[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201909019

www.whxb.pku.edu.cn

给体/受体双梳型共轭聚合物的“协同结晶”

耿延候

天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072

Crystalline Cooperativity in Double-Cable Conjugated Polymers

GENG Yanhou

School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China.

Email: yanhou.geng@tju.edu.cn.

Published online: September 11, 2019.

(a)双梳型共轭聚合物 P1 和 P2 的化学结构式及其退火过程中相分离示意图; (b1, b2) P1、P2、对应的给体与受体的吸收光谱; (b3, b4) P1 和 P2 的 DSC 图; (c) P1 和 P2 退火过程中的形貌变化; (d, e) P1 和 P2 退火过程中的结晶行为变化。

高分子科学中传统聚合物(聚乙烯、聚苯乙烯等)的结晶行为研究历经数十年的积累, 聚合物的链拓扑结构及规整性、结晶热力学、相态、结晶成核动力学、晶体生长动力学等物理过程已经形成系统的知识体系。无规共聚物、嵌段共聚物等特殊体系的组装形貌、受限结晶过程也有明确的描述。

Flory-Huggins理论可以定量推导聚合物溶液的混合熵、混合热、混合自由能等热力学性质, 同时多相体系的相分离过程也有定性定量的模型和表征方法。共轭聚合物(聚噻吩、聚吡咯、D/A共聚物等)是有机光电器件的活性材料, 其主链刚性大, 链之间的 π - π 相互作用强, 通常易形成片层堆积, 结晶

行为被广泛研究,已经形成较为完善的认识。尤其是给、受体共混相分离行为在有机太阳能电池领域获得了系统深入的研究。然而,目前双缆共轭聚合物的结晶行为尚缺乏细致研究。

给体/受体双缆型共轭聚合物是指主链为给体聚合物,侧链为受体片段,给、受体之间通过共价键连接的一类共轭聚合物。这类聚合物由于共价键的绑定,在薄膜中不易形成给、受体各自的聚集,所以给、受体各自活动受限,形貌稳定性好¹;此外给、受体之间拥有均匀的分子尺寸排布,接触界面最大化,有利于激子快速扩散至界面;同时,单一材料的器件加工工艺简单,易于大规模卷对卷印刷生产²。因此,基于双缆共轭聚合物的单组分有机太阳能电池具有潜在的应用前景³⁻⁷。但是这类聚合物中给、受体近距离均匀分布会导致严重的电荷复合,是限制该类材料性能提升的瓶颈之一。平衡激子扩散和电荷复合这对矛盾体的关键在于如何获得高质量的结晶。然而,目前双缆共轭聚合物结晶行为的研究报道很少,如何定性描述双缆共轭聚合物的结晶行为是揭示该类材料构效关系的核心。

近几年北京化工大学李伟伟教授课题组报道一系列应用于单组分有机太阳能电池的双缆共轭聚合物。他们发现对于相同的受体片段,不论选取结晶性强的主链⁸还是结晶性弱的主链⁹,相应的双缆聚合物薄膜不能形成规整的相分离结构。最近,该课题组通过对比研究两个特殊结构双缆共轭聚合物(图a)揭示了给、受体协同结晶是调控该类分子相分离的关键因素,首次在单组分太阳能电池领域提出协同结晶概念¹⁰。

这两个聚合物拥有相同的给、受体结构,在电池工作过程中与给、受体本征性质直接相关的参数没有差别,唯一不同的是受体片段的分布方式,因此这两个聚合物是从分子层面探究给、受体结晶行为和微纳相分离关系的理想模型。他们通过吸收光谱(图b1, b2)、DSC(图b3, b4)、薄膜表面形貌(图c)、二维X射线衍射(图d, e)等测试对聚合物的结晶行为进行了细致表征,发现P1在退火过程中给、受体协同结晶,P2在退火过程中受体PBI的过度结晶会“拉扯”主链,导致主链的结晶性变差。有机场效应晶体管测试表明,聚合物的电荷传

输性能与其结晶特性直接相关;同时,协同结晶调控相分离对聚合物光电性能的影响也反映在单组分光伏器件的性能参数上。此外,他们还和国家纳米科学中心刘新风研究员、东华大学唐正教授、上海交通大学刘烽教授合作,系统研究了该类电池在工作过程中激子扩散与电荷传输机制。

该研究工作近期以Research Articles形式在*Angewandte Chemie International Edition*上在线发表¹⁰。该工作表明了给、受体协同结晶对单组分有机太阳能电池形貌调控的重要性。我们期待对双缆共轭聚合物的结晶行为能有进一步的深入研究和理解,有力地推动我国在单组分有机太阳能电池材料乃至高效有机太阳能电池材料新体系的开发。

References

- (1) He, Y.; Heumüller, T.; Lai, W.; Feng, G.; Classen, A.; Du, X.; Liu, C.; Li, W.; Li, N.; Brabec, C. J. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900409. doi: 10.1002/aenm.201900409
- (2) Krebs, F. C.; Espinosa, N.; Hösel, M.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 29. doi: 10.1002/adma.201302031
- (3) Pierini, F.; Lanzi, M.; Nakielski, P.; Pawłowska, S.; Urbanek, O.; Zembrzycki, K.; Kowalewski, T. A. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4972. doi: 10.1021/acs.macromol.7b00857
- (4) Roncali, J.; Grosu, I. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801026. doi: 10.1002/advs.201801026
- (5) Tan, Z.; Hou, J.; He, Y.; Zhou, E.; Yang, C.; Li, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1868. doi: 10.1021/ma070052+
- (6) Feng, G.; Li, J.; Colberts, F. J. M.; Li, M.; Zhang, J.; Yang, F.; Jin, Y.; Zhang, F.; Janssen, R. A. J.; Li, C.; Li, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18647. doi: 10.1021/jacs.7b10499
- (7) Feng, G.; Li, J.; He, Y.; Zheng, W.; Wang, J.; Li, C.; Tang, Z.; Osvet, A.; Li, N.; Brabec, C. J.; Yi, Y.; Yan, H.; Li, W. *Joule* **2019**, *3*, 1765. doi: 10.1016/j.joule.2019.05.008
- (8) Liang, S.; Xu, Y.; Li, C.; Li, J.; Wang, D.; Li, W. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4584. doi: 10.1039/C9PY00765B
- (9) Yang, F.; Wang, X.; Feng, G.; Ma, J.; Li, C.; Li, J.; Ma, W.; Li, W. *Sci. China Chem.* **2018**, *61*, 824. doi: 10.1007/s11426-018-9241-0
- (10) Li, C.; Wu, X.; Sui, X.; Wu, H.; Wang, C.; Feng, G.; Wu, Y.; Liu, F.; Liu, X.; Tang, Z.; Li, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, doi: 10.1002/anie.201910489