

聚合物太阳能电池器件热稳定性的研究进展

李自东^{a,b,c} 赵晓礼^{a,b*} 杨小牛^{a,b*}(中国科学院长春应用化学研究所^a“高分子化学与物理国家重点实验室”;^b高分子复合材料工程实验室 长春 130022;^c中国科学院大学 北京 100049)

摘要 实现聚合物太阳能电池的商业化应用有两个关键技术因素:能量转换效率和热稳定性。在近几年里,能量转换效率已经成功突破10%。与此同时,器件热稳定性的研究也一直在有条不紊的展开。本文总结了近年来在聚合物太阳能电池光敏层热稳定性的研究进展,详细阐述了提高形貌热稳定性的常用方法,并对器件热稳定性的研究进行了展望。

关键词 聚合物太阳能电池;光敏层;形貌热稳定性;器件性能

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)01-0001-17

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.01.150399

聚合物太阳能电池(polymer solar cells, PSCs)作为一种潜在的可再生资源,因其具有成本低、质量轻、柔性、可溶液加工等特点,同时可以通过卷对卷(roll-to-roll)、丝网印刷(silk-screen process)、喷墨打印(ink-jet printing)等加工工艺实现大面积制备,受到了人们广泛地关注和研究^[1-2]。聚合物太阳能电池实现商业化应用,至少满足以下两点:能量转换效率高(power conversion efficiency)和器件稳定性好(device stability)。近年来,聚合物太阳能电池的能量转化效率已经突破了10%^[3-4],基本上满足商业化的需求。但是,器件稳定性的研究则相对较少,远未达到商业化应用的要求。

器件稳定性主要包括3个方面:界面层稳定性、材料光稳定性以及光敏层形貌稳定性^[5]。通过改变界面层,优化器件结构以及封装等工艺手段可以有效提升界面层和材料的光稳定性^[6-8],但由于聚合物太阳能电池的光敏层普遍采用体相异质结结构,所以光敏层的微观形貌处于热力学的亚稳态,且不能通过外界技术手段有效地抑制高温条件下光敏层相分离的发生,无法改善光敏层形貌的稳定性。因此,现阶段大多数器件稳定性方面的工作主要集中在光敏层形貌热稳定性的研究^[9]。

本文结合本课题组多年来在器件稳定性方面的工作,综述了聚合物太阳能电池器件稳定性的研究进展。首先阐述了光敏层形貌对聚合物太阳能电池器件性能的影响;然后详细说明了目前改善光敏层形貌热稳定性的几种常用的方法;最后对聚合物太阳能电池器件热稳定性的研究进行总结,并提出几点发展方向。

1 聚合物太阳能电池的光敏层形貌稳定性

1.1 光敏层形貌对器件性能的影响

聚合物太阳能电池的光敏层形貌对器件的能量转化效率有着重要的影响。电池吸收太阳光之后产生激子,激子需要及时地扩散到给受体界面处分离为空穴和电子,然后分别经过给体材料和受体材料传输到相应的电极,通过外电路循环完成做功。由于激子的最大扩散距离仅为10 nm,因此目前的聚合物太

2015-11-13 收稿,2015-12-03 修回,2015-12-04 接受

国家自然科学基金资助项目(21574132,21504090)

通讯联系人:赵晓礼,助理研究员; Tel:0431-85262134; Fax: 0431-85262028; E-mail:zhaoxiaoli@ciac.ac.cn; 研究方向:聚合物太阳能电池

共同通讯联系人:杨小牛,研究员; Tel:0431-85262206; Fax:0431-85262028; E-mail:xnyang@ciac.ac.cn; 研究方向:聚合物有机太阳能电池

阳电池采用体相异质结构,且给体和受体的相分离尺度控制在 20 nm 左右,形成纳米互穿网络结构,以保证器件的能量转化效率^[10]。当前,研究人员通过向溶剂中添加高沸点溶剂^[11]、薄膜的热退火^[12]和可控溶剂气氛处理^[13]等手段,可以有效的调控光敏层的形貌,提升器件的能量转化效率^[14]。然而,由于光敏层的微观相分离结构处于热力学的亚稳态,器件在高温条件下(太阳辐射下),光敏层的形貌逐渐趋向于热力学的稳定态,即:给体材料和受体材料逐渐形成较大的相分离,减小给受体界面和激子分离界面,增加电荷复合机率,导致器件的光电转化效率急剧下降^[15]。因此,改善光敏层形貌稳定性是提升器件稳定性的至关重要一步。

1.2 改善形貌稳定性的方法

光敏层形貌的稳定性,是影响器件稳定性的重要因素。目前大部分研究主要通过物理调控或化学改性的方法,调控共混薄膜的形貌,改善薄膜的形貌热稳定性,从而优化器件的热稳定性。常见的方法有以下几种:

1.2.1 提高材料的玻璃化转变温度(T_g) 早在 2004 年, Yang 等^[16]以经典的 MDMO-PPV/ $PC_{61}BM$ 为模型体系,研究了不同的溶剂体系、溶剂挥发速率、 $PC_{61}BM$ 的比例等条件对共混薄膜形貌热稳定性的影响,通过透射电子显微镜等手段揭示了形貌热稳定性的内在机理,并提出当热退火温度高于 MDMO-PPV 体系的 T_g 时, $PC_{61}BM$ 的迁移速率明显加快,导致相分离的速度迅速增加(见图 1)。

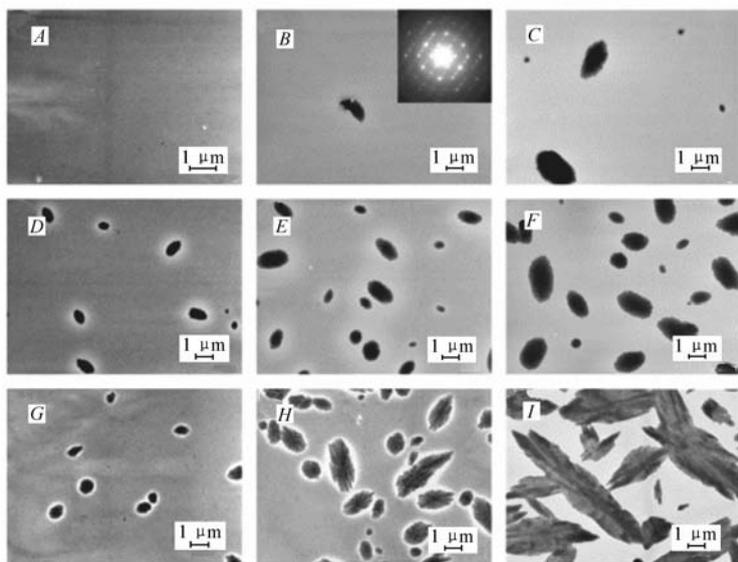


图 1 不同 $PC_{61}BM$ 质量分数的 MDMO-PPV: $PC_{61}BM$ 复合薄膜在 130 °C 条件下热退火不同时间形貌的演变: 20% (A, B, C), 50% (D, E, F), 80% (G, H, I); 热退火时间 10 min (A, D, G), 20 min (D, E, H), 60 min (E, F, I)。图 1B 中的插图为 $PC_{61}BM$ 单晶的衍射图^[16]

Fig. 1 Formation of $PC_{61}BM$ single crystals in MDMO-PPV: $PC_{61}BM$ thin films upon annealing at 130 °C for $PC_{61}BM$ mass fraction of 20% (A, B, C), 50% (D, E, F), and 80% (G, H, I). The annealing times are 10 min (A, D, G), 20 min (B, E, H), and 60 min (E, F, I), i. e. increasing from left to right. The dark features in the images are $PC_{61}BM$ single crystals. The SAED pattern inserted in Fig. 1B representatively shows diffraction pattern of the $PC_{61}BM$ single crystals obtained^[16]

2006 年, Bertho 等^[17]通过分子改性将 MDMO-PPV 聚合物(见图 2)的 T_g 从 45 °C 提高到 150 °C。改性后的 PPV 聚合物能够有效地提升共混薄膜的形貌热稳定性和器件光电性能的稳定性,高的 T_g 能够有效地抑制 $PC_{61}BM$ 的扩散和迁移速率,是提高器件热稳定性的重要因素。

1.2.2 构建纳米晶须互穿网络结构 2005 年, Yang 等^[18]以结晶性更好的 P3HT 为研究对象,发现不同的溶剂挥发速率(旋涂、滴涂等)对光敏层中 $PC_{61}BM$ 结晶尺寸和形貌均有着重要的影响; Yang 在一系列研究中还发现,相对于传统的 MDMO-PPV 体系, P3HT 有着更好的结晶性,在热退火条件下 P3HT

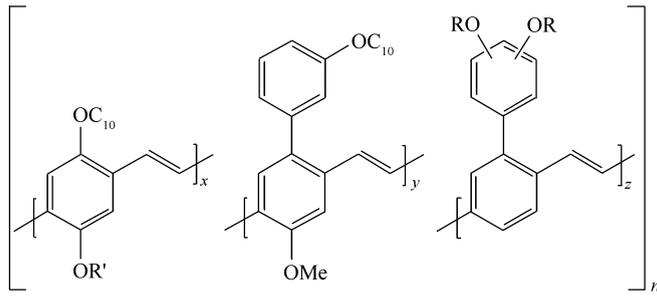


图 2 改性的 PPV 类材料^[17]

Fig. 2 Molecular structures of modified PPV-based materials^[17]

能够形成较长的纳米晶须,这些纳米晶须一方面能够提高光敏层的空穴迁移率,另一方面对 PC₆₁BM 的迁移和聚集有一定的抑制作用(见图 3),该发现对后期研究采用 P3HT 纳米晶须提高器件热稳定性具有积极的推动作用。

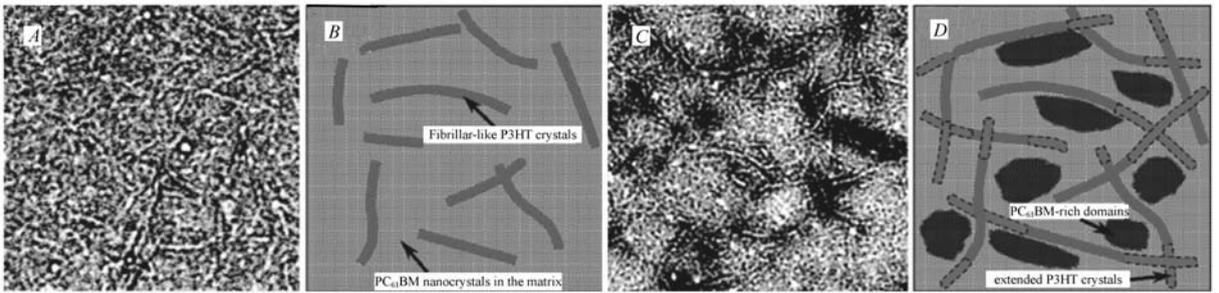


图 3 初始薄膜的 TEM 图(A)及相应的示意图(B);热退火之后薄膜的 TEM 图(C)及相应示意图(D)^[19]

Fig. 3 TEM image of the pristine film(A) and the corresponding schematic representation(B); TEM image of thermal annealed film(C) and the corresponding schematic representation(D)^[19]

