分结构规整型 D1-A-D2-A 共轭聚合物(如示意图 1 所示)。在这本项工作中, 我们系统深入地研究了第三种结构单元对聚合物材料的微观和宏观性能的影响力。并重点探究了两种聚合物在如下性能中的差异: 1. 光学和电化学性能; 2. 光伏性能; 3. 聚合物太阳能电池活性层形貌。我们的初步研究结果表明, 具有不同主链结构的三元共轭聚合物 P2



Scheme 1. The synthetic route of polymer P1 and P2
示意图 1. 聚合物 P1 和 P2 的合成途径

有着更平衡的光学带宽和最高占有电子轨道(HOMO)能级, 固体薄膜中的分子排列和取向得到显著增强。最终在聚合物-富勒烯有机太阳能电池中, 聚合物 P2 实现了最高 5% 的光电转换效率(PCE), 相比于传统的二元组分聚合物 P1 (PCE = 2.9%)性能显著提升。更重要的是, 我们对聚合物主链结构的系统研究为理解三元组分聚合物的进一步设计和优化提高了重要的理论依据和实验基础, 相信对进一步提升具有太阳能电池的光伏性能具有一定的帮助。

2. 实验部分

2.1. 材料和设备

中间体 5,5'-bis(trimethylstannyl)-3,3'-di-2-ethylhexylsilylene-2,2'-bithiophene (M1), 5,5'-bis[4-(7-bromo-2,1,3-thiadiazole)]-3,3'-bis(2-ethylhexyl)silylene-2,2'-bithiophene (M2)和 2,6-Bis(trimethyltin)-4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (M3) [9]根据之前的文献合成。核磁共振(NMR)谱通过 Varian 500 MHz 分光仪测试, 循环伏安测试在氮气中通过标准三电极进行。碳工作电极, Ag/Ag⁺参比对电极和铂对电极, 电解质溶液为掺入 0.1 mol/mL 的四丁基六氟磷酸铵的无水乙腈溶液, 扫描速度为 50 mV/s, 测试内标为二茂铁, 二茂铁/二茂铁离子(Fc/Fc⁺)的真空能级为-4.8 eV。紫外-可见-近红外光谱由 PerkinElmer model Lambda 750 进行测试。二维广角掠入 X 射线衍射(GIWAXS)测试在斯坦福同步辐射光源中心完成。原子力显微镜(AFM)测试设备为 Asylum 公司的 MFP 3D AFM 仪器。透射电子显微镜(TEM)测试设备为 Tecnai G2 F20 S-Twin。

2.2. D-A 共轭聚合物 P1 的合成

在氩气保护下, 将 M1 (85 mg, 0.114 mmol), M2 (100 mg, 0.114 mmol), 三邻甲苯基膦(8 mg, 0.032 mmol), 和三(二亚苄基丙酮)二钯(4 mg, 0.004 mmol)溶解于无水甲苯/DMF (5/0.5 mL)中。在 110 °C 搅拌 24 小时后, 将混合溶液降至室温并在甲醇(70 mL)中沉降。用索氏抽提器将沉淀物过滤后用甲醇和己烷分别清洗 12 小时, 低聚物和残余催化剂。最后, 通过在三氯甲烷洗涤 24 h, 将聚合物萃取出来。将三氯甲烷的洗涤溶液浓缩并加入甲醇进行沉淀、过滤, 再通过真空管干燥后得到 100 mg 黑色固体的聚合物 P1。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ) 8.20 (m, 2H), 7.80 (m, 1H), 2.1 (s, 2H) 1.30-1.00 (br, 20H), 0.9-0.75 (m, 12H); *M_n* = 12,000 g/mol, PDI = 1.8。

2.3. D-A 共轭聚合物 P2 的合成

在氩气保护下, 将 M3 (103 mg, 0.114 mmol), M2 (100 mg, 0.114 mmol), 三邻甲基膦(8 mg, 0.032 mmol), 和三(二亚苄基丙酮)二钯(4 mg, 0.004 mmol)溶解于无水甲苯/DMF (5/0.5 mL)中。在 110°C 搅拌 24 小时后, 将混合溶液降至室温并在甲醇(70 mL)中沉降。用索氏抽提器将沉淀物过滤后用甲醇和己烷分别清洗 12 小时, 低聚物和残余催化剂。最后, 通过在三氯甲烷洗涤 24 h, 将聚合物萃取出来。将三氯甲烷的洗涤溶液浓缩并加入甲醇进行沉淀、过滤, 再通过真空管干燥后得到 120 mg 黑色固体的聚合物 P2。各项参数如下: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ) 8.9-8.00 (br, 4H), 7.80 (m, 1H), 2.2 (s, 2H) 1.25-0.95 (br, 20H), 0.80-0.70 (m, 12H); $M_n = 20,000$ g/mol, PDI = 1.5。

