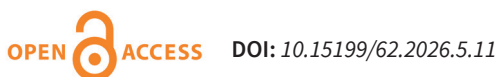


*Small-molecule acceptors in organic photovoltaic cells  
with a bulk heterojunction structure*

# Małocząsteczkowe akceptory w organicznych ogniwach fotowoltaicznych o strukturze heterozłącza objętościowego



*A review, with 37 refs., of photovoltaic cell development. The latest advances in this field were presented, including org. photovoltaic cells with bulk heterojunctions, which utilize small-molecule and polymer semiconductors with electron donor and acceptor properties. Particular attention was paid to fullerene and non-fullerene acceptor compds. used in the construction of bulk heterojunctions.*

**Keywords:** organic solar cells, bulk heterojunction, non-fullerene acceptors

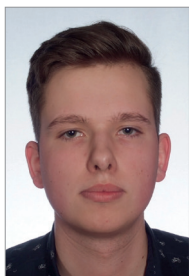
Przedstawiono w syntetyczny sposób historię budowania ogniw fotowoltaicznych. Przybliżono najnowsze osiągnięcia w tej dziedzinie, czyli organiczne fotoogniwa fotowoltaiczne z heterozłączeniem objętościowym, wykorzystujące półprzewodniki małocząsteczkowe i polimerowe o właściwościach elektronodonorowych i elektronoakceptorowych. Szczególną uwagę zwrócono na fulerenowe i niefulerenowe związki o charakterze akceptorowym wykorzystywane w budowie heterozłącza objętościowego.

**Słowa kluczowe:** organiczne ogniwa fotowoltaiczne, heterozłącze objętościowe, akceptory niefulerenowe

Analiza rozwoju technologii fotowoltaicznych wskazuje, że stanowią one jedne z najważniejszych technologii XXI w. Chociaż pierwsze działające ogniwa słoneczne opracowano już w pierwszej połowie lat 50. XX w., przez wiele dekad fotowoltaiczna konwersja energii pozostawała technologią niszową, a ogniwa fotowoltaiczne stosowano głównie w statkach kosmicznych i innych bardzo specjalistycznych urządzeniach. W XXI w. nastąpił spektakularny wzrost udziału ogniw fotowoltaicznych w wytwarzaniu energii elektrycznej, a moc nowych instalacji rosła niemal wykładniczo i wg sprawozdania Międzynarodowej Agencji

Energetycznej IEA (International Energy Agency) w 2024 r. osiągnęła niemal 600 GW.

Obecnie literatura poświęcona ogniwom fotowoltaicznym jest bardzo bogata, omawiane są zarówno problemy projektowania i syntezy składników do budowy ogniw, różne koncepcje konstruowania ogniw, badania ich wad i zalet oraz trwałości w warunkach długotrwałego użytkowania. Zdecydowana większość literatury powstaje w językach obcych, przede wszystkim w języku angielskim, a jej znaczna część ma charakter specjalistyczny i koncentruje się na analizie badań nad nowymi materiałami fotoaktywnymi.



Mgr inż. Maksymilian KIRYLUK w roku 2023 ukończył studia II stopnia na kierunku technologia chemiczna w Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Od marca 2024 r. jest zatrudniony na stanowisku Revenue Settlement Specialist w Zespole Finansów firmy Billennium SA, spółki działającej w sektorze IT. Specjalność – funkcjonalne materiały polimerowe, materiały wysokoenergetyczne.



Dr inż. Ireneusz WIELGUS (ORCID: 0000-0003-4918-9433) w roku 1995 ukończył studia w Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W 2000 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na tym samym wydziale, gdzie obecnie jest adiunktem w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów. Specjalność – technologia tworzyw sztucznych.

**\* Adres do korespondencji:**

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, e-mail: ireneusz.wielgus@pw.edu.pl

Celem pracy było przedstawienie podstawowych aspektów funkcjonowania ogniw fotowoltaicznych nowej generacji wraz ze wskazaniem najważniejszych, w ocenie autorów, osiągnięć w tej dziedzinie. Praca ułatwi zapoznanie się z podstawowymi pojęciami z zakresu budowy i analizy działania ogniw fotowoltaicznych oraz będzie wstępem do bardziej zaawansowanej lektury.

## Przegląd technologii fotowoltaicznych

Współczesny rynek ogniw fotowoltaicznych jest zdominowany przez ogniwa krzemowe, które charakteryzują się wysoką sprawnością konwersji mocy PCE (*power conversion efficiency*) oraz dużą trwałością<sup>1)</sup>. Ich wadą jest jednak energochłonny proces otrzymywania krzemu oraz jego krystalizacji, a także stosunkowo słabe właściwości mechaniczne, co w konsekwencji zawęża zakres możliwych aplikacji.

Z uwagi na właściwości elektronowe krzem jest półprzewodnikiem o niemal optymalnej, dla konwersji energii słonecznej, przerwie energetycznej ( $E_g = 1,12$  eV). Oprócz krzemu wykorzystuje się również inne nieorganiczne półprzewodniki o zbliżonej wartości przerwy energetycznej, przede wszystkim tellurek kadmu (CdTe,  $E_g = 1,45$  eV), a także czteroskładnikowy, mieszany siarczek miedzi, indu i galu (CIGS), którego przerwa energetyczna wynosi  $E_g = 1,2$  eV dla składu  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{S}_2$ <sup>2)</sup>. Poważną wadą tych ogniw jest natomiast toksyczność stosowanych metali ciężkich i wysoka cena m.in. indu, który w ostatniej dekadzie stał się niezwykle kosztownym surowcem.

Analizując współczesne technologie fotowoltaiczne, nie sposób pominąć ogniw perowskitowych, które w ostatnich latach stały się jednym z najbardziej dynamicznie rozwijających się kierunków badań w tej dziedzinie<sup>3)</sup>. W ostatnich 15 latach ogniwa te przyciągają uwagę zarówno środowiska naukowego, jak i przemysłu ze względu na prostotę ich konstrukcji, niski koszt wytwarzania oraz wysoką sprawność konwersji mocy<sup>3)</sup>. Niemniej jednak problemy związane z ich stabilnością eksploatacyjną oraz obecnością w nich toksycznych pierwiastków, takich jak ołów, pozostają istotnymi wyzwaniami dla dalszej komercjalizacji<sup>4)</sup>.

Innym typem ogniw fotowoltaicznych są ogniwa uczulane barwnikiem DSSC (*dye-sensitized solar cell*)<sup>5)</sup>. Podobnie jak w przypadku ogniw perowskitowych ich głównymi zaletami są stosunkowo prosta i niskokosztowa technologia wytwarzania. Dodatkowo DSSC charakteryzują się dobrą wydajnością w warunkach rozproszonego promieniowania słonecznego, co czyni je atrakcyjnymi do zastosowań w pomieszczeniach wewnętrznych<sup>5)</sup>. Do istotnych ograniczeń tej technologii należy niższa sprawność konwersji mocy w porównaniu z konwencjonalnymi ogniwami krzemowymi, a także problemy związane ze stabilnością, wynikające m.in. z obecności w ich konstrukcji ciekłego elektrolitu. Stąd też ich zastosowanie wciąż pozostaje ograniczone.

