高效率厚膜聚合物太阳能电池的研究进展

张通^{1,2}, 赵晓礼^{1,2*}, 杨小牛^{1,2*}

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

2. 中国科学院长春应用化学研究所高分子复合材料工程实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: zhaoxiaoli@ciac.ac.cn; xnyang@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-30; 接受日期: 2018-05-11; 网络版发表日期: 2018-07-13

国家自然科学基金(编号: 21574132, 21504090)资助项目

摘要 聚合物太阳能电池作为第三代光伏技术, 具有轻、薄、柔的特点, 在未来应用中极具潜力. 目前聚合物太阳能电池的最高能量转化效率已经超过13%, 为未来的产业化发展奠定了基础. 为了进一步实现聚合物太阳能电池的规模化制备, 发展适合于卷对卷印刷工艺的高效率厚膜聚合物太阳能电池体系至关重要. 本文结合现阶段富勒烯聚合物太阳能电池体系、非富勒烯聚合物太阳能电池体系和三元聚合物太阳能电池体系的最新研究进展, 从给受体材料分子设计、光敏层薄膜形貌、电池器件制备方法及工作机理等方面对高效率厚膜聚合物太阳能电池的相关工作进行了系统介绍, 并对未来高效率厚膜聚合物太阳能电池的研究方向进行了展望.

关键词 厚膜聚合物太阳能电池, 卷对卷印刷工艺, 分子结构, 光敏层形貌, 器件性能

1 引言

聚合物太阳能电池(PSCs)^[1,2]具有轻、薄、柔的特点, 可采用溶液法加工, 具有广泛的应用前景, 因此备受研究者关注. 随着研究者不断合成新型给、受体材料和界面材料, 优化光敏层形貌和器件结构, 目前实验室小面积聚合物太阳能电池的能量转化效率(PCE)已经突破13%^[3-6], 为其进一步产业化应用^[7]奠定了基础.

聚合物太阳能电池的卷对卷(R2R)印刷工艺^[8-10]是实现小面积电池器件向可产业化应用的大面积光伏模组转化的关键技术. 与实验室小面积器件制备所使用的旋涂工艺不同, 卷对卷印刷工艺要求聚合物太阳能电池的光敏层薄膜厚度大于200 nm, 并且具有膜厚不敏感的性质^[11], 以此来保证高速印刷过程中光敏层薄膜

的良率. 然而, 由于共轭聚合物迁移率较低等因素的限制, 大多数聚合物太阳能电池器件仅能在光敏层膜厚约100 nm时达到最高能量转化效率; 而随着光敏层厚度的增加, 聚合物太阳能电池器件的效率会急剧下降. 因此, 发展高效率厚膜聚合物太阳能电池器件对于实现聚合物太阳能电池产业化应用至关重要. 近年来, 研究者也在该方向上投入了大量的精力.

在先前文献报道中, Cao等^[12]从给体材料分子结构设计的角度对厚膜有机太阳能电池进行了详细的介绍. 本文结合聚合物太阳能电池领域的最新研究进展和本课题组在厚膜聚合物太阳能电池方向的工作, 从给体聚合物设计策略和共混薄膜形态调控等方面介绍了富勒烯体系的高效率厚膜聚合物太阳能电池, 并对目前发展迅猛的非富勒烯体系和三元体系的高效率厚膜聚合

引用格式: Zhang T, Zhao X, Yang X. Research progress in high efficiency thick film polymer solar cells. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 815–828, doi: 10.1360/N032018-00067

物太阳能电池进行了综述, 最后对高效率厚膜聚合物太阳能电池未来的发展方向进行了展望。

2 高效率厚膜聚合物太阳能电池

2.1 富勒烯聚合物太阳能电池体系

在富勒烯体系聚合物太阳能电池中, 常用的富勒烯受体材料^[13]PC₆₁BM和PC₇₁BM具有较高的本征迁移率($>10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 而共轭聚合物的空穴迁移率一般相对较低。因此, 为了实现高效率厚膜聚合物太阳能电池, 需要提高给体聚合物的传输能力, 平衡空穴和电子迁移率, 抑制载流子的复合。设计合成具有高迁移率的给体聚合物材料^[14], 是实现厚膜聚合物太阳能电池的重要手段。近年来, 研究者设计合成了多种具有不同分子结构的高性能给体聚合物, 并形成了一些厚膜给体聚合物材料的分子设计策略。

基于大共轭面结构单元的给体-受体(D-A)型共轭聚合物给体材料一般具有较强的 π - π 堆砌能力, 迁移率较高, 表现出膜厚不敏感特性, 如3,6-二(2-噻吩基)-2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(DPP)、萘二并噻二唑(NT)、苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(BDT)等。以共轭聚合物给体常用的BDT结构单元为例, Huang等^[15]基于BDT单元合成了高性能的给体聚合物BDT-ffBX-DT, 如图1(a)所示, 并使用低成本的PC₆₁BM作为受体材料, 通过非卤溶剂体系二甲苯/二苯醚(*o*-xylene/DPE)制备光敏层薄膜。聚合物太阳能电池在光敏层厚度为250 nm时达到9.4%的能量转化效率, 在未来的实际应用中极具潜力。Yang课题组^[16]使用BDT和双噻吩酰亚胺(BTI)单元构建了宽带隙聚合物给体材料PBTIBDTT (图1(b)), 并在光敏层厚度为225 nm时获得9.42%的高效率; 此外, 研究者还发现基于PBTIBDTT:PC₇₁BM体系的聚合物太阳能电池器件具有良好的热稳定性, 在100℃下退火120 h依然可以保持80%以上的初始效率。Cao课题组^[17]以NT单元为核心设计合成了一系列高性能的D-A型共轭聚合物。基于NT和噻吩并[3,2-b]噻吩(TT)单元的窄带隙材料NT812 (图1(c))在光敏层膜厚为300 nm左右时可以达到10%以上的器件效率, 当光敏层厚度增至1 μm 时仍能保持8%以上的器件效率; 此外, 该聚合物材料具有良好的加工性, 使用非卤溶剂体系同样可以得到高效率的电池器件。在他们最近的工作中, 以聚合物PNTT (图1(d))^[18]作为给体材料的太

阳电池器件在光敏层膜厚280 nm时达到11.3%的最高效率; 当膜厚从150 nm到1 μm 之间变化时电池器件均能保持9%以上的能量转化效率, 展现出极大的应用潜力。

