



# 有机太阳能电池活性层垂直相分离构建技术的演进与发展态势

魏亚男, 黄辉\*

中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 101408

**摘要:** 近年来, 有机太阳能电池因轻质、低成本、柔韧性强及可折叠等特点备受瞩目, 且其能量转化效率在科研人员的持续努力下逐渐攀升。本文回顾了有机太阳能电池的发展历程、工作原理及核心性能参数。详细阐述了有机太阳能电池中, 逐层制备技术——构建良好的垂直相分离结构——在形貌调控、优化电荷传输路径及平衡电荷传输方面的优势, 从而有效提高器件性能。目前, 真空蒸镀、喷射沉积、薄膜转移及正交溶剂等方法均在此领域得到应用。然而, 当前制备工艺仍面临挑战, 尤其是给体和受体材料的自聚集性与相容性之间的平衡问题, 这对器件的光伏性能和稳定性至关重要。为应对这些挑战, 科研人员致力于构建优良的垂直相分离技术, 旨在优化电荷传输效率, 进而提升整体性能。总体而言, 调控活性层的垂直相分离在提升有机太阳能电池的能量转换效率、拓宽材料选择及优化制备方法等方面已取得显著成果, 并展现了巨大的应用潜力。

**关键词:** 有机太阳能电池; 垂直相分离; 逐层制备

**中图分类号:** T-1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1674-4969(2026)03-0277-15

## 引言

20 世纪以来, 科技的飞速发展是人类生活带来了前所未有的便利, 但同时也加剧了生态环境恶化和能源消耗过快的问题。随着全球经济的迅猛增长, 人类对化石燃料的需求持续攀升, 导致其储量急剧减

少。面对能源枯竭和环境问题的双重压力, 科研人员日益重视清洁能源和高效节能技术的研发<sup>[1-3]</sup>。在各种清洁能源中, 太阳能以其无毒、无污染、安全可靠且寿命长的特点脱颖而出, 被视为 21 世纪最具潜力的新能源<sup>[4]</sup>。因此, 太阳能电池作为光电转换的杰出代表, 其发展前景备受瞩目<sup>[3]</sup>。特别值得一提的是,

**收稿日期:** 2024-11-27; **修回日期:** 2024-12-27

**基金项目:** 中国博士后科学基金面上项目: 介电常数策略构筑高性能有机太阳能电池 (2024M753183)

**作者简介:** 魏亚男 (1991—), 女, 博士, 特别研究助理, 研究方向为有机光电器件。E-mail: weiyanan19@mails.ucas.ac.cn

\*黄辉 (1978—), 男, 博士, 教授, 研究方向为有机高分子半导体材料的合成与应用。E-mail: huihuang@ucas.ac.cn (通讯作者)

**引用格式:** 魏亚男, 黄辉. 有机太阳能电池活性层垂直相分离构建技术的演进与发展态势[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2026, 18(3): 277-291. DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20240146. CSTR: 32282.14.JES.20240146

WEI Y N, HUANG H. Evolution and Development Trend of Vertical Phase Separation of Active Layer Construction Technology for Organic Solar Cells[J]. Journal of Engineering Studies, 2026, 18(3): 277-291. DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20240146. CSTR: 32282.14.JES.20240146

有机太阳能电池以其轻质、柔韧性强和半透明的独特可折叠特性, 在工程应用领域中展现出了巨大的发展潜力。这些优势使得它们能够轻松融入可穿戴设备和物联网传感器, 不仅为建筑增添了装饰性的发电功能, 甚至还能作为汽车辅助电源使用<sup>[5]</sup>。在偏远地区供电、环境监测以及紧急救援等至关重要的应用场景中, 有机太阳能电池也发挥着不可或缺的作用。虽然目前仍面临效率和稳定性等挑战, 但随着科研的深入推进, 其能量转化率正稳步提升, 商业化前景也日益明朗<sup>[2]</sup>。

目前, 本体异质结结构(BHJ)的有机太阳能电池的能量转化效率(PCE)已经19%<sup>[6-13]</sup>, 甚至可以达到20%<sup>[14]</sup>, 此效率值已为商业化可行。但是, 相应的稳定性依旧是阻碍其商业化发展的重要瓶颈之一。这是由于给体和受体材料的随机分布, 使得载流子复合的几率增加, 造成了电荷输运不平衡, 最终限制能量转化效率的进一步提升<sup>[15]</sup>。并且, 在旋涂薄膜过程中, 整个体系为了达到稳定的状态, 活性层的混合溶液中具有较低表面能的组分倾向朝着具有较低表面能的空气界面聚集, 而与衬底表面能较接近的组分将倾向于聚集在底部被埋藏着的界面处。对于有机太阳能电池来讲, 这一性质直接影响着活性层材料在垂直方向上的分布, 从而影响了动力学的稳定性<sup>[16-17]</sup>。并且, 为了获得高性能的有机太阳能电池, 在器件制备的过程中需要一系列的预处理和后处理步骤, 例如: 给体和受体材料比例的优化调节、添加剂(液体、固体)的引入、溶剂退火、热退火等<sup>[18-22]</sup>。这些复杂的步骤无疑会增加有机太阳能电池加工的难度。然而, 采用逐层法制备的有机太阳能电池在某些方面可以减少预处理和后处理过程, 简化器件制备过程, 增加其商业化制备的可行性。并且, 采用此方法制备的器件有利于单独调控每层薄膜的形貌, 构建平衡的电荷传输过程, 也有利于在活性层薄膜和电极之间获得直接的电荷传输通道<sup>[23]</sup>。

因此, 本文概述了有机太阳能电池的发展历程, 并对其工作原理进行了简要介绍。文中综述了目前逐层制备构建有机太阳能电池垂直相分离活性层的方法, 并对该技术的普适性进行了初步探讨。同时, 也客观分析了当前研究中存在的问题和挑战, 以期为相

关领域的研究者提供有益的参考和借鉴。

## 1 有机太阳能电池的发展过程

邓青云博士<sup>[24]</sup>在1986年采用酞菁铜(给体: D)和花(受体: A)制备了具有D/A分层结构的有机光伏器件, 相应的能量转换效率接近于1%。在1995年, Heeger教授<sup>[25]</sup>提出的本体异质结结构(BHJ)的有机太阳能电池增加了给受体材料的接触面积, 缩短了激子传输距离, 提高了器件的光伏效率。2005年, Li等<sup>[26]</sup>通过调节活性层中溶剂的挥发速度、热处理过程, 制备的基于P3HT: PCBM给体和受体材料的有机太阳能电池的PCE实现了4.4%。2009年, Wu课题组基于聚合物给体材料PBDTTT与PC<sub>71</sub>BM制备的有机太阳能电池获得了6.77%的PCE<sup>[27]</sup>。2010年, 俞陆平教授研究团队基于PTB7: PC<sub>71</sub>BM体系获得了7.4%的能量转化效率<sup>[28]</sup>。2010年, 中国科学院化学研究所的李永舫院士研究团队<sup>[29]</sup>制备的基于P3HT: ICBA体系的有机太阳能电池的能量转化效率达到了6.5%。2014—2015年, 颜河团队<sup>[30-31]</sup>经过形貌调控, 使有机太阳能电池的能量转化效率达到10~11%。2015年, 占肖卫团队<sup>[32]</sup>开发了非富勒烯受体材料ITIC, 提高了有机太阳能电池的PCE。2019年, 中南大学邹应萍团队<sup>[33]</sup>采用新型的非富勒烯受体材料Y6, 基于PM6: Y6体系获得了15.7%的能量转化效率。目前, 北京航空航天大学孙艳明研究团队<sup>[7]</sup>基于PM6: L8-BO体系的有机太阳能电池获得了18.32%的PCE。经过研究人员不断的探索, 三元有机太阳能电池的能量转化效率可以保持在19%以上<sup>[8, 11-14, 34]</sup>; 叠层结构的有机太阳能电池的能量转化效率达到20%以上<sup>[35]</sup>。图1是有机太阳能电池发展的树状图。本文中提到的太阳能电池给体受体材料及其结构汇总于表1。

