



聚合物:富勒烯薄膜光伏电池的反常高温热稳定性研究

闫翎鹏 赵文盛 杨永珍 王华 刘旭光 马昌期

Study on the Abnormal High Temperature Thermal Stability of Polymer:Fullerene Photovoltaic Cells

Ling-peng Yan, Wen-sheng Zhao, Yong-zhen Yang, Hua Wang, Xu-guang Liu, Chang-qi Ma

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2020.20220>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非富勒烯型聚合物太阳电池取得超过11%的光伏效率

Fullerene-free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency

高分子学报. 2016, (4): 399 [10.11777/j.issn1000-3304.2016.16111](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2016.16111)

非富勒烯聚合物太阳电池研究进展

Recent Research Progress of Photovoltaic Materials for Nonfullerene Polymer Solar Cells

高分子学报. 2017, (9): 1444 [10.11777/j.issn1000-3304.2017.17119](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2017.17119)

无规共聚策略设计聚合物太阳能电池的展望与思考

Overview and Outlook of Random Copolymerization Strategy for Designing Polymer Solar Cells

高分子学报. 2019, 50(1): 13 [10.11777/j.issn1000-3304.2018.18193](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2018.18193)

High-performance Fullerene-free Polymer Solar Cells with Solution-processed Conjugated Polymers as Anode Interfacial Layer

Chinese J. Polym. Sci. 2017, 35(2): 219 [10.1007/s10118-017-1888-7](https://doi.org/10.1007/s10118-017-1888-7)

Orthogonal Solubility in Fully Conjugated Donor-Acceptor Block Copolymers: Compatibilizers for Polymer/Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells

Chinese J. Polym. Sci. 2017, 35(2): 207 [10.1007/s10118-017-1889-6](https://doi.org/10.1007/s10118-017-1889-6)

Towards High Molecular Weight Poly(bisphenol A carbonate) with Excellent Thermal Stability and Mechanical Properties by Solid-State Polymerization

Chinese J. Polym. Sci. 2015, 33(8): 1176 [10.1007/s10118-015-1667-2](https://doi.org/10.1007/s10118-015-1667-2)

聚合物:富勒烯薄膜光伏电池的反常高温热稳定性研究*

闫翎鹏^{1,2,3**} 赵文盛² 杨永珍^{2**} 王 华^{2,4} 刘旭光¹ 马昌期^{3**}

(¹太原理工大学新型碳材料研究院 晋中 030600)

(²新材料界面科学与工程教育部重点实验室(太原理工大学) 太原 030024)

(³中国科学院苏州纳米技术与纳米放生研究所 印刷电子研究中心 苏州 215123)

(⁴太原理工大学轻纺工程学院 晋中 030600)

摘 要 聚合物太阳能电池光电转换效率已接近商业化要求,但稳定性差却成为其实用化瓶颈因素.高温暴晒是聚合物太阳能电池实用化必须面临的环境,因此提高聚合物太阳能电池的热稳定性至关重要.本文以典型的Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl (P3HT):[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM)基聚合物太阳能电池为研究模型,考察其在不同加热温度下(50~110 °C)持续工作时的器件效率变化行为,结果发现电池在高温下表现出一种非常规的性能衰减再回升的行为,具体表现为高温下电池首先表现指数式急速衰减(20%~25%),随后发生反常的性能快速恢复至接近初始效率,之后电池保持超长的高温稳定性.光学显微镜和激光光束诱导电流成像结果证明,顶电极覆盖可以有效抑制活性层中PC₆₁BM的聚集结晶,因而电池的反常热诱导稳定性提升与PC₆₁BM的大量聚集结晶无关.活性层薄膜的紫外可见吸收光谱和器件外量子效率的表征结果证明,持续高温加热没有促进PC₆₁BM二聚体的形成,反而有利于PC₆₁BM二聚体的解离.综合实验分析结果,推测PC₆₁BM在光照下的快速二聚反应及其高温解离是导致电池表现出反常热稳定性提升行为的主要原因.实验结果揭示了初期制备的聚合物太阳能电池实际处于一种亚稳态,对器件进行短暂的前期热退火有利于稳定活性层结构,消除亚稳态,有效提升器件稳定性.本研究工作不仅对富勒烯基聚合物太阳能电池的热诱导反常稳定性提升机理给出了解释,而且提供了一种提高聚合物太阳能电池稳定性的新策略.

关键词 聚合物太阳能电池, 热稳定性, 衰减, 亚稳态, 富勒烯

聚合物太阳能电池以其轻柔、半透明、可大面积印刷和建筑一体化等优势,被认为是极具潜力的新型能源技术^[1].目前,聚合物太阳能电池的光电转换效率已突破18%^[2],基本达到商业化应用要求,但稳定性差成为了限制其实用化的瓶颈因素^[3].富勒烯及其衍生物受体小分子以其电子迁移率高、能级结构匹配和溶解性好等优异特性,在聚合物太阳能电池领域有着不可或缺的地位,一方面它们作为高效受体材料统治了聚合物太阳能电池的上一个时代^[4-6],另一方面它可以与非富勒烯受体和聚合物给体实现光谱互补,拓宽电

池光谱吸收,进一步提升器件性能^[7,8].因此,系统研究富勒烯基聚合物太阳能电池衰减机制,提出稳定性提升方法具有重要意义.

当真正实用化时,聚合物太阳能电池经常暴露于高温暴晒,因此聚合物太阳能电池的耐高温性能至关重要.实际工作时,聚合物太阳能电池的表面温度在中午会达到最高,约为80 °C左右,但该温度远低于活性层材料的分解温度和电极蒸镀温度,因此高温老化时器件衰减主要由活性层的物理结构改变导致.研究表明,当加热温度高于聚合物给体的玻璃化温度(glass transition

* 2020-09-21收稿, 2020-10-22修稿,

网络出版; 中国科学技术部国家重点研究计划纳米专项(项目号 2016YFA0200700)、国家自然科学基金项目(基金号 61904121)、中国科学院仪器设备研制专项(项目号 YJKYYQ20180029, CAS-ITRI 2019010)和山西省应用基础研究项目(项目号 201801D221136)资助.

** 通讯联系人, E-mail: lpyan2014@sinano.ac.cn; yzytut@126.com; cqma2011@sinano.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2020.20220

temperature, T_g)时, 会增大给受体材料的迁移能力, 发生给受体相分离^[9-11], 而严重的相分离会导致给受体材料有效接触面积减少, 减少电荷的分离和提取效率, 最终导致了电池性能的大幅衰减^[12]. 因此, 高温引发的活性层形貌改变对富勒烯基聚合物太阳能电池稳定性影响重大.

随着各类高效聚合物太阳能电池的相继开发, 其稳定性也逐渐引起人们的注意. 目前已陆续有不少关于聚合物太阳能电池稳定性研究报告, 但众多研究都集中在室温老化过程, 关于高温环境下的老化过程研究鲜见报道^[13,14], 且大多数报道都表明高温加热会加速聚合物太阳能电池的衰减^[15,16], 然而本文研究却发现, 富勒烯基聚合物太阳能电池在特定高温下表现出反常的高温超长稳定性. 本文以典型的poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl (P3HT):[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM)基聚合物太阳能电池为研究模型, 考察其在不同加热温度下(50~110 °C)持续工作时的器件性能变化, 并对老化前后电池活性层结构演变和器件光电学性能进行了表征分析, 最后基于表征分析结果对富勒烯基聚合物太阳能电池的热诱导反常稳定性提升的机理给出了解释.

1 实验部分

1.1 实验材料

P3HT ($M_n=5.0\times 10^4$ g/mol, PDI=1.7, Rr=95%) 和PC₆₁BM(朔纶有机光电科技(北京)有限公司); ZnO墨水溶液(丙酮溶剂, 10 mg/mL)(实验室自制); 1,2-二氯苯(99.5%, 西格玛奥德里奇(中国)).

1.2 器件制备

活性层溶液配制: P3HT和PC₆₁BM共混溶于1,2-二氯苯溶液(质量比为1:1, 总浓度为40 mg/mL), 之后置于充满N₂气氛的手套箱内于50 °C搅拌8 h.