在给体聚合物结构中通过原子之间的非键力构建“构象锁”是一种常用的提高聚合物主链共平面性和刚性, 进而提高光敏层膜厚不敏感性的分子结构设计策略。Yang课题组^[19]通过在PBTI3T的噻吩单元侧链上引入S原子, 如图1(e)所示, 设计合成了聚合物给体材料PBTI3T-S。由于非共价键力作用, PBTI3T-S的分子链表现出更好的共平面性, 聚合物的结晶性和迁移率均有所提高, 在光敏层厚度从100 nm增至270 nm时均能得到7%以上的能量转化效率。Nguyen等^[20]设计合成了三种基于PPDTBT的具有不同氟取代数量的给体材料。由于分子链中的F、N、S、O、H等原子间存在非共价键力作用, 聚合物表现出良好的刚性和结晶性。基于PPDT2FBT给体材料(图1(f))的电池器件在290 nm的光敏层厚度下达到9.39%的高效率。

在最近的报道中, Janssen课题组^[21]总结了50余种D-A型聚合物给体的分子结构, 发现在D-A单元之间引入噻吩环可以提高光敏层薄膜的膜厚不敏感性, 而D-A单元之间没有噻吩环的给体材料在光敏层较厚时效率急剧下降, 他们称之为“噻吩环效应”。如图2所示, 研究者以C10-Thx为研究对象, 通过无规共聚的方式合成了包含不同比例的噻吩单元的聚合物给体材料并探究其分子结构、薄膜形貌以及器件性能之间的关系。研究结果表明, 随着聚合物给体中噻吩单元比例增加, 聚合物主链堆砌增强, 能够形成合适的相分离尺度^[22,23], 同时太阳能电池器件的空穴迁移率和效率逐渐增加。基于这一结果, 他们进一步验证了“噻吩环效应”这一分子结构设计策略。

聚合物太阳能电池中的给体聚合物一般具有较高的区域等规度^[24], 能够形成良好的分子间堆砌, 从而提高载流子迁移率和电池器件的能量转化效率。近年来, 研究者发现适当降低共轭聚合物中重复单元的等规度, 可以有效提高聚合物的加工性, 并优化太阳能电池的器件性能。在最近的文献报道中, 研究者基于无规聚合物制备了高效率的厚膜聚合物太阳能电池器件。Chen等^[25]对给体聚合物PFBT4T进行侧链修饰, 将分子链中不同比例(25%、50%和75%)的烷基侧链替换为硅氧烷基侧链, 得到了一系列具有无规侧链结构的共轭

图 1 聚合物给体材料(a) BDT-ffBX-DT, (b) PBTIBD TT, (c) NT812, (d) PN TT, (e) PBTI3T-S和(f) PPDT2FBT的分子结构^[13–18]
 Figure 1 The molecular structures of donor polymers: (a) BDT-ffBX-DT, (b) PBTIBD TT, (c) NT812, (d) PN TT, (e) PBTI3T-S and (f) PPDT2FBT [13–18].

图 2 (a) 聚合物C10-Th100和Cn-Th00的分子结构; 无规共聚物C10-Thx在(b) (100)晶面方向和(c) π - π 方向的晶面间距以及晶体尺寸^[21] (网络版彩图)

Figure 2 (a) The molecular structures of polymer C10-Th100 and Cn-Th00. GIXD fitting analysis of (b) (100) crystal packing distance and coherence length, and (c) π -stacking crystal packing distance and coherence length for pure C10-Thx films [21] (color online).

聚合物PFBT4T-C5Si-X%。研究者发现, 无规侧链结构的引入增加了共混薄膜中聚合物face-on取向结构的比例, 有效提高了聚合物太阳能电池的空穴迁移率。基于PFBT4T-C5Si-25%的聚合物太阳能电池器件最优效率达

到11.09%, 并且当光敏层厚度在270~600 nm之间变化时电池器件的能量转化效率均保持在10.15%以上, 提供了很宽的加工窗口。Son课题组^[26]通过优化三元共聚中各单体的比例得到了高性能的给体聚合物

PDT2fBT-BT10, 如图3(a)所示. 他们发现在聚合物主链中引入少量的FBT结构单元不仅能够保持D-A共聚物FBT-Th4优异的结晶性和face-on取向结构, 同时还能够优化给受体相分离尺度. 因此, 基于PDT2fBT-BT10:PC₇₁BM体系的聚合物太阳能电池器件在光敏层膜厚为350 nm时达到10.31%的高效率; 而使用D-A共聚物FBT-Th4制备的聚合物太阳能电池器件效率仅为8.62%. 此外, 研究者发现基于FBT-Th4制备的薄膜中会出现微米级的聚集体, 如图3(b, e)所示, 这样的缺陷结构会降低薄膜的光吸收和电池器件的填充因子(FF); 而基于PDT2fBT-BT10:PC₇₁BM的光敏层薄膜十

分均匀, 当电池器件的面积增加至1 cm²时, 依然能够保持9.42%的高效率. 这一研究工作展示了无规聚合物在未来大面积应用中的潜力.

分子量是决定聚合物给体性质的关键参数, 对聚合物太阳能电池的薄膜形貌、聚集结构、载流子传输以及器件性能均有着明显的影响. Huang课题组^[18]基于NT结构单元合成了两种聚合物给体PNTT和PNTBDT, 并研究了具有不同分子量的聚合物给体的共混薄膜结构与厚膜聚合物太阳能电池器件的性能. 他们发现聚合物分子量的提高有助于增加聚合物材料的吸光系数, 优化共混薄膜形貌, 因此能够有效提高聚合物太阳电

图 3 (a) 无规聚合物给体材料的分子结构; 基于不同结构无规聚合物的共混薄膜的(b~e)光学显微镜照片(OM)和(f~i)透射电镜照片(TEM), (b, f): FBT-Th4, (c, g): PDT2fBT-BT10, (d, h): PDT2fBT-BT20, (e, i): PDT2fBT-BT30. (j) 聚合物太阳能电池器件中不同位置的转化效率的分布情况, 该数据通过0.2 cm²大小的掩膜板从总面积为1 cm²的器件的9个位置获得; (k) 电池器件能量转化效率随膜厚变化的规律^[25] (网络版彩图)

Figure 3 (a) The molecular structures of the random polymers. (b~e) Optical microscopy (OM) and (f~i) transmission electron microscopy (TEM) images of (b, f) FBT-Th4, (c, g) PDT2fBT-BT10, (d, h) PDT2fBT-BT20, and (e, i) PDT2fBT-BT30. (j) PCE histogram of 1 cm² solar cells obtained from nine positions using a 0.2 cm² shadow mask. (k) Evolution of the PCEs with the active layer thickness of the solar cells ^[25] (color online).

