

有机太阳能电池溶液剪切原位研究获进展

解决能源短缺和环境污染问题的理想策略之一是开发和利用太阳能。有机太阳能电池（OSC）因重量轻、溶液加工成本低、可印刷、可制备成柔性器件等优点而备受关注。目前，得益于非富勒烯受体的快速发展，OSC的最高光电转换效率（PCE）已突破19%。然而，这些高效率的OSC均是通过旋涂法制备，较难推广应用到大面积太阳能电池制备。相对于旋涂，刮刀涂布是卷对卷印刷工艺的原型工具，可实现有机太阳能电池的大面积制备。OSC体相异质结形貌的形成是秒级时间尺度下的动态演变的过程。伴随着刮涂液相成膜，溶剂的挥发将诱导给/受体相分离、成核、结晶以及分子构象改变等，最终形成复杂的多尺度微观结构。关于刮涂过程中溶液剪切效应缺乏深入认知，刮涂器件的PCE滞后于旋涂器件。因此，迫切需要采用多方法结合技术，原位实时研究OSC形貌动态演变过程和成膜机制。

中国科学院上海高等研究院上海光源研究团队经过近年来系统的In-house研究，基于小角散射线站（BL16B1）建立了有机太阳能电池液相成膜原位掠入射小角X射线散射（GISAXS）、原位掠入射广角X射线散射GIWAXS以及和原位紫外可见光光谱（UV-vis）相结合的实时测量技术，发展了用于原位实时测量批量数据处理所需的软件SGTools（*J. Appl. Crystallogr.* 2022, 55, 195.）。近日，上海高研院副研究员杨春明联合天津大学教授叶龙等，应用上述同步辐射原位掠入射X射线散射多方法结合技术，首次揭示了刮涂三元OSC的溶液剪切成膜机制及其构效关系。相关研究成果以Real-Time Probing and Unraveling the Morphology Formation of Blade-Coated Ternary Nonfullerene Organic Photovoltaics with In Situ X-Ray Scattering为题，发表在Advanced Functional Materials上。

GISAXS研究发现，随着刮速的增加，二元共混薄膜（PM6:N3）的供体相干长度逐渐减小，三元共混薄膜（PM6:N3:N2200）的供体相干长度则是先减小后增大，在中等涂层速度（20 mm/s）下达到一个最小值。而无论二元和还是三元体系，随着刮速的增加，受体相区尺寸均是先减小后增大。此外，三元体系的受体相区尺寸比二元体系的小，说明第三元组分N2200的引入可以减小受体相区尺寸。上述研究表明溶液剪切速度是影响活性层相分离的重要因素之一，而第三元组分的添加将利于具有适当尺寸微相区的形成，将有助于激子的扩散和解离。原位GIWAXS研究得到了OSC剪切液相成膜过程中层状结晶的晶面间距、峰面积和相干长度随时间的演化规律，由此可将成膜过程分为（I）溶解状态、（II）成核和生长、（III）溶剂膨胀状态和（IV）玻璃态四个阶段。在中等涂层速度下，二元和三元体系成膜过程中的第二和第三阶段相对较长，将利于晶体微观结构的改善和结晶度增加。与二元共混薄膜相比，三元共混体系相关长度的增加过程更长，溶剂膨胀的有序聚集体初始尺寸更小，更利于提高分子有序堆积和微晶的完善。原位UV-vis吸收光谱时间分辨测量，通过分析供体和受体吸收峰强度和位置随时间的演变，研究了供体（PM6）和受体（N3）的动态聚集。结果发现，无论是二元体系还是三元体系在中等刮速下从溶液到薄膜的转变阶段比其他刮速所需的时间更长，聚合物和小分子将有足够的时间用来聚集和结晶，对优化微晶结构、提高结晶度有一定帮助。这解释了为什么在中等刮涂剪切速率下OSC表现出最高的结晶度和更为有序的分子排列。更重要的是，光电转换性能测试结果表明，随着刮速的增加，PCE先升高后降低，中等刮速下器件表现出最佳的光伏特性。因此，形貌-演变-性能间的构效关系以及溶液剪切机制通过该原位实时测量研究得以阐明。