器件制备: 首先依次用清洗液、丙酮和异丙醇超声清洗ITO玻璃基底, 之后用臭氧清洗机对其进行30 min表面处理; 在清洗干净的ITO基底上旋涂ZnO墨水, 转速为2000 r/min, 旋涂时间1 min, 接着对其进行120 °C热退火10 min; 待样品冷却至室温后, 转至手套箱中旋涂活性层薄膜, 旋涂速率为600 r/min, 旋涂时间为1 min, 成膜后快速将基片置于带有盖的表面皿溶剂退火1.5 h, 之后进行120 °C热退火10 min; 最后在真

空腔体内于 4.0×10^{-4} Pa真空下在活性层表面分别沉积10 nm的MoO₃和100 nm的Al电极, 最后制得如图1所示结构的聚合物太阳能电池器件, 用于后续测试.

1.3 表征

1.3.1 器件性能表征

太阳能电池的光电转换效率通过测试*J-V*曲线获得, 测试时器件置于充满氮气的手套箱中起保护(以防测试过程中, 器件与空气中水氧接触导致性能衰减), 利用100 mW·cm⁻² (AM 1.5G) (Verasol-2, LED 3A Sun simulator, Newport)的模拟光源照射电池, 然后通过Keithley 2400输出电流信号, 最后经测试系统处理得*J-V*曲线并计算得各性能参数, 如开路电压(open circuit voltage, V_{OC})、短路电流(short circuit current, J_{SC})填充因子(fill factor, FF)和光电转换效率(power conversion efficiency, PCE). 外量子效率(external quantum efficiency, EQE)测试系统为实验室搭建, 以一个150 W的卤钨灯(Osram 64610)模拟一个太阳标准光强, 结合单色仪(卓立汉光, Omini-λ300)对光谱进行机械调制, 然后将测得的光电响应信号利用*I-V*转换器(苏州德睿科仪)和锁相放大器(Stanford Research Systems SR 830)转换为电压信号, 最后得到EQE图谱.

1.3.2 器件热稳定性表征

电池器件寿命测试均在一个太阳能电池寿命测试系统(PVLT-G8001M, 苏州德睿科仪有限公司)上进行. 整个测试过程符合ISOS-L-1标准, 电池器件未封装置于手套箱内(H₂O < 1×10^{-6} , O₂ < 1×10^{-6})持续光照, 并同时 对电池片进行加热(50、60、70、80、90、100和110 °C), 为了更真实地反应电池寿命, 各电池器件老化过程都100%外接负载(系统根据前一次测试结果计算得到负载值)以保证电池最大功率工作. 测试过程中, 系统周期性地测试器件性能记录参数.

1.3.3 薄膜形貌与结构分析

采用智能3D显微镜(Smartzoom 5, 上海蔡康光学仪器有限公司)和热场发射扫描电子显微镜及其附属设备X射线能谱仪(EDS)(Quanta 40FEG, 美国FEI公司)等对老化前后器件活性层表面形貌结构、元素分布等进行表征分析; 采用电子器件光电缺陷无损成像分析系统(FX2-MPL301-SIN,

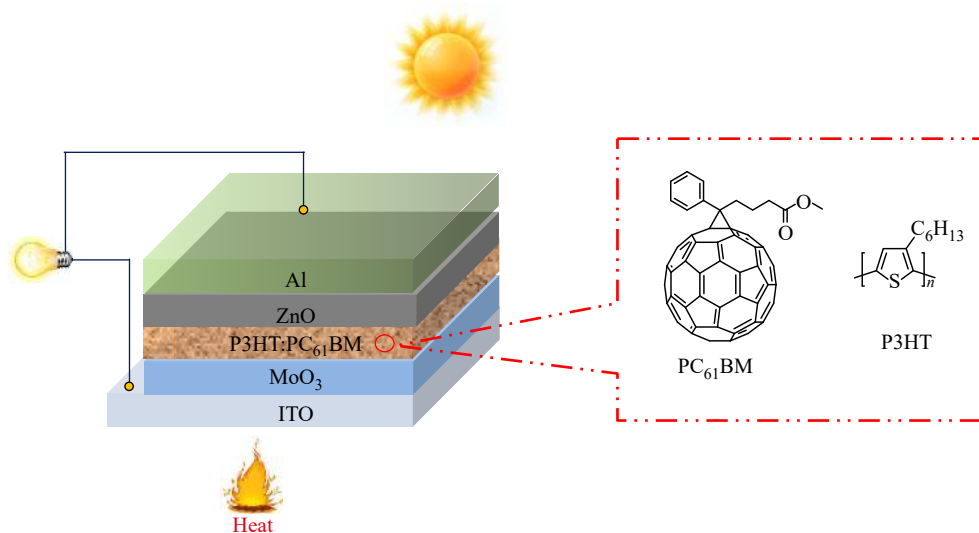


Fig. 1 The device structure of the polymer solar cell and the molecular structure of the donor and acceptor materials.

实验室搭建)对老化前后样品进行激光光束诱导电流成像(LBIC)成像表征分析, 研究老化前后器件光、电性能的变化; 采用PerkinElmer Lambda 750紫外可见光(UV-Vis)分光光度计对退火不同时间活性层薄膜吸收进行表征分析。

2 结果与讨论

2.1 P3HT:PC₆₁BM太阳能电池的高温稳定性研究

首先制备了一批如图1所示器件结构的聚合物太阳能电池, 从中优选一组器件性能相近的电池用于热稳定性测试. 优选器件的初始性能为 $V_{OC}=(0.607\pm 0.004)$ V, $J_{SC}=(9.04\pm 0.18)$ mA·cm⁻², FF=0.60±0.02, 最终器件PCE平均为3.30%. 将优选的电池器件置于太阳能电池寿命测试系统, 调节光源光强为标准光强, 对各电池器件持续光照, 并分别设置不同的温度(50、60、70、80、90、100和110 °C)加热电池, 周期性地测试电池性能并记录参数, 考察电池器件在不同温度下器件性能随时间变化过程。

图2和图3为不同退火温度下P3HT:PC₆₁BM电池性能随时间变化曲线图, 从图2可以看出, 当电池在较低加热温度(50~70 °C)下持续工作时, 电池性能持续衰减, 尤其器件 J_{SC} 衰减最为严重, 是导致电池衰减的主要因素. 另外, 可以明显地看出, P3HT:PC₆₁BM电池的性能衰减分为两个阶段: 器件先在前200 h内发生快速的“burn-in”指数衰减至初始性能的75%~80%^[17-19], 之后器件

性能基本保持稳定. 此外, 还可以看出, 随着加热温度的升高, 电池的“burn-in”衰减越快, 说明加热温度对器件的“burn-in”老化过程具有促进作用. 文献报道当加热温度高于活性层中聚合物给体材料的 T_g 时, 会提高聚合物给体的迁移能力^[15,20], 而这反过来也更容易促进富勒烯分子发生迁移聚集^[20], 进而提高富勒烯二聚反应速率. P3HT的玻璃化温度约为56 °C^[21], 因此在60~70 °C加热电池器件时, 电池活性层中的P3HT迁移能力增强, PC₆₁BM的迁移聚集加剧, 进而导致二聚反应加速, 因此在低温加热时器件的衰减速度随着加热温度的提高加快。

图3为进一步提高加热温度(80~110 °C)后器件性能随时间变化曲线图, 可以看出, 当加热温度超过80 °C时, P3HT:PC₆₁BM电池表现出一种反常的热诱导稳定性提升行为: 老化过程中, 所有电池于前10 h内器件性能陡然指数式衰减至起始性能的65%~80%, 之后开始快速恢复, 200 h后达到稳定. 从图3可以看出, 器件的4个参数(V_{OC} 、 J_{SC} 、FF和PCE)都发生了不同程度的性能陡然衰减又快速恢复的过程, 其中 J_{SC} 和FF的衰减表现更为明显, 这种反常的老化过程与大多数报道的富勒烯基聚合物太阳能电池的常温衰减过程都不相同^[17-19]. 众多研究证明, 聚合物太阳能电池的“burn-in”衰减主要是富勒烯分子的二聚导致^[22-24], 而从图3可以看出初期的高温加热可能加速了活性层中富勒烯的二聚过程. Durrant等^[25]报道PC₆₁BM低聚体在高温加热时会发生解离,

