

全共轭聚合物共混体系相分离结构与光伏性质

张 睿^{1,2}, 刘剑刚¹, 韩艳春^{1*}

(1. 高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:全共轭聚合物太阳能电池具有给受体能级可调、吸收范围宽及可溶液加工等优势, 已经成为太阳能电池领域的发展趋势。经过材料、体异质结结构、界面及器件结构的优化, 器件能量转化效率已经突破 10%。其中, 共混体系相分离微观结构是制约有机太阳能电池光电转换效率进一步提高的关键因素。在具有结晶组分的共混体系中, 由于组分本身结晶相态行为的变化, 深入认识和理解结晶与相分离之间的关系以及结晶体系相分离机理的特殊性, 更利于有效地调节全共轭聚合物相分离结构。本文从传统聚合物相分离理论和聚合物结晶经典理论出发, 结合共轭聚合物结构本身独特性, 总结全共轭聚合物共混体系相分离结构特点和难点, 重点从热力学和动力学两个方面阐述调控相分离结构基本方法和原理, 进一步完善探索共轭聚合物相分离机理。

关键词:全共轭聚合物太阳能电池; 相分离结构; 结晶; 取向

引言

太阳能电池是将光能转化为电能的装置。相较于传统无机半导体太阳能电池, 有机太阳能电池(OPVs)具有柔性、质量轻、半透明、可溶液大面积加工等独特优势^[1~5]。其单层体异质结有机太阳能电池光电转换效率(PCE)由原来不到 1% 迅速提高到 15% 左右^[6~10]。最近, 基于叠层结构有机太阳能电池光电转换效率更是达到 17.3%^[11]。

有机光伏太阳能电池器件结构主要由阴极、阳极以及介于二者之间的电子给体与电子受体材料共混形成的有源层组成。按有源层材料性质的不同可以分为聚合物/富勒烯、聚合物/非富勒烯、小分子/小分子及全聚合物体系, 具有代表性给受体材料及器件光电转换效率总结于表 1 中。相较于其它共混体系, 全聚合物太阳能电池(All-PSCs)由于具有可调节的给受体能级^[12]、较宽的光吸收窗口、更优异的形貌稳定性^[13]得到越来越多科研人员的关注。其单层器件最高能量转换效率已经超过 10%^[8], 叠层器件达到 11.2%^[14], 充分展现了该体系巨大的研究及应用前景。

太阳能电池光电转换过程主要包括以下过程^[35~37]: 如图 1(b)所示, 首先, 光子照射到给受体组成的活性层上被吸收, 电子由基态激发到激发态, 产生激子; 然后激子在浓度梯度的作用下扩散至给受体接触界面, 在内建电场的作用下激子分离形成自由载流子, 已经产生的自由载流子分别沿着给体受体形成的连续通路, 传输到相对应的阳极和阴极处, 完成载流子的收集。

结合光伏电池的工作原理, 理想的相分离形貌应该包含以下几点: 给受体相分离尺寸控制在 10~20nm 之间, 保证激子分离过程; 给受体界面处相同的分子取向更利于克服 CT 态束缚能; 给受体高的相区纯度相区纯度更利于避免双分子复合现象的发生。

全共轭聚合物共混体系相分离微观结构是制约有机太阳能电池光电转换效率的关键因素。在具有结晶组分的共混体系中, 由于组分本身结晶相态行为的变化, 深入认识和理解结晶与相分离之间的关系以及结晶体系相分离机理的特殊性, 更利于有效地调节全共轭聚合物相分离结构。对于共轭刚性聚合

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.02.013

收稿: 2018-10-07; 修回: 2018-11-21;

基金项目: 国家自然科学基金(21334006);

作者简介: 张睿(1990-), 男, 博士, 主要从事全聚合物共混相分离形貌调控;

* 通讯联系人: 韩艳春(1966-), 研究员, E-mail: ychan@ciac.ac.cn.

表 1 典型体系给受体材料及光电转换效率

Table 1 Typical donor/acceptor blend system and photoelectric conversion efficiency

体系	给体	受体	PCE/%	参考文献
聚合物/富勒烯	P3HT	PCBM	3.60	[15]
	PNTDT-2F2T	PCBM	9.44	[9]
	PffBT4T-C ₉ C ₁₃	PCBM	11.70	[16]
	6T	DBP	2.80	[17]
	DR3TBDT	PCBM	7.38	[18]
小分子/小分子	DR3TBDTT	PCBM	7.55	[19]
	DRCN7T	PCBM	9.05	[20]
	H22	IDIC	10.29	[21]
	PBDB-T	ITCPTC-Th	10.61	[22]
聚合物/非富勒烯	PTB7-Th	ITIC-Th	8.70	[23]
	J61	ITIC	10.57	[24]
	PBDB-TF	IT4F	14.57	[10]
聚合物/聚合物	POPT	MEH-PPV	1.90	[25]
	P3HT	F8TBT	1.85	[26]
	P3HT	PF12TBT	2.70	[7]
	P3HT	P(NDI2OD-T2)	1.40	[27]
	TTV7	PC-NDI	3.60	[28]
	PTB7-Th	P(NDI2OD-T2)	5.70	[29]
	PiI-2T-PS5	P(TP)	4.21	[30]
	NT	N2200	4.70	[31]
	PFBZ	N2200	8.01	[32]
	J51	P(NDI2OD-T2)	8.30	[33]
	PTB7-Th	PNDI-T10	7.60	[34]
	PSEHTT	P(NDI2HD-Se)	3.26	[6]
	PTB7-Th	P-BNBP-fBT	6.30	[12]
	PTzBI-Si	N2200	10.10	[8]

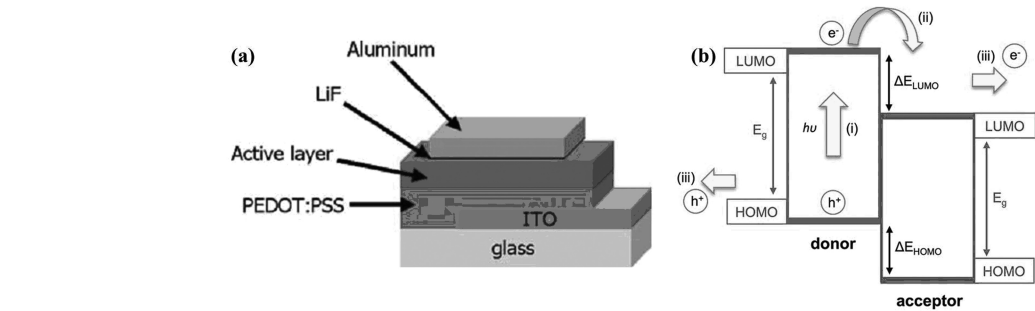


图 1 (a)太阳能电池器件结构^[38];(b)太阳能电池基本光物理过程^[39]

Figure 1 (a) Device structure of typical organic solar cells^[38]; (b) Basic photophysical process for organic heterojunction solar cells^[39]

物,分子主链不可旋转,结晶过程主要驱动力为电子 π - π 离域效应,其共轭平面决定分子结晶生长方向。相较于传统相分离理论,刚性共轭聚合物分子间及分子内共轭效应大,相容性差;共轭聚合物自由体积不可忽略,存在较大的热力学核位阻;刚性共轭聚合物分子松弛时间较长,相分离时间远远大于柔性聚合物分子体系。共轭刚性聚合物的特性进一步增加了结晶行为与相分离机理的复杂性。为了获得最优化的薄膜相分离结构,研究工作者们也尝试通过各种化学和物理手段对其进行调控和控制,如化学手段修饰主链及侧链结构^[40~42]、共混溶剂^[43,44]、添加剂^[45,46]、退火处理(热退火^[47]和溶剂蒸汽退火^[48])等,最终实现有机太阳能电池光电转换性能的提高和优化。更加深入地认识和理解聚合物共混体系相分离机理对有机太阳能电池的长远发展至关重要。