上海高研院为第一完成单位。研究工作得到国家自然科学基金、国家重点研发计划等的支持。

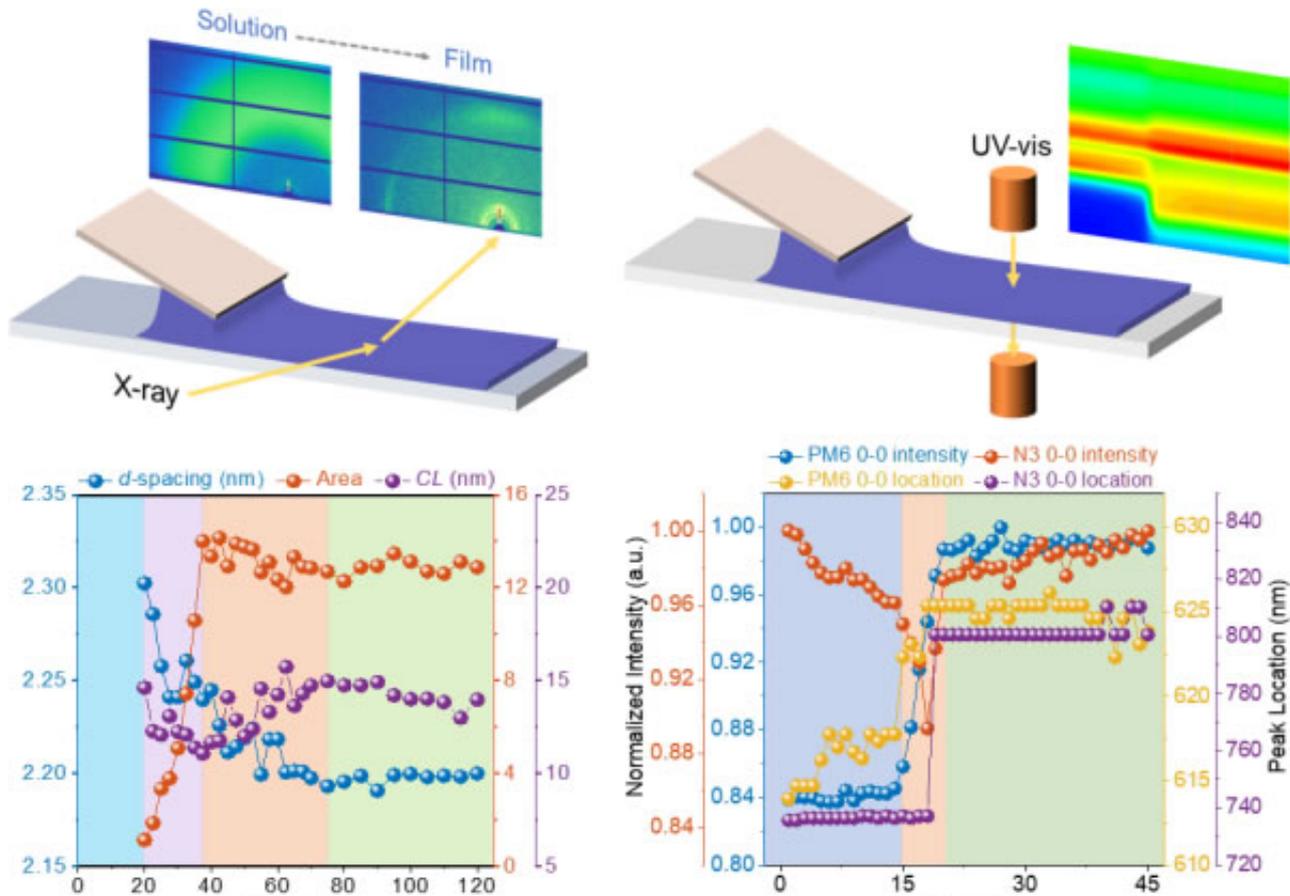


图1.液相成膜过程中原位掠入射X射线散射和原位UV-vis测量示意图以及相应的测量结果