2010 年, Tsai 等^[20]以经典的 P3HT/PC₆₁BM 作为研究对象,在低温(-5 °C)条件下制备了光敏层薄膜,与常温条件下制备的器件相比,能量转换效率从 3.39% 增加到 4.70%,并且在 65 °C 高温条件下器件的半衰期(器件能量转换效率降低到初始的一半)从原来的 143 h 提高到了 1250 h。研究发现,低温

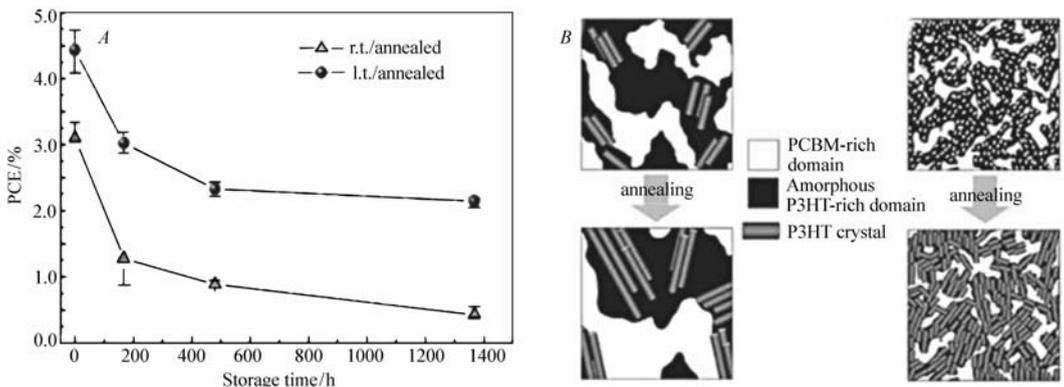


图 4 (A)在室温/热退火和低温/热退火条件下制备的器件能量转换效率(65 °C)随着时间的衰变规律(190 °C 热退火 2 min);(B)室温(r. t.)条件下制备的活性层(左)和低温(l. t.)条件下制备的活性层(右)在成膜和热退火时的机理图^[20]

Fig. 4 (A) Degradation of the power conversion efficiency during storage at 65 °C in vacuum for the r. t./annealed and l. t./annealed cells(both annealed at 190 °C for 2 min); (B) schematic representations illustrating the morphology of the active layer upon drying(top) and annealing(bottom); for the r. t. (left) and l. t. (right) layers^[20]

条件下制备的器件具有更独特的优势:一方面 P3HT 形成较多的晶核;另一方面 P3HT 纳米结晶网络的形成,明显抑制了PC₆₁BM的迁移和聚集,增加了给受体的界面面积,从而有利于电荷的产生和传输,提高器件能量转换效率。重要的是,P3HT 的结晶网络具有较高的熔点,在高温条件下仍然有效地抑制PC₆₁BM的迁移扩散,进而提高器件的热稳定性(见图 4)。

Li 等^[21-22]利用氯仿、邻二氯苯、四氢化萘/二甲苯(体积比 1:1)混合溶剂的方法,调控溶剂溶解参数,在混合溶液中构建 P3HT 纳米晶须。用这种方法制备的光敏层具有更丰富的 P3HT 纳米晶须,在抑制 PC₆₁BM 迁移的同时也能够减小相分离(见图 5A)。从而,不仅提高了器件的能量转换效率,也大大增加了器件的热稳定性(见图 5B)。该报道可实现一步法制备高效稳定的电池器件,减少了复杂的后处理工艺,有利于 P3HT 类材料在大面积化工艺中的应用。

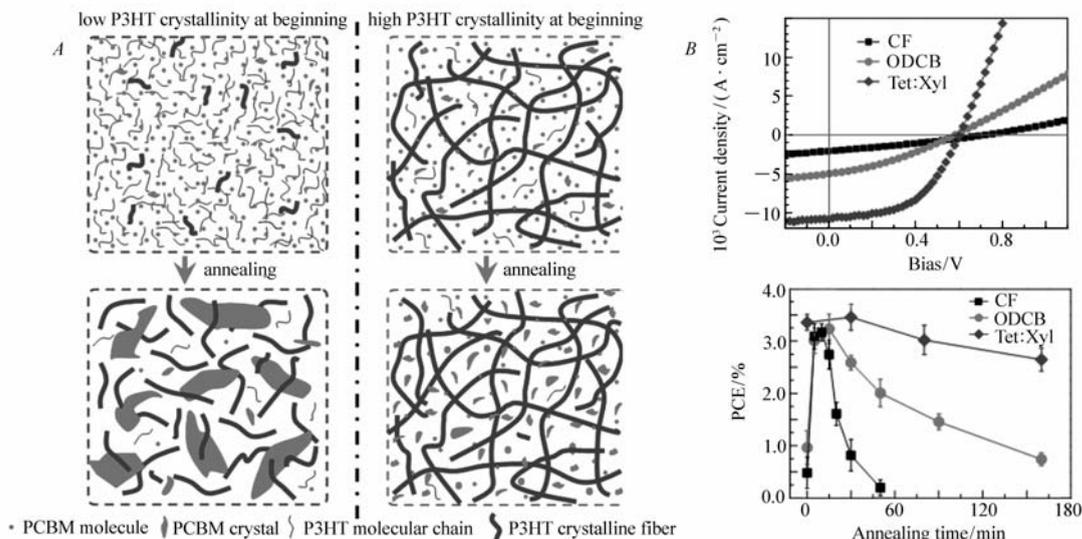


图 5 (A)具有 P3HT 纳米晶须(右)与不具有纳米晶须(左)的初始薄膜形貌和长时间热退火后的形貌的示意图;(B)不同溶剂制备的初始器件的 $J-V$ 曲线及不同溶剂制备的器件能量转换效率随时间的变化规律(150 °C)^[22]

Fig. 5 (A) Sketch showing the morphology obtained after longtime thermal annealing with (right column) and without (left column) the spatial confinement effect of P3HT nanofibers in pristine films; (B) $J-V$ curves of pristine solar cells prepared from different solvents and the thermal stability of devices annealed at 150 °C for different time^[22]

同时, Yang 等^[23]以 MDMO-PPV/PC₆₁BM 为模型体系,研究了在 130 °C 条件下不同的空间限制维度(零维、一维、二维)对共混薄膜的热稳定性的影响。研究发现,随着限制维度的增加,PC₆₁BM 在共混薄膜中的迁移速率逐渐降低。零维和一维限制的共混薄膜中 PC₆₁BM 能够形成较长的晶体;而二维限制(器件实际应用中条件下)的共混薄膜中 PC₆₁BM 的迁移速率和结晶速率在热退火初期较低,随后形成接近圆形的 PC₆₁BM 晶体(见图 6),该报道证明,选择合适的热退火温度和条件可以优化器件能量转换效率,较高的热退火温度和较长的热退火时间导致较大的相分离,不利于器件能量转换效率的提升。

1.2.3 利用超分子作用力抑制受体相聚集 向 P3HT/PC₆₁BM 体系中加入卟啉后,其器件的稳定性得到了显著提高。他们利用 DSC、紫外可见吸收光谱、原子力显微镜等表征手段,发现了卟啉能够和 PC₆₁BM 之间形成超分子相互作用,这种相互作用在稳定 P3HT/PC₆₁BM 共混薄膜的微观形貌的同时,能够较好地保持光敏层的电子迁移率,从而提升器件的稳定性。实验结果证明,将 8% (质量分数)的卟啉作为添加剂制备的器件在 130 °C 下热退火 48 h,能量转换效率仅下降了 10.5%,而不含卟啉的器件加热仅 3 h,器件能量转换效率下降了 71.5%。

Yang 等^[25]进一步研究了不同化学结构的卟啉对器件性能和热稳定性的影响(见图 8),首先他们通过理论模拟研究了卟啉与 PC₆₁BM 的相互作用,并研究了卟啉的自组装和光/热稳定性,研究发现硝基

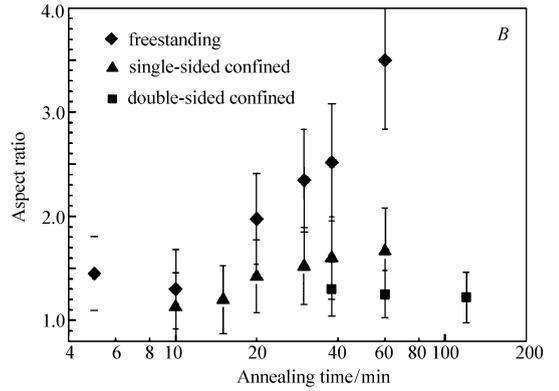
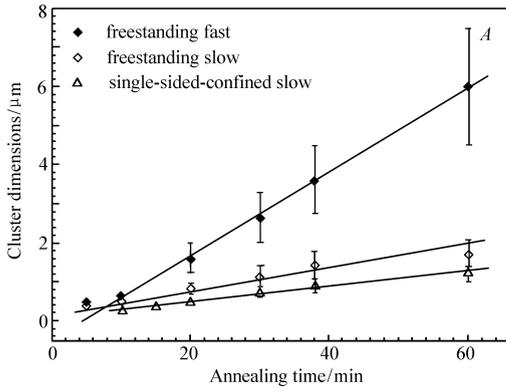


图 6 (A) 在 130 °C 热退火条件下, PC₆₁BM 晶体在不同的限制维度的共混薄膜中生长速率; (B) 在 130 °C 热退火条件下, 共混薄膜中 PC₆₁BM 单晶的宽高比随热退火时间的变化规律^[23]

Fig. 6 (A) Growth rates of PC₆₁BM single crystals from the thin composite films annealed at 130 °C for the various confinements. Cluster dimensions *vs* annealing time *t* in the fast (diamond, solid) and slow (diamond, open) growth directions for the free-standing film and in the slow (up-triangle, open) growth direction for the single-sided confined film; (B) aspect ratio evolution of PC₆₁BM single crystals *vs* annealing time under various spatial confinements for thin composite films annealed at 130 °C^[23]

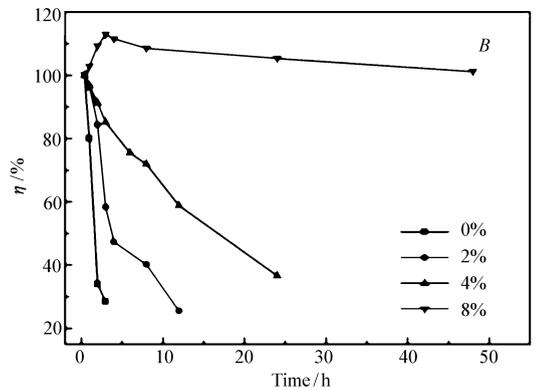
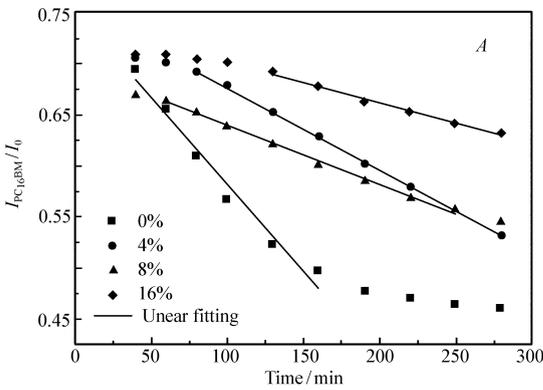