W kontekście przedstawionych wcześniej technologii, takich jak ogniwa krzemowe, perowskitowe oraz ogniwa barwnikowe, które wykorzystują komponenty organiczne, lecz nie są klasyfikowane jako w pełni organiczne, szczególną uwagę zwracają organiczne ogniwa fotowoltaiczne OPV (*organic photovoltaic cell*) oparte wyłącznie na materiałach organicznych. Szczególne zainteresowanie budzą układy oparte zarówno na akceptorach fulerenowych, jak i nowoczesnych materiałach bezfulerenowych, które w ostatnich latach przyczyniły się do istotnego wzrostu sprawności tych urządzeń. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne odróżniają się od powyżej opisanych tym, że składnikami ich warstw aktywnych są wyłącznie związki organiczne, czyli półprzewodzące polimery o charakterze elektronodonorowym wraz z pochodnymi fulerenów lub małowcząsteczkowymi półprzewodnikami o właściwościach elektronoakceptorowych<sup>6)</sup>. Istotną ich zaletą jest znacząco mniejszy ciężar w porównaniu z ogniwami zawierającymi półprzewodniki nieorganiczne oraz tzw. przetwarzalność z roztworu, co pozwala na nanoszenie warstwy technikami drukarskimi na podłoża różnego typu, od tkanin po szkło.

Ze względu na szerokie możliwości modyfikacji strukturalnej i chemicznej organicznych ogniw fotowoltaicznych (zarówno opartych na akceptorach fulerenowych, jak i bezfulerenowych), a także możliwość ich nanoszenia na różnorodne podłoża, dalsza część pracy zostanie poświęcona nie tylko analizie zjawiska fotowoltaicznego, lecz także omówieniu materiałów wykorzystywanych w konstrukcji konkretnych urządzeń.

## Budowa i zasady działania organicznych ogniw fotowoltaicznych

Proces fotowoltaiczny (rys. 1) składa się z kilku etapów, spośród których należy wymienić: absorpcję światła słonecznego prowadzącą do wytworzenia ekscytonów w warstwie aktywnej ogniwa, transfer energii do heterozłącza (zachodzi wówczas dyfuzja ekscytonów lub proces typu FRET (*Förster resonance energy transfer*)), rozszczepienie ekscytonu na parę elektron-dziura, dysocjacja związanej pary elektron-dziura na wolne nośniki i transport wolnych nośników do elektrod.

Niezależnie od rodzaju zastosowanego materiału aktywnego, kluczowym aspektem determinującym działanie organicznych ogniw fotowoltaicznych jest ich architektura, obejmująca odpowiednio dobrane elektrody, anodę i katodę, oraz warstwy pośredniczące, umożliwiające efektywną separację i transport ładunków. Anoda pełni funkcję elektrody zbierającej ładunki dodatnie (dziury), natomiast katoda odpowiada za odbiór elektronów, co wymaga właściwego dopasowania „energetycznego” materiałów do ich funkcji. Odpowiedni dobór materiałów w strukturze urządzenia ma zasadnicze znaczenie dla uzyskania wysokiej sprawności konwersji energii.

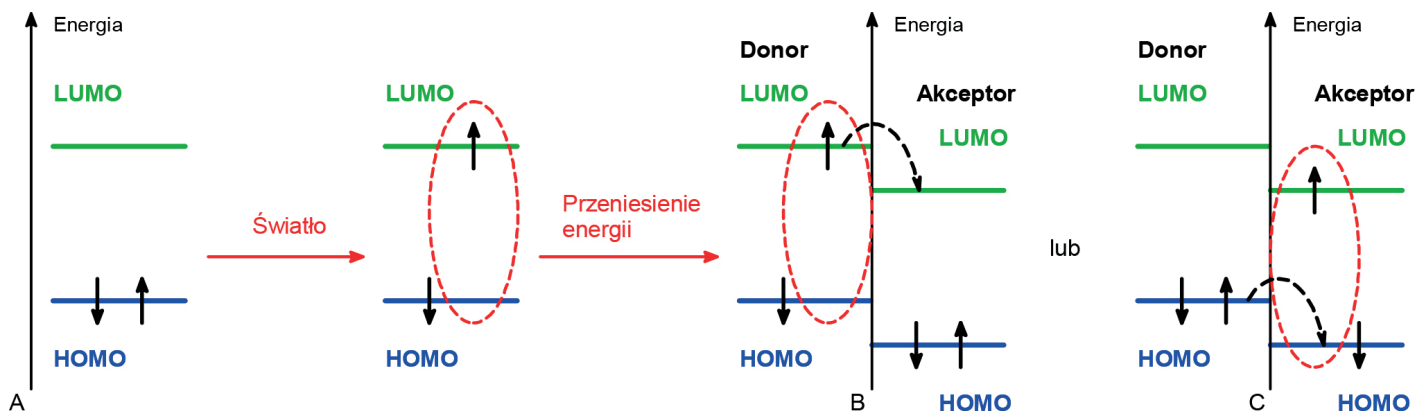


Fig. 1. A) light absorption and exciton generation, B) electron transfer from the donor LUMO to the acceptor LUMO, C) hole transfer from the acceptor HOMO to the donor HOMO; it should be noted that in case B the exciton is generated in a *p*-type semiconductor (typically an electron-donating polymer), whereas in case C the exciton is generated in an *n*-type semiconductor (a non-fullerene acceptor)

Rys. 1. A) absorpcja światła i utworzenie ekscytynu, B) przeniesienie elektronu z LUMO donora na LUMO akceptora, C) przeniesienie dziury z HOMO akceptora na HOMO donora; należy zaznaczyć, że w przypadku B ekscyton jest generowany w półprzewodniku typu *p* (zwykle polimer elektronodonorowy), natomiast w przypadku C ekscyton generowany jest w półprzewodniku typu *n* (akceptor niefulerenny)

Typowe organiczne ogniwa fotowoltaiczne mają budowę warstwową (rys. 2) i składają się zazwyczaj z warstwy tlenku indu i cyny ITO (*indium tin oxide*), która odgrywa rolę anody. Anoda musi być przezroczysta, stąd konieczność użycia ITO lub innego przewodnika o niewielkiej absorpcji światła słonecznego. Na tę elektrodę nanosi się następnie warstwę polimeru półprzewodnikowego o przewodnictwie dziurowym (typ *p*-nośnik ładunków dodatnich). Jest to zazwyczaj przewodząca (polikationowa) forma poli(3,4-

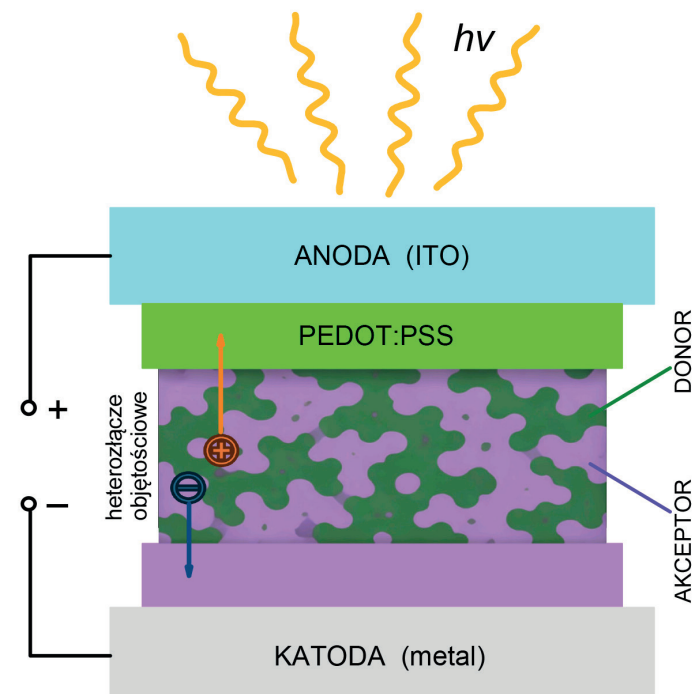


Fig. 2. Schematic diagram of an organic photovoltaic cell with a bulk heterojunction