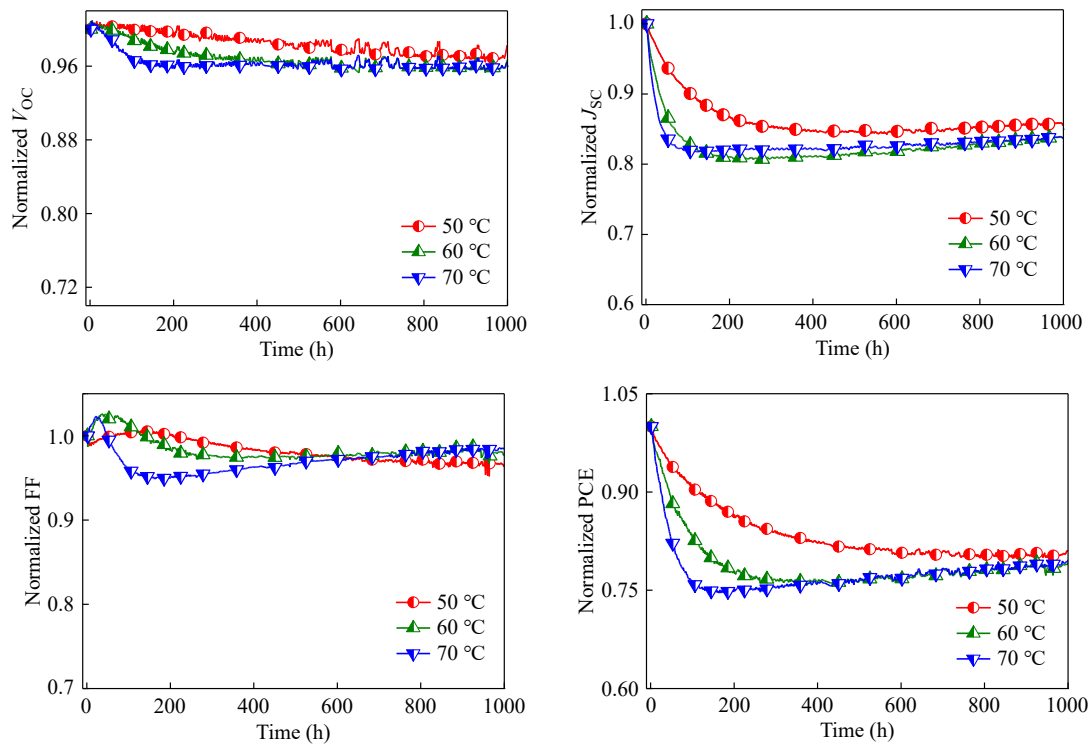


Fig. 2 Evolution of V_{OC} , J_{SC} , FF and PCE of P3HT:PC₆₁BM solar cells aged at 50–70 °C.

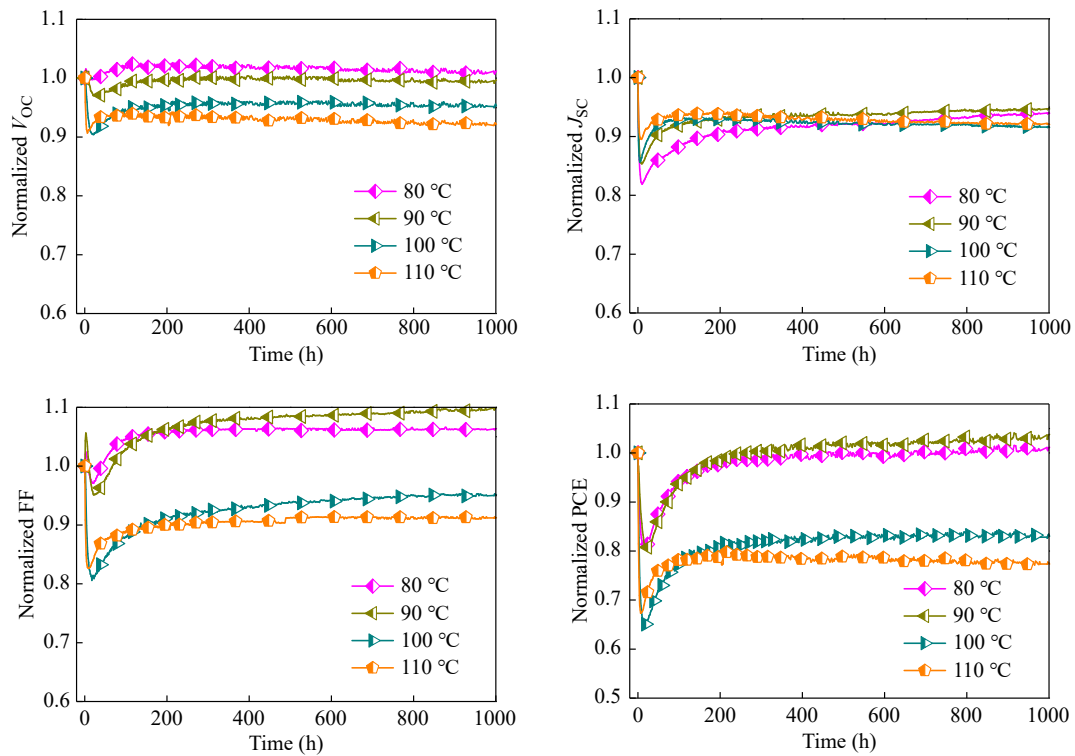


Fig. 3 Evolution of V_{OC} , J_{SC} , FF and PCE of inverted P3HT:PC₆₁BM cells aged at 80–110 °C.

于85 °C开始解离，到 ≥ 150 °C时几乎解离结束，该解离开始温度与本文电池出现反常热诱导衰减温度接近，因此本文中高温下电池的性能恢复行

为可能主要归因于PC₆₁BM二聚体的解离。值得强调的是，当加热温度为80~90 °C时，200 h后器件性能几乎恢复至起始性能的95%以上，而且后续

性能几乎不发生衰减,表现出优异的热稳定性;而当加热温度进一步提高达到100~110 °C时,虽然电池老化时也表现出性能恢复的过程,但最终只恢复到起始性能的75%~80%,后续缓慢衰减,这可能是由于温度太高导致电池活性层发生了过度的PC₆₁BM聚集,影响了电荷的分离与传输.

进一步放大对比高温(80~110 °C)老化时各电池前100 h衰减过程,如图4所示.从各器件 V_{OC} 的衰减曲线可以看出,高温下各电池前10 h的“burn-in”衰减速度与温度呈正相关,随着温度的升高,“burn-in”衰减速度越快,这可能是由于聚合物太阳能电池的“burn-in”衰减与富勒烯的二聚有关^[23],高温提高了富勒烯的迁移能力^[20,23],因此二聚反应加速.而从各器件的 J_{SC} 的衰减曲线又可以清晰地看出,各器件后续的性能恢复速度也与加热温度呈正相关,加热温度越高,器件性能恢复速度越快,这是因为高温有利于富勒烯二聚体的解离^[25],温度越高,富勒烯二聚体解离速度越快.此外,由于聚合太阳能电池FF影响因素较多,因此器件衰减过程中,FF老化曲线没有明显的规律.

为进一步验证P3HT:PC₆₁BM基聚合物太阳能

电池的反常热诱导稳定性提升行为,对电池器件进行了变温老化衰减测试:在电池持续光照老化过程中,前20 h采用较低温度(70 °C)对器件进行加热,后80 h采用高温(100 °C)加热.前文结果表明,电池老化过程中,器件 J_{SC} 衰减曲线具有代表性,可以很清晰地反应电池的反常规老化过程,因此这里采用电池 J_{SC} 的衰减曲线来表征器件老化过程,如图5所示.从图可以看出,在70 °C加热老化时,器件性能和前文中一样发生了快速的“burn-in”衰减,衰减为起始性能的66%;而后当突然把加热温度调为100 °C时,器件性能快速恢复,最终恢复至起始性能的80%,之后器件保持极高的稳定性.结果证明,高温加热确实有利于器件稳定性大幅提升,实现聚合物太阳能电池超高热稳定性.