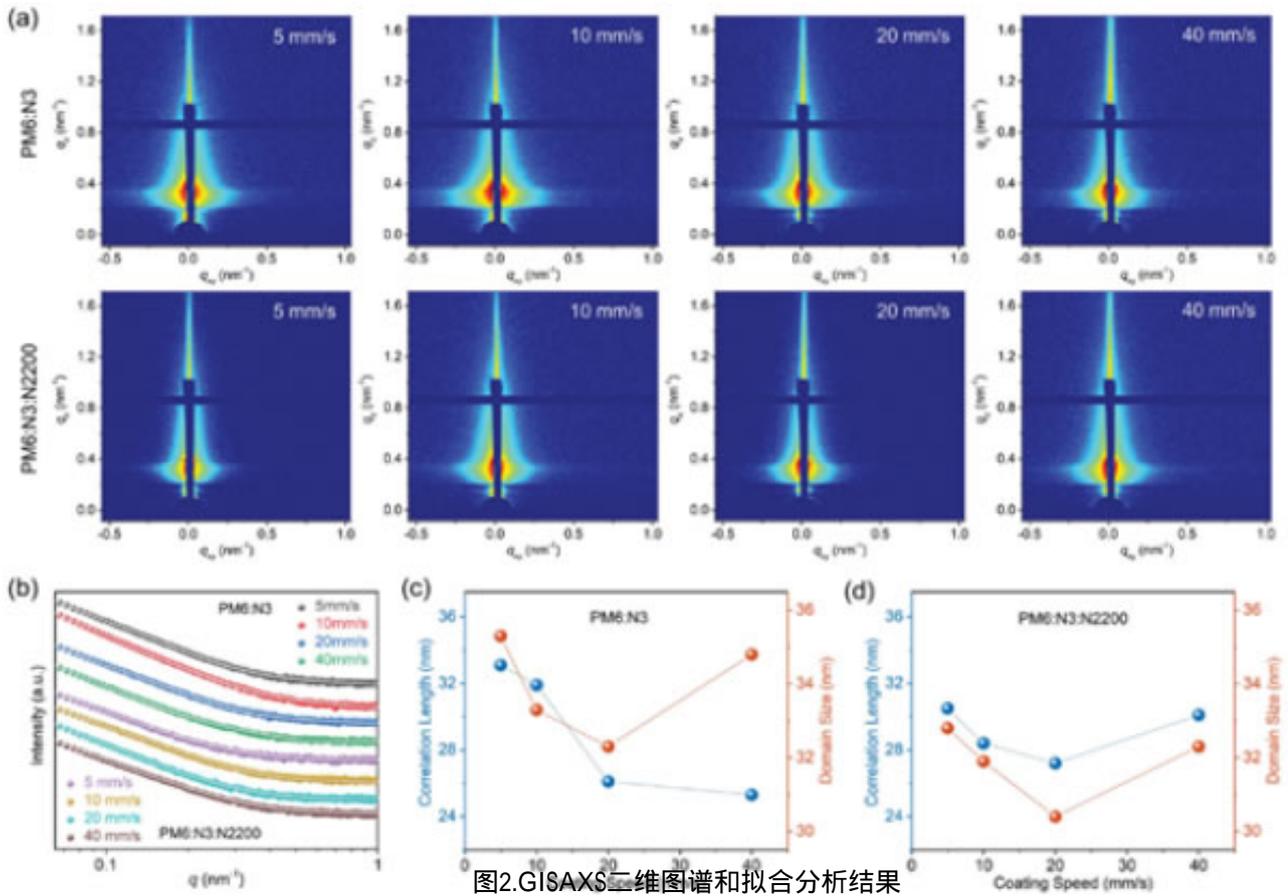


图2. GISAXS 二维图谱和拟合分析结果

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/191919.html>