Rys. 2. Schemat budowy organicznego ogniwa fotowoltaicznego z heterozłączeniem objętościowym

-etylenodioksytyofenu), w której polikation jest kompensowany anionem poli(styrenosulfonianowym) (PEDOT:PSS). Na warstwie PEDOT:PSS osadza się następnie warstwę aktywną, w najprostszym przypadku składającą się z polimerowego półprzewodnika typu *p* i nośnika ładunków ujemnych (półprzewodnik typu *n*), tzn. pochodnej fulerenu lub małowcząsteczkowego półprzewodnika organicznego. Obydwa składniki tworzą osobne, ale wzajemnie przenikające się fazy zapewniające dużą powierzchnię granicy międzyfazowej. Stąd nazwa „heterozłącze objętościowe” BHJ (*bulk heterojunction*). Kolejno w tego typu urządzeniach nakłada się tzw. międzywarstwę katodową CIL (*cathode interlayer*), która ułatwia wstrzykiwanie elektronów z katody i ich dalszy transport do odbiornika. Warstwa ta może być nieorganiczna (np. ZnO, LiF) lub organiczna. W tym drugim przypadku stosuje się zazwyczaj polimery, takie jak etoksylogowana polietylenoimina (PEIE) i kopolimer naprzemienny fluorenu z pochodną fluorenu zawierającą grupy aminowe (PFN). Katodę w tego typu ogniwach stanowią metale (Ca, Al, Ag).

Należy jednak nadmienić, że pierwsze organiczne ogniwa fotowoltaiczne miały układ donora i akceptora w formie płaskich równoległych pojedynczych warstw. W takim przypadku występuje istotne ograniczenie: liczba generowanych ekscytonów rośnie wraz z grubością warstwy elektroaktywnej, jednak jednocześnie wydłuża się droga oraz czas ich dyfuzji do powierzchni międzyfazowej, gdzie zachodzi ich dysocjacja na swobodne nośniki ładunku – elektrony i dziury. Oznacza to znaczące straty anihilujących szybko ekscytonów. Przedstawione na rys. 2 heterozłącze objętościowe było odpowiedzią na te wyzwania i umożliwiło stosowanie znacznych grubości warstw przy zachowaniu krótkiej drogi dyfuzji do powierzchni międzyfazowej.

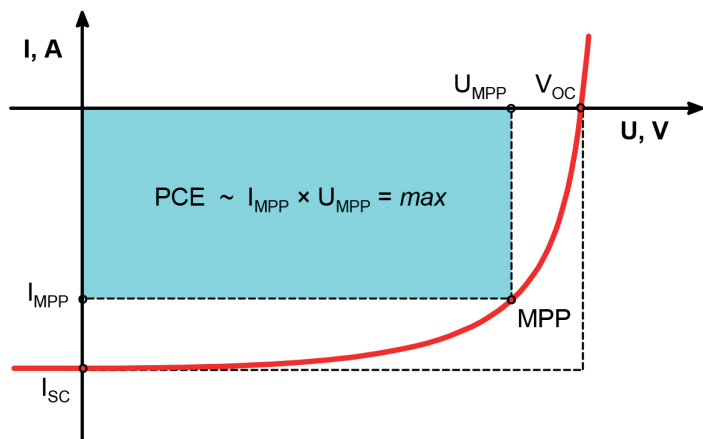


Fig. 3. Current-voltage characteristics of a photovoltaic cell ( $V_{oc}$  – open-circuit voltage,  $I_{sc}$  – short-circuit current,  $FF$  – fill factor and  $MPP$  – maximum power point)

Rys. 3. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa fotowoltaicznego ( $V_{oc}$  – napięcie obwodu otwartego,  $I_{sc}$  – prąd zwarcia,  $FF$  – współczynnik wypełnienia,  $MPP$  – punkt mocy maksymalnej)

Aby opisać działanie ogniwa fotowoltaicznego, a także porównać parametry różnych ogniw, należy posłużyć się charakterystyką prądowo-napięciową (rys. 3). Podstawowymi parametrami wynikającymi z tej charakterystyki są: napięcie obwodu otwartego  $V_{oc}$  (open-circuit voltage), prąd zwarcia  $I_{sc}$  (short-circuit current), współczynnik wypełnienia  $FF$  (fill factor) oraz współczynnik konwersji mocy  $PCE$ .

Napięcie obwodu otwartego  $V_{oc}$  jest różnicą między najwyższym obsadzonym orbitalem molekularnym HOMO (highest occupied molecular orbital) donora i najniższym nieobsadzonym orbitalem molekularnym LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) akceptora, co teoretycznie odpowiada pracy wyjścia z elektrod. Rzeczywista wartość  $V_{oc}$  jest mniejsza ze względu na straty (rekombinację i małą ruchliwość nośników warstwy aktywnej).

Prąd zwarcia  $I_{sc}$  wykazuje liniową zależność od natężenia oświetlenia (aż do nasycenia) i jest proporcjonalny do liczby zaabsorbowanych fotonów. Jego wartość może być zwiększona przez stosowanie donorów o małej przerwie energetycznej (szeroka absorpcja w zakresie światła widzialnego). Ponadto  $I_{sc}$  rośnie wraz ze wzrostem ruchliwości nośników ładunku i wraz z temperaturą (ruchliwość aktywowana termicznie). Ponieważ wartość prądu zwarcia w oczywisty sposób zależy od powierzchni elektrody, lepszą wielkością do porównań jest gęstość prądu zwarcia  $J_{sc}$ , wyrażana jako stosunek  $I_{sc}$  do pola powierzchni elektrody.

Współczynnik  $FF$  opisuje jakość ogniwa słonecznego i jest określany jako stosunek liczby wolnych nośników docierających do elektrod do całkowitej liczby generowanych ekscytonów. W idealnym układzie  $FF = 1$ , ale wartość empiryczna jest mniejsza ze względu na mechanizmy strat (rekombinacja, rezystancja).

Całkowita wydajność konwersji mocy  $PCE$  odpowiada ilorazowi maksymalnej mocy, która może być uzyskana

w ogniwie i mocy promieniowania padającego na to ogniwo. Wartość  $PCE$  jest proporcjonalna do iloczynu  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  i  $FF$ . Należy zaznaczyć, że wzrost gęstości prądu zwarcia  $J_{sc}$  uzyskuje się poprzez obniżenie LUMO akceptora i podwyższenie HOMO donora, lecz jednocześnie podwyższenie HOMO donora zmniejsza wartość  $V_{oc}$ . Dlatego też projektując skład warstwy aktywnej, należy selektywnie stabilizować LUMO bez jednoczesnego podwyższania HOMO, co zapewni dużą wartość  $J_{sc}$  bez obniżania wartości  $V_{oc}$ .

## Fulerenowe akceptory w organicznych ogniwach fotowoltaicznych

Pracą, która najbardziej przyczyniła się do powstania idei heterozłącza objętościowego był artykuł<sup>7)</sup> opisujący odkrycie fotoindukowanego przeniesienia ładunku z polimeru o przestrzennie rozwiniętym układzie sprzężonych wiązań  $\pi$  (pochodnej poli(fenyleneWINYLU)) do fulerenu  $C_{60}$ . Z perspektywy budowy ogniwa oznaczało to, że wytworzenie warstwy wzajemnie przenikających się faz fulerenów i polimeru powinno pozwolić na efektywną dysocjację ekscytonów stanowiącą warunek *sine qua non* działania ogniwa fotowoltaicznego. Spektakularnym urzeczywistnieniem tej idei było zbudowanie ogniwa, w którym heterozłącze objętościowe było mieszaniną poli[2-metoksy-5-(2-etyloheksyloksy)-1,4-fenyleneWINYLU] jako donora i estrowej pochodnej fulerenu  $C_{60}$ , tzn. estru metylowego kwasu [6,6]-fenylo- $C_{61}$ -masłowego (PC<sub>61</sub>BM) jako akceptora<sup>8)</sup>.