图 7 (A) PC₆₁BM 的 335 nm 特征吸收峰随热退火时间的变化规律。基于含有不同卟啉含量的 P3HT/PC₆₁BM 体系, 拟合的直线的斜率分别为: 1.69×10^{-3} (0%), 8.03×10^{-4} (4%), 5.76×10^{-4} (8%), 3.96×10^{-4} (16%); (B) 含有不同质量分数的卟啉的器件能量转换效率随热退火时间的变化规律^[24]

Fig. 7 (A) Variation in PC₆₁BM absorption ($L = 335$ nm) with annealing time. The slope of linear fitting: 1.69×10^{-3} (0%), 1.69×10^{-3} (0%), 8.03×10^{-4} (4%), 5.76×10^{-4} (8%), 3.96×10^{-4} (16%); (b) relative efficiency of P3HT:PC₆₁BM devices loading different contents of BL as a function of annealing time^[24]

取代(—NO₂)铜配位的卟啉能够在保持较高器件能量转换效率的同时提高器件的热稳定性。该研究为进一步筛选合适的卟啉优化器件的能量转换效率和热稳定性具有重要的指导意义。

1.2.4 选择合适的界面层 2015 年, Li 等^[26]发现除了光敏层薄膜的自有性质之外, 基底界面层的表面能对器件的热稳定性也有着重要的影响, 他们以 PCDTBT/PC₇₁BM 为模型聚合物, 选用了硅片、氧化锌和 PEDOT:PSS 作为基底研究了基底对器件热稳定性的影响(见图 9), 他们发现在相同的热退火条件下(140 °C, 1 h), 硅片作为基底的光敏层形成大量的 PC₇₁BM 的聚集体, 证明硅片不适合用于制备电池器件。同时他们详细地研究了 ZnO 和 PEDOT:PSS 作为界面层对器件热稳定性的影响, 研究发现 ZnO 作为界面层能够有效地提升器件热稳定性, 证明基底的性质对初始薄膜的 PC₇₁BM 晶核的形成以及后期 PC₇₁BM 晶体的形成和成长有着重要影响, 因此选择合适的基底对器件能量转换效率和热稳定性的优化和研究具有重要的意义。

1.2.5 加入增容剂 在光敏层中加入增容剂是一种简单有效的方法。一方面, 增容剂能够有效降低界

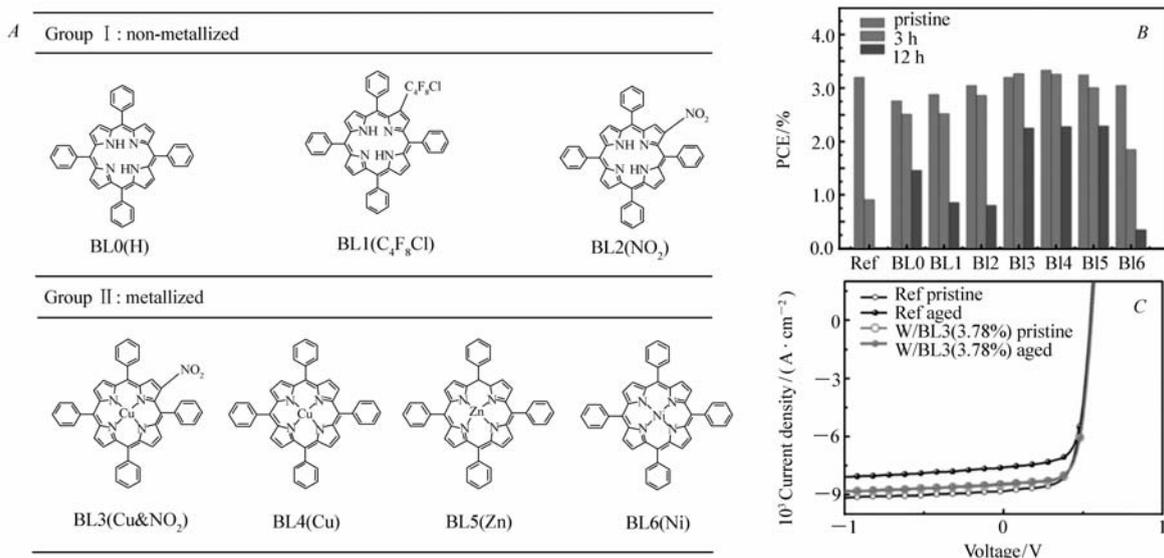


图 8 (A)不同的卟啉结构;(B)含有不同结构卟啉的 P3HT/PC₆₁BM 器件的初始和在 130 °C 条件下热退火 3 h 和 12 h 的器件能量转换效率柱状图;(C)不含和含有 BL3 的 P3HT/PC₆₁BM 器件初始和热退火一个月 (60 °C) 的 J - V 曲线^[25]

Fig. 8 (A) Porphyrins used in this study and their chemical structures; (B) histogram of device efficiency of P3HT:PC₆₁BM:porphyrin(3.78%) annealed at 130 °C for 3 h, and 12 h; (C) J - V curve of the P3HT:PC₆₁BM device with and without BL3 after annealing at 60 °C for one month^[25]

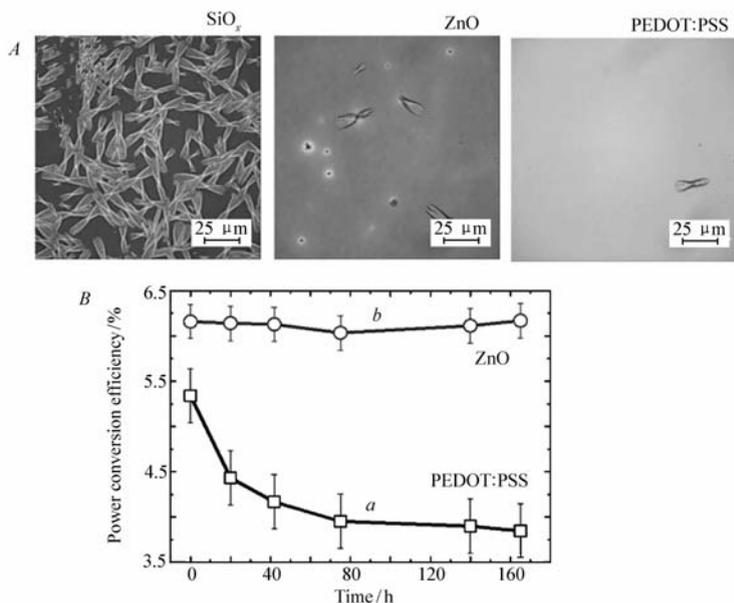


图 9 (A)制备在 SiO_x、ZnO 和 PEDOT:PSS 基底上的共混薄膜在 140 °C 条件下热退火 1 h,复合薄膜的光学显微镜图;(B)基于 PCDTBT/PC₇₁BM 体系的正向器件(a)和反向器件(b),在 85 °C 条件下热退火,器件能量转换效率随时间的变化规律^[26]

Fig. 9 (A) Optical micrographs of PCDTBT:PC₇₁BM (1:2) thin film mixtures, 85 ~ 100 nm thick, annealed at 140 °C for 1 h in N₂ environment, supported by three different substrates: SiO_x, ZnO and PEDOT:PSS; (B) PCE analysis as a function of thermal annealing time at 85 °C thermal stress for PCDTBT:PC₇₁BM solar cells with conventional architecture (a) and inverted architecture (b)^[26]

面自由能 (Interfacial energy),使得给受体界面区域更加稳定;另一方面,增容剂存在于两相界面,从而

抑制相分离的进一步增加。

Holdcroft 等^[27] 分别在聚 3-己基噻吩 (P3HT) 和 C_{60} 衍生物上接枝相似结构的苯三唑类衍生物 (TAZ), 如图 10 所示。实验表明, 相比于 P3HT/TAZ C_{60} 复合膜, P3HT-*g*-PVTAZ:TAZ C_{60} 共混薄膜具有更好的两相相容性, 其相分离尺寸为 10 nm。并且, 在 140 °C 条件下退火 1 h, P3HT-*g*-PVTAZ:TAZ C_{60} 共混薄膜仍能维持较小的相分离。

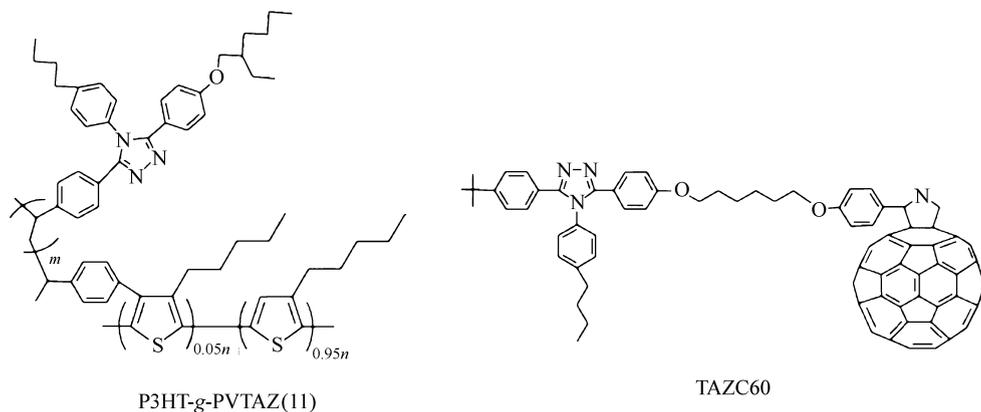


图 10 P3HT-*g*-PVTAZ 和 TAZ C_{60} 的分子结构^[27]

Fig. 10 The molecular structure of P3HT-*g*-PVTAZ and TAZ C_{60} ^[27]

Fréchet 等^[28] 开环易位聚合 (ROMP) 合成了具有双亲性的两嵌段聚合物 poly(1)-block-poly(2) (图 11)。增大增容剂在 P3HT:PC $_{61}$ BM 共混薄膜中的比例, 能够降低给受体界面的自由能, 提升薄膜的形貌稳定性。结果表明, 当增容剂质量分数达到 17 % 时, 在 140 °C 条件下退火 1 h 没有观察到明显相分离尺寸的变化, 共混薄膜的形貌热稳定性最好。在 140 °C 高温下经过 10 h 热退火, 器件能量转换效率没有下降。