池的短路电流(J_{sc})和填充因子(FF), 进而提升电池器件的能量转化效率. 基于高分子量($M_n=90.1$ kDa)聚合物PNTT的太阳电池器件在光敏层膜厚为280 nm时达到11.3%的最优效率; 同时, 该器件在光敏层膜厚从150增至660 nm时能量转化效率也能保持在10%以上; 而当光敏层膜厚为1 μm 时, 能量转化效率仍然能够超过9%. Yang课题组^[27]基于宽带隙给体聚合物PBTIBDTS系统研究了分子量对太阳电池器件性能以及最优膜厚的影响关系, 如图4所示. 研究者发现, 当分子量从12增加至38 kDa时, 聚合物的结晶性、薄膜形貌以及载流子迁移率大幅提升, 聚合物太阳电池器件的能量转化效率从7.0%提升至10.1%, 同时聚合物太阳电池光敏层的最优膜厚也从62提升至210 nm. 该工作有力地说明了提升聚合物分子量是实现高效率厚膜聚合物太阳电池的必备条件之一.

除了给体聚合物材料本身的性质, 光敏层薄膜微结构^[28-30]同样是决定聚合物太阳电池器件性能的重要参数. 通常来说, 控制合适的相分离尺度^[31]、构建纳米晶须、提高聚合物的结晶性、增加相纯度、构建face-on取向结构都能够提高聚合物太阳电池器件的载流子传输能力, 抑制电荷复合, 进而得到高效率的厚膜聚合物太阳电池. 在文献报道中, 研究者发展了不同类型的光

敏层薄膜加工手段来调控光敏层结构, 实现高效率的厚膜聚合物太阳电池器件.

溶剂添加剂^[32,33]是调控光敏层薄膜形貌, 优化厚膜太阳电池器件性能的重要手段之一. Choi课题组^[34]以DPP体系的共轭聚合物DT-PDPP2T-TT(图5(a))作为给体材料, 在光敏层薄膜加工过程中使用二苯醚(DPE)作为溶剂添加剂, 制备了高性能的厚膜聚合物太阳电池. 在光敏层膜厚为340 nm时, 该器件的短路电流密度达到20.07 mA cm^{-2} , 能量转化效率达到9.4%. 与使用氯苯(CB)或者氯仿:邻二氯苯(CF:oDCB)制备的光敏层薄膜相比, 使用DPE作为添加剂制备的光敏层薄膜具有合适的相分离尺度, 共轭聚合物表现出明显的face-on取向结构, 因此, 聚合物太阳电池器件表现出较高的空穴迁移率和优秀的器件性能. Chen等^[35]基于PTB7:PC₇₁BM制备了具有膜厚不敏感特性的聚合物太阳电池器件. 他们在光敏层薄膜制备中使用了低沸点(约212°C)的溶剂添加剂邻氯苯甲醛(CBA)来替代常用的高沸点(332.5°C)添加剂1,8-二碘基辛烷(DIO). 基于具有快速挥发特性的CBA添加剂制备的光敏层薄膜在厚度为200和300 nm时依然表现出良好的相分离尺度和载流子迁移率, 能量转化效率分别为8.24%和7.11%, 与最优器件效率9.11%接近. 而使用DIO制备

图4 (a) 聚合物给体PBTIBDTS-S的分子结构; (b) 基于不同分子量的给体材料制备的聚合物太阳电池器件效率随膜厚变化的规律; (c~f) 基于不同分子量的聚合物给体制备的共混薄膜的透射电子显微镜照片^[27] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Chemical structure of PBTIBDTS-S. (b) Device efficiencies of PSCs with different M_n s as a function of thickness of active layer. (c~f) TEM images of optimal PBTIBDTS-S:PC₇₁BM blend films with different M_n s ^[27] (color online).

图 5 (a) 聚合物DT-PDPP2T-TT(P2)、富勒烯受体PC₇₁BM和添加剂DPE的分子结构; (b) 基于P2:PC₇₁BM的聚合物太阳电池的结构示意图; 基于不同溶剂体系CB (c), CF:o-DCB (d)和CB:DPE (e)制备的共混薄膜的横截面电子能谱图线, 标尺为100 nm; (f) 聚合物给体材料P4TNTz-2F的分子结构; 基于P4TNTz-2F的共混薄膜的表面形貌图像(g)和相图(h) [34,36] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Chemical structures of components of the active layer including the donor polymer DT-PDPP2T-TT (P2), the fullerene acceptor PC₇₁BM and the solvent additive DPE. (b) Device structure of solar cells based on P2:PC₇₁BM. EDS S mapping of optimum devices prepared from (c) CF:DCB, (d) CB, and (e) CB:DPE, respectively. Scale bar is 100 nm. (f) Chemical structure of the donor polymer P4TNTz-2F. TM-AFM (g) topography images and (h) phase images of P4TNTz-2F based blend films [34,36] (color online).

的薄膜在厚度增加时出现了大尺度的聚集, 导致器件效率急剧下降。Lee课题组[36]基于新型窄带隙聚合物P4TNTz-2F构建了聚合物纳米晶须结构, 如图5(f-h)所示, 并在350 nm的光敏层膜厚下实现了10%以上的能量转化效率。他们发现在薄膜制备中加入添加剂DIO之后, 光敏层中形成的聚合物纳米晶须的直径约为6 nm, 而长度可达数百纳米, 为聚合物太阳电池中载流子的传输提供了十分有效的传输通路。

此外, 研究者发现旋涂参数和方式对于聚合物太阳电池薄膜的微观结构和器件性能也有重要的影响。Liu等[37]设计合成了PffBT4T-2OD等共轭聚合物, 并通过控制热旋涂过程中的温度和转速等条件调控光敏层薄膜结构和器件性能(图6)。通过表征光敏层结构和电池器件的性能, 研究者发现在温度为70℃, 旋涂转速为700 r min⁻¹时, 制备的光敏层薄膜具有极高的相纯度和合适的相分离尺度, 同时聚合物表现出明显的face-on取向, 该条件下制备的厚膜聚合物太阳电池器件也展现出接近11%的器件效率。Huang等[38]以经典体系PTB7-Th:PC₇₁BM为研究对象, 通过偏心倒置旋涂法调控光敏层薄膜的垂直相分离结构, 实现了高效率的厚膜聚合物太阳电池器件。他们发现, 该方法能够促使PTB7-Th和PC₇₁BM在垂直方向上形成梯度式分布, 利