1 聚合物共混体系相分离基本原理

1.1 相分离基本原理

两种或两种以上聚合物的物理共混,即共混聚合物。关于传统聚合物体系相容性的判别比较复杂,常见的衡量聚合物相容性的原则主要有极性相匹配、表面张力相近、扩张能力相近、等黏性、溶度参数相近原则等。一般来说,上述原则很难在一个体系中同时满足,由于高分子材料本身高粘度强弹性等特性,发生相分离过程是普遍存在的。

判断两种高分子能不能相容,更有效的方法是通过实验相图进行得到^[49~51]。通常的相图可以分为两种类型:上临界共溶温度型(UCST)和下临界共溶温度型(LCST)。对于 $\Delta H > 0$ 的非极性共混聚合物体系,常常出现 UCST 型相图,其曲线呈上凸形状;而对于 $\Delta H < 0$ 的强相互作用的共混聚合物体系,常常出现 LCST 型相图,曲线呈下凹形状。如果聚合物共混体系最终达到热力学平衡状态,那么两种相分离机理所带来的结果本质上是没有任何差异性的。然而,由于聚合物本身分子量高,分子松弛时间长,共混体系黏度高,因此很难实现真正的相平衡。最终,由两种相分离机理演变出不同的相分离结构和形貌^[49]。如图 2 所示,当体系无法自发地分解为相邻组成的两相,聚合物会在震动、杂质或过冷条件下,克服势垒成核,其中一组分在所成晶核基础上快速生长,最终形成具有明显相界面的孤岛状相分离结构。而在旋节线相分离下,局部浓度的变化导致相分离的发生是自发和连续的,不存在热力学势垒。相分离初期,两相组成差别小,相界面模糊,随着时间的推移,高分子会沿相反的方向进行相间迁移,最终形成两相平衡系统。由于该过程的自发性,体系内到处存在分相现象,因此形成双连续的互穿网络相分离结构。

1.2 聚合物结晶理论

高分子结晶是分子链规则有序排列形成的三维远程有序结构,成核理论是高分子结晶理论最重要的理论根基。高分子结晶被认为总是从生长时初始最小尺寸晶体处于热力学比较稳定的相开始,朝着动力学上结晶最快的相发展,晶体达到亚稳态且处于相对稳定的状态。在一定的条件下,该亚稳态会实现到稳态的转变。其主要理论主要包括成核动力学经典理论(次级成核动力学理论和其它成核动力学理论)和非成核动力学结晶理论。

以次级成核理论为基本出发点的 Hoffman-Lauritzen (HL) 理论^[52]是最经典的高分子结晶理论之一。其基本观点如下:首先高分子链在光滑的增长前沿表面放置其第一个分子链,假设该步骤与成核有关,这一步的位垒来自于分子链平行排列的本体自由能和形成其它表面的自由能损失共同作用的结果,该过程需要克服最高能量,因此结晶速率较慢,称为初级成核。随后以第一步形成的光滑前沿为基底再结晶上另一段高分子链,该过程即为次级成核。按照初级成核速率与表面扩散速率之间的相对关系,可以将其分为三种方式:成核控制过程、成核与生长同时控制过程和生长控制过程。

Olmsted 等提出了旋节线辅助结晶模型^[53],该模型认为在结晶早期链段处于能量更低的反式构象,由构象-密度起伏诱发高分子链段可结晶部分凝,凝后在分子熔体中会诱发出介观尺度的可结晶部分微相凝聚分相。该模型认为,高分子是晶体和无定形组成的共混物,结晶过程是晶体和无定形发

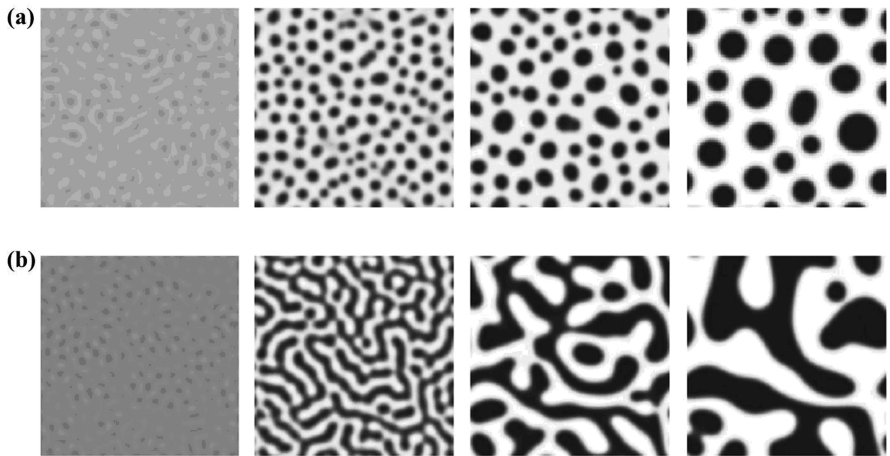


图 2 不同成核机理下典型的相分离结构
(a)成核生长机理;(b)旋节线机理^[49]

Figure 2 Typical phase-separation processes for (a) nucleation and growth mechanisms;
(b) spinodal decomposition mechanisms^[49]

生旋节线相分离的过程。由于体系发生相分离,使得缠结点、构象错位等缺陷排除进入无定形区域,最终得到亚稳态晶体的过程。Strobl 等提出了中介相多步生长理论^[54,55]。该理论认为,高分子结晶是从熔体到中介相,小晶块是由中介相形成的,最后小晶块融合形成片晶。中介相中存在伸展的高分子有序链,但其浓度远远达不到晶体生成的密度,因此要形成片晶,首先要保证高分子链形成一个能结晶的介晶层,当达到某一临界值时,介晶层固化成粒状晶层块。高分子结晶不仅需要形成空间结构的长程有序,同时需要处于基态分子链的择优取向,即短程有序性。

1.3 聚合物结晶与相分离关系

聚合物共混体系按照两组分结晶能力的差异,可以分为非晶/非晶共混体系、结晶/非晶共混体系和结晶/结晶共混体系。对于非晶/非晶共混体系,其相分离演变机理相对比较容易,可以采用传统相分离理论作为指导。而当共混体系中某一组分或者两组分存在结晶行为时,由于共混的两相高分子材料本身也有结晶和玻璃化转变等相态的变化,使得相分离过程变得更加复杂。

如图 3 所示^[56],当选用 A 和 B 淬火条件时,结晶与相分离过程同时发生。当沿着 A 路径淬火时,非晶聚合物部分还没低于熔融温度即越过相图中的旋节线,相分离过程不需要提供充足的时间,结晶与相分离同时发生。当沿着 B 路径淬火时,两组分在形成亚稳态的同时,达到非晶组分的熔融温度上限值,此时,虽然结晶与相分离过程也同时发生,但亚稳态结构为结晶部分提供了充足的空间进行成核生长,因此在该条件下会发生成核生长机理,最终形成孤岛状大尺寸相分离结构。当沿着 C 路径淬火时,当温度低于非晶组分熔融温度时,共混体系仍处于共混状态,结晶聚合物的结晶行为会将非晶聚合物部分排出,形成纯相晶区,同时导致非晶聚合物局部浓度急剧增加,最终完成相分离。此过程发生结晶诱导相分离的现象,这种现象在结晶/结晶聚合物共混体系中更为常见和明显。当沿着 D 路径淬火时,共混体系在非晶聚合物熔融温度以上即达到不稳定态,不同组分各自自组织发生相分离,结晶聚合物局部浓度的增大将诱发结晶成核和生长过程的发生,此过程即为相分离诱导结晶行为。