## 2 有机太阳能电池的工作原理及关键性能参数

### 2.1 工作原理

有机太阳能电池的分为四个过程, 包括激子产生、激子扩散、激子分离、电荷收集。①激子产生。

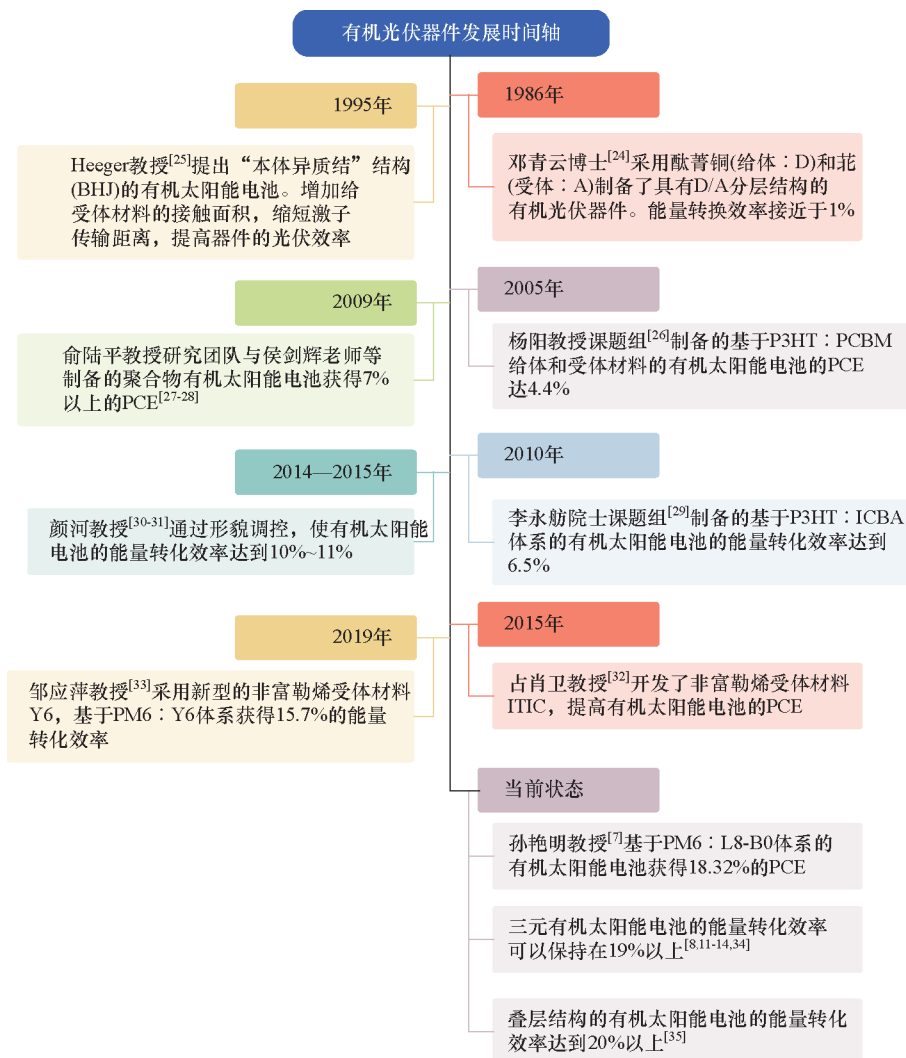


图1 有机太阳能电池的发展过程  
Figure 1 Development of organic solar cells

活性层材料吸收光能, 电子被激发后从最高占据分子轨道(HOMO)能级跃迁到最低未占据分子轨道(LUMO)能级, 从而产生激子(激子是靠静电力束缚的电子空穴对); ②激子扩散。因浓度梯度的存在, 激子扩散到给体和受体材料界面(激子的扩散距离大约为5~10 nm); ③激子分离。当激子到达给体和受体界面时, 激发态的电子-空穴对发生解离, 电子迁移到受体材料的LUMO能级上, 空穴留在给体材料的HOMO能级上; ④电荷收集。电子经过受体材料的LUMO能级传输到阴极进行收集, 同时, 空穴经过给体材料的HOMO能级传输到阳极进行收集。

## 2.2 关键性能参数

能量转化效率PCE是有机太阳能电池最为关注的性能参数之一。有机太阳能电池光伏性能测试的标准条件为:  $T=25^{\circ}\text{C}$ , 大气质量(air mass, AM) 1.5G, 入射光功率 $P_{\text{in}}$ 为 $1000\text{ W/m}^2$ <sup>[36]</sup>。

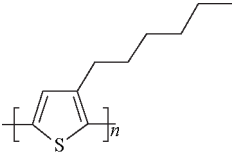
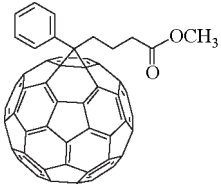
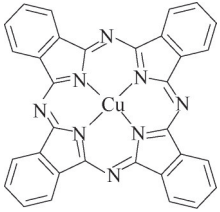
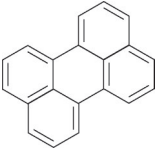
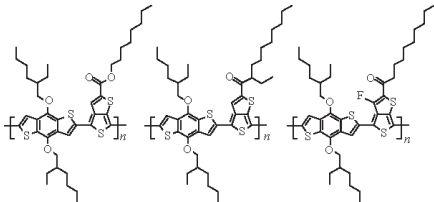
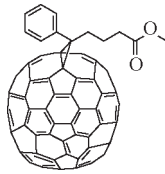
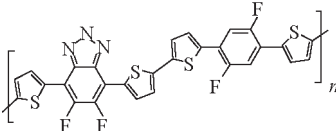
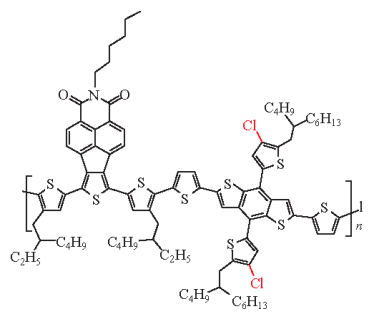
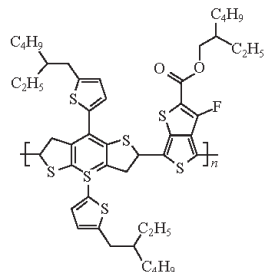
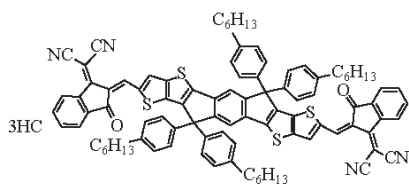
PCE可通过式(1)计算

$$\text{PCE} = \frac{V_{\text{oc}} J_{\text{sc}} \text{FF}}{P_{\text{in}}} \quad (1)$$