于载流子解离和收集, 因此聚合物太阳电池器件在100~215 nm的膜厚下均能实现100%的内量子转化效率, 并在光敏层膜厚大于200 nm时达到10.71%的能量转化效率。

2.2 非富勒烯聚合物太阳电池体系

近年来, 非富勒烯小分子受体[39,40]的迅速发展为聚合物太阳电池效率的提升提供了新的契机。相比于传统的富勒烯受体, 非富勒烯小分子受体具有可见光区吸收强、能级容易调控、物料成本低、形貌稳定等优点; 此外, 研究者发现基于非富勒烯小分子受体的聚合物太阳电池的能量损失(E_{loss})较低(0.5~0.7 eV), 可以同时得到较高的短路电流和开路电压(V_{oc})。基于这些优势, 非富勒烯聚合物太阳电池的能量转化效率已经突破13%[3-5], 展现出极大的应用前景。

在非富勒烯聚合物太阳电池中, 研究者通过设计合成新型聚合物给体材料, 并与ITIC[41]、IDIC[42]等非富勒烯小分子受体(图7(a, b))匹配, 得到具有膜厚不敏感特性的高效率非富勒烯聚合物太阳电池器件。Huang等[46]基于酰亚胺并苯并三唑(TzBI)单元, 合成了两种聚合物给体材料PTzBI (图8(a))和PTzBI-DT。其中, 基于PTzBI:ITIC体系的非富勒烯聚合物太阳电池

图 6 (a) 聚合物给体PffBT4T-2OD、PBTff4T-2OD和PNT4T-2OD的分子结构; (b) 不同旋涂转速下制备的PffBT4T-2OD薄膜的(010)衍射峰; (c) 不同旋涂转速和基底温度下制备的PffBT4T-2OD:PC₆₁PM光敏层薄膜的紫外可见吸收光谱^[37] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Chemical structures of the donor polymers PffBT4T-2OD, PBTff4T-2OD and PNT4T-2OD. (b) (010) diffraction peak (obtained from XRD) of PffBT4T-2OD pure films spun at different rates. (c) UV-vis absorption spectra of PffBT4T-2OD:PC₆₁PM blend films obtained with different spin rates and substrate temperatures^[37] (color online).

图 7 用于高效率厚膜非富勒烯聚合物太阳能电池器件的非富勒烯小分子受体的分子结构: (a) ITIC, (b) IDIC, (c) *m*-ITIC, (d) IDT-OB, (e) FOIC和(f) IT-4F^[41–45]

Figure 7 Non-fullerene small molecule acceptors for efficient thick film non-fullerene polymer solar cells: (a) ITIC, (b) IDIC, (c) *m*-ITIC, (d) IDT-OB, (e) FOIC and (f) IT-4F^[41–45].

的最高能量效率达到10.24%，当膜厚增加到300 nm时，电池器件效率依然可以保持7%。Li课题组^[47]通过合理匹配给受体材料，在高效率厚膜非富勒烯聚合物太阳能电池方向取得了一系列重要进展。他们基于PTZ1:IDIC体系制备得到了填充因子为76.2%、能量转化效率为11.5%的非富勒烯聚合物太阳能电池器件。聚合物PTZ1的分子结构如图8(b)所示。该器件在光敏层厚度为210 nm时能量转化效率达到9.6%，当电池器件的面积增大到0.81 cm²时依然保持10.5%的高效率。在随后的工作中^[48]，他们使用给体聚合物PM6（图8(c)）与

IDIC进行匹配，在不使用任何添加剂或者热退火等后处理的条件下获得了11.9%的最优器件效率。他们发现，基于PM6:IDIC的非富勒烯太阳能电池的光敏层厚度从95增加至255 nm，或者电池的面积从0.20增加至0.81 cm²时，电池的能量转化效率均可以保持在11%以上。研究者基于PM6:IDIC进一步制备了1.25 cm²的大面积柔性电池器件，并得到了6.54%的能量转化效率。在近期的工作中，Sun等^[49]设计合成了一种结构简单的聚合物给体材料PTQ10，如图8(d)所示。该材料的合成过程仅需两步，产率高达87.4%，初始原料成本较低，

图8 用于高效率厚膜非富勒烯聚合物太阳电池器件的给体聚合物的分子结构: (a) PTzBI, (b) PTZ1, (c) PM6, (d) PTQ10, (e) J61和(f) PBDB-T^[46-49]

Figure 8 Chemical structures of donor polymers for efficient thick film non-fullerene polymer solar cells: (a) PTzBI, (b) PTZ1, (c) PM6, (d) PTQ10, (e) J61 and (f) PBDB-T^[46-49].

极具产业化潜质。研究者基于PTQ10:IDIC体系制备得到能量转化效率为12.7%的正向电池器件以及效率为12.13%的反向电池器件。在非富勒烯聚合物太阳电池的光敏层膜厚增加至210和310 nm时, 电池器件依然能够保持11.59%和10.31%的能量转化效率。

除了聚合物给体材料, 非富勒烯小分子受体材料的分子结构对实现厚膜非富勒烯聚合物太阳电池也有重要的影响。Li课题组^[43]将非富勒烯小分子受体ITIC中苯烷基侧链上的烷基链从对位移至间位, 设计合成了新型非富勒烯小分子受体*m*-ITIC, 如图7(c)所示。烷基链位置的改变增加了非富勒烯小分子受体的堆砌能力和结晶性, 提升了电池器件中载流子的传输性能。使用J61 (图8(e))与*m*-ITIC共混制备得到的非富勒烯聚合物太阳电池器件与J61:ITIC相比, 能量转化效率从10.57%提升至11.77%; 同时该器件在膜厚为80~360 nm的范围内, 均能保持8%以上的能量转化效率。Bo课题组^[44]以ITIC为基础, 通过将分子中对称的苯烷基侧链改为非对称的苯烷基和烷基侧链, 合成了IDT-OB。非对称侧链结构的小分子受体IDT-OB (图7(d))与聚合物给体PBDB-T (图8(f))制备得到的共混薄膜能够形成合适的纳米级相分离, 同时保持较高的电子和