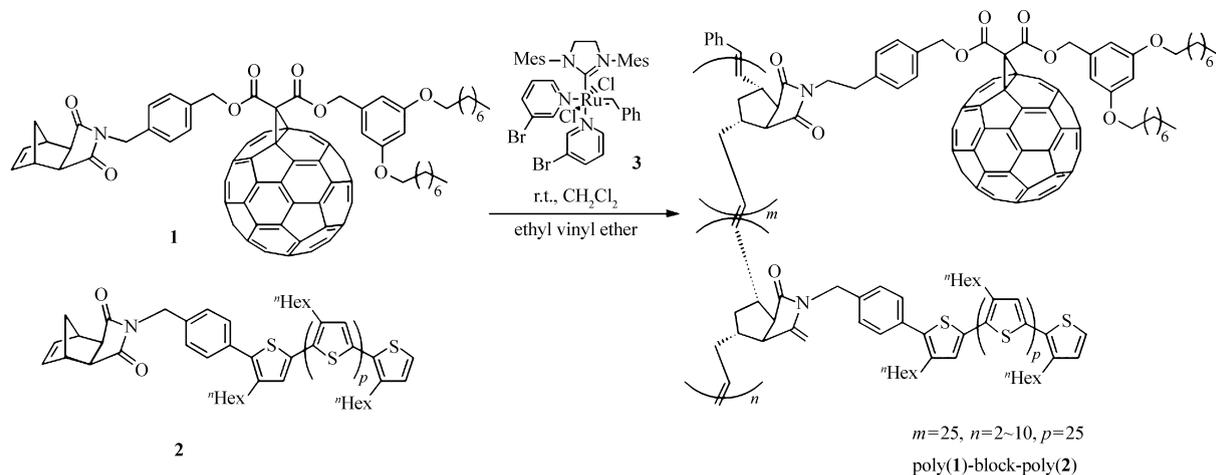
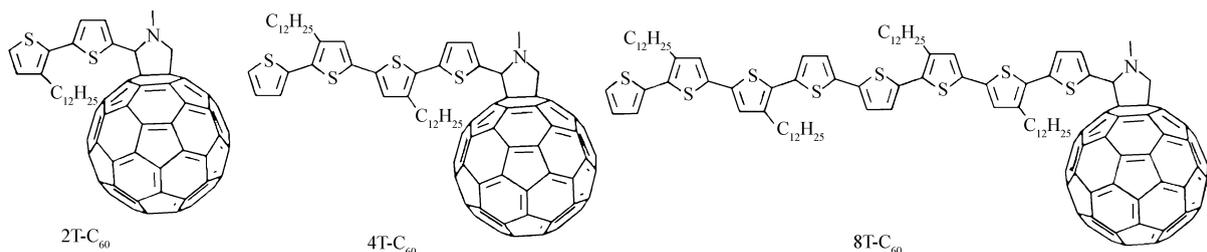


图 11 两嵌段共聚物 poly(1)-block-poly(2) 的合成路线^[28]

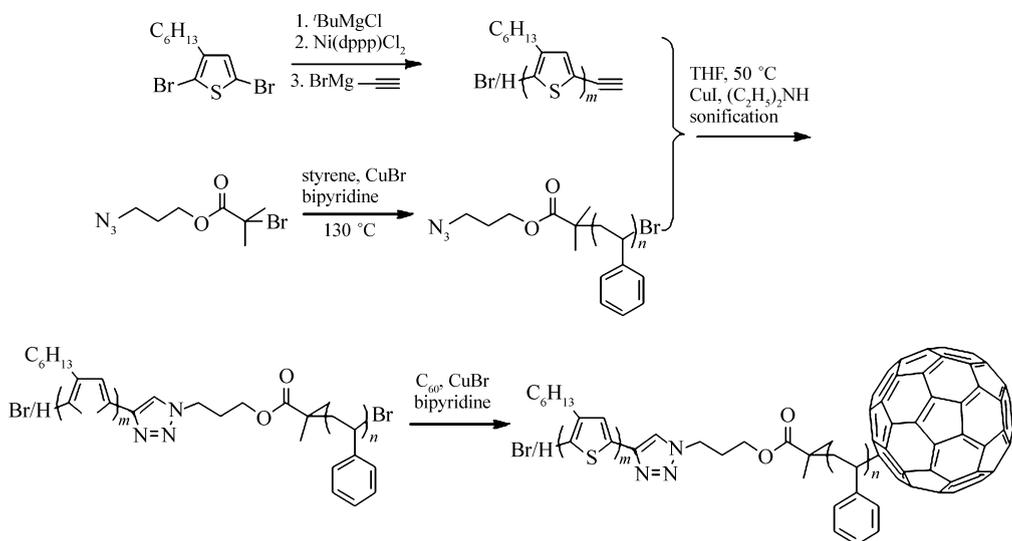
Fig. 11 The synthetic route of diblock copolymer poly(1)-block-poly(2)^[28]

2010 年, Loo 等^[29] 设计并合成了一系列小分子增容剂: 2T- C_{60} 、4T- C_{60} 、8T- C_{60} (图 12)。其中, 4T- C_{60} 是最为有效的增容剂。当 4T- C_{60} 在 P3HT:PC $_{61}$ BM 体系质量分数为 5% 时, 长时间热退火能够有效地抑制大尺寸的相分离。相比于 4T- C_{60} , 2T- C_{60} 由于噻吩链段太短不能够增加给受体界面的相容性; 而 8T- C_{60} 则由于噻吩链段太长与 P3HT 混溶起不到增容剂的作用。

最近, Hiorns 的研究团队^[30] 设计合成出一种以 C_{60} 作端基的增容剂。首先, 分别用 Grignard metathesis (GRIM) 和原子转移自由基聚合 (ATRP) 的方法合成出末端炔功能团的 ω -ethynyl-P3HT 和

图 12 3 种增容剂 2T-C₆₀、4T-C₆₀、8T-C₆₀ 的化学结构^[29]Fig. 12 Chemical structures of 2T-C₆₀, 4T-C₆₀, 8T-C₆₀^[29]

α -azido- ω -PS, 然后再用“点击”化学得到两嵌段共聚物 P3HT-*b*-PS, 最后用原子转移自由基加成反应接上 C₆₀ 得到 P3HT-*b*-PS-C₆₀, 如图 13 所示。P3HT-*b*-PS 和 P3HT-*b*-PS-C₆₀ 均可作为增容剂加入 P3HT:PC₆₁BM 体系对光敏层形貌进行调控。通过控制增容剂的含量, 可得到纳米尺寸的分相结构, 增加 P3HT 的结晶度, 促进载流子传输。当增容剂质量分数较低时 (P3HT-*b*-PS 为 1%, P3HT-*b*-PS-C₆₀ 为 0.5%), 器件的能量转换效率相对于 P3HT:PC₆₁BM 体系而言分别提升了 28% 和 35%。另外, 0.5% 的 P3HT-*b*-PS-C₆₀ 作为增容剂能够明显提升器件稳定性。用光强为 1 个太阳的光连续照射 1100 h, 器件能量转换效率基本维持初始值。

图 13 P3HT-*b*-PS 和 P3HT-*b*-PS-C₆₀ 的合成路线^[30]Fig. 13 The synthetic route of polymers P3HT-*b*-PS and P3HT-*b*-PS-C₆₀^[30]

1.2.6 加入交联剂或在结构上引入交联基团 在光敏层形成具有纳米尺寸相分离的双连续互穿网络结构之后, 通过物理或化学方法使材料发生交联, “冻结”光敏层的初始形貌, 是另一种提高器件稳定性的有效方法。目前, 主要通过加入交联剂或者在给体或受体上引入可交联的功能基团, 然后利用加热或紫外辐射等手段, 使之发生化学交联^[31]。Wantz^[32] 和 Rumer^[33] 等先后详细总结了近年来通过化学交联来稳定共混薄膜形貌的研究进展。在这里, 我们列举几个比较典型的工作。

Fréchet 研究小组^[34] 利用一系列含有不同溴端基比例的材料 (P3HT-Br) 做给体材料 (图 14A), 以 PC₆₁BM 做受体材料制备光伏器件。旋涂制备光敏层, 经热退火优化形貌后, 再用波长 254 nm 的紫外光照射 10 min 辐射交联, 固定光敏层的形貌, 薄膜的热稳定性和耐溶剂性都大大增加。经 150 °C 热退火 48 h 后, P3HT-Br10/PC₆₁BM 器件的能量转换效率由初始的 3.35% 下降了 10% 左右, 而 P3HT/PC₆₁BM 器件下降了 70% 左右。随后, 该课题组^[35] 又将此方法首次引入到 D-A 型窄带隙材料 PBDT-TPD 中合成了 TPD-Br (图 14B), 以 PC₇₁BM 做受体材料, 所制备的光伏器件在 150 °C 条件下热退 72 h, 能量转换效

率仍能稳定在 4.6%。另外, Tan 等^[36]将窄带隙材料 PBDTTT 进行侧链溴功能化修饰, 得到如图 14C 所示的材料 PBDTTT-Br。以 PC₇₁BM 做受体材料, 光照辐射交联后, 光敏层表现出优异的耐溶剂性和热稳定性。同时, 他们将 PBDTTT-Br 材料作为界面层置于 PEDOT:PSS 上层, 交联后再直接旋涂光敏层。界面层的引入有利于空穴的传输, 从而提升了器件的光电性能^[37]。

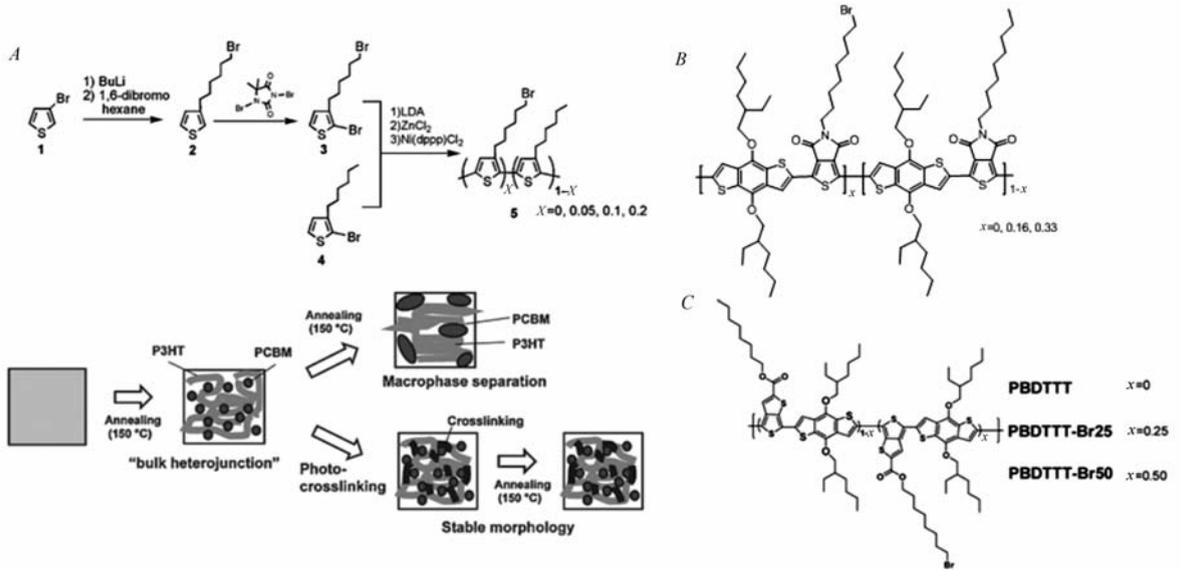


图 14 (A)具有溴端基功能化 P3HT-Br 合成路线(上)及共混薄膜光交联的形貌示意图(下)^[34]; (B)溴端基功能化的窄带隙材料 TPD-Br 的分子结构^[35]; (C)溴端基功能化的窄带隙材料 PBDTTT^[36]

Fig. 14 (A) Synthesis of bromine-functionalized P3HT copolymers (top) and schematic representation of the photo-crosslinking approach (bottom)^[34]; (B) molecular structure of the polymer TPD-Br^[35], and (C) molecular structure of the polymer PBDTTT^[36]