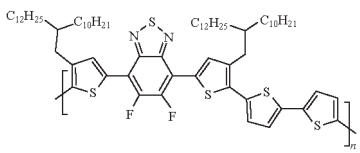
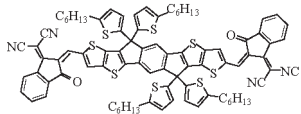
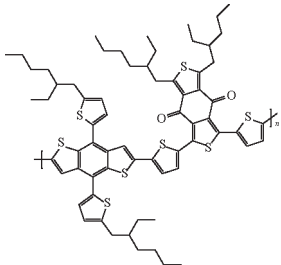
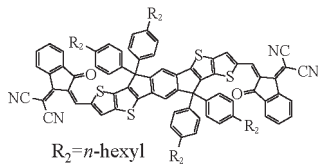
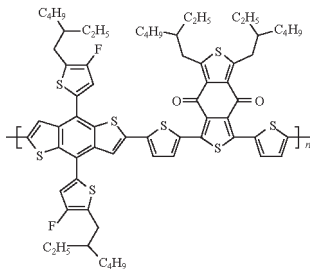
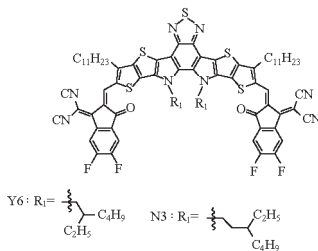
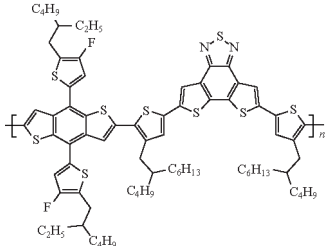
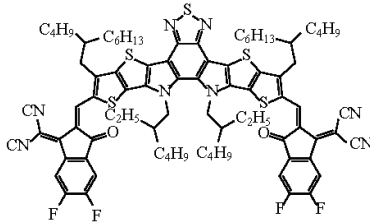
式中,  $P_{\text{in}}$ 代表输入功率, 为定值, 用于作为参考或比较的基础, W;  $V_{\text{oc}}$ 为开路电压, V;  $J_{\text{sc}}$ 为短路电流,  $\text{A/m}^2$ ; FF为填充因子, 无量纲。

表1 部分有机太阳能电池给体受体材料及其化学结构

Table 1 Donor and acceptor materials for some organic solar cells and their chemical structures

|          |                                                                                     |                     |                                                                                       |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| P3HT     |    | PC <sub>61</sub> BM |    |
| 酞菁铜      |    | 苉                   |    |
| PBDTTT   |   | PC <sub>71</sub> BM |   |
| PTFB     |  | IC <sub>60</sub> BA |  |
| PNTB6-Cl |  | IC <sub>70</sub> BA |  |
| PTB7-Th  |  | IT-M                |  |

续表

|          |                                                                                     |         |                                                                                       |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| PffBt-4T |    | ITIC-Th |    |
| PBDB-T   |    | ITIC    |    |
| PM6      |   | Y6, N3  |   |
| D18      |  | L8-BO   |  |

### 3 逐层制备有机太阳能电池

目前, 通过一步旋涂法制备本体异质结结构的有机太阳能电池 (BC 器件) 已获得了可观的能量转换效率。然而, BC 器件中给体和受体材料的随机分布导致了极其复杂的形貌形成过程<sup>[15, 37]</sup>。同时, 由于动力学和热力学的复杂性, 给受体材料在平衡自聚集性和相容性方面仍具有挑战性<sup>[38]</sup>。在形貌优化过程中, 需要调节给受体材料的比例、引入添加剂、筛选优良的溶剂等<sup>[3, 39-42]</sup>, 这会增加器件制备、形貌优化, 甚至是工业化生产的复杂性。

1986 年, 柯达公司邓青云博士<sup>[24]</sup>使用酞菁铜为

给体材料、茈为受体材料制备的双层结构的有机光伏器件获得的效率接近 1%。1998 年, Granström 等<sup>[43]</sup>分别将给受体材料制备到两个玻璃基底上, 将两个玻璃相对构成有机太阳能电池, 其制备的双层的有机太阳能电池的 PCE 为 1.9%。近些年, 众多研究人员关注于逐层法制备有机太阳能电池的研究, 其效率也获得了不断地突破。目前, 常用的方法有真空蒸镀法<sup>[44]</sup>、薄膜转移法<sup>[15, 45-46]</sup>、喷射沉积法<sup>[47]</sup>、正交溶剂法<sup>[21]</sup>的旋涂工艺逐层制备有机太阳能电池。并且, 基于环境友好型的要求和商业化的要求, 一些新的方法也在不断被报道和研究。

### 3.1 真空蒸镀法

真空蒸镀法 (vacuum-deposited method) 是将待镀的材料和被镀的基板放置在真空腔室中。在合适的真空度下, 经过加热, 使待镀材料蒸发或升华, 以直接飞行到被镀基板表面上凝聚成膜。真空蒸镀法, 需要较高的真空条件, 此方法可以形成均一的、高纯度的薄膜<sup>[48]</sup>。按照实验要求, 可达到顺序依次沉积, 有利于逐层制备有机太阳能电池的活性层材料。通过调节沉积顺序、沉积速率、沉积模式可灵活的控制有机薄膜的内部形貌<sup>[49]</sup>。并且, 该方法能在不同基底表面上沉积金属、半导体、合金、绝缘体、化合物及部分有机聚合物薄膜; 沉积的薄膜纯度较高、速度较大; 可应用于大面积商业化生产。

在2005年, Forrest团队<sup>[50]</sup>通过精细调控源蒸发温度、衬底温度、载气流量以及腔室压力, 成功实现了对有机晶体尺寸和薄膜形貌的控制。两年后, 即2007年, Gommans课题组<sup>[51]</sup>采用真空沉积技术, 成功制备了亚酞菁薄膜, 并深入研究了其在有机太阳能电池中的光电性能。进入2011年, Kovacik等<sup>[44]</sup>利用

真空沉积法, 蒸镀出P3HT/PC61BM有机薄膜, 进而制备出具有平面异质结结构的有机太阳能电池, 其结构如图2所示。同年, Steinberger等<sup>[52]</sup>也取得了重要进展, 他们合成的A-D-A-D-A-T给体材料与PC<sub>61</sub>BM相结合, 通过真空蒸镀法制备出的平面异质结有机太阳能电池, 实现了1.56%的能量转化效率。

真空蒸镀法虽然适用于低分子量材料, 但却难以应用于处理高分子量有机聚合物。因此这类材料需要先溶于有机溶剂以形成均匀溶液, 然后再通过其他技术制备成薄膜<sup>[44]</sup>。此外, 真空蒸镀法还存在其他待解决的问题: 它需要在高真空环境下进行, 这不仅消耗大量能源和原料, 而且对于那些热稳定性不佳的材料而言, 加热过程中可能会发生分解, 从而使得该方法并不适用。因此, 为了满足有机薄膜逐层制备的需求, 研究人员亟需探索新的制备技术, 这也进一步激发了他们对多样化方法的探索和研究。