Fulereny jako akceptory w heterozłączach objętościowych mają wiele zalet. Charakteryzują się wysokim powinowactwem elektronowym EA (electron affinity) oraz dobrymi właściwościami transportu ładunku elektrycznego. Ich pochodne estrowe charakteryzują się większą rozpuszczalnością niż niepodstawione fulereny<sup>9)</sup>. W ogniwach testowano nie tylko estrową pochodną  $C_{60}$  (PC<sub>61</sub>BM), ale również  $C_{70}$  (ester metylowy kwasu [6,6]-fenylo- $C_{71}$ -masłowego, PC<sub>71</sub>BM). Inną popularną pochodną stosowaną w ogniwach fotowoltaicznych jest bisaddukt indenu do fulerenu  $C_{60}$  (ICBA).

Pierwsze ogniwa z heterozłączem objętościowym zawierającym fulereny charakteryzowały się niską sprawnością konwersji mocy, poniżej 3%. Niska sprawność wynikała z zastosowania polimerów donorowych typu pochodnych poli(*p*-fenyleneWINYLU) lub politiofenu i związana była z m.in. dużą szerokością przerwy energetycznej. Polimer charakteryzujący się szerokością przerwy energetycznej ok. 2 eV absorbuje jedynie ok. 30% energii słonecznej, podczas gdy polimer o szerokości przerwy energetycznej 1,2 eV absorbuje ok. 70% energii. Kolejne próby były więc związane z syntezą polimerów donorowych o stosunkowo niewielkiej szerokości przerwy energetycznej. Najbardziej efektywnym podejściem w celu zmniejszenia szerokości przerwy energetycznej była synteza polimerów naprzemiennych zawierających jednostki donorowe i akceptorowe. Szczególnie użyteczną jednostką

donorową okazał się benzoditiofen, na którego bazie otrzymano wiele donorowych polimerów naprzemiennych zawierających różne jednostki akceptorowe, takie jak tienotiofen<sup>10</sup>, benzotiadiazol<sup>11</sup> czy diketopirolopirol<sup>12</sup>. Na przykład dla układów dwuskładnikowych zawierających donor w postaci poli[[2,6'-4,8-di(5-etyloheksylo tienylo)benzo[1,2-*b*:3,3-*b'*]dithiofen]-alt-[3-fluoro-2-[(2-etyloheksylo)karbonyl]tieno[3,4-*b'*]tiofenu]] (PTB7-Th) oraz akceptor PC<sub>71</sub>BM osiągnięto wartości PCE przekraczające 11%<sup>13</sup>. Wyższe sprawności, przekraczające 16,5%, uzyskano dla ogniów z heterozłączem trójskładnikowym, zawierających jako donor pochodne poli(tienopirolopidionu) oraz mieszaninę akceptorów: fulerenowego (PC<sub>71</sub>BM) i niefulerenowego (3,9-bis(2-metyleno-((3-(1,1-dicyjanometylen)-5,6-difluoro-1*H*-inden-2-yl)))-5,5,11,11-tetrakis(4-heksylofenyl)-ditieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-s-indacenoditiofenu (IT-4F)<sup>14</sup>.

Niezwykle istotne przy projektowaniu składu warstwy aktywnej jest dopasowanie poziomów HOMO/LUMO donora i akceptora. Jak wykazali to Heeney i współpracownicy<sup>15</sup> różnica między LUMO donora i LUMO akceptora powinna wynosić co najmniej 0,3 eV, aby zaszło efektywne przeniesienie elektronu z poziomu LUMO donora na poziom LUMO akceptora. Badane przez Heeneya ogniwa zawierające polimer donorowy o poziomie LUMO 3,77 eV i fuleren PC<sub>71</sub>BM (LUMO 3,91 eV) wykazywały znacznie gorsze parametry (PCE 0,63%) niż ogniwa zawierające podobny polimer, lecz o LUMO 3,54 eV (PCE 6,55%).

Zastosowanie fulerenów jako składników heterozłącza objętościowego przez wiele lat stanowiło przedmiot żywego zainteresowania. W latach 1992–2025 opublikowano na ten temat ponad 13 tys. artykułów, z czego najwięcej, ponad 1100, w 2019 r. W kolejnych latach zainteresowanie zaczęło maleć, jednak jeszcze w 2025 r. liczba publikacji przekraczała 500. To długotrwałe zainteresowanie akceptorami fulerenowymi wynikało z faktu, że pierwsze próby ich zastąpienia organicznymi akceptorami mało- i wielkocząsteczkowymi okazały się nieudane. Fulereny jako akceptory mają jednak istotne wady: (i) dopasowanie poziomu LUMO do danego donora poprzez odpowiednią funkcjonalizację jest bardzo trudne, a w wielu przypadkach wręcz niewykonalne, (ii) wykazują niską odporność na fotoutlenianie w powietrzu, co wymusza ich szczelną enkapsulację. Odkrycie efektywnie działających akceptorów niefulerenowych na początku drugiej dekady XXI w. doprowadziło do gwałtownego rozwoju tego kierunku badań w dziedzinie fotowoltaiki organicznej.

## Niefulerenowe akceptory w ogniwach fotowoltaicznych

Cechą specyficzną półprzewodników organicznych jest znaczna liczbowa przewaga półprzewodników o dziurowym charakterze przewodnictwa (półprzewodników typu *p*) nad półprzewodnikami o przewodnictwie elektrono-

wym (typu *n*). Istnieje jednak kilka grup związków, wśród których znaleźć można takie, których powinowactwo do elektronu i inne właściwości fizykochemiczne pozwalają na ich zastosowanie jako akceptorów w heterozłączu objętościowym. Ponadto organiczne akceptory równie dobrze mogą absorbować światło słoneczne, dzięki czemu ekscytyny powstają nie tylko w domenach donorowych (rys. 1B), lecz również w domenach akceptorowych (rys. 1C), co zwiększa wydajność konwersji mocy.

Jedną z takich grup są diimidy rylenowe (głównie perylenowe), które zaczęto stosować w BHJ na początku drugiej dekady XXI w.<sup>16</sup>. Diimidy rylenowe jako akceptory w heterozłączu objętościowym wykazują wiele zalet, takich jak szeroki zakres absorpcji światła oraz wysoka ruchliwość nośników ładunku. Ich główną wadą jest jednak tendencja do nadmiernej agregacji, wynikająca z międzycząsteczkowych oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy płaskimi rdzeniami aromatycznymi. Powstawanie takich agregatów zmniejsza powierzchnię granic międzyfazowych i utrudnia proces dysocjacji ekscytonów. Jedną ze strategii ograniczenia tego niekorzystnego zjawiska jest łączenie pojedynczych jednostek diimidowych w nieplanarne dimery lub trimery za pomocą odpowiednich łączników, takich jak benzen, tiofen, bitiofen, spirobifluoren i triazyna<sup>17, 18</sup>. Zastosowanie tej strategii pozwoliło na wytworzenie ogniów o sprawności przekraczającej 9%<sup>19</sup>.