空穴迁移率; 而使用具有对称结构的小分子受体制备的共混膜则表现出较差的形貌(IDT-2O)或者较低电子迁移率(IDT-2B, 即ITIC)。基于IDT-OB制备的太阳电池器件效率较高, 达到10.12%。更为重要的是, 基于PBDB-T:IDT-OB的电池器件在光敏层膜厚大于200 nm时仍能保持9.17%的高效率, 具有膜厚不敏感的性质。Zhan课题组^[45]将ITIC分子主链的苯环结构替换为TT结构, 以6-氟-3-(二氰基甲基)酞酮为端基合成了窄带系小分子受体FOIC, 如图7(e)所示。FOIC的光学带隙为1.32 eV, 在600~950 nm之间具有较强的吸收, 在836 nm吸收峰处的吸光系数为 $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; 同时FOIC的电子迁移率较高为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。基于PTB7-Th:FOIC的电池器件在光敏层80 nm时达到12%的高效率, 而在光敏层膜厚增加至250 nm时, 仍然能够得到9.43%的能量转化效率。研究者同时对具有氟原子取代端基的ITIC, 即ITIC3进行了系统的研究。相比于FOIC, ITIC3的 π - π 堆砌和结晶性较弱, 基于PTB7-Th:ITIC3制备的电池器件效率仅为8.09%, 并且随着膜厚增加迅速降低。该研究结果说明, 拓宽非富勒烯小分子受体中富电子单元的共轭面积, 能够有效提高分子间堆砌作用, 进而提升非富勒烯聚合物太阳

电池的膜厚不敏感性。

Hou课题组^[3]同时在聚合物给体和小分子受体材料中引入氟原子, 设计合成了聚合物给体PBDB-T-SF和非富勒烯小分子受体IT-4F (图8(f)). 氟原子的引入有效地提高了给受体材料的吸光系数, 进而提升了聚合物太阳电池器件的外量子转化效率. 基于PBDB-T-SF:IT-4F的非富勒烯聚合物太阳电池的效率大于13%, 并且光敏层膜厚增加至200 nm时仍能保持12%以上. 研究者进一步探究了PBDB-T-SF:IT-4F体系的稳定性, 该器件在氮气环境下储存1700 h之后依然能够达到11.99%的能量转化效率; 而将未封装的器件放置在空气中194 h后, 器件的效率也能保持在8.16%. 鉴于PBDB-T-SF:IT-4F体系所具备的高效率、膜厚不敏感特性以及良好的稳定性, 该体系在未来大规模应用中具有极大的应用前景.

除了通过分子结构调节聚合物太阳电池的器件效率以及膜厚不敏感性之外, 发展适合于非富勒烯聚合物太阳电池的形貌调控方法同样重要. Ma等^[50]利用原位气氛处理的方法(SC-SVA)来提高非富勒烯聚合物太阳电池中小分子受体的结晶性和电子迁移率, 同时避免了小分子受体与聚合物之间发生大尺度的相分离行为(图9). 基于该方法, 他们将PTB7-Th:ITIC和PTZ1:ITIC体系的器件效率提升了20%左右, 同时增加了聚合物太阳电池体系的膜厚不敏感性. 聚合物太阳电池物理机制的研究对于理解器件特性至关重要. Brabec课题组^[51]以P3HT:IDTBR为模型体系, 研究了非富勒烯聚合物太阳电池中载流子的解离和复合过程. 他们

发现在该体系中, 载流子寿命较长, 双分子复合速率极低, 太阳电池器件表现出明显的非郎之万复合行为, 郎之万前因子(β/β_L)为 1.9×10^{-4} ; 此外, 太阳电池器件中光生载流子的热弛豫过程也非常缓慢. 基于以上因素, 该体系的电池器件在光敏层厚度接近500 nm时仍然保持65%以上的填充因子, 电池器件的能量转化效率降低不多. 研究者认为这些结果与非富勒烯小分子受体独特的聚集行为以及各向异性的传输特点有关(图9).

2.3 三元聚合物太阳电池体系

在聚合物太阳电池中, 有机光伏材料吸收范围较窄, 限制了有机太阳电池对太阳光的利用. 为此, 研究者使用叠层电池器件结构^[52,53], 提升吸收范围, 增加太阳光的利用效率, 并取得了重要进展. 然而, 叠层电池器件结构复杂, 增加了卷对卷印刷生产的难度. 近年来, 研究者提出并发展了三元体系电池器件^[54-56], 通过将第三组分材料引入二元体系的光敏层中, 解决二元器件吸收范围较窄的问题, 同时保持单节电池器件简化的器件结构, 在大面积化工艺中极具应用前景. 此外, 研究者发现在光敏层中加入第三组分, 除了能够与二元体系形成互补的吸收光谱, 还能够优化光敏层的形貌^[57], 调节电池器件中载流子的产生、传输和复合过程^[58], 进一步提升电池器件的能量转化效率. 基于以上优点, 研究者制备了多种类型的兼具高效率和膜厚不敏感性的三元体系聚合物太阳电池器件.

在二元体系聚合物太阳电池中加入高结晶性和高迁移率的第三组分小分子给体, 是提高聚合物太阳电

图9 (a) P3HT:IDTBR和P3HT:PCBM体系的傅里叶变化光电流图谱(FTPS); (b) P3HT与IDTBR和PCBM受体之间不同的分子间相互作用示意图^[50] (网络版彩图)

Figure 9 (a) FTPS data of P3HT:IDTBR and P3HT:PCBM devices. (b) Schematic of the different molecular interaction of P3HT with fullerene and IDTBR acceptors ^[50] (color online).