### 3.2 薄膜转移法

薄膜转移法 (film transfer method) 一般是在基底上制备一层均匀的薄膜, 然后将其转移到有机太阳

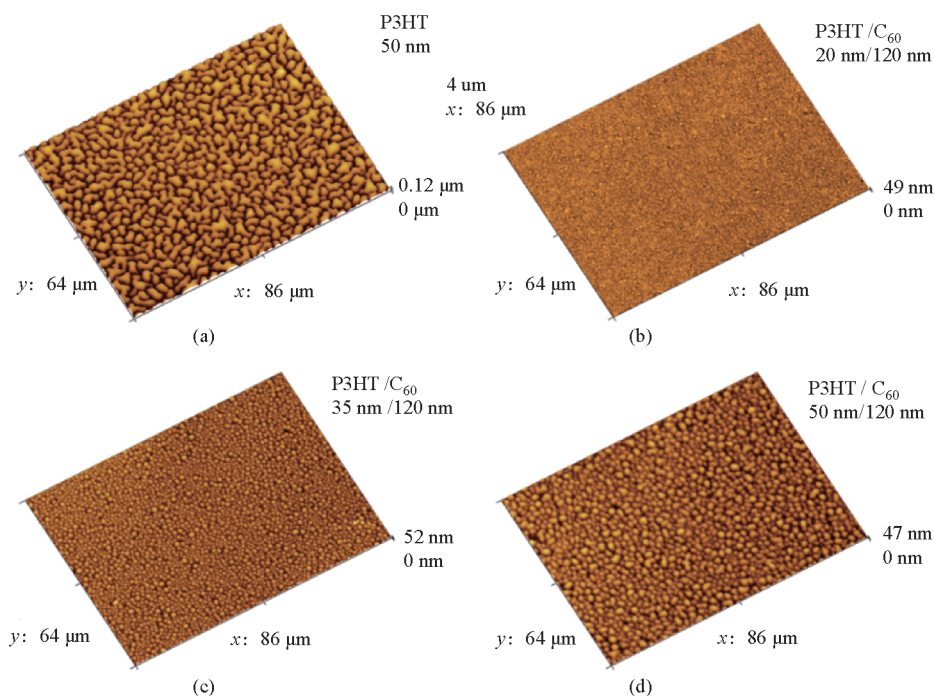


图2 真空沉积法制备的有机薄膜示意图<sup>[44]</sup>

Figure 2 Schematic diagram of organic films prepared by vacuum deposition<sup>[44]</sup>

能电池的基底上制备成器件。2011年, Tada等<sup>[53]</sup>利用膜转移法制备的基于P3HT/PCBM体系的有机太阳能电池获得了能量转化效率为0.4%。在转移过程中不需要加热和外压, 逐层制备的有机太阳能电池具有明显的给受体界面。2011年, Carter等<sup>[54]</sup>在施加外压的条件下, 利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)基底进行膜转移, 基于P3HT/PCBM体系获得了2.77%的能量转化效率。2014年, Kim等<sup>[55]</sup>采用膜转移法, 基于P3HT和IC<sub>60</sub>BA体系, 制备的有机太阳能电池的能量转化效率达到了5.95%。同时, 稳定性得到了提高。2017年, Huang等<sup>[56]</sup>利用薄膜转移法, 基于涂覆有聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)的聚碳酸酯(PC)衬底, 制备的有机太阳能电池的能量转化效率达到了12.25%。

2019年, Mohapatra等<sup>[15]</sup>在不需真空、外压的情况下, 通过薄膜转移法制备的基于P3HT:ICBA体系的有机太阳能电池的能量转化效率达到了3.67%, 如图3所示。

通过薄膜转移法能够根据实验的具体需求, 精准地实现薄膜的逐层转移与叠加, 这为制造复杂的分层器件提供了极大的方便。该方法所制备的给体薄膜与受体薄膜界限分明, 极大地方便了电荷的直接传输。然而, 尽管此方法在结构上具有显著优势, 但在提升有机太阳能电池的光伏性能方面, 其效果并不显著。这主要是因为给体与受体材料之间的接触面积相对较小, 同时两者的接触电阻较大, 这两个因素叠加导致了短路电流密度和填充因子的降低。为了突破这些限

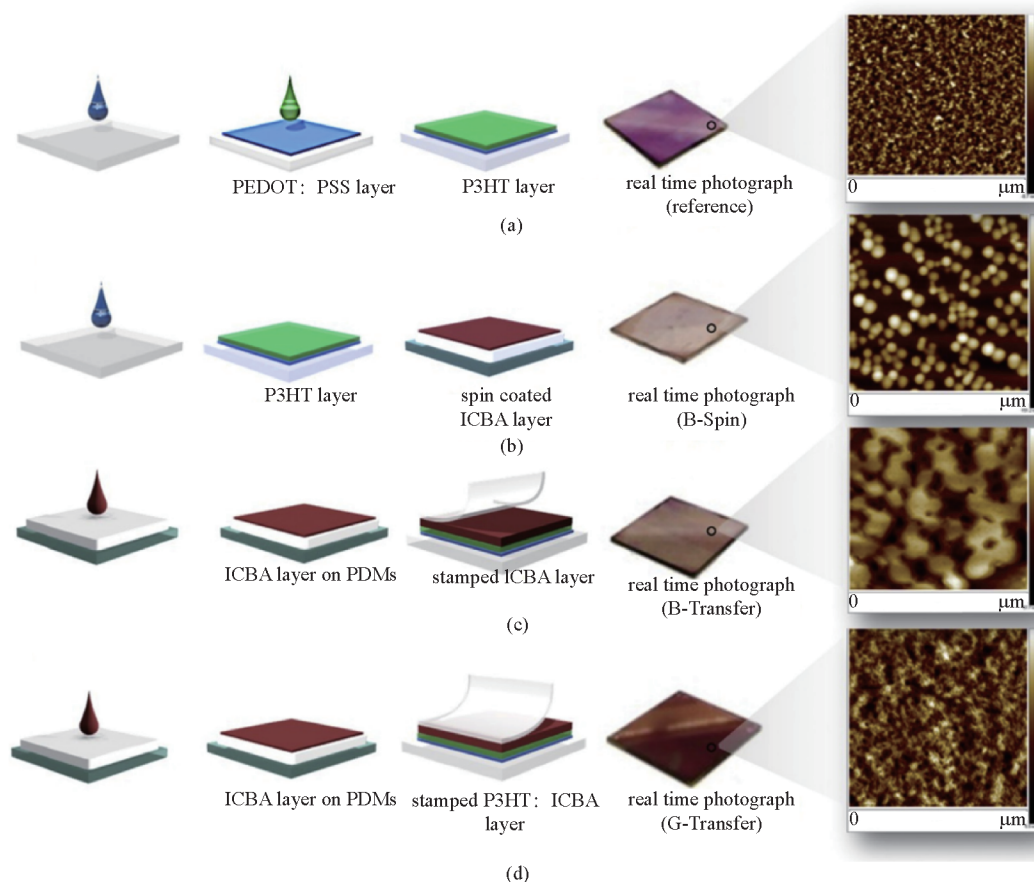


图3 薄膜转移法示意图、照片和AFM形貌图: P3HT粗糙度为2.42 nm(a); B-Spin薄膜, 粗糙度为60.1nm(b); B-Transfer薄膜, 粗糙度为16.1 nm(c); G-Transfer双层膜, 粗糙度为2.1 nm(d) <sup>[15]</sup>

**Figure 3** Schematic representation of the transfer printing of the active layer, a real time photograph, and the AFM morphology of P3HT, as-cast with an rms roughness of 2.42 nm (a); a B-Spin film, with an rms roughness of 60.1 nm (b); a B-Transfer film, with an rms roughness of 16.1 nm (c); and a G-Transfer bilayer, with an rms roughness of 2.1 nm (d) <sup>[15]</sup>

制, 研究人员们持续探索并尝试创新的实验手段。

### 3.3 喷射沉积法

喷射沉积法 (spray deposition) 将过热的液体材料经过高压惰性气体或机械力离心雾化以形成较小的液滴。液滴喷射到较冷的基底上经过冷凝形成沉积物。2012年, Chen等<sup>[47]</sup>基于 P3HT/PCBM 体系, 采用喷射沉积法制备的有机太阳能电池 (图4) 获得了 0.74% 的能量转化效率。但是, 喷射沉积法制备的薄膜存在一些问题, 例如厚度不均匀、控制不精确等。因此, 制备的有机太阳能电池在性能方面尚无较为突出的结果。

### 3.4 正交溶剂法

正交溶剂法 (orthogonal solvent method) 选用一种特殊溶剂, 这种溶剂仅对给体或受体材料中的一种具有良好的溶解性, 能够形成均一溶液, 而对另一种材料则无溶解能力。在逐层构建有机太阳能电池时, 可以使用这种溶剂来溶解可溶的材料 (例如受体材