2.4. 太阳能电池器件制备与表征

聚合物太阳能电池按经典 ITO/PEDOT-PSS (40 nm)/polymer:PCBM/Ca/Al 结构制备。ITO 玻璃的预处理: ITO 玻璃预先用丙酮泡去表面的光刻胶后, 依次用洗洁精, 水, 异丙醇, 和丙酮超声 10~15 分钟后晾干, 在紫外臭氧仪中处理 20~30 分钟; 有机材料的旋涂: PEDOT:PSS(AI 4083): 将 PEDOT:PSS 的水溶液旋涂至 ITO 表面, 然后 150°C 退火 10 分钟。活性层则是通过溶于氯苯溶液(P1:[70]PCBM = 1:1, P2:[70]PCBM = 1:1.5)的有机物/[70]PCBM 混合溶液通过 1000 rpm 旋涂而成。以热蒸镀的方式先后在有机光敏层上蒸镀 10 nm 的钙和 80 nm 的铝电极。器件的有效面积为 4.5 mm²。器件的性能测试在手套箱中进行, 使用校正过的 100 mW/cm², AM 1.5G 的模拟光源, 用可编程吉时利 2602 测量表测试器件的电流密度 - 电压(J-V)曲线。外部量子效率(EQE)由 75 瓦氙灯为光源, 在空气中由校正后的 IPCE 仪器测量。功率密度校准是由国家标准和技术研究所提供的标准硅电池完成。

3. 结构与讨论

3.1. 材料合成

聚合物 P1 和 P2 的合成路线如示意 **图 1** 所示, P1 和 P2 分别由中间体 M1, M2 和 M2, M3 在相同条件下通过 Stille 偶联聚合物反应获得。其中 A-D-A 单体(M2)是根据我们之前报道的方法制备得到[9]。通过 Pd₂(dba)₃/P(o-tol)₃ 催化体系, 在 110 度加热反应条件下, 二元组分 D-A 型聚合物 P1 和三元组分 D-A 型聚合物 P2 可以通过 M1 和 M2, 以及 M3 和 M2 的 Stille 缩聚反应获得, 产率分别为 60%和 80%。在室温条件下, 聚合物 P2 在常见的有机溶剂如三氯甲烷(CF)和氯苯(CB)中表现出良好的溶解性。而聚合物 P1 在 CF 和 CB 中的溶解性现在降低, 需要在加热条件下才能完全溶解, 这可能是由于聚合物 P1 具有较强的分子间相互作用了或是缺少足够的烷基侧链所致。聚合物的分子量(M_n)和分散度(\mathcal{D})采用凝胶渗透色谱法测定, 具体数据详见实验部分。

3.2. 光学和电化学性质

我们首先对比研究了聚合物 P1 和 P2 的光学性质差别, **图 1** 所示为聚合物 P1 和 P2 的氯仿溶液以及固态薄膜后的紫外 - 可见光吸收光谱。出乎意料的是, 虽然两种聚合物主链结构存在明显的差别, 但 P1 (1.52 eV)和 P2 (1.55 eV)表现出相似的光学带隙。虽然 DTS 和 BDT 结构单元的给电子能力存在明显的差别, 但是聚合物 P1 和 P2 却表现出相类似的分子间电荷转移(ICT)强弱。在 D1-A-D2-A 结构的三元共轭聚合物 P2 中, 光学带隙主要是由 D1-A 以及 D2-A 中更强的分子间电荷转移所决定。虽然聚合物 P2 中引入了第三种结构单元 BDT, 这与聚合物 P1 中的给体单元 DTS 存在明显差异, 但根据前期的文献报道我们知道给电子单元 DTS 是一种强给电子[9], 聚合物 P2 中的但 ICT 主要还是由 FBT-DTS 直接的电荷转移决定。聚合物 P1 具有相对较宽的吸收区域响应, 从 300 nm 到 820 nm。相比与溶液中的吸收光谱,