2 全共轭聚合物共混体系相分离形貌调控

2.1 分子结构参数对相分离影响

对于共轭刚性聚合物,从分子结构角度影响其载流子迁移率的主要为主链结构,侧链结构、所用分子

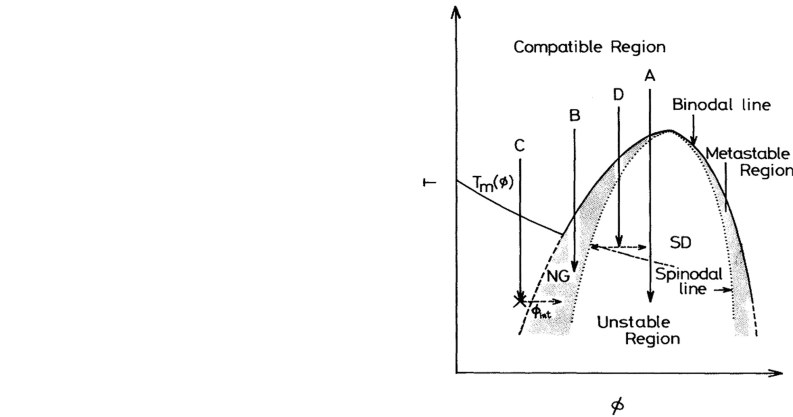


图 3 结晶/非晶聚合物共混体系相图,其中, ϕ 为非晶聚合物组分含量, T 为温度, $T_m(\phi)$ 为非晶聚合物的熔融温度,A, B, C, D 箭头方向为不同的萃取条件^[56]

Figure 3 Schematic phase diagram of crystalline/amorphous blend system, ϕ is the concentration of amorphous polymers and T is the temperature, $T_m(\phi)$ is the melting curve of amorphous polymers, arrows A, B, C, D indicate the quenching conditions^[56]

的分子量^[57]以及分子取向^[58,59],如图 4 所示。从高分子物理的角度,如何选取具有不同主链结构、侧链结构、分子量的共轭聚合物进行共混配对,是制约最终器件光电转换效率必不可少的环节。

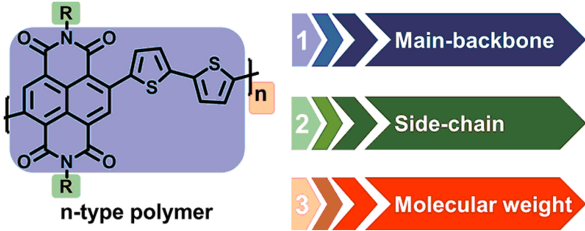


图 4 调控分子结构参数调控聚合物结晶,取向及共混相分离形貌^[57]

Figure 4 Controllable components of conjugated polymers to obtain optimized crystallization, molecular orientation, and BHJ morphology^[57]

2.1.1 改变聚合物分子量 聚合物的分子量及分子量分布不仅影响结晶性能,在共混体系中对相分离形貌的最终形成也有重要贡献。在全聚合物共混体系中,由于二者都为聚合物,因此给受体的分子量及分子量分布都对最终相分离形貌的形成产生影响。当二者分子量差异大时,分子量大的一相先结晶,发生结晶诱导相分离行为,但由于另一相分子分子量较低,结晶性较弱,很难有效地进行自组织排列,填充入该相中,最终形成较大缺陷的互穿网络相分离结构,或无法形成该结构。只有当二者分子量差异不大时,结晶性差异不大,成核和生长过程动力学差异小,在结晶诱导相分离过程中,更易形成较完善的互穿网络相分离结构。Marks 等^[60]通过合成具有不同分子量的 PTPD3T/P(NDI2OD-T2)共混体系,探讨了给受体分子量匹配关系对最终相分离的影响。他们发现,分子量的大小不仅影响链内分子间相互作用,同时还会改变链间分子间相互作用。同时,增加给受体分子量,可以增加给受体界面,促进激子分离和载流子传输,提高器件短路电流。但是,随着分子量的继续增大,会降低器件的短路电流,这主要是由于共混体系中无定形区面积会随着分子量增加而增大。通过透射电子显微镜可以看出,如图 5 所示,只有当给受体分子量差异比较小时,共混体系才表现出较小的相分离尺寸,而给受体分子量差异性越大,相分离尺寸越大。给受体分子量的匹配能保证二者同时具有较高的结晶度,结晶抑制相分离促使形成更小尺寸的相分离尺寸。

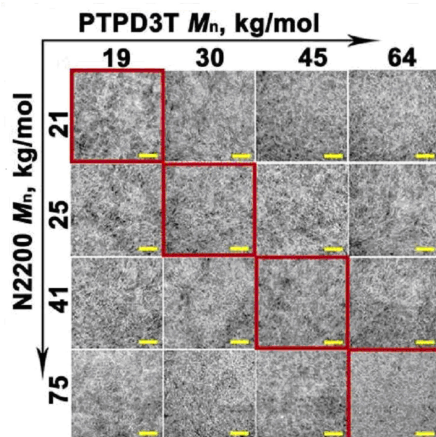


图5 不同分子量 PTPD3T/N2200 共混体系 TEM 图,比例尺为 100nm^[60]

Figure 5 TEM images of the 4×4 matrix of all-polymer blend morphologies for different Mn PTPD3T and N2200 polymers. Diagonal direction TEMs are highlighted in red. Scale bars are 100nm^[60]

Kim 等^[61]通过将三种不同分子量的 N2200 分子分别与 PTB7-Th 分子进行共混发现,高分子量 N2200 减小给受体结晶空间,大大抑制共混体系中纯相的形成,具有更小的相分离尺寸,器件也表现出最优的光电转换效率。Han 等改变 P3HT 分子量可有效调控共混体系两组分相对结晶速率^[62],发现结晶速率匹配的 P3HT/N2200 共混体系更利于形成具有较高热稳定性的互穿网络相分离结构。两组分结晶速率不匹配时,P3HT 具有更强的分子运动能力,导致结晶破坏初始相分离,形成纳米棒状相分离结构;两组分结晶速率匹配时,P3HT 分子局部有序排列,结晶限制相分离,具有较好结构稳定性。另外,Ma 等^[63]通过改变一系列花二酰亚胺类受体材料主链上噻吩单元和噻吩单元的相对数量,调控受体聚合物的分子量,发现只有给受体聚合物结晶速率最匹配的 PTT8/(NDI2HD-Se)共混体系拥有最优的相分离形貌,分子链内相互作用也最强,因此,得到光电转换效率为 6.0% 的器件。

2.1.2 调控分子链刚性 在全共轭聚合物共混体系中,聚合物分子链的刚性不仅影响其在溶剂中的溶解度,同时影响聚合物链内和链间的相互作用,最终控制不同相分离结构的形成。共混体系中,刚性强的聚合物更倾向于优先自组织发生相分离,充当骨架作用,刚性相对弱的聚合物分子进行局部有序排列,完成基质填充过程。