料), 从而得到均匀的溶液。对于不溶于该溶剂的材料 (例如给体材料), 则选用常规的溶剂进行溶解。在分层制备有机太阳能电池的过程中, 首先旋涂常规溶剂制备的溶液, 随后再旋涂正交溶剂制备的溶液。这样的顺序能有效防止在旋涂过程中后者对前者的溶解, 确保每一层的清晰度和界面的稳定性。

2009年, Ayzner等<sup>[23]</sup>选用邻二氯苯和二氯甲烷作为正交溶剂逐层旋涂 P3HT/PCBM, 获得了 3.5% 的能量转换效率。2012年, Wang等<sup>[57]</sup>选用二氯苯/二氯甲烷为正交溶剂逐层旋涂 (LBL法) P3HT/IC<sub>70</sub>BA 获得了 6.48% 的能量转换效率。2018年, Cui等<sup>[58]</sup>采用 LBL法逐层旋涂 PBDB-TFS1/IT-4F 获得了 13% 的能量转换效率。2019年, Hang等<sup>[59]</sup>选用氯苯和邻二甲苯作为正交溶剂分别溶解 PBDB-T 和 ITIC 制备了有机太阳能电池, 获得了 7% 能量转化效率。最近, 基于环境友好的发展需要和商业化应用的要求, 众多研究人员选用不含氯、不含苯环的溶剂溶解给受体材料。2019年, Dong等<sup>[60]</sup>选用不含氯的溶剂作为正交溶剂, 逐层旋涂 PM6/IT-4F 获得了能量转换效率

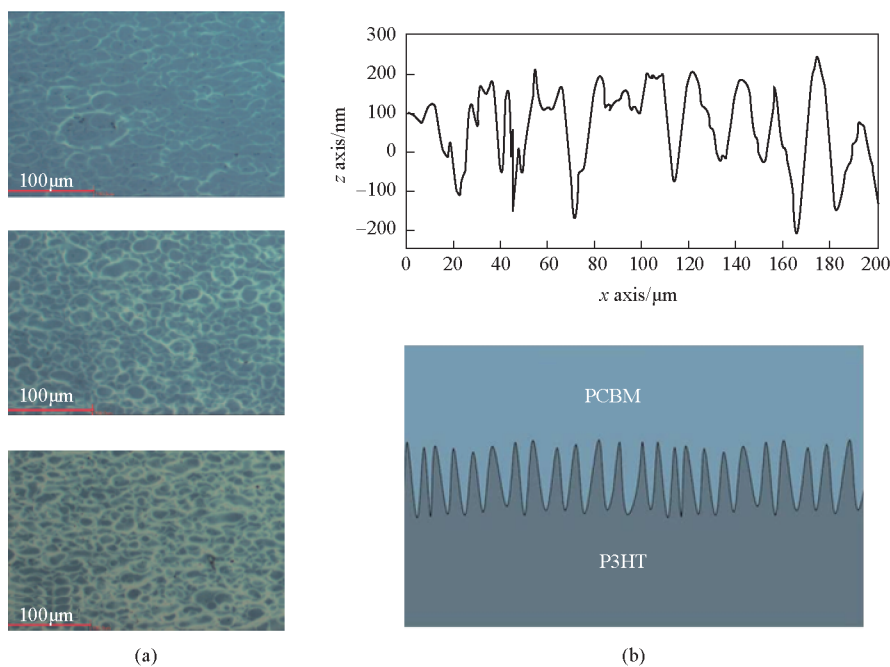


图4 厚度为 100、200 和 300 nm 的气刷 P3HT 薄膜的显微照片 (a); 空气刷沉积的 P3HT 薄膜的表面轮廓和 P3HT 与 PCBM 之间的界面示意图 (b)<sup>[47]</sup>

**Figure 4** Micrographs of air-brushed P3HT films with thickness of 100, 200 and 300 nm (a); Surface profile of the P3HT film deposited by air-brush and schematic diagram of interface between P3HT and PCBM (b)<sup>[47]</sup>

为 11.4% 的大面积 ( $1\text{ cm}^2$ ) 有机太阳能电池, 如图 5 所示。2019 年, Ye 等<sup>[61]</sup>选用环保型溶剂柠檬烯/2-甲基四氢呋喃作为正交溶剂分别溶解 PBnDT-FTAZ/IT-M, 采用逐层旋涂法制备了有机太阳能电池, 其 PCE 达到 12.5%。其中, 选用的溶剂为无氯、无芳香性的生态相容溶剂, 符合环境友好型发展的理念。

尽管正交溶剂法能够利用给体和受体材料溶解性的差异, 通过逐层旋涂法制备有机太阳能电池, 然而, 该方法的难点在于正交溶剂的选择。对于一些特殊体系, 筛选合适的正交溶剂是一个相当复杂的过程, 有时甚至很难找到满足需求的正交溶剂, 这成为限制其进一步发展的重要因素。

### 3.5 其他方法

除了以上方法外, 更多的研究人员希望找到一些局限性较小的方法逐层制备有机太阳能电池器件<sup>[62]</sup>。在 2019 年, 香港科技大学颜河教授的研究团队<sup>[63]</sup>提出了一种创新方法, 它巧妙利用了某些聚合物的温度聚集性特性。这种方法无需使用正交溶剂, 而是通过逐层旋涂的方式, 依次涂覆给体和受体材料 (图 6)。所谓的聚合物温度聚集性, 指的是这类聚合物在高温时表现出良好的溶解性, 但在低温下其溶解性会显著降低。基于这一特性, 研究团队在高温条件下旋涂有机聚合物给体材料, 随后降低温度, 再进行受体材料的旋涂。采用这种方法, 基于 PTFB-O/ITIC-Th 体系的有机太阳能电池实现了 11.8% 的能量转化效率。此外, 当此方法应用于其他具有温度聚集性的体系时, 相关器件也展现出了优异的性能, 从而验证了这种方法的广泛适用性。但此方法对于没有温度聚集性的材料仍然具有局限性。Colberts 等<sup>[64]</sup>通过利用聚合物-富勒烯体系共混物在水面自发扩散的性质, 将给受体共

混溶液滴在平静的水面上, 让其自发扩散成薄膜。约 20 s 后, 溶剂自行挥发。经过薄膜转移法, 制备成有机太阳能电池。采用此方法制备了一种双层的三元有机太阳能电池, 其效率达到了 5.9%。但是, 此方法中水面的平静程度、水平程度都会影响薄膜的厚度和均匀程度, 稍微的扰动都会严重影响薄膜的质量。2020 年, 北京航空航天大学孙艳明团队<sup>[65]</sup>开发了一种对聚合物批次不敏感的共轭聚合物, 通过逐层旋涂法制备的有机太阳能电池的能量转换效率为 16.5%。2020 年, 武汉大学的闵杰团队<sup>[66]</sup>采用逐层刮涂的方法制备了基于 PM6/Y6 的有机太阳能电池, 其能量转化效率为 16.35% ( $0.04\text{ cm}^2$ ) 和 15.23% ( $1\text{ cm}^2$ )。2021 年, Ning 等<sup>[67]</sup>通过材料设计调节了给体材料 PNTB6-Cl 的溶解性, 从而通过逐层旋涂法制备的基于 PNTB6-Cl/N3 的有机太阳能电池的能量转换效率为 17.59%。2021 年, Zhang 等<sup>[68]</sup>通过逐层旋涂法制备的三元器件的能量转换效率达到了 18.16%。2022 年, Qin 等<sup>[69]</sup>用固体添加剂逐层制备的有机太阳能电池的能量转化效率为 18.42%。Xu 等<sup>[70]</sup>逐层旋涂 PM6 和 L8-BO, 制备了具有 18.74% 的太阳能电池器件。He 等<sup>[71]</sup>通过逐层旋涂法制备了高效率和高稳定性的有机太阳能电池, 效率达到了 18.86%。笔者所在课题组<sup>[9]</sup>通过调控给体和受体材料在垂直方向上的分布, 基于 D18:L8-BO 体系获得了 19.05% 的能量转化效率, 此效率为当时二元有机太阳能电池的最高值。2023 年, Luo 等<sup>[8]</sup>采用环保型的无卤溶剂加工策略逐层制备的有机太阳能电池的效率达到 19.04%。2024 年, Zhang 等<sup>[72]</sup>采用双添加剂策略逐层制备的器件达到了 19.59% 的能量转化效率。因此, 逐层制备给体和受体材料以构建良好的垂直相分离结构, 进而获得高性能的有机太阳能电池仍是今后研究的热点。