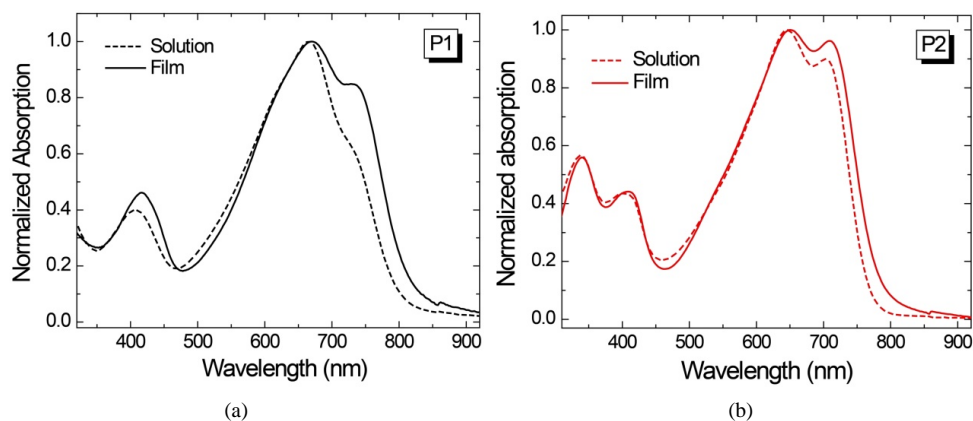


Figure 1. (a) UV-Vis absorption spectra of P1 (a) and P2 (b) in chloroform solutions and neat polymer films cast from chloroform

图 1. (a) P1 和 P2 在氯仿溶液中(a)和通过氯仿溶液旋涂的薄膜中(b)的紫外 - 可见吸收光谱

聚合物 P1 薄膜的吸收光谱红移 20 nm, 在 740 nm 附件出现一个强吸收峰, 这应该来自于聚合物分子间的 π - π 堆积形成的, 表明聚合物在固体状态下有较强的分子间作用力。聚合物 P2 在溶液和薄膜吸收光谱中都出现了四个吸收峰。这四个吸收峰波长从短到长分别归结于 BDT, DTS, π - π^* 跃迁以及分子内电荷转移。对比聚合物 P2 的溶液和薄膜吸收光谱, 我们观察到薄膜的吸收光谱相比于溶液的同样出现了 15 nm 左右的红移。对比聚合物 P1 和 P2 的吸收光谱, 我们发现由于 FBT-DTS 之间较强的分子内电荷转移效应, P1 和 P2 都表现出大于 800 nm 区域的光谱响应。基于它们的光学性质研究, 我们能够得到如下结论: 选择给电子能力相对较弱的第三种给体单元对三元聚合物 D1-A-D2-A 的光学带隙影响较弱。

聚合物 P1 和 P2 的电化学性质主要通过循环伏安(CV)法进行测试表征[7]。在氮气气氛保护下, 电解质溶液为四正丁基六氟磷酸铵(0.1 M)的无水乙腈溶液, 扫描速度 50 mV/s。直径为 1 mm 的铂碳电极作为工作电极。Ag/Ag⁺作为参比电极, 铂线作为对电极, 二茂铁为测试内标。测试结果如图 2 所示, 相对应的参数显示在表 1 中。P1 和 P2 的 HOMO 能级通过计算分别为 -5.10 eV 和 -5.25 eV。因此, 基于 P2 制备的太阳能电池器件理论上应比 P1 制备器件有着更高的开路电压(V_{oc}), 考虑到聚合物 P1 和 P2 具有相类似的光学带隙, 因此 E_g - V_{oc} 能量损失在基于聚合物 P2 的其中也相应会降低。由于很难测试到明显的还原峰, P1 和 P2 的最低未占有电子轨道(LUMO)能级可根据公式 $LUMO = HOMO + E_g$ 进行计算, 得到 P1 和 P2 的 LUMO 能级分别为 -3.58 eV 和 -3.70 eV。综合聚合物 P1 和 P2 的光学和电学性能, 我们发现在聚合物主链中引入第二给体单元的显著的调控聚合物的电学能级, 而材料的光学带隙则没有明显变化。因此, 受益于三元组分的主链结构, 聚合物的性能可以得到灵活的调控, 材料的光学带隙和 HOMO 能级可以更加匹配, 形成高短路电流的同时保证了器件的开路电压。

3.3. 理论计算

为了深入解析聚合物 P1 和 P2 分子几何结构和电子轨道分布, 我们对两种聚合物材料进行了分子的密度泛函理论(DFT)的理论模拟计算[10]。我们用 B3LYP 函数和 6-31G(d)为实验条件进行高斯模拟计算。为了简化计算过程, 我们选取聚合物想对应的三聚体为计算模型, 并将长烷基侧链替换为较短的甲基基团。理论模拟计算结果如图 3 所示, 我们发现每个构筑单元之间的二面角角度均小于 10°, 说明聚合物主链具有优异的共平面性, 有利于 π 轨道电子云的相互作用。此外, 聚合物 P2 材料中的二维共轭侧链有益于增强分子间接触, 进而对提高材料的载流子传输起到积极作用。我们同时对材料的能级轨道进行计算以确认循环伏安测试结果。如图 3 所示, LUMO 能级的电子云轨道被集中分布于受体单元 FBT