Wang 等^[34]通过选取主链含有不同数量噻吩单元的 N2200-T_x 分子,分别与 PTB7-Th 给体进行共混,如图 6,主链噻吩单元的数量可有效调控分子链刚性。当 $x=0$ 时,由于 N2200 分子具有较强的刚性,在成膜过程中发生结晶诱导相分离行为,导致发生较大尺寸的相分离。光电转化效率仅为 3.7%。当 $x=10$ 时,减小了分子沿主链方向的共轭效应,使得 N2200 分子刚性得到一定程度的降低,最终相分离尺寸得到了明显的减小,增加了给受体界面面积,填充因子达到最大值,最终器件性能提高到 7.6%。而当 x 进一步增大时,虽然薄膜的相分离尺寸仍能进一步地降低,但由于 N2200 分子结晶性太弱,最终器件性能也不高。Bao 等^[30]通过引入聚苯乙烯(PS),降低给体分子间及分子内相互作用,改善分子主链刚性。分子链刚性的降低,虽然在一定程度上降低了共混体系整体的结晶性,但是提高了给受体分子相容性,使得最终相分离结构得到了明显的改善,同样实现了最终器件性能的提高。

2.2 聚合物溶液状态调控分子聚集

在聚合物溶液共混体系中,不仅存在给受体聚合物分子,同时存在一种或多种溶剂分子。因此,除聚合物组分之间的相互作用外,溶剂分子的性质也是控制相分离结构的关键因素,如溶剂沸点^[64]、溶解度^[65,66]、色散力^[67]、极性^[68]等。需要特别注意的是,溶剂分子对聚合物的溶解度以及溶剂-聚合物相互作用参数是调控聚合物聚集行为和调控溶液状态的最主要参数。

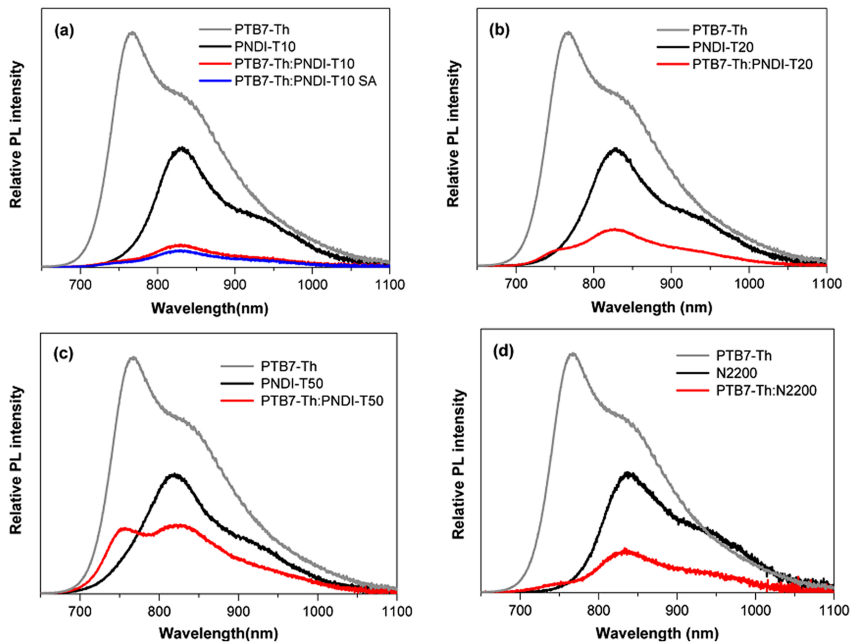


图 6 不同刚性聚合物共混体系 PL 光谱,共混比例 1 : 1 w : w,

(a) PTB7-Th : PNDI-T10; (b) PTB7-Th : PNDI-T20; (c) PTB7-Th : PNDI-T50; (d) PTB7-Th : N2200^[34]

Figure 6 PL spectra obtained from the blend films of (a) PTB7-Th : PNDI-T10 (1 : 1 w : w);

(b) PTB7-Th : PNDI-T20 (1 : 1 w : w); (c) PTB7-Th : PNDI-T50 (1 : 1 w : w); and

(d) PTB7-Th : N2200 (1 : 1 w : w) blends^[34]

2.2.1 控制聚合物链构象 从溶剂-聚合物相互作用参数计算理论分析,不同聚合物结构与溶剂间的相互作用势垒是不同的^[69,70]。Roman 等^[68]通过以 1,8-二碘辛烷(DIO)为添加剂,并结合聚合物分子理论模拟计算,得出了溶液状态对聚合物分子构象的转变机理,进一步探讨了不同分子构象下对薄膜相分离结构的主导作用。作者发现,如图 7 所示,对于纯溶剂体系下的聚合物 F8T2 分子,其在溶液中主要以 syn2 构象形式存在。添加剂 DIO 中的碘原子与聚合物 F8T2 分子主链上的联噻吩单元存在较强的分子间相互作用,可以增加聚合物分子的共平面性,提高 π - π 电子离域效应。同时,促进链间分子物理交联,诱导聚合物分子由 syn 构象转变为 anti 构象。Ani 构象更利于分子的平面堆砌,虽然薄膜相分离骨架变化不大,但薄膜粗糙度增加了 16%。

2.2.2 调控聚合物溶液中有序聚集含量 全聚合物共混体系中,两组分聚合物不同的溶液聚集状态直接决定了最终相分离发生行为^[72]。Yan 等通过研究一系列 PffBT4T 类聚合物分子,探讨了具有温度响应的共混体系聚合物溶液聚集行为对最终相分离结构的控制作用^[73~75]。以 PffBT4T-2OD 为例,在不同温度下溶液具有不同的聚集行为^[76],如图 8,当溶液温度为 85℃时,聚合物链完全溶解。而当溶液温度降低到室温时,光谱发生了明显红移现象,红移大约 100~150nm,与室温下薄膜吸收光谱基本一致。作者认为,室温下聚合物分子具有更高平面度的链构象,分子间相互作用使其发生有序聚集行为,而这种强的分子间相互作用会导致大尺寸相分离结构的形成。在 85℃下,聚合物分子链高度完全扭转,处于完全无定形构象,该溶液形成的聚合物薄膜存在很低的有序性和结晶度,可以通过加工途径、浓度、旋涂速度、温度等控制溶液中有序聚集体的含量,使其介于强分子间相互作用和完全无序聚集状态之间,从而实现控制最终薄膜相分离的目的。

影响溶液有序聚集的最重要的一个参数就是溶剂-聚合物相互作用参数。Ade 等探讨了溶剂-聚合物相互作用参数、溶解度和最终薄膜相分离结构之间的定量关系,如图 9 所示^[65,66]。从热力学的角度来看,聚合物共混物和聚合物溶液的形态学性质主要取决于 Flory-Huggins 相互作用参数(χ),其本质属性