对不同温度加热1000 h后器件进行性能表征,对应的器件 $J-V$ 曲线和EQE图请见图6,器件性能参数统计于表1.从图6和表1可以看出,老化后各器件的性能衰减主要由 J_{SC} 衰减引起.可以明显地看出,50~70 °C加热老化后的器件性能最差,器件所有参数都发生性能衰减,最终PCE衰减为初始性能的74%~80%;而80~90 °C加热老化

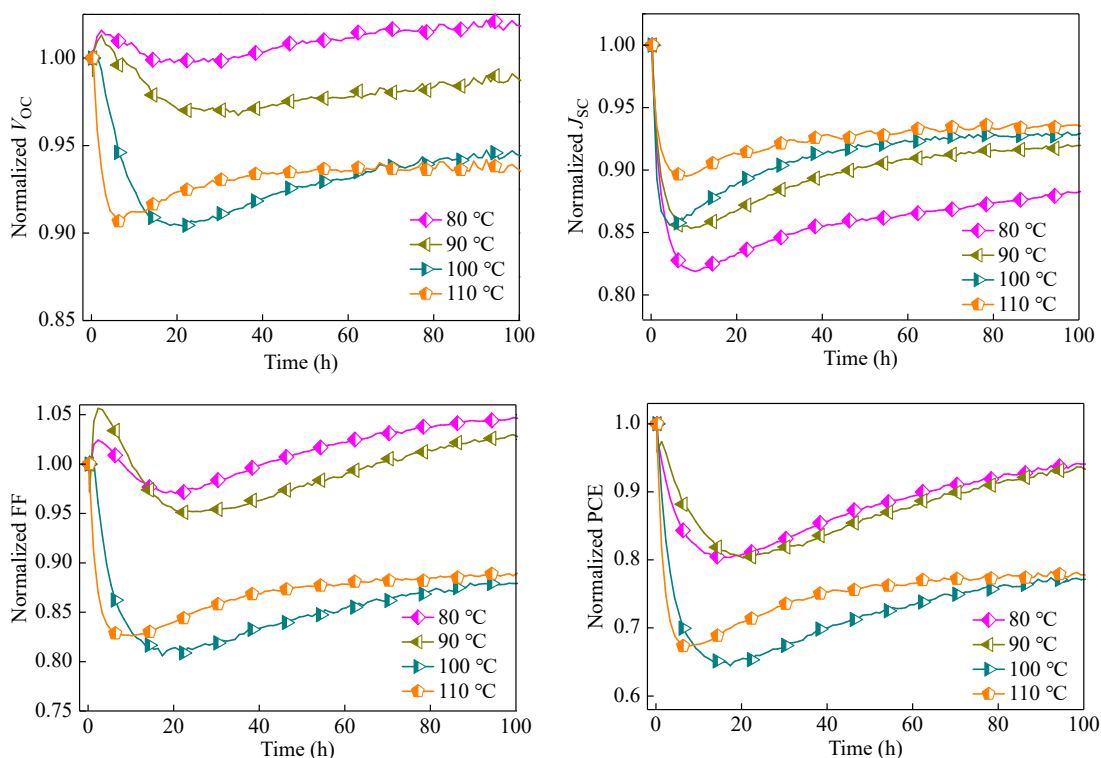


Fig. 4 Evolution of V_{OC} , J_{SC} , FF and PCE of inverted P3HT:PC₆₁BM cells aged at 80–110 °C for the first 100 h.

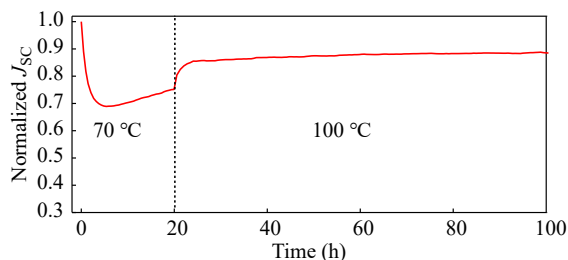


Fig. 5 J_{SC} degradation curve of inverted P3HT:PC₆₁BM cell when heating at different temperatures in sections (70 °C in the first 20 h, 100 °C in the last 80 h).

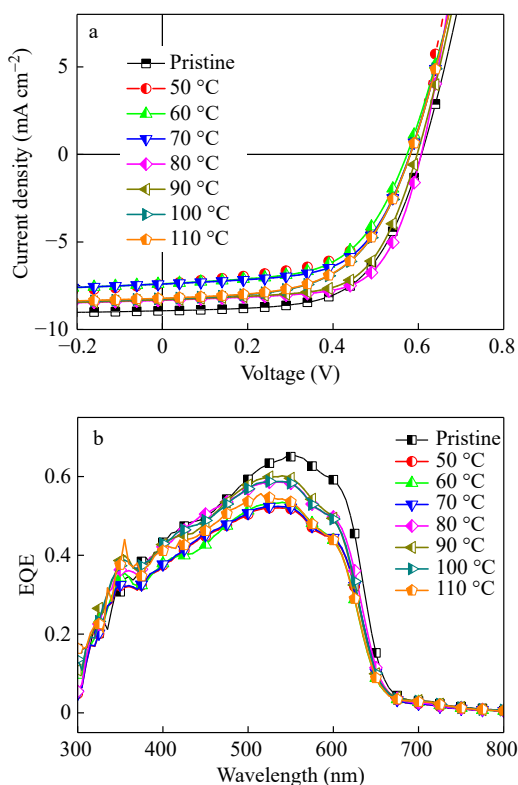


Fig. 6 (a) J - V curves and (b) EQE spectra of P3HT:PC₆₁BM solar cells before and after aging at different temperatures.

后的器件 V_{OC} 基本不变, J_{SC} 虽然衰减约 10%, 但 FF 优于起始值, 因此最终老化后性能和初始值基

本一致; 100~110 °C 加热老化后的器件各参数都发生不同程度的衰减, 其中 110 °C 老化器件衰减最多, 老化后器件性能为初始性能的 77%. 以上各器件老化后器件性能结果和老化曲线趋势相一致, 充分证明了该反常热诱导稳定性提升现象的可靠性. 另外, 从 EQE 图谱可以看出老化后各器件在 400~650 nm 范围的光电响应都发生了不同程度的衰减, 这与器件 J_{SC} 衰减趋势一致. 值得注意的是, 当加热温度大于 70 °C 时, 所有器件在 300~400 nm 范围的光电响应增强, 该范围对应 PC₆₁BM 的吸收范围^[26,27], 初步推测可能是高温导致了 PC₆₁BM 的聚集, 进而增强了其光电响应.

2.2 老化前后电池性能分析

为进一步分析高温加热对电池活性层结构演变以及验证前文关于电池老化机制的推断, 对老化前后活性层进行了 3D 显微镜和 SEM 形貌分析以及 EDX 元素分析. 图 7(f) 为本实验制备的太阳能电池片结构示意图, 在同一个玻璃基底上有 4 个 L 型的 ITO 底电极 (蓝色), 器件制备过程中活性层会覆盖整个玻璃基底, 最后在活性层上方蒸镀 4 个 L 型的 MoO₃/Al 电极 (灰色), 最终 L 型 ITO 和 L 型 MoO₃/Al 电极交叉重叠的区域即为电池的有效面积. 从结构图可以看出, 基底上的活性层会有一部分被顶电极覆盖, 其余部分未被电极覆盖, 实验中显微镜测试是从 ITO 玻璃一侧透过玻璃进行表征.

图 7(a)~7(e) 为不同温度老化前后有效面积活性层区域的显微镜图, 由于 50~70 °C 老化后电池活性层形貌和老化前样品几乎相同, 所以本文中只放了老化前和 80~110 °C 加热温度下老化后的器件活性层形貌图. 从图可以看出原始器件活性层有效面积均匀无任何缺陷点, 而当温度升至 80 °C

Table 1 Device characteristics of P3HT:PC₆₁BM solar cells before and after aging at different temperatures.