池光敏层膜厚不敏感性、构建高效厚膜聚合物太阳电池器件的有效手段。Wei课题组^[59]将小分子给体p-DTS(FBTTH₂)₂作为第三组分, 引入PTB7-Th:PC₇₁BM体系中, 构建了三元体系聚合物太阳电池器件, 如图10所示。小分子给体的引入促进了聚合物给体的结晶以及face-on取向, 进而提高了三元体系光敏层薄膜的膜厚不敏感性。三元体系电池器件在光敏层厚度为270 nm时达到10.78%的能量转化效率; 而基于PTB7-Th的二元体系电池器件在该膜厚下仅有不到8%的器件效率。研究者基于该体系进一步制备了能量转化效率为8.42%, 面积为1.25 cm²的电池器件和效率为5.18%的20 cm²的大面积柔性模组器件, 表明该三元体系电池器件同样适合于卷对卷印刷工艺。Huang等^[60]发现将高结晶性的小分子给体BTR加入PTB7-Th:PC₇₁BM体系, 能够降低给体聚合物PTB7-Th的 π - π 间距, 提高其相纯度和结晶性, 构筑高效的空穴传输通路。通过优化光敏层组分含量和制备工艺, 基于BTR:PTB7-Th:PC₇₁BM的三元体系电池器件表现出良好的膜厚不敏感性, 在光敏层厚度为250 nm时达到11.4%的器件效率。引入高迁移率的给体聚合物是构筑三元体系聚合物太阳电池的另一重要手段。Brabec等^[61]将高迁移率的给体聚合物PBTZT-STAT-BDIT-8引入PTB7-Th:PC₇₁BM体系中, 得到三元体系聚合物太阳电池。第三

组分给体聚合物PBTZT-STAT-BDIT-8具有较高的迁移率, 可以与PTB7-Th之间发生有效的荧光共振能量转移过程(FRET), 同时能够与PTB7-Th相互传输空穴, 提高了整体器件的载流子传输效率。因此, 该三元体系电池器件在光敏层厚度为300 nm时能量转化效率达到11%以上。研究者进一步基于该三元体系, 结合激光刻蚀工艺, 制备得到高效率的聚合物太阳电池串联模组器件, 展示了该体系在未来实际应用中的广阔前景。

非富勒烯小分子受体的繁荣发展, 同时推进了基于非富勒烯小分子受体的三元体系聚合物太阳电池^[56]的研究进程。然而, 由于三元体系光敏层形貌调控复杂, 并且非富勒烯小分子受体聚集行为独特, 因此基于非富勒烯小分子受体构建厚膜三元体系聚合物太阳电池具有挑战性。在最近的工作中, Yang课题组^[62]设计合成了高迁移的给体聚合物PDOT, 并将ITIC引入二元体系厚膜富勒烯电池PDOT:PC₇₁BM中得到三元体系聚合物太阳电池(图11)。通过合理调控各组分含量和薄膜形貌, 三元体系电池器件表现出互补的光谱吸收和有效的传输通路, 并在光敏层厚度为230 nm时达到11.2%的能量转化效率。

全聚合物太阳电池是聚合物太阳电池的重要类型之一, 但是由于聚合物受体电子迁移率相对较差, 并且极易聚集, 因此很难在全聚合物光敏层中构筑有效的

图 10 (a) 聚合物给体PTB7-Th、小分子给体p-DTS(FBTTH₂)₂和富勒烯受体PC₇₁BM的化学结构; (b) 二元体系和三元体系光敏层示意图; (c) 刮涂法制备的大面积模组; (d) 聚合物太阳电池驱动的LED灯展示; (e) 三元体系电池模组的伏安特性(J - V)曲线^[59] (网络版彩图)

Figure 10 (a) The chemical structures of PTB7-Th, p-DTS(FBTTH₂)₂, and PC₇₁BM. (b) Schematics of the binary system and ternary system. (c) OSC modules fabricated with slot-die coating. (d) OSC modules powered LED lamps. (e) J - V curve of the large-area OSC modules ^[59] (color online).

载流子传输通路并制备高效率的厚膜全聚合物太阳能电池. 近期, Huang等^[63]基于二氟苯并三氮唑(BTA)单元和硅氧侧链合成了一种新的给体聚合物材料PBTA-Si, 作为第三组分加入PTzBI-Si:N2200体系中, 构建了高

性能的厚膜全聚合三元体系太阳能电池器件, 如图12所示. 由于光敏层中存在荧光共振能量转移过程, 并且电池器件中电子与空穴迁移率较为平衡, 三元体系全聚合物太阳能电池相比于二元体系电池器件性能明显提

图 11 (a) 聚合物给体PDOT、富勒烯受体PC₇₁BM和非富勒烯受体ITIC的化学结构; (b) 三元体系聚合物太阳能电池器件的伏安特性(J - V)曲线和主要性能参数^[62] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Chemical structures of donor polymer PDOT, fullerene acceptor PC₇₁BM and non-fullerene small molecule acceptor ITIC. (b) J - V curves and performance parameters of ternary polymer solar cells ^[62] (color online).

图 12 (a) 聚合物给体PBTA-Si和PTzBI-Si以及聚合物受体N2200的化学结构; (b) 三种聚合物组分的吸收光谱; (c) 三种聚合物组分的能级结构; (d) 二元以及三元体系全聚合物太阳能电池器件的伏安特性(J - V)曲线; (e) 全聚合物三元太阳能电池在不同光敏层厚度的伏安特性(J - V)曲线^[63] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Chemical structures of donor polymers PBTA-Si and PTzBI-Si and polymer acceptor N2200. (b) UV-vis absorption and (c) energy level alignments for neat films. (d) J - V characteristics for the thick-film all-polymer solar cells based on PBTA-Si:N2200 (2:1, wt%:wt%, device A), PTzBI-Si:N2200 (2:1, wt%:wt%, device B), and PBTA-Si:PTzBI-Si:N2200 (1:1:1, wt%:wt%:wt%, device C). (e) J - V curves for ternary all-polymer solar cells with various active layer thicknesses ^[63] (color online).

升, 其中三元体系电池器件的FF最高可达76%; 在光敏层膜厚为350 nm时, 能量转化效率依然能够保持在9%以上。

为了克服传统三元体系聚合物太阳电池形貌调控复杂的难题, 研究者发展了具有双层体相异质结的三元体系聚合物太阳电池。Yu等^[64]利用转印工艺, 将厚度为50 nm的PDPP3T:PC₇₁BM光敏层薄膜覆盖在200 nm的PTB7-Th:PC₇₁BM光敏层薄膜上, 得到具有双层体相异质结结构的高效率(12.25%)三元体系聚合物太阳电池器件。在该太阳电池器件中, 不同的体相异质结不仅能够形成互补的光谱吸收, 而且还能保持良好的光敏层形貌以及高效的激子解离和传输过程。该工作为构建厚膜三元体系聚合物太阳电池提供了新思路。