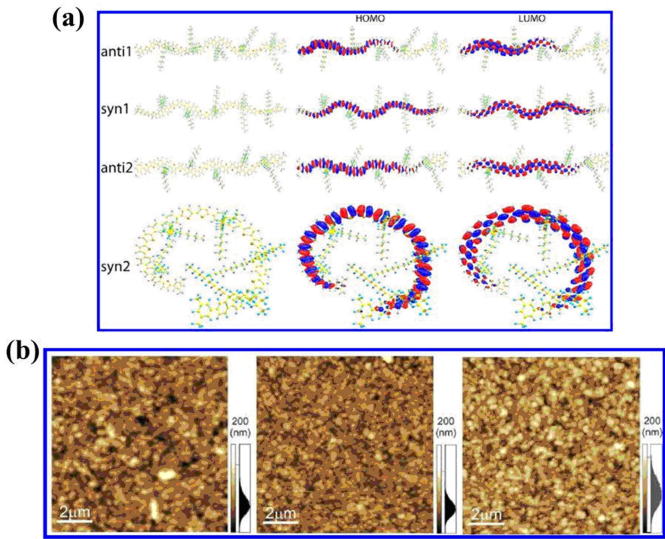


图 7 (a)具有五个重复单元的 F8T2 最优分子结构构象及 HOMO、LUMO 能级;(b)F8T2 的 AFM 图，从左至由添加剂 DIO 含量分别为 0 %、0.5 %、1.0 %，粗糙度与小范围 AFM 图不完全直接相关，粗糙度最大变化 16 %^[71]

Figure 7 (a) Optimized structures, HOMO and LUMO orbitals, for F8T2 with five repeated units (isovalues 0.01); (b) AFM topography for F8T2 thin films with (from left to right) 0 %, 0.5 %, and 1.0 % concentration of DIO. Root-mean-square (rms) roughness quoted from the very small areas of AFM images cannot be directly related to height in these soft materials, but it can indicate modifications in the films. No relevant changes in the morphology are detected, and the maximum rms roughness variation, is 16 %^[71]

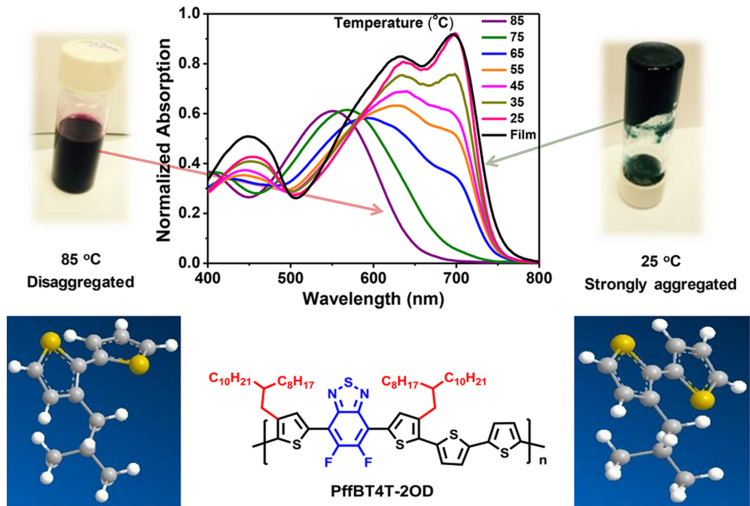


图 8 温度控制聚合物聚集行为,PffBT4T-2OD 薄膜及溶液吸收光谱(浓度为 0.02mg·mL⁻¹ 的二氯苯溶液)^[76]
Figure 8 Temperature-dependent aggregation property of donor polymers. UV-vis absorption spectra of a PffBT4T-2ODfilm and solution (0.02mg·mL⁻¹ in dichlorobenzene) at temperatures as indicated^[76]

是从完全相分离状态到完全共混状态时整个体系与环境之间焓值的交换能。焓值交换能越大, χ 值越大。为了与熵值的变化交换达到平衡, χ 需要控制组分间达到分子共混程度。从图 9 中可以看出,随着 χ 值的增大,共混相分离结构逐渐由完全共混状态达到其中一组分的逾渗阈值,此时二者相分离处于比较利于有机太阳能电池激子分离的小尺寸结构,利于实现高的光电转换效率。此时,该组分的结晶处于被

成膜动力学抑制的状态。而随着 χ 的进一步增大,共混体系各自组分将形成结晶纯相,导致较强的激子淬灭效率,不利于器件性能的提高。

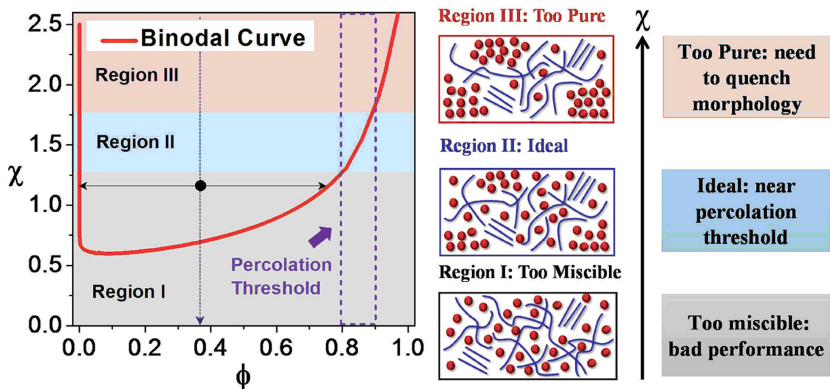


图 9 χ - ϕ 相图中三个不同区域的示意图。体系 I,II,III 代表溶剂-聚合物相互作用参数 χ 逐渐升高,

其中混合相的纯度接近富勒烯逾渗阈值。虚线矩形内代表聚合物逾渗阈值,其中聚合物体积分数为 0.8~0.9^[65,66]

Figure 9 Schematic illustration of three regimes in the χ - ϕ phase diagram. Regime I, II, III represent high χ , medium χ (where purity of mixed domain is close to the fullerene percolation threshold), and low χ , respectively. The dashed rectangle marks the reported percolation threshold values where polymer volume fractions are 0.8~0.9^[65,66]

调控溶剂-聚合物相互作用参数最常用的方法是添加剂,该方法在全聚合物共混体系中同样适用^[46,68,77,78]。Park 等研究了不同添加剂类型及相对含量对最终薄膜相分离结构的作用^[77]。如图 10,当加入 4% 的 DIO 时,溶液聚集程度增加,薄膜纤维聚集明显,相界面清晰,相分离网络仍然存在。当采用 DIO : CN=3 : 1 共混添加剂时,在一定程度上减小了溶液中聚合物聚集,薄膜表面粗糙度降低,相分离尺寸明显减少,PBDTTT-CT 和 P(NDI2OD-T2)相容性增加。而随着 CN 含量的进一步增加,相分离尺寸有了明显增大,这主要是因为,CN 的加入增加了 P(NDI2OD-T2)结晶程度,使其产生更多的纯相。适当增加共混溶液中 P(NDI2OD-T2)有序聚集程度,使得器件光电转换性能由 2.81% 提高到 4.39%。

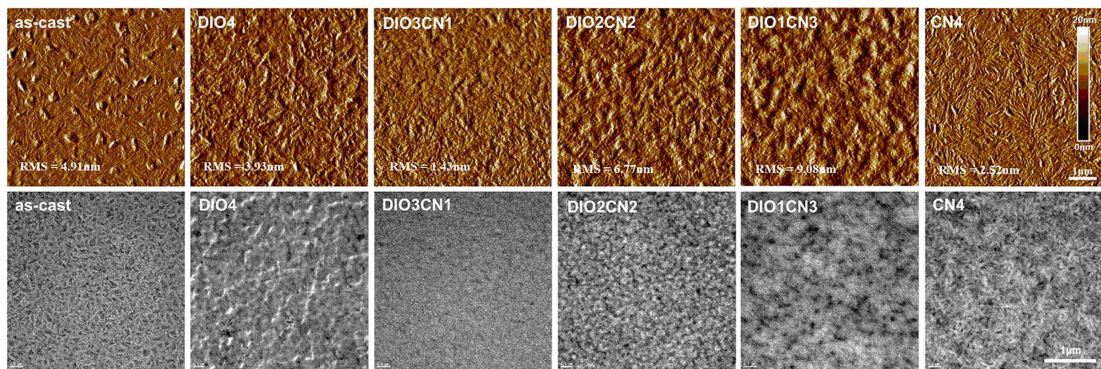


图 10 不同添加剂体系下 PBDTTT-CT : P(NDI2OD-T2)共混薄膜 AFM 和 TEM 图谱^[77]