Kim 等^[38]在 P3HT 烷基链末端引入一定比例的叠氮功能基团, 合成出可交联的共轭聚合物, 合成路线如图 15A 所示。紫外辐射交联后, 光敏层的耐溶剂性能显著提升; 在 150 °C 加热处理后, 聚合物与 PC₆₁BM 发生交联, 得到了热稳定性极高的光敏层, 因此 150 °C 热退火 40 h 器件能量转换效率仍能维持在 3.3% 左右。Holdcroft 研究小组^[39]将叠氮功能基团接枝到 P3HT, 与 PC₆₁BM 共混制备成膜。在 150 °C 条件下与 PC₆₁BM 发生环加成反应, 得到了稳定的双连续互穿网络结构, 有效抑制了 PC₆₁BM 的聚集, 见图 15B。经过 3 h 的热退火处理, 器件能量转换效率由初始的 1.85% 降到 0.93%; 而对比的 P3HT/PC₆₁BM 体系, 经过相同的热处理, 器件能量转换效率由 2.5% 降到 0.5%。

Bucknall 等^[40]利用 DCC 缩合反应将苯并环丁烯接到富勒烯衍生物 PCBA 上, 得到 PCBCB, 如图 16A 所示。与 P3HT 按一定比例共混旋涂制备成薄膜, 150 °C 条件下发生交联反应, 交联后的 PCBCB 扩散速率比 PC₆₁BM 低一个数量级。有趣的是, PCBCB 组分的电子迁移率与 PC₆₁BM 组分的电子迁移率相当, 并且相应的光伏器件具有相近的初始能量转换效率。经过 150 °C 高温退火 40 h, PCBCB:P3HT 的器件能量转换效率下降很少, 而 PC₆₁BM:P3HT 的器件效率却下降了 60%。

Cheng 等^[41]设计了两种苯乙烯功能化的富勒烯衍生物 PCBS 和 PCBSD, 合成路线如图 16B 所示。将 PCBS 或 PCBSD 按一定质量比例加入到 P3HT:PC₆₁BM 形成三元共混体系, 先在 110 °C 热退火 10 min 形成最优形貌, 然后 150 °C 加热 10 min 原位引发 PCBS 或 PCBSD 的聚合, 薄膜的初始形貌得到有效的保护。当三元共混比例为 P3HT:PC₆₁BM:PCBSD = 6:5:1 时, 经过 150 °C 退火 24 h, 器件能量转换效率仍能维持在 3.7%; 当三元共混比例为 P3HT:PC₆₁BM:PCBS = 6:5:1, 共混薄膜也同样具有很好的热稳定性, 并且经 24 h 退火器件能量转换效率维持在 3.8%; 而 P3HT:PC₆₁BM 体系在相同条件下由 4.08% 急剧下降至 0.69%。2014 年, Chen 等^[42]设计了和 PCBSD 类似结构的苯乙烯功能化富勒烯衍生物 COF, 合成路线如图 16C 所示。苯乙烯功能基团在 150 °C 时引发聚合, 构建了稳定的三维互穿网络结构。当三

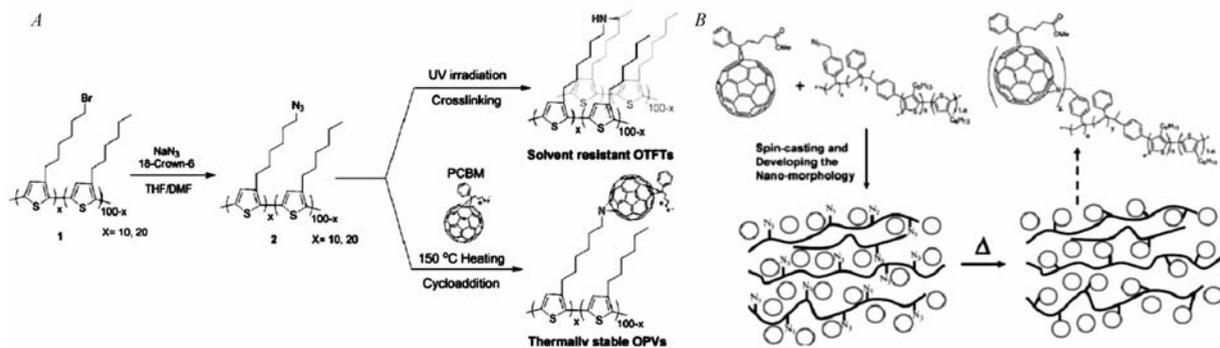


图 15 (A) P3HT-azide 共聚物的合成路线以及作为空穴传输材料应用于耐溶剂的场效应晶体管 and 热稳定的有机光伏器件^[38]; (B) 叠氮功能化的 P3HT 通过固态反应与 PC₆₁BM 交联从而固定共混薄膜的形貌^[39]

Fig. 15 (A) Synthesis of P3HT-azide copolymers and their functions as a hole transporting material for solvent-resistant OTFTs and in situ compatibilizer for thermally stable OPVs^[38]; (B) stabilization of the nanomorphology by solid state reaction of PC₆₁BM with azide-functionalized conjugated polymer^[39]

元共混比例为 P3HT:PC₆₁BM:COF = 1:0.9:0.1 时,器件能量转换效率为 3.2%,在 150 °C 热退火 144 h 后,器件能量转换效率仍能维持在 3.16%。而 P3HT:PC₆₁BM 体系在相同条件下由 3.9% 急剧下降至 0.29%。

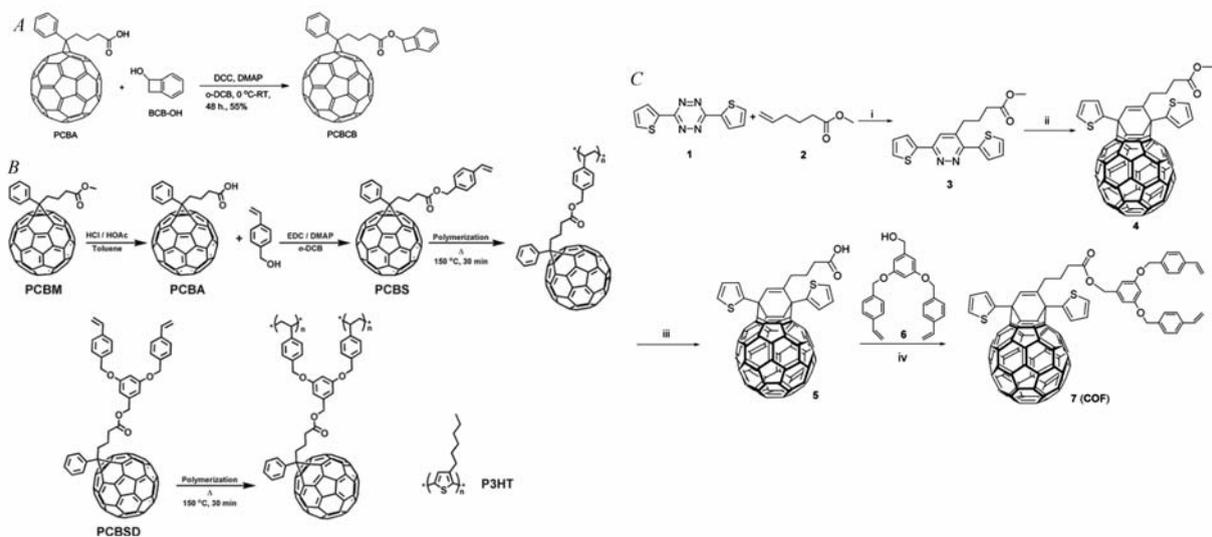


图 16 (A) PCBCB 的合成路线^[40]; (B) PCBS 和 PCBSD 的合成路线^[41]; (C) COF 的合成路线^[42]

Fig. 16 The synthetic route of PCBCB^[40] (A), PCBS/PCBSD^[41] (B) and COF (C)^[42]

在给体材料或者受体材料上引入交联基团固然能提升光伏器件的热稳定性,但是需要重新设计合成路线,合成难度大大增加。在共混体系中加入交联剂与材料发生交联,无疑是另一种有效的方法。

2010 年, Peter 等^[43]报道在 P3HT/PC₆₁BM 共混体系中加入交联剂 sFPA (图 17A) 使共轭聚合物发生交联,却未影响聚合物的半导体性能。随后,该团队^[44]又将 sFPA 加入到 P3HT:PC₆₁BM 体系中,辐射交联后器件能量转换效率提升了 20%。Wantz 等^[45]设计了新的交联剂 BABP (图 17B),该交联剂在加热条件下能与 PC₆₁BM 发生交联,因此对抑制 PC₆₁BM 的聚集更为有效。对于 P3HT:PC₆₁BM 体系,150 °C 退火 45 h,器件能量转换效率维持在 3.4%。对于窄带隙体系,比如 PTB7、PDPPTBT,经过 150 °C 退火 15 h 以后,器件能量转换效率分别能达到 4.6% 和 3%。该交联剂对于聚合物:PC₆₁BM 体系具有一定的普适性。

Rumer 等^[46]最近设计了一种易于合成的双叠氮功能化的交联剂 DAZH,如图 17C 所示。该交联剂

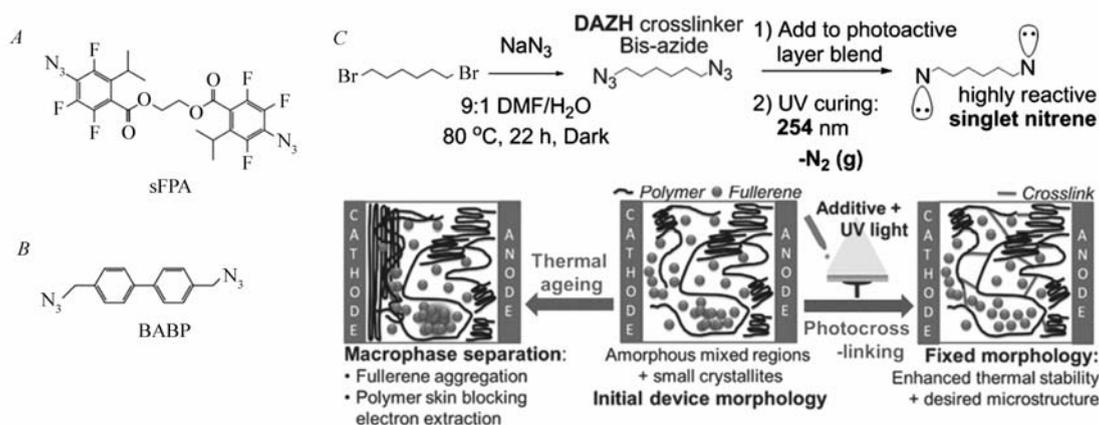


图 17 (A) 交联剂 sFPA 的分子结构^[43]; (B) 交联剂 BABP 的分子结构^[44]; (C) DAZH 的合成(上)和交联与老化: 光交联固定形貌, 抑制聚合物在阴极以及 PC₆₁BM 在薄膜内的聚集^[45]

Fig. 17 Molecular structures of crosslinkers sFPA^[43] (A) and BABP^[44] (B); and (C) synthesis of the bis-azide small molecule crosslinker DAZH (top), crosslinking and thermal ageing (bottom): photocrosslinking should “lock” the as-cast morphology, conferring thermal stability, suppressing formation of an electron-blocking polymer skin layer at the cathode, and fullerene crystals in the bulk^[45]