Temperature (°C)	J_{SC} (mA·cm ²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
Pristine	9.04±0.18	0.607±0.004	0.60±0.02	3.30±0.10 (3.38)
50	7.40	0.58	0.60	2.59
60	7.39	0.57	0.58	2.46
70	7.38	0.58	0.57	2.44
80	8.33	0.61	0.66	3.35
90	8.30	0.60	0.64	3.19
100	8.25	0.58	0.57	2.73
110	7.64	0.58	0.57	2.53

以上, 随着加热温度的升高, 活性层有效面积的缺陷点逐渐增多, 当加热温度为110 °C时, 活性层已形成大量的缺陷点, 这可能是导致器件在110 °C老化时性能无法完全恢复的主要原因(图3). 进一步扩大活性层表征范围, 结果如图8所示. 图

片左侧为无电极覆盖活性层区域, 右侧为有电极覆盖活性层区域. 可以看出, 当加热温度为80~90 °C时, 有/无电极覆盖区域活性层几乎未见缺陷点; 当加热温度为100 °C时, 无电极覆盖区域出现椭圆形结晶颗粒, 尺寸约为20~50 μm , 而电

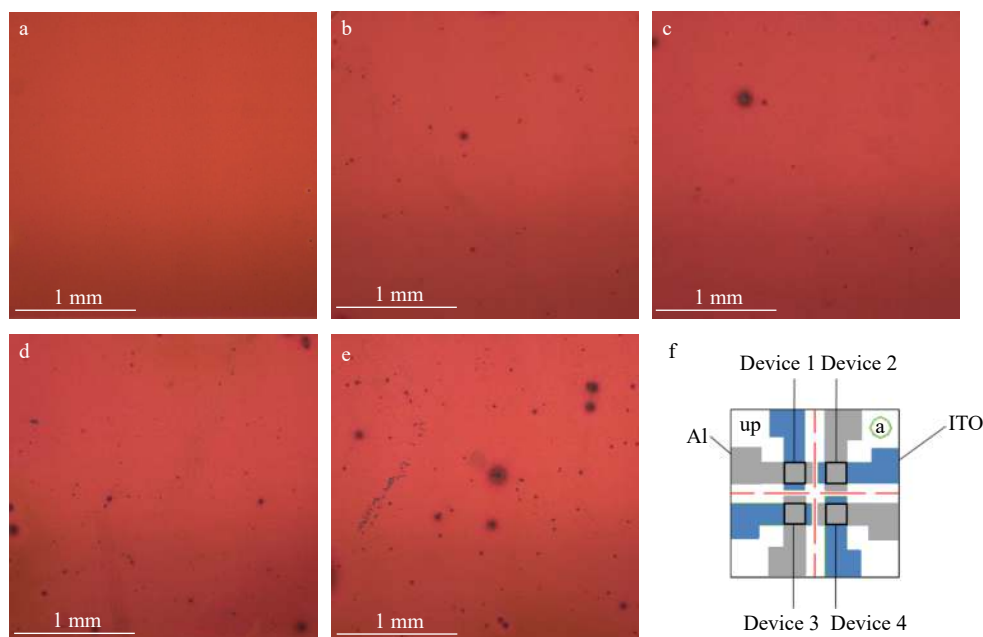


Fig. 7 Optical microscope images of the active layer of the P3HT:PC₆₁BM solar cells before (a) and after aging at different temperatures (b, c, d and e correspond to devices after aging at 80, 90, 100 and 110 °C, respectively) and (f) schematic diagram of the cell structure.

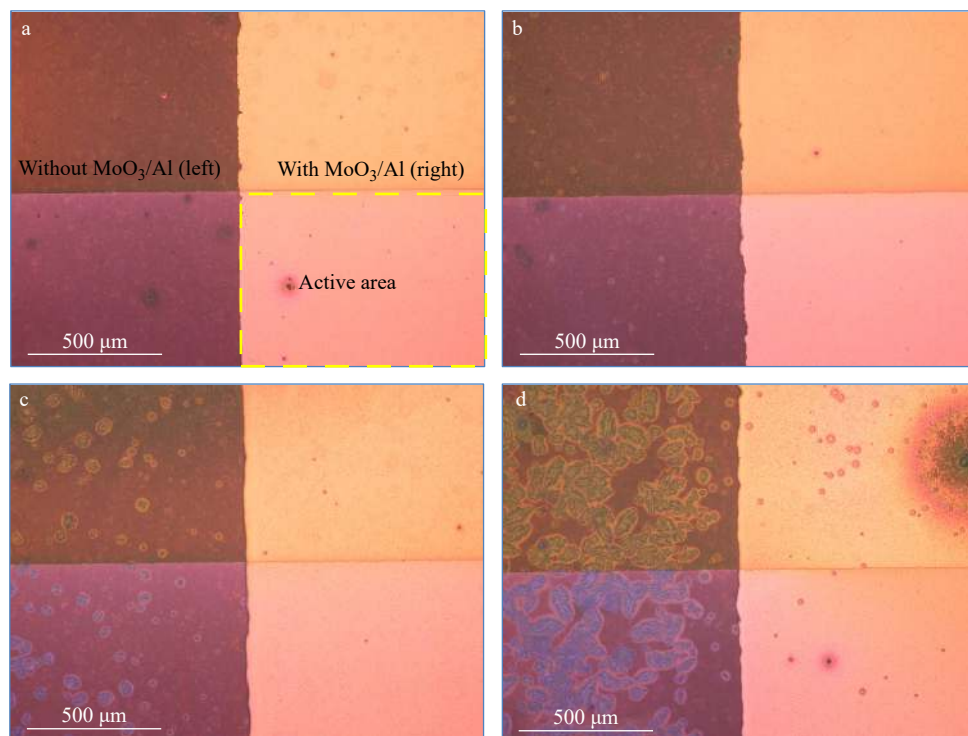


Fig. 8 Optical microscope images of the active layers of P3HT:PC₆₁BM solar cells after aging at different temperatures: (a) 80 °C, (b) 90 °C, (c) 100 °C and (d) 110 °C.

极覆盖区域几乎没有结晶物出现；而温度升高到110 °C时，活性层出现大量树叶状结晶颗粒，尺寸大于100 μm ，而同样的电极覆盖的活性层区域也开始出现少量结晶颗粒，尺寸约20 μm 。综上所述，温度越高非电极覆盖区域活性层结晶越严重，晶体尺寸越大，而蒸镀电极覆盖在活性层表面，可以有效抑制晶体的产生。大多数文献关于高温加热对电池活性层的影响研究中，都未蒸镀顶电极而对活性层直接加热进行形貌结构表征^[25,28]，这种方式显然不够严谨科学。据文献报道，聚合物太阳能电池活性层薄膜在高温持续加热时，会形成微米尺寸大小的富勒烯聚集体^[29-31]，因此初步推测薄膜中形成的结晶颗粒物应该为PC₆₁BM晶体。为进一步证实结晶物成分，对结晶物进行了EDX元素分析。PC₆₁BM和P3HT的分子式分别为C₇₂H₁₄O₂和(C₁₀H₁₈S)_n，从分子式可以看出，只有P3HT含S，而PC₆₁BM中含大量C，这些特征有助于区分材料成分。图9为100 °C老化后电极未覆盖区域活性层SEM图，右图为对应位点的元素分析结果。从图可以看出，无结晶区域的C和S原子百分比分别为21.47%和0.92%，而结晶区C含量远大于无结晶区域，原子百分比增加为50.86%，

同时S原子百分比下降为0.71%。显而易见，活性层表面的结晶物就是前文推测的PC₆₁BM晶体。

从活性层形貌结构表征分析结果可以看出，P3HT:PC₆₁BM电池在适中温度(80~90 °C)高温老化时，由于电极的抑制保护作用，有效区域的活性层形貌几乎没有改变，也未形成微米级PC₆₁BM结晶结构，但电池却表现出反常的热诱导反常稳定性提升的行为，这说明该反常的老化行为不是由富勒烯大量聚集结晶导致，而很有可能是由对活性层形貌结构影响不大的富勒烯二聚体解离造成。

采用LBIC表征老化前后器件光电性能来研究P3HT:PC₆₁BM电池高温老化机制，如图10所示。由于LBIC成像原理是点激光扫描薄膜，使其产生光电流，进而被仪器检测逐步成像形成LBIC图像，因此只有ITO和MoO₃/Al两电极交叉区域的活性层区域(有效面积)才会呈明亮的LBIC图像。从图10可以看出，加热温度为80~90 °C老化前后的电池器件活性层有效区域光电响应均匀，几乎无缺陷点，这进一步说明在该温度范围老化时电池活性层中PC₆₁BM未发生大量聚集结晶，因而活性层各区域给受体界面处电荷被有效分离；然