Figure 10 Upper panel: AFM phase images; lower panel: TEM images. In these panels, the results for the PBDTTT-CT : P(NDI2OD-T2) blend films as a function of binary additive ratios are presented^[77]

2.2.3 控制 L-S 和 L-L 相分离发生过程 聚合物共混体系溶液状态的变化主要是指不同组分聚集程度的差异。当溶液中分子链主要为无规链构象时,溶液中聚集体含量较少。当溶液中分子间相互作用较强时,随着溶剂的挥发,聚合物会局部形成有序聚集诱导相分离的发生。溶液诱导相分离行为可以根据聚合物聚集程度分为液-液相分离(Liquid-Liquid phase separation)和液-固相分离(Liquid-Solid phase separation)^[27,43,44,79~81]。如图 11 所示,在溶剂挥发过程中,当溶剂含量约为 80% 时,两组分在各自分子

间相互作用下在溶液中发生相分离过程,此时称为 L-L 相分离。随着溶剂含量进一步降低,聚合物开始聚集,最终形成大尺寸相分离结构。与之不同的是,若当溶剂挥发至 80%~95% 时,聚合物即可发生溶液中聚集行为,最终会形成尺寸较小的相分离结构,这一过程称为 L-S 相分离。在该种情况下,聚合物聚集限制了大尺寸相分离的形成,更利于形成纳米级互穿网络相分离结构。

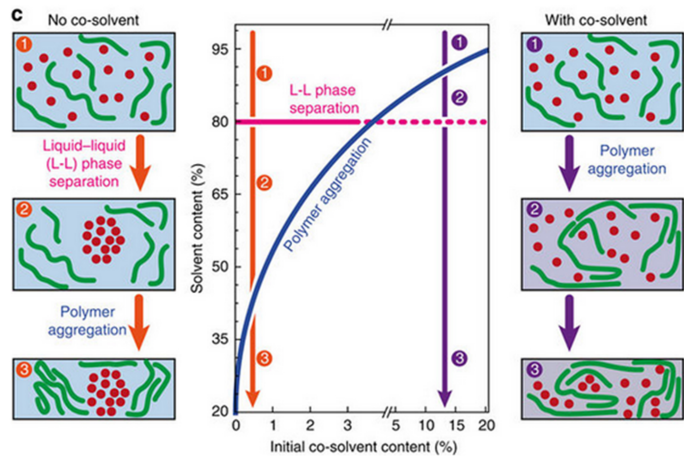


图 11 共溶剂体系中较高溶剂含量下聚合物聚集行为与 L-L 和 L-S 相分离的示意图^[43]

Figure 11 Schematic phase diagram revealing the role of co-solvent in inducing polymer aggregation at higher solvent contents which, in turn, prevents large-scale liquid-liquid phase separation during drying and results in optimized morphologies^[43]

溶液中发生 L-L 相分离,还是 L-S 相分离,对相分离尺寸影响很大。Jeong 等通过探讨 P3HT 分子在不同溶度参数溶剂体系中的聚集行为^[82,83],发现只有采用与 P3HT 溶度参数差值为 $\Delta\delta\geq 0.7$ 的溶剂时,溶液中才会发生 L-S 相分离行为,旋膜过程中形成具有大量 P3HT 纤维状纳米晶,这对最终得到小尺寸相分离结构提供了基本保障,最终器件性能得到了优化。Chen 等发现,溶剂的空间位阻效应同样会控制溶液中相分离发生形式^[83]。当采用摩尔体积小的溶剂时,聚合物间空间位阻效应较小,分子间相互作用较大,不利于得到小尺寸相分离结构。而当采用摩尔体积大的溶剂时,大的空间位阻使得溶液中聚合物聚集尺寸减小,可以有效控制最终相分离结构的尺寸,最终得到最优的器件性能。综上所述,溶液中聚合物组分的聚集状态是控制溶剂挥发过程中发生 L-L 和 L-S 相分离的关键因素。

2.3 成膜动力学调控相分离结构

在溶液加工聚合物太阳能电池过程中,除了共混聚合物本身热力学性质控制最终薄膜相分离结构外,具有时间依赖性的动力学过程也是决定其最终结构的关键因素。溶液成膜过程主要分为以下四个过程:(1)溶剂挥发;(2)溶剂含量降低,挥发速率降低,聚合物快速成核与生长;(3)溶剂缓慢挥发,聚合物缓慢的晶体生长;(4)溶剂完全挥发,成膜阶段完成。由此可见,溶剂体系的沸点是控制成膜动力学的关键因素^[84~92]。

Richter 等研究了不同沸点添加剂与成膜动力学过程中给受体聚集行为及最终相分离结构之间的内在联系^[93]。如图 12 所示,当只采用 CB 作为溶剂时,相区主要分为两相,分别为结晶 P3HT 相,无定形 P3HT 相,其成核过程主要发生在给受体界面处,当采用沸点较高的 CN 作为添加剂时,虽然相区也存在结晶 P3HT 相,但无定形相的形成主要是由于高沸点 CN 在溶剂挥发后期的溶胀作用形成。与之相反的是,在选用沸点稍低一些的 ODT 作为添加剂时,其主要分为三相,分别为结晶 P3HT 相、ODT 溶解的 PCBM 相以及无定形 P3HT 相。作者认为,不同沸点的添加剂在成膜过程中可以降低主溶剂作用,保证在较低的过饱和度和下就能形成预聚体,降低混合无定形相的玻璃化转化温度,使得成膜后期晶体进一步生长。

除了溶剂本身沸点等基本物理参数决定成膜动力学过程的发生,聚合物自身物理参量及分子间相互

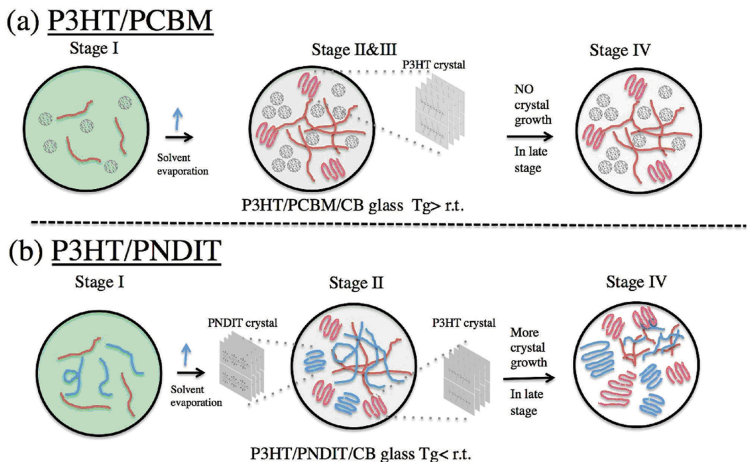


图 12 不同体系聚合物太阳能电池有源层干燥成膜过程：

(a) 聚合物/富勒烯体系；(b) 全聚合物体系。与 P3HT/PNDIT 共混体系相比，P3HT/PCBM 体系形成更小的相分离尺寸，由于 P3HT/PCBM 体系具有更高的玻璃化转变温度 T_g 。红色代表 P3HT，蓝色代表 PNDIT，黑色点代表 PCBM，绿色代表溶剂^[94]。