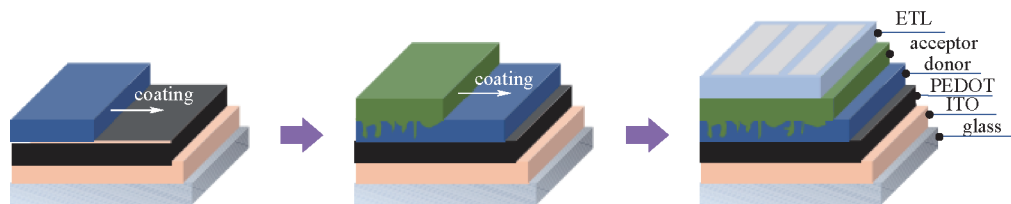


图 5 正交溶剂法制备的双层有机太阳能电池示意图<sup>[60]</sup>

Figure 5 Schematic diagram of organic solar cell prepared by orthogonal solvent method<sup>[60]</sup>

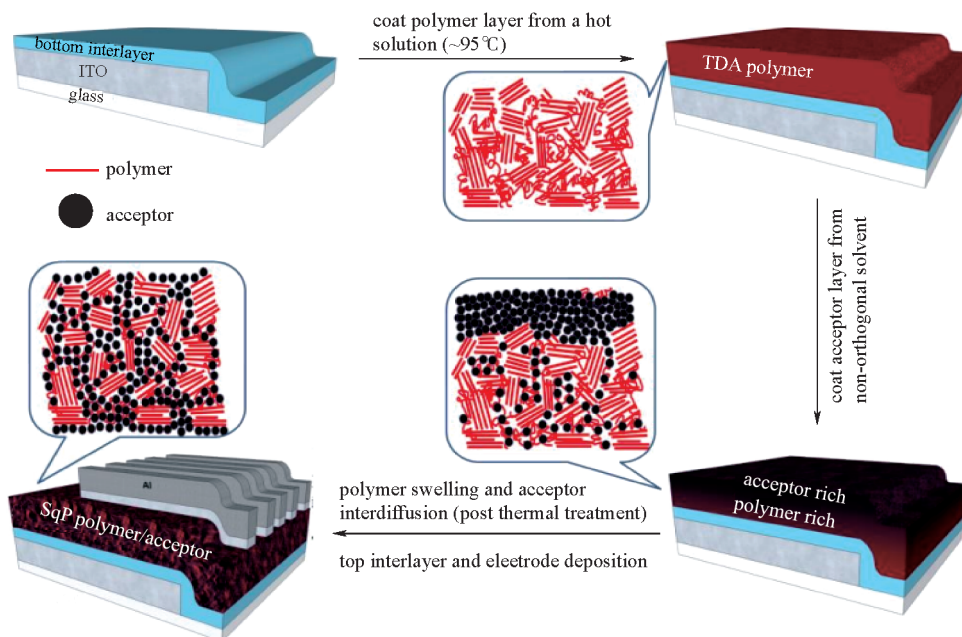


图6 利用逐层旋涂法形成的活性层形貌的示意图<sup>[63]</sup>

Figure 6 Cartoon representation of active layer morphology formation using layer-by-layer method<sup>[63]</sup>

## 4 结论

在有机太阳能电池的研究领域,活性层中给体与受体材料的分布对于器件的光伏性能具有至关重要的影响。通过回顾有机太阳能电池的发展历程、工作原理及其关键性能参数,本文详细阐述了逐层制备技术在构建垂直相分离结构中的优势。该技术能够优化活性层的形貌,改善电荷传输路径,从而显著提升器件的能量转换效率。

当前,科研人员已经开发了多种逐层制备技术,包括真空蒸镀法、喷射沉积法、薄膜转移法以及正交溶剂法等。这些方法在各自的应用场景下展现了良好的潜力,但也面临着不同的挑战。例如,真空蒸镀法适用于低分子量材料,但在处理高分子量有机聚合物时存在困难;薄膜转移法能够精确控制薄膜的逐层转移,但在提升光伏性能方面仍需进一步优化;喷射沉积法在薄膜厚

度均匀性方面仍需改进;正交溶剂法则面临着正交溶剂选择复杂的问题。尽管如此,通过逐层制备技术构建良好的垂直相分离结构,已经在提高有机太阳能电池的能量转换效率、拓宽材料选择范围以及优化制备方法等方面取得了显著成果。本文综述的这些技术不仅展示了逐层制备在有机太阳能电池领域的巨大应用潜力,也为未来的研究提供了有益的参考和借鉴。

展望未来,随着材料科学、化学以及制备技术的不断进步,逐层制备技术有望在有机太阳能电池领域发挥更加重要的作用。科研人员将继续探索新的材料体系、优化制备工艺,以期实现更高效率的有机太阳能电池,推动其在商业化应用中的进一步发展。同时,环保型溶剂的使用以及器件稳定性的提升也将成为未来的重要研究方向,以满足实际应用中对清洁、高效和可靠能源的需求。

## 参考文献

- [1] Zhang G Y, Zhao J B, Chow P C Y, et al. Nonfullerene acceptor molecules for bulk heterojunction organic solar cells[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(7): 3447-3507.