Równoległe na początku drugiej dekady XXI w. prowadzono badania nad grupami akceptorów innymi niż diimidy rylenowe. Jednym z pierwszych artykułów z tej serii była praca<sup>20</sup> opisująca ogniwo o dwuskładnikowym heterozłączu, w którym donorem był poli(3-heksylo tieno fen), a akceptorem związek o naftalimidowym rdzeniu podstawionym dwiema grupami tienylo wymi oraz grupą cyjanową (FFI-1, rys. 4). Stosunkowo niska sprawność tego ogniwa (1,86%) była spowodowana brakiem optymalizacji donora. Mimo tej słabości artykuł stymulował dalszy rozwój akceptorów innych niż diimidy perylenowe.

Poszukiwanie nowych organicznych półprzewodników typu *n* o dużym współczynniku absorpcji i wąskiej przerwie energetycznej skierowało uwagę na nowe związki typu akceptor-donor-akceptor (A-D-A). Do tej klasy akceptorów organicznych należą szeroko stosowane pochodne zawierające rdzeń indeno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiofen (IDT) lub indolo[1,2-*b*:5,6-*b'*]ditiotiofen (ITIC) (HOMO 5,70 eV, LUMO 4,00 eV<sup>30</sup>) (rys. 4). Ogniwa zawierające blendy pochodnej IDT, czyli IE-4Cl i polimery donorowe PBDB-T lub PBDB-TF wykazywały dużą stabilność i PCE ok. 11%<sup>21</sup>. Ogniwa zawierające warstwę aktywną złożoną z halogenowej pochodnej ITIC i polimeru donorowego PTPDBDT osiągały PCE powyżej 9%<sup>22</sup>.

Kolejną klasę akceptorów niefulerenowych stanowią związki zawierające ditieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-*c*][1,2,5]tiadiazol (D18A) lub jego pochodne (L8-BO, BTP-2F2Cl) (rys. 4). Ogniwo zawierające D18A z polimerem donorowym PM1 wykazywały doskonałe

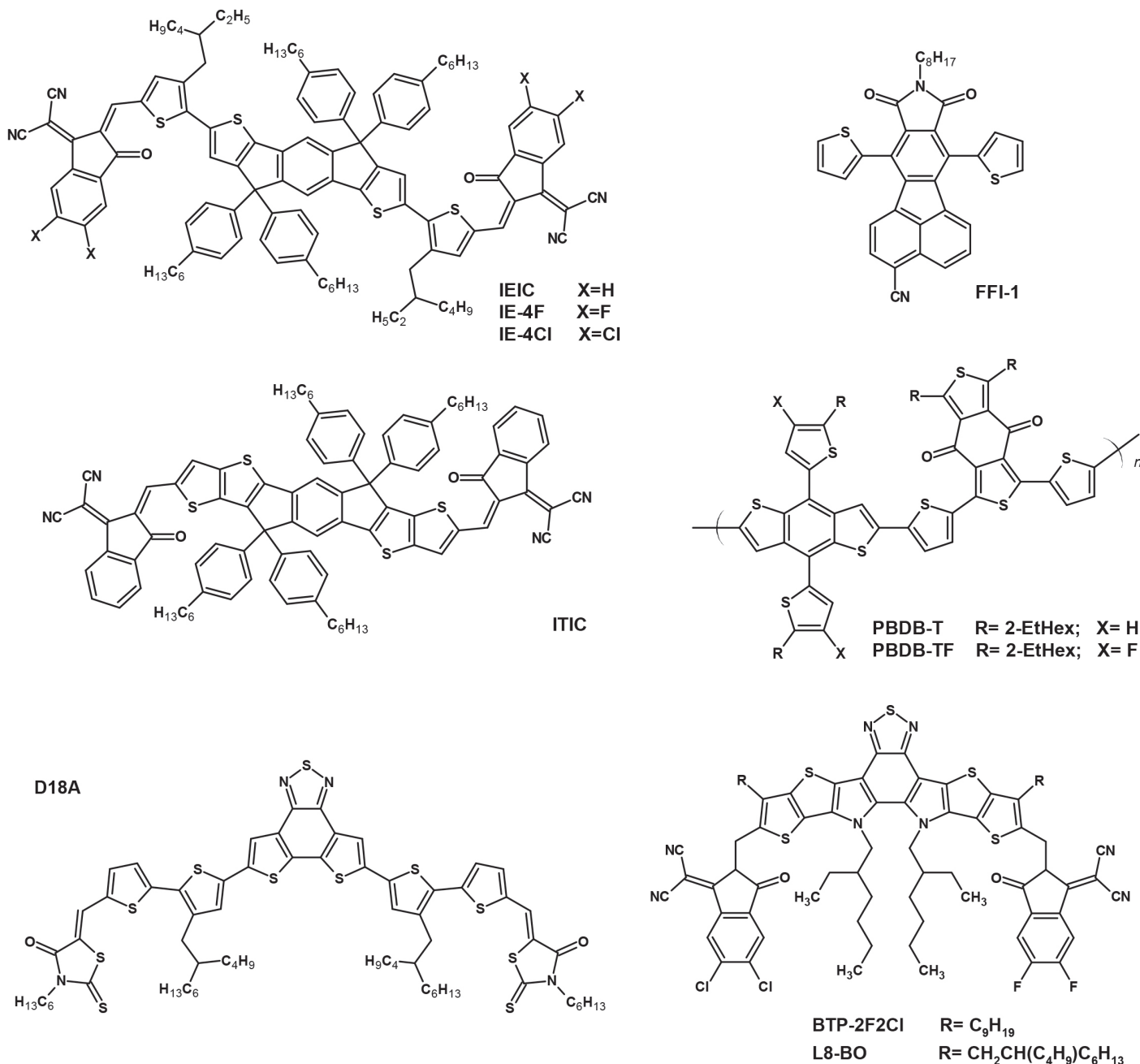


Fig. 4. Non-fullerene A-D-A type acceptors used in photovoltaic cells

Rys. 4. Niefulerenowe akceptory typu A-D-A stosowane w ogniwach fotowoltaicznych

parametry: PCE 19,25%,  $J_{sc}$  27,02 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  0,909 V i FF 78,38%<sup>23</sup>).

Zou i współpr.<sup>24</sup>) zaproponowali nowe akceptory o rozwiniętej koniugacji w centralnej części związku, zwane akceptorami Y. Związki z tej grupy charakteryzują się bardziej złożoną budową jednostki donorowej, obejmującą dodatkowy segment akceptorowy umieszczony centralnie pomiędzy dwoma segmentami donorowymi. Są to zatem związki o sekwencji A-D-A'-D-A (rys. 5). Taka budowa cząsteczki, przypominająca kształtem literę Y (stąd nazwa), prowadzi do wzmocnienia wewnątrzcząsteczkowego transferu ładunku, czego efektem jest zmniejszenie przerwy

energetycznej oraz batochromowe przesunięcie widma absorpcji (HOMO 5,68 eV, LUMO 4,06 eV). Oprócz poprawy właściwości transportowych zwiększa to krystaliczność i tendencję do tworzenia domen o pożądanych rozmiarach.

Ogniwa z dwuskładnikowym heterozłączeniem objętościowym zawierającym akceptor Y6 osiągają sprawności bliskie 19%<sup>25, 26</sup>). Sprawności powyżej 20% uzyskano natomiast dla ogniw z heterozłączeniem trójskładnikowym, w których zastosowano mieszaninę dwóch akceptorów z grupy Y<sup>27</sup>).