同时还可以作为添加剂来优化光敏层的形貌。研究表明, 当加入 DAZH 相当于聚合物 SiIDT-BT 的质量分数为 10% 时, 器件能量转换效率由 6.0% 提升到 7.0%。在得到最优的微相分离结构以后, 用波长 254 nm 的紫外光照 10 min 充分交联, 再于 70 °C 退火 10 min 进行固化, 得到稳定的形貌。经表征, 经过 85 °C 退火 130 h, 加入 DAZH 的光伏器件能量转换效率由 7.0% 降到 4.1%; 而未加 DAZH 的器件能量转换效率由 6.0% 下降到 3.5%。该研究充分说明, 交联剂 DAZH 的引入大大提升了器件稳定性。器件稳定性有了一定程度的提高。

1.2.7 引入热裂解基团 另外一种最为直接的方法就是在得到确定的微相分离结构后, 将起到溶解作用的烷基链去除, 只留下具备光电性能的刚性共轭主链。去除烷基链能够显著增高材料的 T_g , 大大降低了聚合物的结晶速率和聚合物对 PC₆₁BM 迁移的限制, 从而提升了薄膜的热稳定性。

早在 2004 年, Liu 等^[47] 就将具有热裂解侧链的聚噻吩 P3MHOCT 应用到聚合物太阳能电池。这种材料的薄膜经 200 °C 高温加热 60 min, 侧链的酯基裂解脱变成羧基。设计这种材料的最初目的是在 P3HT 和氧化钛 (TiO_x) 两层之间产生一个界面层以提高能量转换效率^[48]。有趣的是, 后来发现裂解后, 光敏层的纳米微相分离结构具有很高的稳定性。进一步研究发现, 这种裂解分为两个不同的过程: 首先在 200 °C 酯基裂解成羧基, P3MHOCT 变为不溶的 P3CT; 再经过 300 °C 高温处理, 羧基最终脱去, 形成全刚性的共轭主链 PT^[49] (见图 18)。基于 P3MHOCT: PC₆₁BM 体系的太阳能电池, 其能量转换效率在标准太阳光照射下发生急剧的下降; 相反, 裂解后的 P3CT: PC₆₁BM 体系, 电池能量转换效率在相同照射条件下 4000 h 仍具有稳定的能量转换效率^[50]。

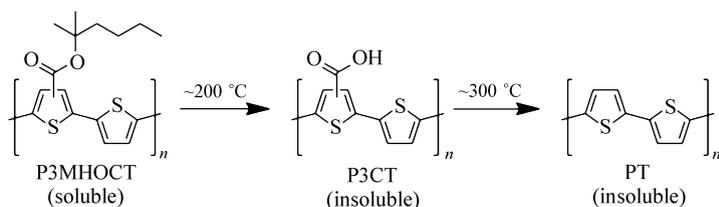


图 18 P3MHOCT 的热裂解反应: 先裂解为 P3CT, 最后为 PT^[47]

Fig. 18 Thermo-cleavage reaction of P3MHOCT to P3CT and PT^[47]

通过高功率光源可以引发裂解反应的进行, 因此这些研究能够应用到大面积器件制备工艺 (卷对

卷, roll-to-roll)^[51]。同时, Krebs 等^[52]将热裂解基团应用到窄带隙材料中, 系统研究了带有不同烷基链的裂解功能基团的材料合成与性能, 基于这类材料的光伏器件都有很好的耐氧性和耐热性, 这类的工作也在其他类型的窄带隙材料中有所研究。

1.2.8 调控分子结构 尽管采用增塑剂、交联剂、引入交联基团、引入热裂解基团等化学方法对光伏器件的热稳定性有不同程度的改善, 但是这些方法很难应用到将来的大面积器件制备及商业化生产。一方面, 这些方法大多需要复杂的合成步骤, 或是器件制备工艺更为复杂; 另一方面, 这些方法主要基于传统的 P3HT, 而对高性能的窄带隙材料的研究较少或是效果较差。近年来, 不少研究团队从分子角度出发, 通过优化材料的分子结构来研究对器件热稳定性的影响^[53]。

Maes 等^[54]基于窄带隙材料 PCPDTQ_x(2F) 设计合成出不同烷基链密度的聚合物, 聚合物 P1、P2 和 P3 侧链密度依次减少(见图 19A)。研究发现, 减少烷基侧链的密度能够有效地调控光敏层的形貌, 提升器件能量转换效率, 证明侧链密度对光敏层的形貌有着重要的影响。因此中等侧链密度的聚合物 P2 具有最高的器件能量转换效率 5.63%。另外, 研究发现烷基链密度的减少使得器件的稳定性有明显的提升。在 85 °C 热退火条件下, 烷基链密度最小的 P3 材料的器件稳定性最高, 如图 19B 所示。热退火 120 h 后, 三者的形貌并没有发生明显的变化(图 19C)。为了进一步研究稳定性差别的原因, 他们选择高于 P1 的 T_g 同时又低于 P2 和 P3 (P2 和 P3 的 T_g 相近) 的退火温度 120 °C, 进行热退火 14 h, 三者的器件能量转换效率变化趋势与 85 °C 的趋势相符合。P1 光敏层出现了大尺寸 PC₆₁BM 的聚集, 而 P2 和 P3 的形貌仍然没有太明显的变化。这说明玻璃化转变温度 T_g 不是影响器件稳定性的唯一因素。目前, 还没有文献报道该方面的深入研究。

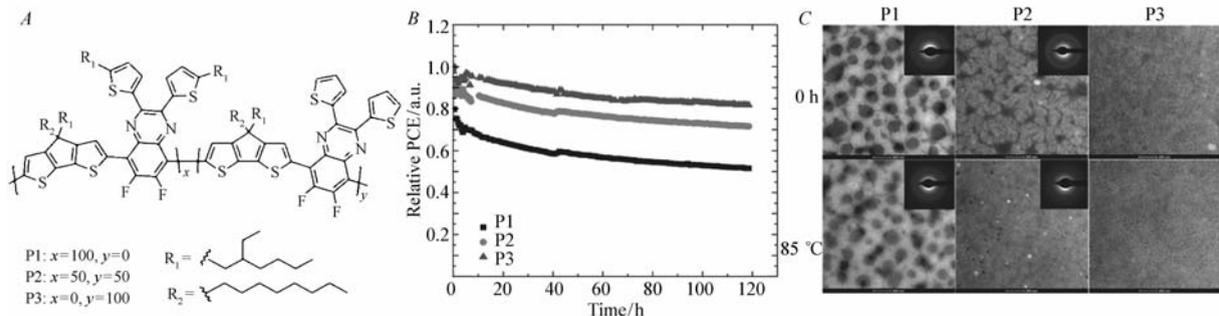


图 19 (A) PCPDTQ_x(2F) 3 种材料 P1-P3 的化学结构; (B) P1 ~ P3 器件在 85 °C 退火 120 h 的相对器件能量转换效率衰变曲线; (C) P1 ~ P3: PC₇₁BM 器件活性层的初始及退火后的形貌透射电子显微镜照片(插图为选区电子衍射图)^[54]

Fig. 19 (A) Chemical structures of P1, P2 and P3; relative efficiency decay profiles for the three PCPDTQ_x(2F): PC₇₁BM polymer solar cells upon exposure to a temperature of 85 °C for 120 h; (C) TEM images (with SAED inserts) of the active layers of pristine and aged (120 h at 85 °C) P1 ~ P3: PC₇₁BM polymer solar cells^[54]

Woo 等^[55]合成出一系列高结晶的窄带隙材料 PPDTBT、PPDTFBT 和 PPDT2FBT(见图 20)。其中, PPDT2FBT 制备的器件不仅具有 9.39% 的能量转换效率, 还具有优异的热稳定性。在 130 °C 条件下退火 200 h 后, 器件的能量转换效率仅仅下降了初始的 13%, 达到 >6% 的较高值。光敏层的形貌经过长时间热退火并没有发生明显的变化。

2014 年, Yang 的研究团队^[56]研究了在主链上引入 F 原子对器件稳定性的影响。他们以经典的窄带隙材料 PDTSBT 为研究对象, 通过在受体单元 BT 引入 F 原子(如图 21A 所示)合成出新的材料 PDTSBT-F。相比于 PDTSBT 材料, PDTSBT-F 的光电性能有了明显提升, 器件能量转换效率由 4.68% 提升至 6.70%。同时, 他们还发现 PDTSBT-F 材料的器件具有更好的热稳定性, 80 °C 高温条件下退火 20 min, 器件能量转换效率仍能维持在 6.51%。

同时, Yang 课题组^[57]进一步研究了主链结构的给体单元对器件稳定性的影响。他们设计了新的稠环大共轭结构单元 BTT, 合成出窄带隙材料 PBTT-DTFFBT(见图 22)。相比于 PBDT-DTFFBT 材料,

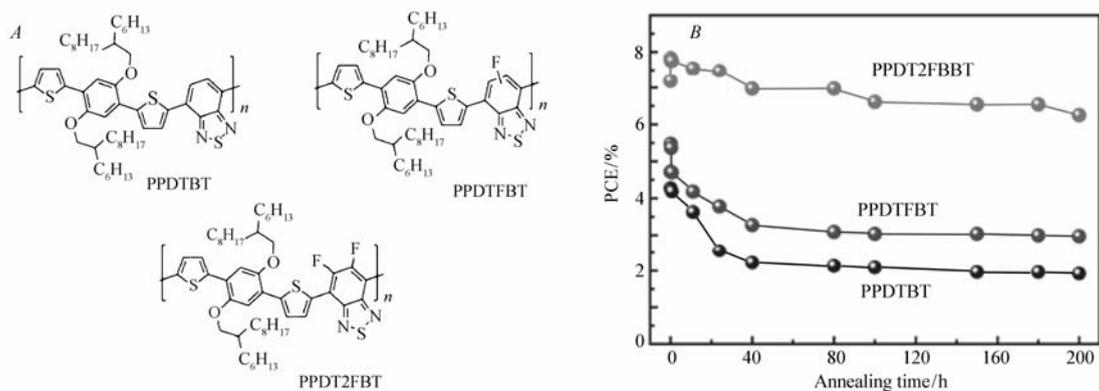


图 20 (A) PPDTBT、PPDTFBT 和 PPDT2FBT 的分子结构; (B) 3 种材料的器件能量转换效率在 130 °C 随热退火时间的能量转换效率变化曲线^[55]

Fig. 20 (A) Chemical structures of PPDTBT, PPDTFBT and PPDT2FBT; (B) PCE evolutions as a function of annealing time at 130 °C of PPDTBT, PPDTFBT and PPDT2FBT devices^[55]

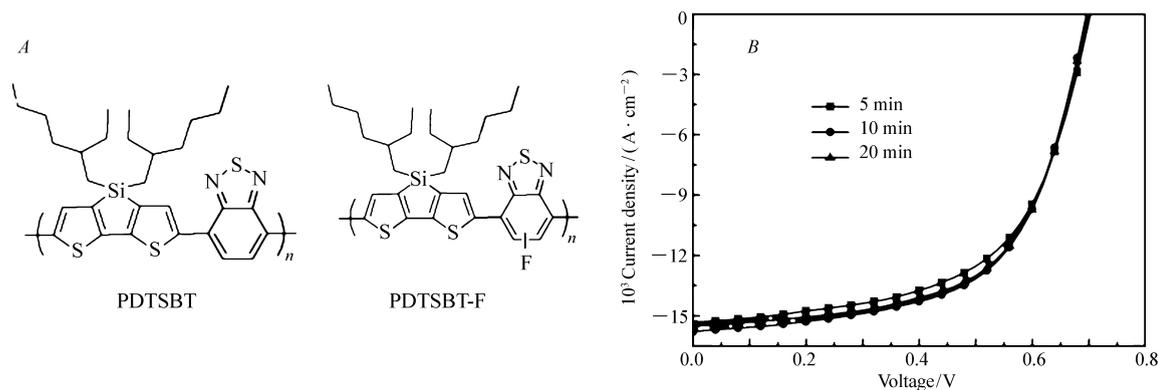


图 21 (A) PDTSBT 和 PDTSBT-F 化学结构式; (B) PDTSBT-F 的器件在 80 °C 条件热退火 10 min、20 min 的 $J-V$ 曲线^[56]