- [2] Xu B W, Hou J H. Solution-processable conjugated polymers as anode interfacial layer materials for organic solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(20): 1800022.
- [3] Gurney R S, Lidzey D G, Wang T. A review of non-fullerene polymer solar cells: from device physics to morphology control[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2019, 82(3): 036601.
- [4] Yoon T P, Ischay M A, Du J A. Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2: 527-532.
- [5] Hashemi S A, Ramakrishna S, Aberle A G. Recent progress in flexible—wearable solar cells for self-powered electronic devices[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(3): 685-743.
- [6] Liu X, Zhang Z, Wang C, et al. A pyrene-fused dimerized acceptor for ternary organic solar cells with 19% efficiency and high thermal stability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63: e202316039.
- [7] Fu J, Fong P W K, Heng L, et al. 19.31% binary organic solar cell and low non-radiative recombination enabled by non-monotonic intermediate state transition[J]. *Nature Communications*, 2023, 14, 1760.
- [8] Luo S, Li C, Zhang J, et al. Auxiliary sequential deposition enables 19%-efficiency organic solar cells processed from halogen-free solvents [J]. *Nature Communications*, 2023, 14, 6964.
- [9] Wei Y N, Chen Z H, Lu G Y, et al. Binary organic solar cells breaking 19% *via* manipulating the vertical component distribution[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(33): 2204718.
- [10] Zhu L, Zhang M, Xu J Q, et al. Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology[J]. *Nature Materials*, 2022, 21: 656-663.
- [11] He C L, Pan Y W, Ouyang Y N, et al. Manipulating the D: A interfacial energetics and intermolecular packing for 19.2% efficiency organic photovoltaics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(6): 2537-2544.
- [12] Sun R, Wu Y, Yang X R, et al. Single-junction organic solar cells with 19.17% efficiency enabled by introducing one asymmetric guest acceptor[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(26): 2110147.
- [13] Xu X P, Li Y, Peng Q. Ternary blend organic solar cells: Understanding the morphology from recent progress[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(46): 2107476.
- [14] Jiang Y, Sun S, Xu R, et al. Non-fullerene acceptor with asymmetric structure and phenyl-substituted alkyl side chain for 20.2% efficiency organic solar cells[J]. *Nature Energy*, 2024, 9: 975-986.
- [15] Mohapatra A, Singh A, Ali Abbas S, et al. Bilayer polymer solar cells prepared with transfer printing of active layers from controlled swelling/de-swelling of PDMS[J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103826.
- [16] Michels J J, Moons E. Simulation of surface-directed phase separation in a solution-processed polymer/PCBM blend[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(21): 8693-8701.
- [17] 黄辉, 魏亚男. 一种有机太阳能电池及其环保型溶剂保护的制备方法: CN112467036A[P]. 2021-03-09.  
Huang H, Wei Y. Organic solar cell and environment-friendly solvent protection preparation method thereof: CN112467036A[P]. 2021-03-09.
- [18] McDowell C, Abdelsamie M, Toney M F, et al. Solvent additives: Key morphology-directing agents for solution-processed organic solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1707114.
- [19] Ray B, Nair P R, Alam M A. Annealing dependent performance of organic bulk-heterojunction solar cells: A theoretical perspective[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(12): 3287-3294.
- [20] Liu L, Kan Y Y, Gao K, et al. Graphdiyne derivative as multifunctional solid additive in binary organic solar cells with 17.3% efficiency and high reproductivity[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(11): 1907604.
- [21] Yang W Y, Luo Z H, Sun R, et al. Simultaneous enhanced efficiency and thermal stability in organic solar cells from a polymer acceptor additive[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1218.
- [22] Song J L, Zhu L, Li C, et al. High-efficiency organic solar cells with low voltage loss induced by solvent additive strategy[J]. *Matter.*, 2021, 4(7): 2542-2552.
- [23] Ayzner A L, Tassone C J, Tolbert S H, et al. Reappraising the need for bulk heterojunctions in Polymer–Fullerene photovoltaics: The role of carrier transport in all-solution-processed P3HT/PCBM bilayer solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(46): 20050-20060.

- [24] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell[J]. Applied Physics Letters, 1986, 48(2): 183-185.
- [25] Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies *via* a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. Science, 1995, 270(5243): 1789-1791.
- [26] Li G, Shrotriya V, Huang J S, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends [J]. Nature Materials, 2005, 4: 864-868.
- [27] Chen H Y, Hou J H, Zhang S Q, et al. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency[J]. Nature Photonics, 2009, 3: 649-653.
- [28] Liang Y Y, Xu Z, Xia J B, et al. For the bright future: Bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% [J]. Advanced Materials, 2010, 22(20): E135-E138.
- [29] Zhao G J, He Y J, Li Y F. 6.5% efficiency of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and indene-C<sub>60</sub> bisadduct by device optimization[J]. Advanced Materials, 2010, 22(39): 4355-4358.
- [30] Liu Y H, Zhao J B, Li Z K, et al. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5293.
- [31] Zhao J B, Li Y K, Yang G F, et al. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents[J]. Nature Energy, 2016, 1(2): 15027.
- [32] Lin Y Z, Wang J Y, Zhang Z G, et al. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells[J]. Advanced Materials, 2015, 27(7): 1170-1174.
- [33] Yuan J, Zhang Y Q, Zhou L Y, et al. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core[J]. Joule, 2019, 3(4): 1140-1151.
- [34] Cui Y, Xu Y, Yao H F, et al. Single-junction organic photovoltaic cell with 19% efficiency[J]. Advanced Materials, 2021, 33(41): 2102420.
- [35] Zheng Z, Wang J Q, Bi P Q, et al. Tandem organic solar cell with 20.2% efficiency[J]. Joule, 2022, 6(1): 171-184.
- [36] Qi B Y, Wang J Z. Fill factor in organic solar cells[J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2013, 15(23): 8972-8982.
- [37] Nilsson S, Bernasik A, Budkowski A, et al. Morphology and phase segregation of spin-casted films of polyfluorene/PCBM blends[J]. Macromolecules, 2007, 40(23): 8291-8301.
- [38] Naveed H B, Zhou K, Ma W. Interfacial and bulk nanostructures control loss of charges in organic solar cells[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(10): 2904-2915.
- [39] Liu X Z, Wei Y N, Zhang X, et al. An A-D-A'-D-A type unfused nonfullerene acceptor for organic solar cells with approaching 14% efficiency[J]. Science China Chemistry, 2021, 64(2): 228-231.
- [40] Zhou K, Xin J M, Ma W. Hierarchical morphology stability under multiple stresses in organic solar cells[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4 (2): 447-455.
- [41] Jiang M Y, Bai H R, Zhi H F, et al. Two-pronged effect of warm solution and solvent-vapor annealing for efficient and stable all-small-molecule organic solar cells[J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(8): 2898-2906.
- [42] Meng L X, Wu S M, Wan X J, et al. Tuning the phase separation by thermal annealing enables high-performance all-small-molecule organic solar cells[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(7): 3168-3177.
- [43] Granström M, Petritsch K, Arias A C, et al. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes[J]. Nature, 1998, 395: 257-260.
- [44] Kovacic P, Sforzini G, Cook A G, et al. Vacuum-deposited planar heterojunction polymer solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(1): 11-15.
- [45] Wang D H, Choi D G, Lee K J, et al. Unexpected solid-solid intermixing in a bilayer of poly(3-hexylthiophene) and [6, 6]-phenyl C61-butyric acidmethyl ester *via* stamping transfer[J]. Organic Electronics, 2010, 11(8): 1376-1380.
- [46] Abdellah A, Falco A, Schwarzenberger U, et al. Transfer printed P3HT/PCBM photoactive layers: from material intermixing to device characteristics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(4): 2644-2651.
- [47] Chen Z, Deng Z B, Zhou M Y, et al. A poly-(3-hexylthiophene) (P3HT)/[6, 6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) bilayer organic solar cell fabricated by airbrush spray deposition[J]. Chinese Physics Letters, 2012, 29(7): 078801.
- [48] Wöhrle D, Meissner D. Organic solar cells[J]. Advanced Materials, 1991, 3(3): 129-138.
- [49] Li Y X, Sheriff H K M Jr, Liu X, et al. Vacuum-deposited biternary organic photovoltaics[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(45): 18204-18210.
- [50] Yang F, Shtein M, Forrest S R. Morphology control and material mixing by high-temperature organic vapor-phase deposition and its