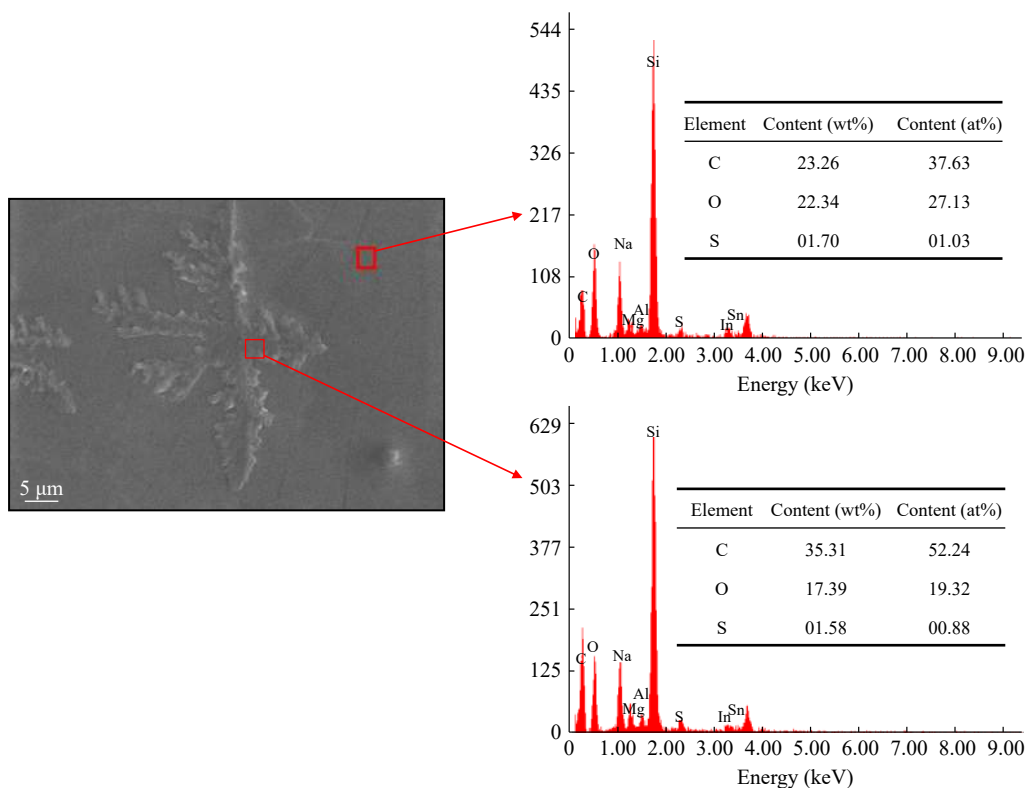


Fig. 9 SEM image (left) and EDX analysis (right) of the active layers of P3HT:PC₆₁BM solar cells after aging at 110 °C.

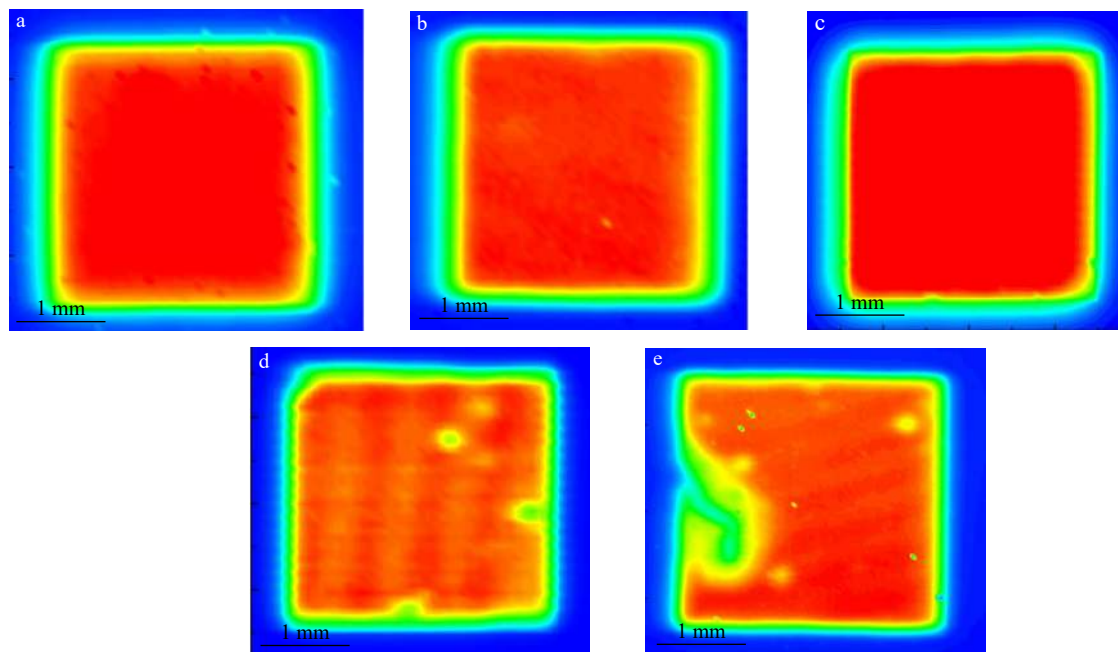


Fig. 10 LBIC maps of the active area of P3HT:PC₆₁BM solar cells before (a) and after aging at 80 °C (b), 90 °C (c), 100 °C (d) and 110 °C (e).

而, 当加热温度为100~110 °C时, 活性层缺陷增多, 尤其是加热温度为110 °C的薄膜样品出现大面积缺陷区域, 这与前文100~110 °C老化后活性层薄膜的显微镜图像结果(图7和8)一致. 根据前文结果, 缺陷点主要是高温活性层中PC₆₁BM大量结晶导致, 大量的富勒烯结晶抑制了给受体材料的电荷分离, 因而在活性层形成大量缺陷位点. 从活性层结构形貌表征和器件有效面积LBIC成像图可以看出, 当加热温度为100~110 °C时, 活性层薄膜中PC₆₁BM结晶严重, 这减少了活性层薄膜中给受体材料的有效接触面积, 抑制了电荷的分离传输, 因而电池在100~110 °C老化时性能无法恢复到原始性能水平.

众所周知, PC₆₁BM的二聚反应主要是由光照引发^[32], 为验证除光照外, 加热是否也会导致PC₆₁BM的二聚反应, 而这是否是导致P3HT:PC₆₁BM电池反常热稳定性提升行为的因素, 进一步进行了如下表征分析. 在暗态环境且充满N₂的手套箱内下, 对P3HT:PC₆₁BM薄膜进行80 °C退火, 并对退火不同时间的薄膜的吸收变化进行表征, 结果如图11(a)所示. 随着退火时间的延长, 薄膜在260和320 nm处的吸收都随着退火时间的加长, 强度逐渐减弱, Brabec等^[23]报道PC₆₁BM发生二聚会增加活性层薄膜在320 nm的吸收

强度, 这与本实验结果相反, 因此证明实验中高温加热不会诱导PC₆₁BM发生二聚. 相反, Arvanitidis等^[33]和我们课题组前期的研究结果^[24]表明, 高温加热反而会诱导PC₆₁BM二聚体的解离, 因此本文实验中对电池高温加热极有可能导致了前期光诱导生成的PC₆₁BM二聚体的解离, 这可能是引发器件热诱导反常热稳定性提升行为的主要因素. 此外, 从高温(80~110 °C)老化后各器件的EQE图谱可以看出, 老化后器件在330~400 nm范围的EQE响应强度(图11(b))增强, 而Brabec等^[23]研究发现PC₆₁BM二聚体的形成会降低器件在350~450 nm范围的EQE响应强度, 这说明高温加热虽然会诱发活性层中PC₆₁BM的结晶, 但抑制了其二聚行为, 因此器件表现出高的热稳定性.

为进一步验证前期推断, 又设计了如下验证实验. (1)首先在干净的石英片上旋涂一层PC₆₁BM薄膜, 晾干, 然后测试其吸收光谱; (2)将晾干的PC₆₁BM薄膜置于365 nm的紫外灯下持续辐照30 min, 测试其吸收光谱; (3)将辐照后的PC₆₁BM薄膜于100 °C热台上加热30 min, 测试其吸收光谱. 值得强调的是, 除样品测试外, 其他实验步骤都于充满氮气的手套箱进行, 以消除空气中水氧的影响. 测试结果如图11(c)所示, 可以看出PC₆₁BM薄膜在紫外光持续辐照30 min后, 薄膜