Figure 12 Schematic of the drying process for a) polymer; fullerene and b) polymer; polymer solar cells. With polymer/PCBM blend, a smaller phase separation is formed due to the high T_g of the mixture of P3HT/PCBM. The red chains represent P3HT, the blue chains represent PNDIT, black dots represent PCBM, and the green represents solvent^[94]

作用参数也是重要参数之一。Toney 等通过将聚合物/富勒烯与聚合物/聚合物共混体系成膜动力学进行研究和对比发现，对于 P3HT/PCBM 体系成膜过程主要分为以下四个过程^[94]：完全溶解、晶体成核和生长、溶剂溶胀下玻璃态、最终成膜玻璃态。而对于 P3HT/PNDIT 体系来说，常温下并未观测到溶剂溶胀下的玻璃态，只存在其余三个状态。如图 12 所示，在 P3HT/PCBM 体系中，其玻璃态温度大于常温，在 P3HT 结晶基本完成后分子链基本处于稳定态，不会再继续生长，而对于 P3HT/PNDIT 体系，其玻璃态温度小于常温，P3HT 和 PNDIT 分子均在溶剂挥发过程中持续进行晶体的生长，直至溶剂完全挥发，同时由于两组分相容性差，更倾向于发生结晶诱导相分离过程，最终形成大尺寸相分离。

3 展望

全共轭聚合物共混体分子量及分子量分布的差异性、分子链刚性、结晶过程相互竞争性及成膜动力学特殊性导致其相较于传统高分子材料具有更复杂的相分离结构及机理。目前，大量研究仅限于对共混体系介观尺度相分离结构、尺寸、纯度及结晶性的探讨，而对全共轭聚合物相分离机理的独特性以及结晶与相分离内在关系认识不够深入。从热力学角度，研究刚性主链和 $\pi-\pi$ 相互作用对共轭聚合物结晶成核和生长的控制作用，探讨分子本征特性如链构象、分子量、分子量分布、等规度、链刚性、分子主侧链结构及相对空间位置等决定分子结晶度和结晶速率定量关系，最终影响有源层相分离形态规律。从动力学角度，溶液体系中分子链有序聚集程度、L-S 相分离、L-L 相分离、溶剂沸点、溶解度差异等不仅影响溶剂分子与不同聚合物分子间相互作用，同时会在成膜过程中控制不同组分先后析出结晶顺序。如何从动力学和热力学两个角度进一步理解相分离、结晶之间的竞争与耦合关系，实现结晶过程及纳米相分离结构的调控，建立更加严谨的共轭聚合物共混相分离理论基础，是进一步指导器件性能优化的关键。

参考文献：

[1] Lu L, Zheng T, Wu Q, et al. Chem Rev, 2015, 115 (23): 12666~12731.

- [2] Minnaert B, Burgelman M. Prog Phot Res Appl, 2007, 15 (8): 741~748.
- [3] Scharber M C, Wuhlbacher D, Koppe M, et al. Adv Mater, 2006, 18(6): 789~794.
- [4] Thompson B C, Frechet J M J. Angew Chem-Int Edit, 2008, 47(1): 58~77.
- [5] Nagarjuna G, Venkataraman D. J Polym Sci Pt B-Polym Phys, 2012, 50(15): 1045~1056.
- [6] Earmme T, Hwang Y J, Murari N M, et al. J Am Chem Soc, 2013, 135(40): 14960~14963.
- [7] Mori D, Bente H, Ohkita H, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(7): 3325~3329.
- [8] Fan B, Ying L, Zhu P, et al. Adv Mater, 2017, 1703906.
- [9] Yoon W S, Kim D W, Choi M, et al. Adv Energy Mater, 2017, 1701467.
- [10] Zheng Z, Hu Q, Zhang S, et al. Adv Mater, 2018, e1801801.
- [11] Meng L, Zhang Y, Wan X, et al. Science, 2018, 10.1126/science.aat2612.
- [12] Long X, Ding Z, Dou C, et al. Adv Mater, 2016, 28(30): 6504~6508.
- [13] Li Z, Zhang W, Xu X, et al. Adv Energy Mater, 2017, 7(14): 1602722.
- [14] Zhang K, Xia R, Fan B, et al. Adv Mater, 2018, e1803166.
- [15] Zhao Y, Shao S Y, Xie Z Y, et al. J Phys Chem C, 2009, 113(39): 17235~17239.
- [16] Zhao J, Li Y, Yang G, et al. Nat Energy, 2016, 1(2): 15027.
- [17] Bartynski A N, Grob S, Linderl T, et al. J Phys Chem C, 2016, 120(34): 19027~19034.
- [18] Zhou J, Wan X, Liu Y, et al. J Am Chem Soc, 2012, 134(39): 16345~16351.
- [19] Fang J, Deng D, Wang Z, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(15): 12913~12920.
- [20] Zhang Q, Kan B, Liu F, et al. Nat Photonics, 2014, 9(1): 35~41.
- [21] Bin H, Yao J, Yang Y, et al. Adv Mater, 2018, 30(27): e1706361.
- [22] Gao W, An Q, Ming R, et al. Adv Funct Mater, 2017, 27(34): 1702194.
- [23] Lin Y, Zhao F, He Q, et al. J Am Chem Soc, 2016, 138(14): 4955~4961.
- [24] Yang Y, Zhang Z G, Bin H, et al. J Am Chem Soc, 2016, 138(45): 15011~15018.
- [25] Holcombe T W, Woo C H, Kavulak D F J, et al. J Am Chem Soc, 2009, 131: 14160~14161.
- [26] He X, Gao F, Tu G, et al. Nano Lett, 2010, 10(4): 1302~1307.
- [27] Schubert M, Dolfen D, Frisch J, et al. Adv Energy Mater, 2012, 2(3): 369~380.
- [28] Zhou E, Cong J, Hashimoto K, et al. Adv Mater, 2013, 25(48): 6991~6996.
- [29] Mori D, Bente H, Okada I, et al. Energy Environ Sci, 2014, 7(9): 3325~3329.
- [30] Zhou Y, Kurosawa T, Ma W, et al. Adv Mater, 2014, 26(22): 3767~3772.
- [31] Mu C, Liu P, Ma W, et al. Adv Mater, 2014, 26(42): 7224~7230.
- [32] Su W, Meng Y, Guo X, et al. J Mater Chem A, 2018, 6(34): 16403~16411.
- [33] Gao L, Zhang Z G, Xue L, et al. Adv Mater, 2016, 28(9): 1884~1890.
- [34] Li Z, Xu X, Zhang W, et al. J Am Chem Soc, 2016, 138(34): 10935~10944.
- [35] Shoaee S, Stolterfoht M, Neher D. Adv Energy Mater, 2018, 1703355.
- [36] Gautam B, Klump E, Yi X, et al. 2018, 1801392.
- [37] Lin Y L, Fusella M A, Rand B P. Adv Energy Mater, 2018, 1702816.
- [38] Hoppe H, Sariciftci N S. Adv Polym Sci, 2007, 214: 1~86.
- [39] Holliday S, Li Y, Annu Rev Phys Chem, 2003, 54: 141~172.
- [40] Schwartz B J. Annu Rev Phys Chem, 2003, 54: 141~172.
- [41] Hildner R, Köhler A, Müller-Buschbaum P, et al. Adv Energy Mater, 2017, 1700314.
- [42] Zhong Y, Biniek L, Leclerc N, et al. Macromolecules, 2018, 51(11): 4238~4249.
- [43] Van Franeker J J, Turbiez M, Li W, et al. Nat Commun, 2015, 6, 6229.
- [44] Kouijzer S, Michels J J, Van Den M, et al. J Am Chem Soc, 2013, 135(32): 12057~12067.
- [45] Machui F, Maisch P, Burgues-Ceballos I, et al. ChemPhysChem, 2015, 16(6): 1275~1280.
- [46] Yuan J, Xu Y, Shi G, et al. J Mater Chem A, 2018, 6(22): 10421~10432.
- [47] Shin M, Kim H, Park J, et al. Adv Funct Mater, 2010, 20(5): 748~754.
- [48] Tang H W, Lu G H, Li L G, et al. J Mater Chem, 2010, 20(4): 683~688.
- [49] Hoffman J, Miller R L. Polymer, 1997, 38, 13: 3151~3212.
- [50] Zhou K, Liu J, Li M, et al. J Phys Chem C, 2015, 119(4): 1729~1736.
- [51] Zhou K, Liu J, Zhang R, et al. Polymer, 2016, 86: 105~112.