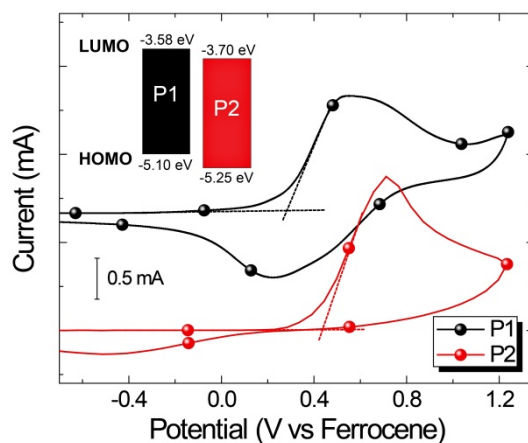


Figure 2. Cyclic voltammograms of P1 and P2 at a scan rate of 50 mV/s

图 2. 聚合物 P1 和 P2 的循环伏安测试曲线，扫描速度 50 mV/s

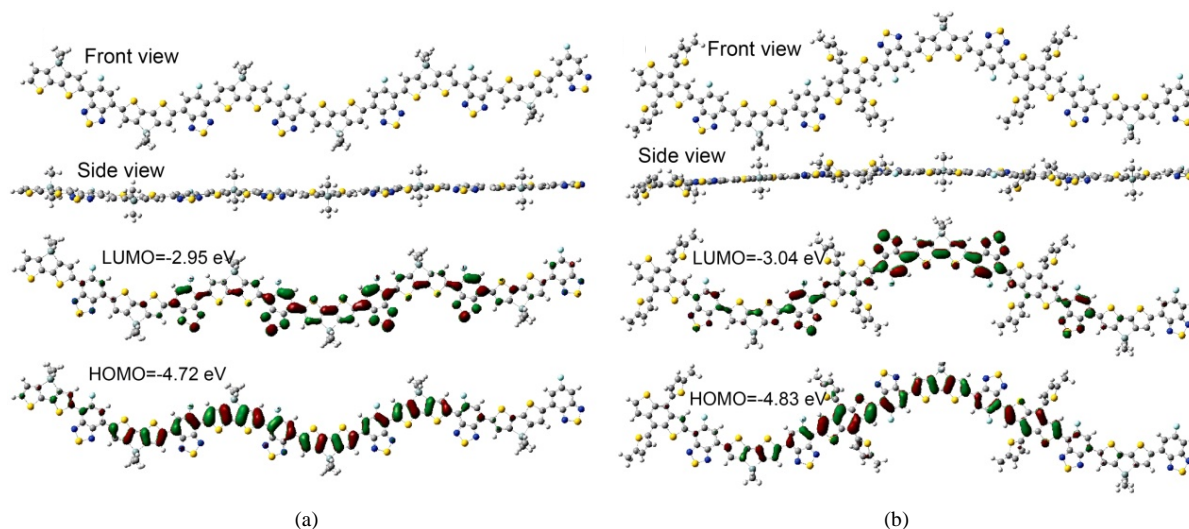


Figure 3. Optimized geometries, molecular orbital surfaces of the LUMO and HOMO of the model polymer P1 (a) and P2 (b), obtained by Gaussian 09 at the B3LYP/6-31g level

图 3. 聚合物 P1 (a)和 P2 (b)模拟计算的几何模型及 LUMO, HOMO 能级电子云轨道分布，模拟在 B3LYP/6-31g 条件下通过 Gaussian 09 获得

Table 1. Polymer properties and characteristics of optimized solar cells based on P1 and P2

表 1. P1 和 P2 组分的太阳能电池优化后性质和表征

	E_g (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
P1	1.52	-5.10	-3.58	8.26	0.69	50.9	2.9 (2.7)
P2	1.55	-5.25	-3.70	11.50	0.80	54.1	5.0 (4.8)

部分,同时 HOMO 能级的电子云轨道的在分子主链上很好的离域 π 共轭交联。不同给体单元(DTS vs BDT)对 LUMO 能级和 HOMO 能级电子云轨道分布和密度有微小的影响,由此可以解释三元组分 D-A 共轭聚合物中能级的变化。此外,电学能级和带隙的模拟结果变化趋势与循环伏安测试和光学计算中的趋势一致。