3 结论与展望

本文对富勒烯聚合物太阳电池体系、非富勒烯聚合物太阳电池体系和三元聚合物太阳电池体系这三种不同类型的电池体系中适合于卷对卷印刷工艺的高效率厚膜聚合物太阳电池的研究进展进行了综述。对于富勒烯聚合物太阳电池, 研究者通过给体聚合物分子结构设计、分子链区域等规度优化、分子量调节和光敏层薄膜形貌调控等手段来提升聚合物太阳电池器件的膜厚不敏感性和能量转化效率, 得到了性能优异的厚膜聚合物太阳电池器件。非富勒烯聚合物太阳电池

目前发展迅速, 基于非富勒烯小分子受体的聚合物太阳电池最高能量转化效率已经超过富勒烯太阳电池体系。研究者通过筛选和设计合适的给体聚合物, 合成新型非富勒烯小分子受体, 调控光敏层薄膜结构, 得到了一系列具有膜厚不敏感性质的高效率非富勒烯聚合物太阳电池器件。相比于二元电池器件, 三元体系聚合物太阳电池具有独特的优势和极大的发展潜力, 但是也存在着形貌调控复杂等难题。研究者通过优化给体材料组分和光敏层薄膜形貌, 发展新型三元器件结构, 在光敏层膜厚大于200 nm时构建了高效率的三元体系聚合物太阳电池器件, 为其在卷对卷印刷工艺中的应用奠定了基础。

基于目前高效率厚膜聚合物太阳电池的研究进展, 未来该领域的研究重点将会集中在以下三个方面: (1) 开发高性能的非富勒烯小分子受体材料, 匹配合适的聚合物给体材料, 探究非富勒烯小分子受体材料的聚集行为, 构建高效率厚膜的非富勒烯聚合物太阳电池; (2) 发展三元体系聚合物太阳电池, 尤其是基于非富勒烯小分子受体的三元体系聚合物太阳电池的光敏层薄膜微结构调控手段, 探究三元聚合物太阳电池的工作机理, 制备高效率厚膜三元体系聚合物太阳电池器件; (3) 探究高效率厚膜聚合物太阳电池体系在卷对卷印刷工艺中的应用, 研究不同加工技术下光敏层薄膜形貌和电池器件性能的差异, 实现卷对卷工艺印刷高性能大面积聚合物太阳电池器件。

参考文献

- 1 Heeger AJ. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2354–2371
- 2 Mazzio KA, Luscombe CK. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 78–90
- 3 Zhao W, Li S, Yao H, Zhang S, Zhang Y, Yang B, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7148–7151
- 4 Fei Z, Eisner FD, Jiao X, Azzouzi M, Röhr JA, Han Y, Shahid M, Chesman ASR, Easton CD, McNeill CR, Anthopoulos TD, Nelson J, Heeney M. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705209
- 5 Xiao Z, Jia X, Ding L. *Sci Bull*, 2017, 62: 1562–1564
- 6 Bo Z. *Sci China Chem*, 2018, 61: 507–508
- 7 Krebs FC, Espinosa N, Hösel M, Søndergaard RR, Jørgensen M. *Adv Mater*, 2014, 26: 29–39
- 8 Gu X, Zhou Y, Gu K, Kurosawa T, Guo Y, Li Y, Lin H, Schroeder BC, Yan H, Molina-Lopez F, Tassone CJ, Wang C, Mannsfeld SCB, Yan H, Zhao D, Toney MF, Bao Z. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602742
- 9 Krebs FC. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 465–475
- 10 Krebs FC. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 394–412
- 11 Po R, Bernardi A, Calabrese A, Carbonera C, Corso G, Pellegrino A. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 925–943
- 12 Duan C, Huang F, Cao Y. *Polym Chem*, 2015, 6: 8081–8098