整体吸收减弱, 但320 nm处吸收却有所增强, 该处吸收归属于PC₆₁BM二聚体^[23], 因此证明紫外光持续辐照引发了PC₆₁BM的二聚反应, 进而使

薄膜整体吸收减弱. 进而对紫外光辐照后的PC₆₁BM薄膜进行100 °C加热, 最终薄膜整体吸收增强, 但320 nm处薄膜吸收却减弱了, 这说明

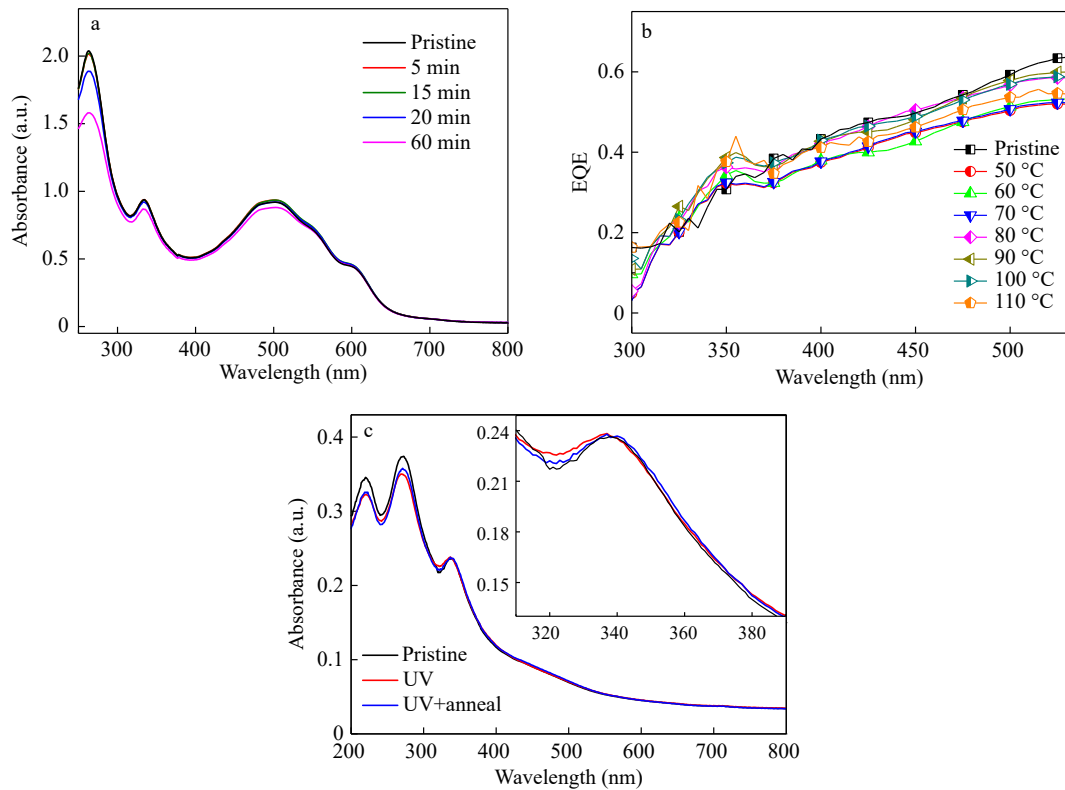


Fig. 11 UV-Vis spectra of P3HT:PC₆₁BM film heated at 80 °C (in dark) for different time (a), EQE spectra (300–500 nm) of P3HT:PC₆₁BM solar cells after aging at different heating temperatures (b) and UV-Vis spectra of PC₆₁BM film after different treatment conditions (c).

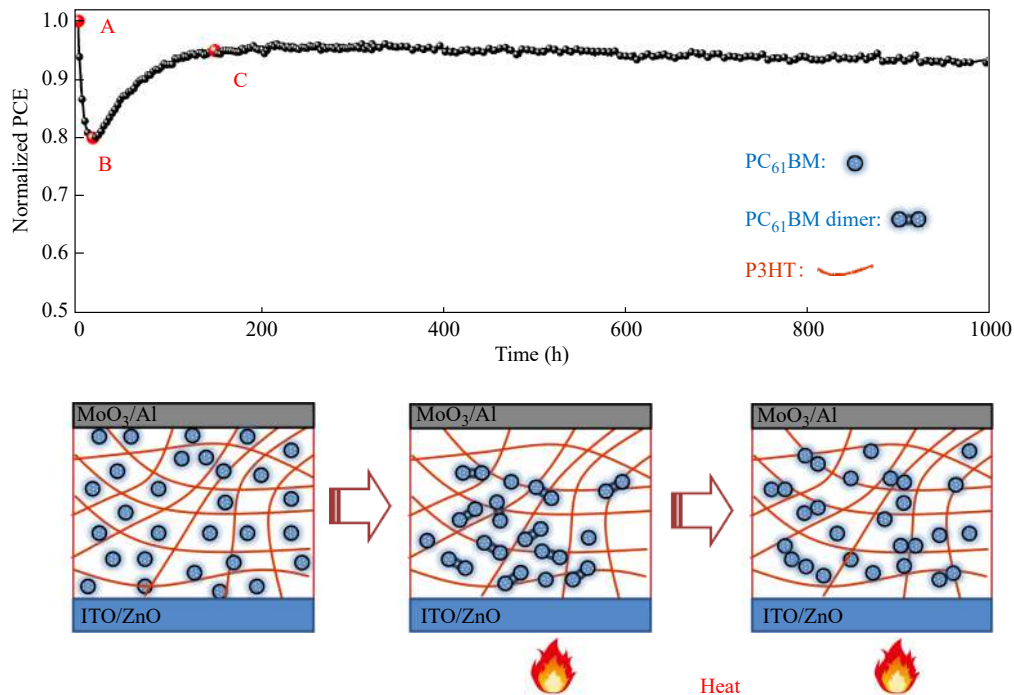


Fig. 12 Mechanism diagram of abnormal thermal decay behavior of P3HT:PC₆₁BM solar cells.

高温加热促使PC₆₁BM二聚体发生解离, 从而使薄膜吸收增强了. 实验结果又进一步证明了前文的机理推测.

2.3 老化机理

综上所述, 本文结果证明由于聚合物薄膜光伏电池普遍采用体相异质结结构, 前期虽然经过一系列工艺优化使聚合物太阳能电池光电转换效率达到最佳, 但此时电池活性层结构实际处于一种热力学亚稳态, 亚稳态的电池在工作过程中, 器件性能会随着时间的延长先发生急剧的指数式衰减, 随后表现为缓慢线性衰减, 直至失效; 而如果对器件进行初期的合适温度的热退火, 可以重排活性层结构使其达到稳定态, 从而大幅提高器件的稳定性乃至热稳定性. 基于前文表征结果并结合文献报道, 对富勒烯基聚合物太阳能电池的反常热老化行为给出如下机理解释(图12): 器件在高温老化时, 起初阶段(A点)电池活性层中PC₆₁BM由于高温加热迁移能力增强, 然后受光照发生快速的PC₆₁BM二聚过程(B点), 因而电池表现出快于众多文献报道的burn-in衰减过程(10 h); 而后富勒烯二聚体在高温下逐渐解离^[25], 因此电池性能逐渐恢复(C点); 随后由于器件一直处于

高温工作状态, 富勒烯分子即使发生部分迁移聚集或少量结晶, 但分子间未发生二聚反应, 对器件性能影响不大, 因此电池后续表现出高的热稳定性.

3 结论

本文系统考察了P3HT:PC₆₁BM基聚合物太阳能电池在不同加热温度下的老化过程, 发现电池在高温时(>80 °C)表现出一种反常的热诱导稳定性提升现象: 前10 h器件性能指数式陡然衰减, 然后快速恢复, 之后保持超长的器件高温稳定性. 研究表明, 富勒烯分子在高温光照下急速二聚及其高温解离过程是导致电池表现出反常热稳定性提升行为的主要因素. 此外, 实验结果还表明顶电极的覆盖可以有效抑制PC₆₁BM分子的聚集结晶过程, 而对电池器件进行初期合适温度的短期热退火有利于消除电池亚稳态, 提高电池的长期热稳定性. 本文初次报道了富勒烯基聚合物太阳能电池的反常热诱导稳定性提升现象并给出机理解释, 也为提高聚合物太阳能电池稳定性的提供了新的策略.