3.4. 光伏性能

我们采用常规的正置器件结构, 研究聚合物 P1 和 P2 的光伏性能, 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/polymer:PCBM/Ca/Al 结构(图 4(a))。如图 4(a)所示, 优化后的聚合物太阳能电池参数见表 1。器件的优化过程包括制备溶剂的选择, 添加剂的选择和聚合物/PCBM 的混合比例及浓度。对于聚合物 P1, 通过优化, 氯苯为最优的制备溶剂, 聚合物 P1/PCBM 在氯苯中的最佳浓度为 20 mg/mL, 聚合物/PCBM 最优重量比为 1/1。P1 和 P2 制备的器件的最佳活性层厚度均为 100 nm。如表 1 所示, 基于 P1:[70]PCBM 的电池器件的 V_{oc} 达到 0.69 V, J_{sc} 达到 8.26 mA/cm², FF of 50.9% 且达到了最高 PCE 为 2.90%。与 Yang 组报道的无氟元素替换的类似聚合物 PSBTBT [11]相比(PCE = 5.1%, V_{oc} = 0.68 V, J_{sc} = 12.7 mA/cm² and FF = 55.0%), 聚合物 P1 表现出更低的 HOMO 能级, 因此器件的开路电压有所提升。但由于聚合物 P1 受限的溶解度影响了聚合物 - 富勒烯混相的形貌, 所以器件的短路电流和填充因子相对较低。众所周知, 由于氟原子与氢原子有着相似的原子尺寸, 氟原子与氢原子的替换不会带来过多的空间位阻, 而且相邻 C-H 和 C-F 会形成氢键作用, 增强分子内和分子间的相互作用力[9]。这也能从聚合物的分子量的测试结果得到证明, 氟取代的聚合物 P1(12k)的相对分子质量较相比于没有氟原子取代的聚合物 PSBTBT(18k)显著降低。

与聚合物 P1 类似, 我们依然选择氯苯作为最优溶剂来制备聚合物太阳能电池器件, 器件制备过程不需要使用任何添加剂。根据我们之前的报道[4c]可知, 由于给体聚合物的分子结构将会极大影响聚合物/富勒烯的最优混合重量比, P2/PCBM 的最优浓度同样为 20 mg/mL, 最优的聚合物/PCBM 的重量比则为 1/1.5。相比于 P1 中的二元组分 D-A 结构, 引入第三个组分得到更低的 HOMO 能级进而得到了更高的开路电压。此外, 修饰后的分子结构能够进一步提高聚合物材料的分子量, 进而电池器件的填充因子和短路电流相应得到增加, 这些都体现出了三元结构在调整共轭聚合物的光伏性能中的明显作用。由于三元组分聚合物 P2 引入了二维 BDT 的第二种给电子单元, 其制备的器件参数得到了明显提升(V_{oc} = 0.80 V, J_{sc} = 11.50 mA/cm², FF = 54.1%), 进而器件最高的 PCE 提升至 5.0%。为了研究聚合物电池器件的光响应范围和校准短路电流数据, 我们对最优器件进行了外部量子效应(EQE)测试。如图 4(b)所示, 基于 P1/PCBM 的电池器件 300 nm 到 800 nm 波长范围内的平均 EQE 值仅为 30%, 而基于 P2/PCBM 的电池器件在相同波长范围的平均 EQE 值达到了 50%。基于聚合物 P1 和 P2 的积分电流在 AM 1.5G 条件下与 J-V 曲线中的短路电流误差小于 5%, 证明我们的测试结果真实可信。

3.5. 聚合物 - 富勒烯混相形貌表征

最后, 我们系统的研究了聚合物的分子结构对聚合物 - 富勒烯体异质结形貌的影响。首先利用原子力显微镜(AFM)和透射电子显微镜(TEM)对活性层的形貌进行研究。如图 5 所示为 P1/PCBM 和 P2/PCBM 混合薄膜在最优制备条件下的 AFM 高度图和相图。在聚合物 P1/PCBM 的高度图中能够清晰看到微米尺度的晶界, 表面聚合物 P1 和 PCBM 在混合薄膜中形成了较大尺度的相分离, 我们知道大尺度的相分离会严重抑制激子的分离。这样的薄膜形貌主要可能是由于聚合物的 P1 的低溶解度已经强聚集性, 最终使的电池器件的光电转化效率相对较低。而在聚合物 P2/PCBM 的混合薄膜中, 聚合物和富勒烯的两相分离尺度得到了明显的改善。P2/PCBM 的表面形貌更加光滑, 表明较少的聚合物聚集区域和尺度更加合适的相分离, 这样的薄膜形貌更利用构筑互穿网络结构, 从而增强激子分离, 最终提升器件的光电流和填充因子。相同的趋势我们也可以从 AFM 相图(图 5)发现, 随着三元聚合物的主链结构发生变化, 聚合物 P2 具有更好的溶解性并且薄膜表面形貌也比聚合物 P1 的混合薄膜更加有序。为了进一步确认 AFM 的观察结果, 我们利用 TEM 对薄膜的体相形貌进行进一步研究, 通过 TEM 的测试结果发现, 与基于聚合物 P1 的混合薄膜中产生大面积的 PCBM 聚集区域(图 5(c))不同, 基于聚合物 P2 的混合薄膜有着更加理想