Fig. 21 (A) Chemical structures of PDTSBT and PDTSBT-F; (B) $J-V$ curves of PDTSBT-F devices after annealing for 10 min and 20 min at 180 °C^[56]

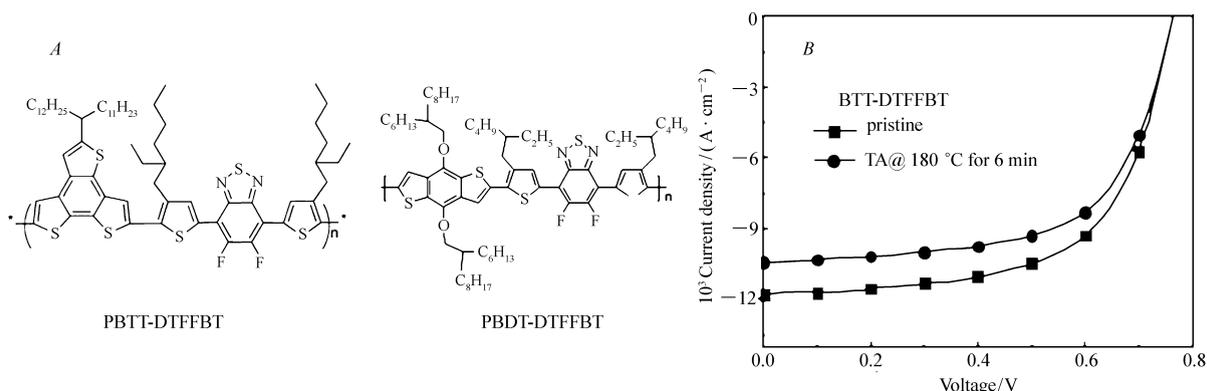


图 22 (A) PBTT-DTFFBT 和 PBDT-DTFFBT 化学结构式; (B) PDTSBT-F 的器件在 180 °C 条件热退火 80 min 的 $J-V$ 曲线^[57]

Fig. 22 (A) Chemical structures of PBTT-DTFFBT and PBDT-DTFFBT; (B) $J-V$ curves of PBTT-DTFFBT devices after annealing for 80 min at 180 °C^[57]

PBTT-DTFFBT 具有更高的器件热稳定性。在 180 °C 退火 60 min, PBTT-DTFFBT 的器件能量转换效率维持在初始值的 84%, 而 PBDT-DTFFBT 则急剧下降到初始的 35%。该研究表明, 主链的刚性结构有利于

器件热稳定性。

值得注意的是, Yang 的研究团队^[58]最近还报道了一种通过优化共轭侧链长度来有效提升器件热稳定性的方法。他们以 BDT 为给体单元, 设计出 3 种共轭长度逐步增加的材料 P1、P2 和 P3, 如图 23A 所示。P3 具有最高的光电性能, 经优化后的能量转换效率为 6.6%。在 130 °C 条件下退火 96 h, P1 ~ P3 能量转换效率分别下降了 76%、54% 和 14%。经研究发现, 共轭侧链的引入能改善聚合物主链的共面性, 随着侧链上共轭长度的增加, 链间的 π - π 相互作用增强。制备成膜时, 材料能够充分的结晶。在后期的热退火过程中, 材料的结晶度没有明显的增加, 聚合物的互穿网络结构没有被破坏。相应地, PC₇₁BM 分子的扩散路径大大延长, 聚集现象受到抑制(见图 23C)。因此, 光敏层的形貌稳定性得到了有效的改善。这一发现对今后设计高效稳定的有机太阳能电池给体材料提供了一定的借鉴意义。

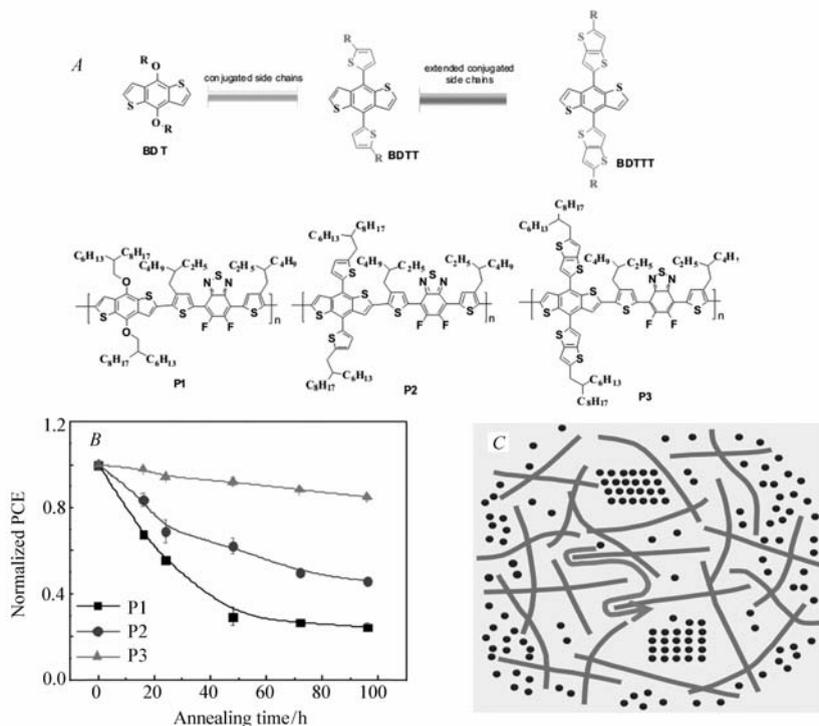


图 23 (A) P1、P2 和 P3 的分子结构; (B) P1 ~ P3 的归一化器件能量转换效率在 130 °C 随热退火时间的能量转换效率变化曲线; (C) P3 共混薄膜的形貌示意图, 图中红色箭头表示 PC₇₁BM 的迁移路径^[58]

Fig. 23 (A) Chemical structures of P1, P2 and P3; (B) normalized PCE evolutions as a function of annealing time at 130 °C of P1 ~ P3; (C) schematic diagram of P3 blend. The arrow in (C) represents the diffusion pathway of PC₇₁BM molecules^[58]

通过调控分子结构来提升相应器件的热稳定性无疑是一种简单有效的方法。一般来讲, 通过结构修饰增加材料的结晶性能, 比如引入 F 原子、共轭侧链、增大共轭面积、增加主链共面性等^[59], 相应的器件稳定性都会有不同程度的提升。

2 结论与展望

在聚合物太阳能电池的能量转换效率获得了突飞猛进的进展的同时, 电池寿命的研究也在有条不紊地向前推进。尤其针对光敏层形貌对器件稳定性的影响这一问题, 国内外研究人员做了大量系统而深入的工作。主要包括以下几个方面: 1) 利用构建纳米晶须互穿网络结构、超分子作用抑制 PC₆₁BM 聚集以及界面层优化等高分子物理手段, 调控相分离结构, 改善光敏层的形貌稳定性; 2) 通过加入增容剂、交联剂或交联基团、热裂解基团以及调控分子结构等化学方法, 改善给受体两相界面的相容性, 稳定互穿网络结构, 从而增强形貌稳定性。

结合目前该领域的研究进展, 以及实现商业化应用的目标, 进一步的工作可能需要集中在以下 3 点

来提高器件形貌的热稳定性:1)发展新的制备工艺简单且更适合高效率器件的物理方法,提高形貌热稳定性;2)探索适合于D-A型窄带隙材料的化学方法,在获得最优形貌的基础上稳定光敏层的形貌;3)探索调控材料分子结构的设计经验和原则,建立“材料结构-器件性能”的关系,为今后的太阳能电池稳定性的研究提供理论依据。

参 考 文 献

- [1] Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C. *Plast Solar Cells*[J]. *Adv Funct Mater*, 2001, **11**(1):15-26.
- [2] Lu Z, Li C H, Du C, *et al.* 6,7-Dialkoxy-2,3-diphenylquinoxaline Based Conjugated Polymers for Solar Cells with High Open-circuit Voltage[J]. *Chinese J Polym Sci*, 2013, **31**(6):901-911.
- [3] Liu Y, Zhao J, Li Z, *et al.* Aggregation and Morphology Control Enables Multiple Cases of High-efficiency Polymer Solarcells[J]. *Nat Commun*, 2014, **5**:5293-5301.
- [4] Yusoff A, Kim D, Kim H P, *et al.* A High Efficiency Solution Processed Polymer Inverted Triple-junction Solar Cell Exhibiting a Power Conversion Efficiency of 11.83% [J]. *Energy Environ Sci*, 2015, **8**:303-316.
- [5] Jørgensen M, Norrman K, Gevorgyan S A, *et al.* Stability of Polymer Solar Cells[J]. *Adv Mater*, 2012, **24**(5):580-612.
- [6] Seo J H, Gutacker A, Sun Y, *et al.* Improved High Efficiency Organic Solar Cells *via* Incorporation of a Conjugated Polyelectrolyte Interlayer[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(22):8416-8419.
- [7] Xu Z, Hsu C S, Yang Y, *et al.* Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and Its Advantage for Inverted Structure Solar Cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2009, **19**(8):1227-1234.
- [8] Grisorio R, Allegretta G, Mastroianni P, *et al.* On the Degradation Process Involving Polyfluorenes and the Factors Governing Their Spectral Stability[J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(20):7977-7986.
- [9] Jørgensen M, Norrman K, Krebs F C, *et al.* Stability/degradation of Polymer Solar Cells[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, **92**(7):686-714.
- [10] Pan C, Li H, Akgun B, *et al.* Enhancing the Efficiency of Bulk Heterojunction Solar Cells *via* Templated Self-Assembly[J]. *Macromolecules*, 2013, **46**(5):1812-1819.
- [11] Fischer F, Tremel K, Saur A K, *et al.* Influence of Processing Solvents on Optical Properties and Morphology of a Semicrystalline Low Bandgap Polymer in the Neutral and Charged States[J]. *Macromolecules*, 2013, **46**(12):4924-4931.
- [12] Jo J, Kim S S, Na S I, *et al.* Time-Dependent Morphology Evolution by Annealing Processes on Polymer: Fullerene Blend Solar Cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, **19**(6):866-874.
- [13] Lu G, Li L, Yang X N, *et al.* Achieving Perpendicular Alignment of Rigid Polythiophene Backbones to the Substrate by Using Solvent-vapor Treatment[J]. *Adv Mater*, 2007, **19**(21):3594-3598.
- [14] Yang X N, Loo J. Toward High-performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control [J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(5):1353-1362.
- [15] Müller C. On the Glass Transition of Polymer Semiconductors and Its Impact on Polymer Solar Cell Stability[J]. *Chem Mater*, 2015, **27**(8):2740-2754.
- [16] Yang X, Duren J K, Janssen R A, *et al.* Morphology and Thermal Stability of the Active Layer in Poly(*p*-phenylenevinylene)/Methanofullerene Plastic Photovoltaic Devices[J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(6):2151-2158.
- [17] Bertho S, Janssen G, Cleij T J, *et al.* Effect of Temperature on the Morphological and Photovoltaic Stability of Bulk Heterojunction Polymer: Fullerene Solar Cells[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, **92**(7):753-760.
- [18] Yang X N, Duren J K, Rispen M T, *et al.* Crystalline Organization of a Methanofullerene as Used for Plastic Solar Cell Applications[J]. *Adv Mater*, 2004, **16**(9/10):802-806.
- [19] Yang X N, Loos J, Veenstra S C, *et al.* Nanoscale Morphology of High-performance Polymer Solar Cells[J]. *NANO Lett*, 2005, **5**(4):579-583.
- [20] Lin C, Lin E Y, Tsai F Y. Enhanced Thermal Stability and Efficiency of Polymer Bulk-Heterojunction Solar Cells by Low-Temperature Drying of the Active Layer[J]. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**(5):834-839.
- [21] Li L G, Jacobs D L, Yang X M, *et al.* Poly(3-hexylthiophene) Nanofiber Networks for Enhancing the Morphology Stability of Polymer Solar Cells[J]. *Org Electron*, 2013, **14**(5):1383-1390.
- [22] Li L G, Lu G H, Yang X N. Improving Performance of Polymer Photovoltaic Devices Using an Annealing-free Approach *via* Construction of Ordered Aggregates in Solution[J]. *J Mater Chem*, 2008, **18**(17):1984-1990.
- [23] Yang X N, Alexeev A, Michels M A J, *et al.* Effect of Spatial Confinement on the Morphology Evolution of Thin Poly(*p*-phenylenevinylene)/Methanofullerene Composite Films[J]. *Macromolecules*, 2005, **38**(10):4289-4295.
- [24] Wang S S, Qu Y P, Yang X N, *et al.* Improved Thermal Stability of Polymer Solar Cells by Incorporating Porphyrins[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **25**:8464-8467.
- [25] Wang S S, Wang M Y, Yang X N, *et al.* Selection Strategy of Porphyrins for Achieving Thermally Stable Polymer Solar Cells