REFERENCES

- 1 Inganäs O. *Adv Mater*, 2018, 30(35): 1800388
- 2 Liu Q, Jiang Y, Jin K, Qin J, Xu J, Li W, Xiong J, Liu J, Xiao Z, Sun K, Yang S, Zhang X, Ding L. *Sci Bull*, 2020, 65(4): 272–275
- 3 Gevorgyan S A, Espinosa N, Ciammaruchi L, Roth B, Livi F, Tsopanidis S, Zufle S, Queiros S, Gregori A, Benatto G A D, Corazza M, Madsen M V, Hosel M, Beliatas M J, Larsen-Olsen T T, Pastorelli F, Castro A, Mingorance A, Lenzi V, Fluhr D, Roesch R, Ramos M M D, Savva A, Hoppe H, Marques L S A, Burgues I, Georgiou E, Serrano-Lujan L, Krebs F C. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(22): 1600910
- 4 Zhao J B, Li Y K, Yang, G F, Jiang K, Lin H R, Ade H, Ma W, Yan H. *Nat Energy*, 2016, 1: 15027
- 5 Huang J, Carpenter J H, Li C Z, Yu J S, Ade H, Jen A K Y. *Adv Mater*, 2016, 28(5): 967–974
- 6 Liu Y H, Zhao J B, Li Z K, Mu C, Ma W, Hu H W, Jiang K, Lin H R, Ade H, Yan H. *Nat Commun*, 2014, 5: 5293
- 7 Yan T, Song W, Huang J, Peng R, Huang L, Ge Z. *Adv Mater*, 2019, 31(39): 1902210
- 8 Lin Y, Adilbekova B, Firdaus Y, Yengel E, Faber H, Sajjad M, Zheng X, Yarali E, Seitkhan A, Bakr O M, El-Labban A, Schwingenschlögl U, Tung V, McCulloch I, Laquai F, Anthopoulos T D. *Adv Mater*, 2019, 31(46): 1902965
- 9 Bertho S, Janssen G, Cleij T J, Conings B, Moons W, Gadisa A, D'Haen J, Goovaerts E, Lutsen L, Manca J, Vanderzande D. *Sol Energ Mat Sol C*, 2008, 92(7): 753–760
- 10 Wang T, Pearson A J, Dunbar A D F, Staniec P A, Watters D C, Yi H N, Ryan A J, Jones R A L, Iraqi A, Lidzey D G. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(7): 1399–1408
- 11 Pearson A J, Wang T, Jones R A L, Lidzey D G, Staniec P A, Hopkinson P E, Donald A M. *Macromolecules*, 2012, 45(3): 1499–1508

- 12 Lee H, Park C, Sin D H, Park J H, Cho K. *Adv Mater*, 2018, 30(34): 1800453
- 13 Park S, Son H J. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 25830–25837
- 14 Rafique S, Abdullah S M, Sulaiman K, Iwamoto M. *Renew Sust Energy Rev*, 2018, 84: 43–53
- 15 Sachs-Quintana I T, Heumuller T, Mateker W R, Orozco D E, Cheacharoen R, Sweetnam S, Brabec C J, McGehee M D. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(25): 3978–3985
- 16 Conings B, Bertho S, Vandewal K, Senes A, D'Haen J, Manca J, Janssen R A J. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(16): 163301
- 17 Peters C H, Sachs-Quintana I T, Kastrop J P, Beaupre S, Leclerc M, McGehee M D. *Adv Energy Mater*, 2011, 1(4): 491–494
- 18 Li N, Perea J D, Kassar T, Richter M, Heumueller T, Matt G J, Hou Y, Gueldal N S, Chen H W, Chen S, Langner S, Berlinghof M, Unruh T, Brabec C J. *Nat Commun*, 2017, 8: 14541
- 19 Kong J, Song S, Yoo M, Lee G Y, Kwon O, Park J K, Back H, Kim G, Lee S H, Suh H, Lee K. *Nat Commun*, 2014, 5: 5688
- 20 Lindqvist C, Sanz-Velasco A, Wang E, Bäcke O, Gustafsson S, Olsson E, Andersson M R, Müller C. *J Mater Chem A*, 2013, 1(24): 7174–7180
- 21 Zhao J, Swinnen A, Van Assche G, Manca J, Vanderzande D, Mele B V. *J Phys Chem B*, 2009, 113(6): 1587–1591
- 22 Distler A, Sauer mann T, Egelhaaf H-J, Rodman S, Waller D, Cheon K S, Lee M, Guldi D M. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(1): 1300693
- 23 Heumueller T, Mateker W R, Distler A, Fritze U F, Cheacharoen R, Nguyen W H, Biele M, Salvador M, von Delius M, Egelhaaf H J, McGehee M D, Brabec C J. *Energ Environ Sci*, 2016, 9(1): 247–256
- 24 Yan L P, Yi J D, Chen Q, Dou J Y, Yang Y Z, Liu X G, Chen L W, Ma C Q. *J Mater Chem A*, 2017, 5(20): 10010–10020
- 25 Wong H C, Li Z, Tan C H, Zhong H L, Huang Z G, Bronstein H, McCulloch I, Cabral J T, Durrant J R. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1297–1308
- 26 Cook S, Ohkita H, Kim Y, Benson-Smith J J, Bradley D D C, Durrant J R. *Chem Phys Lett*, 2007, 445(4-6): 276–280
- 27 Tregnago G, Wykes M, Paterno G M, Beljonne D, Cacialli F. *J Phys Chem C*, 2015, 119(21): 11846–11851
- 28 Piersimoni F, Degutis G, Bertho S, Vandewal K, Spoltore D, Vangerven T, Drijkoningen J, Van Bael M K, Hardy A, D'Haen J, Maes W, Vanderzande D, Nesladek M, Manca J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2013, 51(16): 1209–1214
- 29 Campoy-Quiles M, Ferenczi T, Agostinelli T, Etchegoin P G, Kim Y, Anthopoulos T D, Stavrinou P N, Bradley D D C, Nelson J. *Nat Mater*, 2008, 7(2): 158–164
- 30 Kohn P, Rong Z X, Scherer K H, Sepe A, Sommer M, Muller-Buschbaum P, Friend R H, Steiner U, Huttner S. *Macromolecules*, 2013, 46(10): 4002–4013
- 31 Watts B, Belcher W J, Thomsen L, Ade H, Dastoor P C. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 8392–8397
- 32 Peters C H, Sachs-Quintana I T, Mateker W R, Heumueller T, Rivnay J, Noriega R, Beiley Z M, Hoke E T, Salleo A, McGehee M D. *Adv Mater*, 2012, 24(5): 663–668
- 33 Meletov K P, Arvanitidis J, Christofilos D, Kourouklis G A, Davydov V A. *Chem Phys Lett*, 2016, 654: 81–85

Study on the Abnormal High Temperature Thermal Stability of Polymer:Fullerene Photovoltaic Cells

Ling-peng Yan^{1,2,3*}, Wen-sheng Zhao², Yong-zhen Yang^{2*}, Hua Wang^{2,4}, Xu-guang Liu¹, Chang-qi Ma^{3*}

(¹Institute of New Carbon Materials, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600)

(²Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024) (*³Printed Electronics Research Center,*

Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences (CAS), Suzhou 215123)

(⁴College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600)

Abstract The power conversion efficiency of polymer solar cells (PSCs) is approaching commercial requirements, but its poor stability has become the next key challenge before the commercialization of PSCs. The high temperature working environment is what PSCs must endure in actual work, so it is necessary to improve the thermal stability of PSCs. Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl (P3HT):[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM)-based PSCs was used as a research model to investigate its degradation behavior at different annealing temperatures (50–110 °C). The results show that the PSCs exhibit an abnormal thermally induced stability enhancement behavior. During the high temperature aging process, the power conversion efficiency (PCE) of PSCs abruptly decay 20%–25% within the first 10 h, and then quickly recovered within 200 h, and finally remained stable for a long time (1000 h). Optical microscopy and laser beam induced current imaging characterizations prove that the top electrode covering can effectively inhibit the aggregation and crystallization of PC₆₁BM in the active layer, so the abnormal aging behavior of the PSCs is not caused by the large amount of aggregation of PC₆₁BM. Ultraviolet-visible absorption and external quantum efficiency characterizations prove that continuous high-temperature heating does not promote PC₆₁BM dimerization, but facilitates the dissociation of PC₆₁BM dimers. Based on all the above experimental results, it is speculated that the dimerization of PC₆₁BM and the dissociation of its dimer at high temperature are the main reasons for the abnormal thermal stability enhancement of PSCs. This study also reveal that the newly prepared PSCs are actually in a metastable state, and a short-term thermal annealing of the device in the early stage is helpful to improve the stability of PSCs. This research work not only explains the thermally induced abnormal stability enhancement mechanism of fullerene-based PSCs, but also provides a new strategy to improve the stability of PSCs.

Keywords Polymer solar cell, Thermal stability, Degradation, Metastable state, Fullerene

* Corresponding authors: Ling-peng Yan, E-mail: lpyan2014@sinano.ac.cn

Yong-zhen Yang, E-mail: yzytut@126.com

Chang-qi Ma, E-mail: cqma2011@sinano.ac.cn