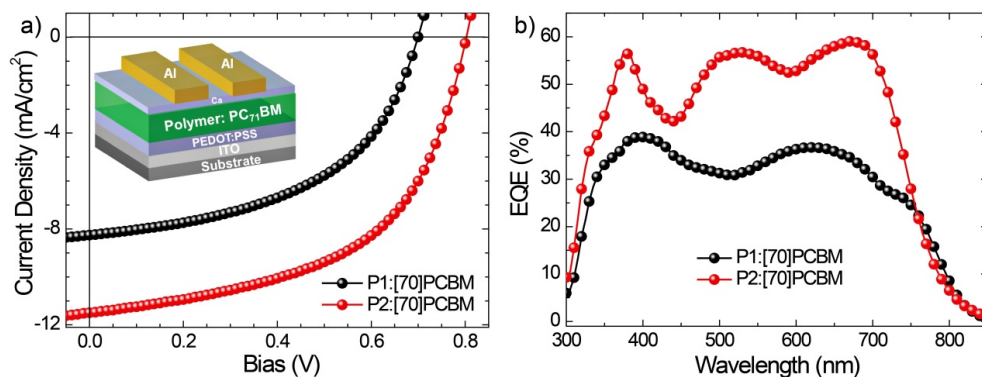


Figure 4. (a) J - V curves of optimized PSCs based on P1/[70]PCBM and P2/C70 with optimal processing conditions (the insert is the conventional device structure); (b) EQE of optimized PSCs based on P1/[70]PCBM and P2/[70]PCBM

图 4. (a) P1/[70]PCBM 和 P2/C70 所制备最佳工艺器件的优化 J - V 曲线(插图为传统器件结构), (b) P1/[70]PCBM 和 P2/C70 制备优化电池器件的外部量子效应(EQE)

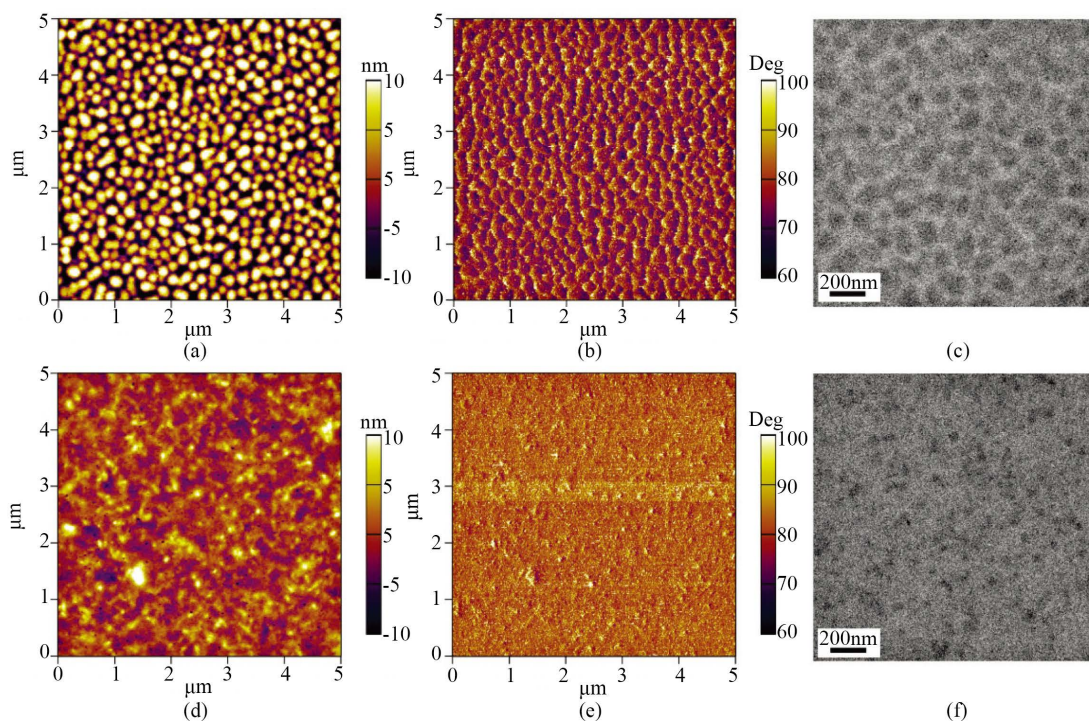


Figure 5. AFM height images, related phase images and TEM images of P1 (a, b and c), and P2 (d, e, f) blending with [70]PCBM under optimized processing conditions