Należy podkreślić, że wiele efektywnie działających akceptorów jest obecnie dostępnych handlowo. Należą do nich m.in. ITIC oraz jego fluoropochodne (ITIC-4F,

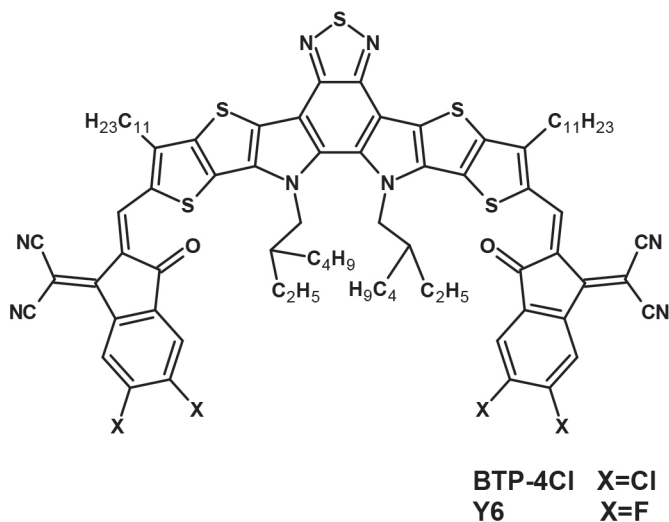


Fig. 5. Non-fullerene A-D-A'-D-A type acceptors used in photovoltaic cells

Rys. 5. Niefulerenowe akceptory typu A-D-A'-D-A stosowane w ogniwach fotowoltaicznych

IT-4FCAS), Y6 i jego fluorowana pochodna (BTP-4F), Y7 i jego chlorowana pochodna (BTP-4Cl), a także inne warianty akceptorów z tej rodziny, takie jak BTP-eC9, L8-BO czy L8-BO-F. Nadal jednak prowadzone są badania w zakresie syntezy organicznej, których celem jest dalsza modyfikacja i udoskonalanie istniejących akceptorów oraz opracowanie nowych rodzin tego typu związków.

## Morfologia warstwy aktywnej

Uwzględniając parametry determinujące działanie ogniwa fotowoltaicznego, należy podkreślić, że równie istotna jak budowa chemiczna związków tworzących warstwę aktywną jest jej morfologia. W szczególności znaczenie mają: stopień krystaliczności polimeru donorowego, jego masa molowa, wielkość domen tworzonych przez donory i akceptory, wzajemne uporządkowanie tych składników oraz orientacja cząsteczek względem powierzchni elektrod. Wyższa krystaliczność polimeru donorowego sprzyja zwiększeniu ruchliwości dziur, co bezpośrednio przekłada się na poprawę parametrów urządzenia. Krystaliczność polimeru jest ściśle związana m.in. z regioregularnością łańcucha. Polimery regioregularne mogą wykazywać nawet 10-krotnie wyższą ruchliwość nośników ładunku w porównaniu z ich nieregularnymi odpowiednikami<sup>28</sup>). Istotnym czynnikiem jest również wielkość domen fazowych tworzonych przez polimer donorowy i akceptor, która zależy m.in. od rozpuszczalności składników oraz rodzaju zastosowanych rozpuszczalników. Użycie nieodpowiedniego rozpuszczalnika, zwłaszcza o wysokiej temperaturze wrzenia, może prowadzić do nadmiernego wzrostu rozmiarów domen, co negatywnie wpływa na efektywność separacji ładunków. W przypadku blendy PDFQx3T/P(NDI2OD-T2) użycie chloroformu powodowało tworzenie domen o rozmiarach ok. 27 nm, podczas gdy zastosowanie *p*-ksylenu przyczyni-

niło się do wzrostu wielkości domen do 320 nm<sup>29</sup>). Wzrost wielkości domen powoduje pogorszenie uzyskiwanych parametrów fotowoltaicznych. Zwykle aby składniki blendy były rozpuszczalne, stosuje się solubilizujące grupy alkilowe. Przy czym należy zwrócić uwagę na długość łańcuchów alkilowych. Wydłużenie długości łańcucha solubilizującego z jednej strony poprawia rozpuszczalność szkieletu aromatycznego, jednak z drugiej strony zwiększa odległości międzyłańcuchowe polimeru, pogarsza ruchliwość nośników ładunku i może wpłynąć negatywnie na wartości PCE ogniwa<sup>30</sup>). Wbudowanie zbyt krótkiego alkilu może często powodować słabą rozpuszczalność i tendencję do agregacji. Na przykład w blendzie ITIC/PBDB-T dołączenie łańcucha propylowego do akceptora powodowało jego agregację, a PCE było poniżej 0,1%, podczas gdy dołączenie łańcucha heksylowego pozwalało uzyskać wydajność PCE prawie 9%<sup>30</sup>).

Istotnym czynnikiem jest masa molowa polimeru donorowego. Ma to wpływ na krystaliczność, a także na ułożenie łańcuchów na powierzchni elektrody. W przypadku łańcuchów o małej masie molowej często uzyskuje się niekorzystne ułożenie typu *edge-on*, podczas gdy taki sam polimer o dużej masie układa się *face-on*, co zwiększa ekstrakcję nośników ładunku przez elektrodę<sup>29</sup>). Wielkość masy molowej wpływa także na rozmiary tworzonych domen, zmniejszając ich rozmiar w przypadku wzrostu masy molowej<sup>29</sup>). Niezwykle istotne są więc warunki wytwarzania blendy polimeru donorowego i akceptora. Jak wspomniano, ważną rolę odgrywa tu dobór rozpuszczalników, ale również wygrzewanie warstwy lub też wygrzewanie w parach rozpuszczalnika. Zmiana warunków preparatyki blendy może powodować nawet wielokrotny wzrost wydajności konwersji mocy PCE.

## Rodzaje organicznych ogniw fotowoltaicznych

Jak przedstawiono na rys. 2, ogniwo BHJ ma budowę warstwową. Jako warstwę transportującą dziury stosuje się często PEDOT:PSS. Jednak stabilność chemiczna i termiczna tej warstwy nie jest często zadowalająca. Dlatego też zaproponowano zmianę konstrukcji ogniwa klasycznego na tzw. ogniwo o odwróconej architekturze<sup>31, 32</sup>). Ułożenie warstw w ogniwie o odwróconej architekturze zapewnia większą stabilność poszczególnych materiałów oraz lepsze dopasowanie poziomów energetycznych. Lee i współpr.<sup>29, 32</sup>) wykazali, że zmiana jedynie architektury zwiększa wartość PCE z 12,7% przy ułożeniu klasycznym do 16,4% w ułożeniu odwróconym. Związane jest to z lepszą ekstrakcją nośników ładunku i mniejszą rekombinacją wynikającą z dopasowania energetycznego poszczególnych warstw.

Wydajność tworzenia ekscytonów w warstwie aktywnej zależy od dopasowania jej widma absorpcyjnego do widma słonecznego. Ponieważ wiele substancji elektroaktywnych charakteryzuje się dość wąskim zakresem absorpcji światła,

niezadko stosuje się układy, w których pojedyncza warstwa akceptora zastąpiona jest układem dwu- lub trójskładnikowym: fulerenowym i niefulerenowym, lub w nowszych konstrukcjach 2 lub 3 warstwami niefulerenowymi<sup>33</sup>). Budowane są również układy tandemowe, będące w istocie połączonymi szeregowo dwoma ogniwami o układzie warstw donor-akceptor D-A-D'-A'. Takie ogniwo przy odpowiednim wyborze składu warstw charakteryzuje się znacząco poszerzonym zakresem absorpcji promieniowania i lepiej wykorzystuje dostępne światło<sup>34</sup>).