- application to thin-film solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(1): 014906.
- [51] Gommans H H P, Cheyns D, Aernouts T, et al. Electro-optical study of subphthalocyanine in a bilayer organic solar cell[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(15): 2653-2658.
- [52] Steinberger S, Mishra A, Reinold E, et al. A-D-A-D-A-type oligothiophenes for vacuum-deposited organic solar cells[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(1): 90-93.
- [53] Tada A, Geng Y F, Wei Q S, et al. Tailoring organic heterojunction interfaces in bilayer polymer photovoltaic devices[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 450-455.
- [54] Park J Y, Hendricks N R, Carter K R. Solvent-assisted soft nanoimprint lithography for structured bilayer heterojunction organic solar cells [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2011, 27(17): 11251-11258.
- [55] Kim S, Koh J H, Yang X, et al. Enhanced device efficiency of bilayered inverted organic solar cells based on photocurable P3HTs with a light-harvesting ZnO nanorod array[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(6): 1301338.
- [56] Huang J, Wang H Y, Yan K R, et al. Highly efficient organic solar cells consisting of double bulk heterojunction layers[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(19): 1606729.
- [57] Li H, Wang J Z. Layer-by-layer processed high-performance polymer solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(26): 263901.
- [58] Cui Y, Zhang S Q, Liang N N, et al. Toward efficient polymer solar cells processed by a solution-processed layer-by-layer approach[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(34): 1802499.
- [59] Huang L Q, Jiang P, Zhang Y D, et al. Unraveling the morphology in solution-processed pseudo-bilayer planar heterojunction organic solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(29): 26213-26221.
- [60] Dong S, Zhang K, Xie B M, et al. High-performance large-area organic solar cells enabled by sequential bilayer processing *via* nonhalogenated solvents[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(1): 1802832.
- [61] Ye L, Xiong Y, Chen Z, et al. Sequential deposition of organic films with eco-compatible solvents improves performance and enables over 12%-efficiency nonfullerene solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(17): 1808153.
- [62] Tseng S R, Lin S C, Meng H F, et al. General method to solution-process multilayer polymer light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(16): 163501.
- [63] Arunagiri L, Zhang G Y, Hu H W, et al. Temperature-dependent aggregation donor polymers enable highly efficient sequentially processed organic photovoltaics without the need of orthogonal solvents[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1902478.
- [64] Colberts F J M, Wienk M M, Heuvel R, et al. Bilayer - ternary polymer solar cells fabricated using spontaneous spreading on water[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(32): 1802197.
- [65] Weng K K, Ye L L, Zhu L, et al. Optimized active layer morphology toward efficient and polymer batch insensitive organic solar cells[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2855.
- [66] Sun R, Wu Q, Guo J, et al. A layer-by-layer architecture for printable organic solar cells overcoming the scaling lag of module efficiency [J]. *Joule*, 2020, 4(2): 407-419.
- [67] Ning H J, Jiang Q J, Han P W, et al. Manipulating the solubility properties of polymer donors for high-performance layer-by-layer processed organic solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(11): 5919-5928.
- [68] Zhan L L, Li S X, Xia X X, et al. Layer-by-layer processed ternary organic photovoltaics with efficiency over 18%[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(12): 2007231.
- [69] Qin J Q, Yang Q G, Oh J, et al. Volatile solid additive-assisted sequential deposition enables 18.42% efficiency in organic solar cells[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(9): 2105347.
- [70] Xu X P, Yu L Y, Meng H F, et al. Polymer solar cells with 18.74% efficiency: From bulk heterojunction to interdigitated bulk heterojunction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(4): 2108797.
- [71] He C L, Pan Y W, Lu G H, et al. Versatile sequential casting processing for highly efficient and stable binary organic photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(33): 2270238.
- [72] Zhang F, Dai T, Li X, et al. Dual additive-assisted layer-by-layer processing for 19.59% efficiency quasi-bulk heterojunction organic solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 2414260. DOI:10.1002/adfm.202414260.

# Evolution and Development Trend of Vertical Phase Separation of Active Layer Construction Technology for Organic Solar Cells

WEI Yanan, HUANG Hui\*

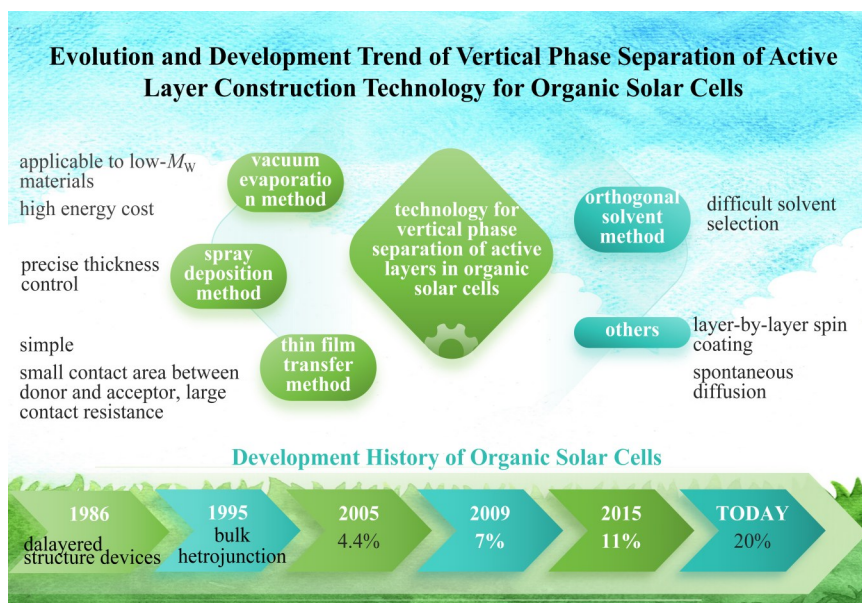
*School of Materials Science and Optoelectronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100048, China*

## Highlights

This article reviews the development, principle, and performance parameters of organic solar cells, and elaborates on the advantages and challenges of the layer-by-layer preparation technology for vertical phase separation structure, along with characteristics of various methods.

Despite challenges, the technology shows potential. Future research will center on new materials and process optimization to drive commercial development.

## Graphical Abstract



**Abstract:** At present, as the global energy and environmental situation is becoming increasingly severe, organic solar cells have become the focus of the scientific research field by virtue of their remarkable advantages such as being lightweight, low-cost, highly flexible and foldable. Thanks to the unremitting efforts of researchers, their energy conversion efficiency has been continuously rising. However, there are still many challenges on the road to commercialization. This article systematically reviews the development track and core performance parameters of organic solar cells, focuses on elaborating various methods, advantages and challenges of constructing vertical phase separation structures by means of layer-by-layer preparation techniques, and also looks forward to the future research trends.

The development of organic solar cells has a long history. Since Dr. Deng Qingyun fabricated a device with a D/A layered structure in 1986, it has gone through many key milestones. For example, the birth of the bulk heterojunction structure in 1995 greatly promoted its development process. Nowadays, remarkable breakthroughs have been achieved in energy conversion efficiency, and some research results have exceeded the 20% mark.

In the exploration of constructing vertical phase separation structures by layer-by-layer preparation techniques, a variety of methods have emerged. The vacuum evaporation method evaporates or sublimates materials into films in a vacuum chamber. Although it can precisely control the film morphology, it is limited to low-molecular-weight materials and is ineffective in dealing with high-molecular-weight organic polymers. Moreover, the high-vacuum environment brings high energy consumption and material limitations. The film transfer method has great advantages in the layer-by-layer operation of films by means of film preparation and transfer on a substrate, but the photovoltaic performance improvement is hindered due to the donor-acceptor contact problem. The spray deposition method atomizes liquids into condensates, but the uniformity of film thickness and the control precision are poor, which affects the battery performance. The orthogonal solvent method uses the difference in solvent solubility for spin coating. Although it can ensure interface stability, it is very difficult to screen orthogonal solvents. In addition,

innovative layer-by-layer preparation methods such as utilizing the temperature characteristics of polymers, water surface diffusion, material solubility adjustment, the development of new polymers and the application of additives are constantly emerging, which continuously promote the improvement of battery efficiency and also keep this research direction popular.

Although the current layer-by-layer preparation techniques have achieved remarkable achievements in constructing vertical phase separation structures and have made significant achievements in aspects such as efficiency improvement, material expansion and process optimization, bottlenecks still exist in each method. Looking ahead, with the continuous evolution of materials science, chemistry and preparation techniques, research on organic solar cells will continue to focus on the exploration of new materials and process optimization. Meanwhile, great importance will be attached to environmentally friendly solvents and device stability to fully accelerate its commercialization process, inject new vitality into the energy field and meet the urgent global demand for clean energy.

**.Keywords:** organic solar cells; vertical phase separation; layer-by-layer preparation