- [J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(42):21051-21059.
- [26] Li Z, Chiu K, Durrant J R, *et al.* Toward Improved Lifetimes of Organic Solar Cells under Thermal Stress; Substrate-Dependent Morphological Stability of PCDTBT:PCBM Films and Devices[J]. *Sci Rep*, 2015, **5**:15149.
- [27] Zhou Z, Chen X, Holdcroft S. Stabilizing Bicontinuous Nanophase Segregation in π CP-C60 Donor-Acceptor Blends[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(35):11711-11718.
- [28] Sivula K, Ball Z T, Fréchet J M, *et al.* Amphiphilic Diblock Copolymer Compatibilizers and Their Effect on the Morphology and Performance of Polythiophene:Fullerene Solar Cells[J]. *Adv Mater*, 2006, **18**(2):206-210.
- [29] Kim J B, Allen K, Loo Y L, *et al.* Small-Molecule Thiophene-C60 Dyads as Compatibilizers in Inverted Polymer Solar Cells[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(20):5762-5773.
- [30] Raissi M, Erothu H, Ibarboure E, *et al.* Fullerene-capped Copolymers for Bulk Heterojunctions: Device Stability and Efficiency Improvements[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(35):18207-18221.
- [31] Yau C P, Wang S, Heeney M, *et al.* Investigation of Radical and Cationic Cross-Linking in High-Efficiency, Low Band Gap Solar Cell Polymers[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, **5**(2):1401228.
- [32] Guillaume W, Lionel D, Christine D L, *et al.* Stabilizing Polymer-based Bulk Heterojunction Solar Cells *via* Crosslinking[J]. *Polym Int*, 2014, **63**(8):1346-1361.
- [33] Rumer J W, McCulloch I. Organic Photovoltaics: Crosslinking for Optimal Morphology and Stability[J]. *Mater Today*, 2015, **18**(8):425-435.
- [34] Kim B J, Miyamoto Y, Fréchet J M J, *et al.* Photocrosslinkable Polythiophenes for Efficient, Thermally Stable, Organic Photovoltaics[J]. *Adv Energy Mater*, 2009, **19**(14):2273-2281.
- [35] Griffin G, Douglas J D, Fréchet J M J, *et al.* Long-Term Thermal Stability of High-Efficiency Polymer Solar Cells Based on Photocrosslinkable Donor-Acceptor Conjugated Polymers[J]. *Adv Mater*, 2011, **23**(14):1660-1664.
- [36] Qian D, Xu Q, Tan Z A, *et al.* Stabilization of the Film Morphology in Polymer:Fullerene Heterojunction Solar Cells with Photocrosslinkable Bromine-functionalized Low-bandgap Copolymers[J]. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2013, **51**(15):3123-3131.
- [37] Xu Q, Wang F, Tan Z A, *et al.* Construction of Planar and Bulk Integrated Heterojunction Polymer Solar Cells Using Cross-Linkable D-A Copolymer[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(14):6591-6597.
- [38] Kim H J, Han A R, Fréchet J M J, *et al.* Solvent-Resistant Organic Transistors and Thermally Stable Organic Photovoltaics Based on Cross-linkable Conjugated Polymers[J]. *Chem Mater*, 2012, **24**(1):215-221.
- [39] Gholamkhas B, Holdcroft S. Toward Stabilization of Domains in Polymer Bulk Heterojunction Films[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(18):5371-5376.
- [40] Deb N, Dasari R R, Moudgil K, *et al.* Thermo-cross-linkable Fullerene for Long-term Stability of Photovoltaic Devices[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**:21856-21863.
- [41] Cheng Y J, Hsieh C H, Hsu C S, *et al.* Morphological Stabilization by *in Situ* Polymerization of Fullerene Derivatives Leading to Efficient, Thermally Stable Organic Photovoltaics[J]. *Adv Energy Mater*, 2011, **21**(9):1723-1732.
- [42] Chen C P, Huang C Y, Chuang S C. Highly Thermal Stable and Efficient Organic Photovoltaic Cells with Crosslinked Networks Appending Open-Cage Fullerenes as Additives[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **25**:1616-3028.
- [43] Liu B, Png R Q, Ho P K H, *et al.* High Internal Quantum Efficiency in Fullerene Solar Cells based on Crosslinked Polymer Donor Networks[J]. *Nat Commun*, 2012, **3**:1321-1328.
- [44] Png R Q, Chia P J, Ho P K H, *et al.* High-performance Polymer Semiconducting Heterostructure Devices by Nitrene-mediated Photocrosslinking of Alkyl Side Chains[J]. *Nat Mater*, 2010, **9**(2):152-158.
- [45] Derue L, Dautel O, Wantz G, *et al.* Thermal Stabilisation of Polymer Fullerene Bulk Heterojunction Morphology for Efficient Photovoltaic Solar Cells[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(33):5831-5838.
- [46] Rumer J W, Ashraf R S, McCulloch I, *et al.* Dual Function Additives: A Small Molecule Crosslinker for Enhanced Efficiency and Stability in Organic Solar Cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, **5**(9):1401426.
- [47] Jinsong L, Kadnikova E N, Fréchet J M J, *et al.* Polythiophene Containing Thermally Removable Solubilizing Groups Enhances the Interface and the Performance of Polymer? Titania Hybrid Solar Cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(31):9486-9487.
- [48] Gevorgyan S A, Krebs F C. Bulk Heterojunctions Based on Native Polythiophene[J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(13):4386-4390.
- [49] Krebs F C, Spanggaard H. Significant Improvement of Polymer Solar Cell Stability[J]. *Chem Mater*, 2005, **17**(21):5235-5237.
- [50] Krebs F C, Norman K. Analysis of the Failure Mechanism for a Stable Organic Photovoltaic During 10000 h of Testing[J]. *Prog Photovolt Res Appl*, 2007, **15**(8):697-712.
- [51] Krebs F C, Norman K. Using Light-induced Thermocleavage in a Roll-to-roll Process for Polymer Solar Cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, **2**(3):877-887.

- [52] Helgesen M, Krebs F C. Photovoltaic Performance of Polymers Based on Dithienylthienopyrazines Bearing Thermocleavable Benzoate Esters[J]. *Macromolecules*, 2010, **43**(3):1253-1260.
- [53] Sivula K, Luscombe C K, Frchet J M J, et al. Enhancing the Thermal Stability of Polythiophene: Fullerene Solar Cells by Decreasing Effective Polymer Regioregularity[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(43):13988-13989.
- [54] Verstappen P, Kesters J, Maes W, et al. Simultaneous Enhancement of Solar Cell Efficiency and Stability by Reducing the Side Chain Density on Fluorinated PCPDTQx Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2015, **48**(12):3873-3882.
- [55] Nguyen T L, Choi H, Woo H Y, et al. Semi-crystalline Photovoltaic Polymers with Efficiency Exceeding 9% in a [similar] 300 nm Thick Conventional Single-cell Device[J]. *Energ Environ Sci*, 2014, **7**(7):3040-3051.
- [56] LYU H Y, Zhao X L, Yang X N, et al. Fluorinated Low Band Gap Copolymer Based on Dithienosilole-benzothiadiazole for High-performance Photovoltaic Device[J]. *Polym Chem*, 2014, **5**(21):6279-6286.
- [57] Zhao X L, LYU H Y, Yang X N, et al. A Novel Crystallizable Low Band Gap Polymer for High-efficiency Polymer Photovoltaic Cells[J]. *J Polym Sci Part a: Polym Chem*, 2016, **54**(1):44-48
- [58] Li Z, Wu F, Yang X N, et al. Side-Chain Engineering for Enhancing the Thermal Stability of Polymer Solar Cells[J]. *Adv Mater*, 2015, **27**(43):6999-7003.
- [59] Mukherjee S, Proctor C M, Bazan G C, et al. Solar Cells: Significance of Average Domain Purity and Mixed Domains on the Photovoltaic Performance of High-Efficiency Solution-Processed Small-Molecule BHJ Solar Cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, **5**(21):1500877.

Advances on Device Thermal Stability of Polymer Solar Cells

LI Zidong^{a,b,c}, ZHAO Xiaoli^{a,b*}, YANG Xiaoniu^{a,b*}

(^aPolymer Composites Engineering Laboratory; ^bState Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; ^cUniversity of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The device efficiency and thermal stability are two crucial factors in realizing the commercial application of polymer solar cells (PSCs). The power conversion efficiency (PCE) has been boosted up over 10% during the last decade. And a lot of work was directed at improving the thermal stability of device. In this paper, the development of morphological stability on polymer solar cells is reviewed. Several approaches of improving the morphological stability are illustrated in detail. And a promising future perspective is presented.

Keywords polymer solar cells; photoactive layer; morphological thermal stability; device performance

Received 2015-11-13; Revised 2015-12-03; Accepted 2015-12-04

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21574132, No. 21504090)

Corresponding author: ZHAO Xiaoli, research associate; Tel: 0431-85262134; Fax: 0431-82562208; E-mail: zhaoxiaoli@ciac.ac.cn;

Research interests: polymer solar cells

Co-corresponding author: YANG Xiaoniu, professor; Tel: 0431-85262206; Fax: 0431-85262028; E-mail: xnyang@ciac.ac.cn; Research interests: polymer solar cells