- 13 Ganesamoorthy R, Sathiyam G, Sakthivel P. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2017, 161: 102–148
- 14 Yang D, Li Z, Zhao X, Sun Z, Yang X. *Appl Chem*, 2016, 33: 1375–1382 (in Chinese) [杨大磊, 李泽林, 赵晓礼, 孙昭艳, 杨小牛. 应用化学, 2016, 33: 1375–1382]
- 15 Wang J, Wang S, Duan C, Colberts FJM, Mai J, Liu X, Jia X, Lu X, Janssen RAJ, Huang F, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1702033
- 16 Yang D, Li Z, Li Z, Zhao X, Zhang T, Wu F, Tian Y, Ye F, Sun Z, Yang X. *Polym Chem*, 2017, 8: 4332–4338
- 17 Jin Y, Chen Z, Dong S, Zheng N, Ying L, Jiang XF, Liu F, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 9811–9818
- 18 Jin Y, Chen Z, Xiao M, Peng J, Fan B, Ying L, Zhang G, Jiang XF, Yin Q, Liang Z, Huang F, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700944
- 19 Yang D, Zhang T, Zhao X, Zeng G, Li Z, Tian Y, He F, Zhang J, Yang X. *Polym Chem*, 2016, 7: 5366–5374
- 20 Nguyen TL, Choi H, Ko SJ, Uddin MA, Walker B, Yum S, Jeong JE, Yun MH, Shin TJ, Hwang S, Kim JY, Woo HY. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3040–3051
- 21 Duan C, Gao K, Colberts FJM, Liu F, Meskers SCJ, Wienk MM, Janssen RAJ. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700519
- 22 Zhang R, Yang H, Zhou K, Zhang J, Yu X, Liu J, Han Y. *Macromolecules*, 2016, 49: 6987–6996
- 23 Zhang R, Yan Y, Yang H, Yu X, Liu J, Zhang J, Han Y. *Polymer*, 2018, 138: 49–56
- 24 Zhou K, Liu J, Zhang R, Zhao Q, Cao X, Yu X, Xing R, Han Y. *Polymer*, 2016, 86: 105–112
- 25 Liu X, Nian L, Gao K, Zhang L, Qing L, Wang Z, Ying L, Xie Z, Ma Y, Cao Y, Liu F, Chen J. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 17619–17631
- 26 Shin I, Ahn H, Yun JH, Jo JW, Park S, Joe S, Bang J, Son HJ. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701405
- 27 Li Z, Yang D, Zhao X, Zhang T, Zhang J, Yang X. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705257
- 28 Yang X, Loos J, Veenstra SC, Verhees WJH, Wienk MM, Kroon JM, Michels MAJ, Janssen RAJ. *Nano Lett*, 2005, 5: 579–583
- 29 Gao K, Deng W, Xiao L, Hu Q, Kan Y, Chen X, Wang C, Huang F, Peng J, Wu H, Peng X, Cao Y, Russell TP, Liu F. *Nano Energy*, 2016, 30: 639–648
- 30 Shi S, Chen X, Liu X, Wu X, Liu F, Zhang ZG, Li Y, Russell TP, Wang D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 24451–24455
- 31 Liang Q, Han J, Song C, Wang Z, Xin J, Yu X, Xie Z, Ma W, Liu J, Han Y. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 6842–6851
- 32 Liao HC, Ho CC, Chang CY, Jao MH, Darling SB, Su WF. *Mater Today*, 2013, 16: 326–336
- 33 Moon JS, Takacs CJ, Cho S, Coffin RC, Kim H, Bazan GC, Heeger AJ. *Nano Lett*, 2010, 10: 4005–4008
- 34 Choi H, Ko SJ, Kim T, Morin PO, Walker B, Lee BH, Leclerc M, Kim JY, Heeger AJ. *Adv Mater*, 2015, 27: 3318–3324
- 35 Chen J, Zhang L, Jiang X, Gao K, Liu F, Gong X, Chen J, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601344
- 36 Lee J, Sin DH, Moon B, Shin J, Kim HG, Kim M, Cho K. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 247–257
- 37 Liu Y, Zhao J, Li Z, Mu C, Ma W, Hu H, Jiang K, Lin H, Ade H, Yan H. *Nat Commun*, 2014, 5: 5293
- 38 Huang J, Carpenter JH, Li CZ, Yu JS, Ade H, Jen AKY. *Adv Mater*, 2016, 28: 967–974
- 39 Cheng P, Li G, Zhan X, Yang Y. *Nat Photon*, 2018, 12: 131–142
- 40 Lin Y, Zhan X. *Mater Horiz*, 2014, 1: 470–488
- 41 Lin Y, Wang J, Zhang ZG, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2015, 27: 1170–1174
- 42 Lin Y, He Q, Zhao F, Huo L, Mai J, Lu X, Su CJ, Li T, Wang J, Zhu J, Sun Y, Wang C, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2973–2976
- 43 Yang Y, Zhang ZG, Bin H, Chen S, Gao L, Xue L, Yang C, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15011–15018
- 44 Feng S, Zhang C, Liu Y, Bi Z, Zhang Z, Xu X, Ma W, Bo Z. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703527
- 45 Li T, Dai S, Ke Z, Yang L, Wang J, Yan C, Ma W, Zhan X. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705969
- 46 Fan B, Zhang K, Jiang XF, Ying L, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606396
- 47 Guo B, Li W, Guo X, Meng X, Ma W, Zhang M, Li Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702291
- 48 Fan Q, Wang Y, Zhang M, Wu B, Guo X, Jiang Y, Li W, Guo B, Ye C, Su W, Fang J, Ou X, Liu F, Wei Z, Sum TC, Russell TP, Li Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704546
- 49 Sun C, Pan F, Bin H, Zhang J, Xue L, Qiu B, Wei Z, Zhang ZG, Li Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 743
- 50 Zhang L, Lin B, Ke Z, Chen J, Li W, Zhang M, Ma W. *Nano Energy*, 2017, 41: 609–617
- 51 Gasparini N, Salvador M, Heumüller T, Richter M, Classen A, Shrestha S, Matt GJ, Holliday S, Strohm S, Egelhaaf HJ, Wadsworth A, Baran D, McCulloch I, Brabec CJ. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701561
- 52 Ameri T, Li N, Brabec CJ. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2390–2413
- 53 You J, Dou L, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen CC, Gao J, Li G, Yang Y. *Nat Commun*, 2013, 4: 1446

- 54 Ameri T, Khoram P, Min J, Brabec CJ. *Adv Mater*, 2013, 25: 4245–4266
- 55 Lu L, Kelly MA, You W, Yu L. *Nat Photon*, 2015, 9: 491–500
- 56 Yu R, Yao H, Hou J. *Adv Energy Mater*, 2018: 1702814
- 57 Zhang L, Ma W. *Chin J Polym Sci*, 2017, 35: 184–197
- 58 Zhao F, Li Y, Wang Z, Yang Y, Wang Z, He G, Zhang J, Jiang L, Wang T, Wei Z, Ma W, Li B, Xia A, Li Y, Wang C. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602552
- 59 Zhang J, Zhao Y, Fang J, Yuan L, Xia B, Wang G, Wang Z, Zhang Y, Ma W, Yan W, Su W, Wei Z. *Small*, 2017, 13: 1700388
- 60 Zhang G, Zhang K, Yin Q, Jiang XF, Wang Z, Xin J, Ma W, Yan H, Huang F, Cao Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2387–2395
- 61 Gasparini N, Lucera L, Salvador M, Prosa M, Spyropoulos GD, Kubis P, Egelhaaf HJ, Brabec CJ, Ameri T. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 885–892
- 62 Zhang T, Zhao X, Yang D, Tian Y, Yang X. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701691
- 63 Fan B, Zhu P, Xin J, Li N, Ying L, Zhong W, Li Z, Ma W, Huang F, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703085
- 64 Huang J, Wang H, Yan K, Zhang X, Chen H, Li CZ, Yu J. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606729

Research progress in high efficiency thick film polymer solar cells

Tong Zhang^{1,2}, Xiaoli Zhao^{1,2*}, Xiaoniu Yang^{1,2*}

¹ State Key Laboratory on Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² Polymer Composite Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

*Corresponding authors (email: zhaoxiaoli@ciac.ac.cn; xnyang@ciac.ac.cn)

Abstract: Polymer solar cells (PSCs) are considered as the most promising third-generation photovoltaic technology in the future due to their advantages such as light weight, thin film and flexibility. Nowadays, the power conversion efficiencies (PCE) of PSCs have pasted 13%, laying the foundation for their fab-scale production. To realize the scalable fabrication of PSCs, the key issue is developing high efficiency thick film PSCs compatibility to the roll-to-roll (R2R) printing process. In this article, different kinds of high efficiency thick film PSCs including fullerene PSCs, non-fullerene PSCs and ternary PSCs are reviewed according to the recent research progress. The relevant research works on the molecular design of donor and acceptor materials, morphology of photoactive layers, fabrication method and mechanism of solar cells devices are discussed. And the future prospect of the research on thick film PSCs is presented.

Keywords: thick film polymer solar cells, roll-to-roll process, molecular structure, film morphology, device performance

doi: [10.1360/N032018-00067](https://doi.org/10.1360/N032018-00067)