Analizując efektywność działania organicznych ogniw fotowoltaicznych, z punktu widzenia sprawności urządzenia istotne jest zatem, aby (i) pod wpływem światła powstawały możliwie liczne ekscytony, (ii) droga dyfuzji ekscytonów, którą muszą pokonać do granicy faz była możliwie krótka, gdyż w przeciwnym razie dochodzi do ich anihilacji i utraty

wydajności ogniwa, (iii) ogniwo wykorzystywało możliwie szeroki zakres promieniowania dostępnego w miejscu pracy.

Parametry opisujące działanie różnych ogniw fotowoltaicznych przedstawiono w tabeli. Niewątpliwie ogniwa bazujące na półprzewodnikach nieorganicznych, takich jak krzem lub CdTe, CdS, charakteryzują się dużymi wartościami PCE, 20–25%. Budzące duże zainteresowanie ogniwa perowskitowe mogą również wykazywać dużą konwersję mocy, np. ogniwo perowskit MAPbI<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>(glycine) osiąga wydajność ponad 20%. Można jednak zauważyć niezwykle obiecujący rozwój organicznych ogniw. Ich początkowa wydajność wynosząca ok. 1% wzrosła do wartości ponad 20%, dzięki nie tylko opracowaniu nowych polimerów donorowych, lecz również nowych niefulerenowych akceptorów organicznych.

Table. Parameters of selected photovoltaic cells built using different active absorbing layers

Tabela. Parametry wybranych ogniw fotowoltaicznych zbudowanych z użyciem różnych aktywnych warstw absorbujących

Ogniwo	$V_{oc}^*$ , V	$J_{sc}$ , mA·cm <sup>-2</sup>	FF, %	PCE, %	Źródło
JinkoSolar (TOPCon) (krzemowe)	0,719	42,2	83,7	25,4	producent
LONGi (HJT) (krzemowe)	0,751	41,5	86,1	26,8	producent
Trina Solar (TOPCon) (krzemowe)	0,717	40,6	84,5	24,6	producent
Jolywood (TOPCon) (krzemowe)	0,705	41,8	82,0	24,1	producent
CZTS-solution/CdS**	0,417	36,7	52,3	8,01	2
CdTe-CSS/CdS	0,843	25,1	74,5	15,8	2
CdTe-VTD/CdS	0,89	31,4	79,3	22,4	2
CIGS-PVD/CdS	0,642	31,9	73,7	15,1	2
CIGS-co-evaporation/CdS	0,767	38,3	80,5	23,6	2
perowskit MAPbI <sub>3</sub> /MoS <sub>2</sub>	0,56	16,24	37	3,4	3
perowskit MAPbI <sub>3</sub> /ZnO (2ME)				22,0	3
perowskit MAPbI <sub>3</sub> /(Si)ZnSnO	1,04	21,6	0,67	13,4	3
perowskit MAPbI <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> (glycine)	1,10	24,15	0,78	20,68	3
Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> /C60/BPI	1,01	3,19	69,2	2,23	3
Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub>	1,12	1,79	68	1,37	3
Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub> -ETL/Dye149 Indoline	1,13	8,85	68,3	4,47	3
Antocyjany (poinsecja)/TiO <sub>2</sub>	0,60	0,4	40	1,74	5
Betanina (burak)/TiO <sub>2</sub>	0,764	2,61	52	3,52	5
Indol/ZnO-Sr/grafen	0,69	16,39	55,5	6,24	5
MEH-PPV/PC61BM	0,85	5,22	43	2,45	8, 9
P3HT/PhC61BM	0,61	10,60	67	4,37	9
P3HT/NC61BM	0,70	9,06	64	4,09	9
P3HT/MeAcPrC61BM	0,64	10,60	55	3,70	9
P3HT/NO <sub>2</sub> PhEt(CN)iPrPhAcPC61BM	0,88	8,26	58	4,20	9
P3HT/NO <sub>2</sub> PhEt(CN)PhAcPC61BM	0,81	10,30	63	5,25	9
P3HT/MeAcPrC71BM	0,61	12,20	55	4,10	9
P3HT/NO <sub>2</sub> PhEt(CN)iPrPhAcPC70BM	0,80	11,75	62	5,83	9
P3HT/Bis-PC61BM	0,72	9,14	68	4,50	9
PBDTBDD/Bis-PC61BM	1,00	10,02	60	6,07	9
P3HT/DiOctOx-PC61BM	0,94	8,68	58	4,73	9

PTB7/IC60MA-2C	0,77	14,20	55	6,00	9
PTB7/IC60MA-3C	0,79	12,90	50	5,10	9
PTB7/IC60MA-4C	0,77	13,70	61	6,50	9
P3HT/IC60BA	0,84	10,61	72	6,48	9
P3HT/IC70BA	0,85	10,61	74	6,68	9
PTB7Th/PC71BM/MoO <sub>3</sub>	0,79	21,9	64,9	11,4	13
PFBTD-8ttTPD/PC71BM-IT-4F	0,85	25,96	74	16,43	14
PerilenMonoImide-81/TiO <sub>2</sub>	0,73	12,6	74	6,8	16
P3TEA/FTTB-PDI4	1,13	13,0	66	10,6	18
PTTEA/TPO-PDI	0,99	14,89	74	11,0	18
P3TEA/CRP-1	1,06	15,32	68	11,2	18
PM6/Y6:Cor-T-PDI	0,85	26,16	75	16,8	18
P(BTT-DPP)/BDP-4PDI	0,88	22,96	69	13,9	18
PTB7-Th/Ta-PDI	0,78	17,10	68,5	9,15	19
P3HT/FFI-1	0,76	4,40	56	1,86	20
IEIC/PBDB-T	1,02	15,05	48	7,3	21
IEIC/PBDB-TF	1,11	7,65	45	3,8	21
IE-4F/PBDB-T	0,87	21,35	58	10,8	21
IE-4F/PBDB-TF	0,91	18,23	56	9,3	21
IE-4Cl/PBDB-T	0,86	21,49	60	11,1	21
IE-4Cl/PBDB-TF	0,89	17,82	61	9,7	21
PTPDBD/H-ITIC	1,04	10,6	58	6,4	22
PTPDBD/Cl-ITIC	0,94	15,6	65	9,5	22
D18A/PM1	0,909	27,02	78,38	19,25	23
J61:m-ITIC/PEDOT:PSS	0,91	18,31	70,6	11,77	35
ITIC/PBDB-T	0,90	16,80	74,2	11,22	36
ITIC-Me/PBDB-T	0,94	17,44	73,5	12,05	36
ITIC-diMe/PBDB-T	0,97	16,48	70,6	11,29	36
PM6/Y6	0,84	25,91	76,0	16,61	25
PM6/L8-BO	0,87	25,72	81,5	18,32	25
PM6/L8-BO inverted	0,87	26,28	79,4	18,05	25
PM6:Y6:ITIC/PEDOT:PSS	0,879	25,50	74,2	16,6	37
PM6:Y6-DIO/PEDOT:PSS	0,829	26,60	76,4	16,83	26
PM6:Y6-TCB/PEDOT:PSS	0,852	27,02	78,4	18,06	26
PM6:BTP-eC9-DIO/PEDOT:PSS	0,836	27,48	78,3	17,98	26
PM6:BTP-eC9-TCB/PEDOT:PSS	0,861	27,88	80,4	19,31	26
PM6:L8-ThCl/PEDOT:PSS	0,911	24,6	69,4	15,4	27
PM6:L8-BO/PEDOT:PSS	0,882	26,1	80,6	18,5	27
PM6:L8-BO:L8-ThCl (ternary BHJ)/PEDOT:PSS (tandem)	0,889	26,2	80,4	18,7	27
PM6:L8-ThCl/L8-BO:L8-ThCl (ternary p-BHJ)/PEDOT:PSS (tandem)	0,895	26,8	81,1	19,4	27
D18:L8-ThCl/PEDOT:PSS	0,927	23,2	68,8	14,5	27
D18:L8-BO/PEDOT:PSS	0,901	27,2	78,7	19,3	27
D18:L8-BO:L8-ThCl (ternary BHJ)/PEDOT:PSS	0,904	27,4	78,4	19,5	27
D18:L8-ThCl/L8-BO:L8-ThCl (ternary p-BHJ)/PEDOT:PSS	0,910	27,5	80,3	20,1	27
PDFQx3T/P(NDI2OD-T2 (CHCl <sub>3</sub> ))		10,58		5,11	29
PDFQx3T/P(NDI2OD-T2 (p-ksylen))		7,9		3,24	29
PBDB-TF:BTP-eC9-4F (single)	0,834	26,5	77,3	17,1	34
PBDB-TF:BTA-4F (single)	0,841	28,8	80,5	19,5	34
PBDB-TF:Qx-4F (single)	0,844	26,1	76,3	16,6	34
PB3:FTCC-Br/PBDB-TF:BTP-eC9-4F(tandem)	1,866	13,0	76,0	18,5	34