- [52] Sadler D M. *Nature*, 1987, 326, 12: 174~177.
- [53] Olmsted P D, Poon W C K, McLeish T C B, et al. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 373~376.
- [54] Strobl G. *Eur Phys J E*, 2000, 3: 165~183.
- [55] Strobl G. *Prog Polym Sci*, 2006, 31(4): 398~442.
- [56] Tanaka H, Nishi T. *Phys Rev Lett*, 1985, 55(10): 1102~1105.
- [57] Kang H, Lee W, Oh J, et al. *Accounts Chem Res*, 2016, 49(11): 2424~2434.
- [58] Zhang R, Yang H, Zhou K, et al. *Macromolecules*, 2016, 49(18): 6987~6996.
- [59] Zhou K, Zhang R, Liu J, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(45): 25352~25361.
- [60] Zhou N, Dudnik A S, Li T I, et al. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(4): 1240~1251.
- [61] Jung J, Lee W, Lee C, et al. *Adv Energy Mater*, 2016, 1600504.
- [62] Zhang R, Yan Y, Yang H, et al. *Polymer*, 2018, 138: 49~56.
- [63] Shi S, Yuan J, Ding G, et al. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(31): 5669~5678.
- [64] Yuan J, Xu Y, Shi G. *J Mater Chem A*, 2018, 6, 10421.
- [65] Ye L, Collins B A., Jiao X, et al. *Adv Energy Mater*, 2018, 1703058.
- [66] Ye L, Hu H, Ghasemi M, et al. *Nat Mater*, 2018, 17(3): 253~260.
- [67] Moule A J, Meerholz K. *Adv Mater*, 2008, 20(2): 240.
- [68] Zhang Y, Yuan J, Sun J, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(15): 13396~13405.
- [69] Wang H, Chen L, Xing R, et al. *Langmuir*, 2015, 31(1): 469~479.
- [70] Wang H, Xu Y, Yu X, et al. *Polymers*, 2013, 5(4): 1272~1324.
- [71] Lourenco O, Benatto L, Marchiori C F N, et al. *J Phys Chem C*, 2017, 121(29): 16035~16044.
- [72] Zhou K, Liu J, Li M, et al. *J Polym Sci Pt B-Polym Phys*, 2015, 53(4): 288~296.
- [73] Hu H, Jiang K, Kim J, et al. *J Mater Chem A*, 2016, 4(14): 5039~5043.
- [74] Hu H, Chow P C Y, Zhang G, et al. *Acc Chem Res*, 2017, 50(10): 2519~2528.
- [75] Li Z, Lin H, Jiang K, et al. *Nano Energy*, 2015, 15: 607~615.
- [76] Liu Y, Zhao J, Li Z, et al. *Nat Commun*, 2014, 5, 5293.
- [77] Kim Y J, Ahn S, Wang D H, et al. *Sci Rep*, 2015, 5, 18024.
- [78] Zhou Y, Gu K L, Gu X, et al. *Chem Mat*, 2016, 28(14): 5037~5042.
- [79] Van F J J, Westhoff D, Turbiez M, et al. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(6): 855~863.
- [80] Hellmann C, Treat N. *J Polym Sci Pt B-Polym Phys* 2015, 53(4): 304~310.
- [81] Liao H C, Tsao C S, Lin T H, et al. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(33): 13064~13073.
- [82] Oh J Y, Shin M, Lee T, et al. *Macromolecules*, 2012, 45(18): 7504~7513.
- [83] Zuo L, Hu X, Ye, et al. *J Phys Chem C*, 2012, 116(32): 16893~16900.
- [84] Van F J J, Hermida-Merino D, Gommès C, et al. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(46): 1702516.
- [85] Bartelt J A, Douglas J D, Mateker W R, et al. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(9): 1301733.
- [86] Shin N, Richter L J, Herzing A A, et al. *Adv Energy Mater*, 2013, 3(7): 938~948.
- [87] Richter L J, Delongchamp D M, Amassian A. *Chem Rev*, 2017, 117(9): 6332~6366.
- [88] Na J Y, Kang B, Sin D H, et al. *Sci Rep*, 2015, 5, 13288.
- [89] Roders M, Duong V V, Ayzner A L. *J Mater Res*, 2017, 32(10): 1935~1945.
- [90] Reichenberger M, Kroh D, Matrone G M M, et al. *J Polym Sci Pt B-Polym Phys*, 2018, 56(6): 532~542.
- [91] Clarke T M, Peet J, Lungenschmied C, et al. *J Mater Chem A*, 2014, 2(31): 12583~12593.
- [92] Yonkoski R K, Soane D S. *J Appl Phys*, 1992, 72(2): 725~740.
- [93] Richter L J, Delongchamp D M, Bokel F A, et al. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(3): 1400975.
- [94] Gu X, Yan H, Kurosawa T, et al. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(22): 1601225.

Mechanism of All Conjugated Polymer Phase Separation and Research Progress

ZHANG Rui^{1,2}, LIU Jian-gang¹, HAN Yan-chun^{1*}

(1. *State Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers, College of Science, Changchun*

University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The all conjugated polymer solar cell has the advantages of adjustable energy level of the receptor, wide absorption range and solution processing, and has become a development trend in the field of solar cells. Through the optimization of materials and device structure, the energy conversion efficiency of the device has exceeded 10%. Among them, the phase separation microstructure of the blend system is a key factor that restricts the further improvement of the photoelectric conversion efficiency of organic solar cells. In the blend system with crystalline components, due to the change of the phase behavior of the components themselves, the understanding and understanding of the relationship between crystallization and phase separation and the particularity of the phase separation mechanism of the crystallization system are more conducive to effective adjustment of the total The yoke polymer phase separation structure. Based on the traditional polymer phase separation theory and the classical theory of polymer crystallization, combined with the uniqueness of the conjugated polymer structure, this paper summarizes the phase separation structure characteristics and difficulties of the fully conjugated polymer blend system, focusing on thermodynamics and kinetics. The aspects describe the basic methods and principles of controlling the phase separation structure, and further improve the mechanism of phase separation of conjugated polymers.

Key words: All conjugated polymer solar cells; Phase separation; Crystallization; Orientation