图 5. 最优器件制备条件下, P1/PCBM (a, b, c)和 P2/PCBM (d, e, f)体异质结混相的 AFM 高度图, 对应的相图和 TEM 图

尺度的相分离。综上所述, AFM 和 TEM 的测试结果都证明三组分共轭聚合物能够有效的调控聚合物的性质进而对于它们的混相薄膜形貌产生促进作用, 并最终提升器件的光伏性能。

作为本项工作的最后一项测试, 我们材料二维掠入式广角 X 射线衍射(GIWAXS) [12]对固体薄膜中的分子排列和结晶性进行测试, 测试结果如图 6 所示。图 6(a)为聚合物/PCBM 混合薄膜的二维 GIWAXS 测试图, 图 6(b)为其对应的一维水平和垂直方向积分曲线。聚合物 P1 和 P2 在薄膜中都倾向于形成“Face-on”的排列取向, 分别在垂直方向 $q = 1.74 \text{ \AA}^{-1}$ 和 1.72 \AA^{-1} 出现相应的衍射峰, 分别对应二种聚合物

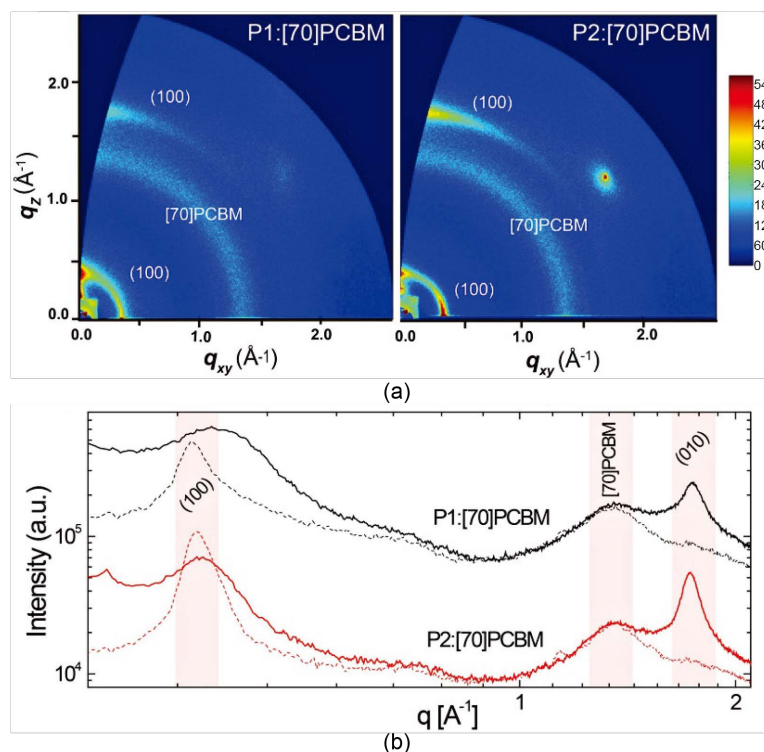


Figure 6. 2D GIWAXS patterns (a) and the corresponding out-of-plane and in-plane (b) of P1/[70]PCBM and P2/[70]PCBM blend films cast from optimal condition

图 6. 最优器件制备条件下 P1/[70]PCBM 和 P2/[70]PCBM 混相薄膜的二维 GIWAXS 曲线(a)和对应的一维积分(b)曲线

的 π - π 堆垛的距离为 3.61 \AA 和 3.65 \AA 。结合 GIWAXS 二维图和一维积分曲线可以发现 P2/[70]PCBM 的混合薄膜中聚合物的(100)和(010)衍射峰显著争取。为了进一步研究聚合物在薄膜中的结晶性差别,我们通过高斯拟合衍射峰,计算聚合物结晶性的相干长度(CCL) [13]。在垂直方向上,(010)衍射峰对应的 CCL 大小分别为 2.3 nm (P1)和 4.2 nm (P2)。可以发现当聚合物和 PCBM 共混后,聚合物 P2 更易形成有序结构的 π - π 堆垛。在相同实验条件下,水平方向(100)衍射峰对应的 CCL 的数值分别为: P1 = 10.4 nm 和 P2 = 11.5 nm。由此可以证明在聚合物 P2 在混合薄膜中的 π - π 堆垛的增强对基于 P2/[70]PCBM 的电池器件的光伏性能有着重要作用。

4. 结论

在本项工作中,我们进行了两种窄带隙共轭聚合物 P1 和 P2 的合成与表征,其中聚合物 P1 为传统的二元组分的 D-A 主链结构而 P2 则是三元组分的新型 D1-A-D2-A 结构。与传统的 D-A 共聚物 P1 相比,三元共轭聚合物 P2 在保持窄带隙的基础上有着更低的 HOMO 能级,进而能降低材料的开路电压损失,这对于进一步提升器件的光伏性能有着重要的意义。利用[70]PCBM 作为电荷受体,经过优化的基于聚合物 P2 太阳能电池器件在无需添加剂的情况下即可全面提升开路电压,短路电流和填充因子。最高效率达到了 5%,远高于相同条件下制备的基于聚合物 P1 的电池器件(2.9%)。此外,我们利用 AFM, TEM 和 GIWAXS 等测试手段研究了聚合物结构对薄膜形貌的影响,证明三元组分共聚物在提升器件光伏性能上的积极作用。综上所述,我们首次系统研究了三元组分聚合物和传统二元组分聚合物的本质性能区别,结构对性能的影响,这为后期设计新型的共轭聚合物材料以及提升有机聚合物光伏器件

的性能提供了重要的实验依据。

致 谢

本工作得到了江苏省自然科学基金(BK20170337)项目支持。同时感谢苏州纳米科学与技术创新,江苏省优势学科的支持。

参考文献 (References)

- [1] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J.C., Wudl, F. and Heeger, A.J. (1995) Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, **270**, 1789. <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>
- [2] Yao, H., Ye, L., Zhang, H., Li, S., Zhang, S. and Hou, J. (2016) Molecular Design of Benzodithiophene-Based Organic Photovoltaic Materials. *Chemical Reviews*, **116**, 7397. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00176>
- [3] Cheng, Y.-J., Yang, S.-H. and Hsu, C.-S. (2009) Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical Reviews*, **109**, 5868. <https://doi.org/10.1021/cr900182s>
- [4] Zhao, W., Li, S., Yao, H., Zhang, S., Zhang, Y., Yang, B. and Hou, J. (2017) Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 7148. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02677>
- [5] Yuan, J., Dong, H., Li, M., Huang, X., Zhong, J., Li, Y. and Ma, W. (2014) High Polymer/Fullerene Ratio Realized in Efficient Polymer Solar Cells by Tailoring of the Polymer Side-Chains. *Advanced Materials*, **26**, 3624. <https://doi.org/10.1002/adma.201305577>
- [6] You, J., Dou, L., Yoshimura, K., Kato, T., Ohya, K., Moriarty, T., Emery, K., Chen, C.C., Gao, J., Li, G. and Yang, Y. (2013) A Polymer Tandem Solar Cell with 10.6% Power Conversion Efficiency. *Nature Communications*, **4**, 1446. <https://doi.org/10.1038/ncomms2411>
- [7] Zhao, J., Li, Y., Yang, G., Jiang, K., Lin, H., Ade, H., Ma, W. and Yan, H. (2016) Efficient Organic Solar Cells Processed from Hydrocarbon Solvents. *Nature Energy*, **1**, 15027. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2015.27>
- [8] Shi, S., Yuan, J., Ding, G., Ford, M., Lu, K., Shi, G., Sun, J., Ling, X., Li, Y. and Ma, W. (2016) Improved All-Polymer Solar Cell Performance by Using Matched Polymer Acceptor. *Advanced Functional Materials*, **26**, 5669. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601037>
- [9] Yuan, J., Ford, M., Zhang, Y., Dong, H., Li, Z., Li, Y., Nguyen, T.-Q., Bazan, G.C. and Ma, W. (2017) Toward Thermal Stable and High Photovoltaic Efficiency Ternary Conjugated Copolymers: Influence of Backbone Fluorination and Regioselectivity. *Chemistry of Materials*, **29**, 1758-1768. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05365>
- [10] Yuan, J., Zhai, Z., Li, J., Lu, J., Huang, X., Xu, Z. and Ma, W. (2013) Correlation between Structure and Photovoltaic Performance of a Series of Furan Bridged Donor-Acceptor Conjugated Polymers. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 12128. <https://doi.org/10.1039/c3ta12210g>
- [11] Hou, J., Chen, H.-Y., Zhang, S., Li, G. and Yang, Y. (2008) Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 16144. <https://doi.org/10.1021/ja806687u>
- [12] Rivnay, J., Mannsfeld, S.C.B., Miller, C.E., Salleo, A. and Toney, M.F. (2012) Quantitative Determination of Organic Semiconductor Microstructure from the Molecular to Device Scale. *Chemical Reviews*, **112**, 5488. <https://doi.org/10.1021/cr3001109>
- [13] Rogers, J.T., Schmidt, K., Toney, M.F., Bazan, G.C. and Kramer, E.J. (2012) Time-Resolved Structural Evolution of Additive-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 2884. <https://doi.org/10.1021/ja2104747>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org