PB3:FTCC-Br/PBDB-TF:BTA-4F (tandem)	1,882	14,2	78,7	21,0	34
PB3:FTCC-Br/PBDB-TF:Qx-4F (tandem)	1,880	12,7	75,7	18,2	34
PB3:FTCC-Br/PBDB-TF:PC71BM:BTA-4F (tandem)	1,903	14,3	79,2	21,5	34
J61:ITIC/PEDOT:PSS	0,898	17,97	65,5	10,57	35
J61:m-ITIC/PEDOT:PSS	0,912	18,31	70,6	11,77	35
ZnO/PBDB-T:ITIC/MoO <sub>3</sub>	0,90	16,80	74,2	10,68	36
ZnO/PBDB-T:IT-M/MoO <sub>3</sub>	0,94	17,44	73,5	11,48	36
ZnO/PBDB-T:IT-DM/MoO <sub>3</sub>	0,97	16,48	70,6	10,79	36

\* PCE – sprawność konwersji mocy ogniwa (power conversion efficiency), FF – współczynnik wypełnienia (fill factor), V<sub>oc</sub> – napięcie ogniwa otwartego (open-circuit voltage), J<sub>sc</sub> – gęstość prądu zwarcia (short-circuit current density)

\*\* wyjaśnienia skrótów w tekście lub w źródle

## Podsumowanie i wnioski

Tematyka ogniw fotowoltaicznych, w szczególności organicznych, jest złożona i obejmuje liczne, intensywnie rozwijane kierunki badawcze, związane zarówno z projektowaniem nowych materiałów, jak i optymalizacją architektury urządzeń. Wśród proponowanych rozwiązań szczególnie perspektywiczne są ogniwa o strukturze heterozłącza objętościowego, które dzięki odpowiedniej morfologii warstwy aktywnej umożliwiają efektywną generację i separację ładunków, prowadząc do uzyskania wysokich sprawności konwersji energii. Zastosowanie małowcząsteczkowych organicznych akceptorów zamiast pochodnych fulerenów w ogniwach BHJ zasadniczo zmieniło obraz organicznych ogniw fotowoltaicznych. Dotyczy to w szczególności akceptorów o modulowanej sekwencji segmentów donorowych i akceptorowych, takich jak związki typu A-D-A'-D-A. Ich odpowiednia funkcjonalizacja umożliwia precyzyjną kontrolę poziomów HOMO i LUMO ułatwiającą dopasowanie do polimerowego donora współtworzącego złącze *p-n* oraz uzyskanie optymalnego zakresu absorpcji. Ponadto wprowadzenie odpowiednich grup bocznych poprawia przetwarzanie tych związków z roztworu oraz kontrolę morfologii. W efekcie uzyskano ogniwa o sprawności konwersji mocy przekraczającej 20%, przy jednoczesnej poprawie stabilności termicznej i fotochemicznej.

Praca została sfinansowana z grantu LIDER/40/0143/L-9/17/NCBR/2018 pt. „NON-FULLACC – nowe, niefulerenowe półprzewodniki organiczne, jako innowacyjne akceptory w konstrukcji fotoogniw typu BHJ”.

Otrzymano: 03-02-2026

Zrecenzowano: 04-02-2026

Zaakceptowano: 14-04-2026

Opublikowano: 25-05-2026

### LITERATURA

- [1] P.-J. Ribeyron, *Nat. Energy* 2017, **2**, 17067.
- [2] S.M. Sivasankar, C.D.O. Amorim, A.F.D. Cunha, *J. Compos. Sci.* 2025, **9**, 143.
- [3] M. Noman, Z. Khan, S.T. Jan, *RSC Adv.* 2024, **14**, 5085.
- [4] S. Khatoon, S. Kumar Yadav, V. Chakravorty, J. Singh, R. Bahadur Singh, M.S. Hasnain, S.M.M. Hasnain, *Mater. Sci. Energy Technol.* 2023, **6**, 437.
- [5] P.S. Saud, A. Bist, A.A. Kim, A. Yousef, A. Abutaleb, M. Park, S.-J. Park, B. Pant, *Opt. Mater.* 2024, **150**, 115242.
- [6] N. Yang, S. Zhang, Y. Cui, J. Wang, S. Cheng, J. Hou, *Nat. Rev. Mater.* 2025, **10**, 404.
- [7] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* 1992, **258**, 1474.
- [8] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* 1995, **270**, 1789.
- [9] R. Ganesamoorthy, G. Sathiyar, P. Sakthivel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017, **161**, 102.
- [10] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* 2010, **22**, nr 20, E135, DOI: 10.1002/adma.200903528.
- [11] T. Qin, W. Zajaczkowski, W. Pisula, M. Baumgarten, M. Chen, M. Gao, G. Wilson, C.D. Easton, K. Müllen, S.E. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 6049.
- [12] Z. Li, X. Xu, W. Zhang, Z. Genene, W. Mammo, A. Yartsev, M.R. Andersson, R.A.J. Janssen, E. Wang, *J. Mater. Chem. A* 2017, **5**, 11693.
- [13] B. Usmani, R. Ranjan, Prateek, S.K. Gupta, R.K. Gupta, K.S. Nalwa, A. Garg, *Sol. Energy* 2021, **214**, 220.
- [14] J.-W. Ha, C.E. Song, H.S. Kim, D.H. Ryu, W.S. Shin, D.-H. Hwang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, **12**, 51699.
- [15] A. Casey, S.D. Dimitrov, P. Shakya-Tuladhar, Z. Fei, M. Nguyen, Y. Han, T.D. Anthopoulos, J.R. Durrant, M. Heeney, *Chem. Mater.* 2016, **28**, 5110.
- [16] C. Li, H. Wonneberger, *Adv. Mater.* 2012, **24**, 613.
- [17] J. Cao, S. Yang, *RSC Adv.* 2022, **12**, 6966.
- [18] Akash, J.P. Tiwari, *J. Mater. Chem. C* 2024, **12**, 838.
- [19] Y. Duan, X. Xu, H. Yan, W. Wu, Z. Li, Q. Peng, *Adv. Mater.* 2017, **29**, 1605115.
- [20] Y. Zhou, L. Ding, K. Shi, Y. Dai, N. Ai, J. Wang, J. Pei, *Adv. Mater.* 2012, **24**, 957.
- [21] L. Hong, H. Yao, R. Yu, Y. Xu, B. Gao, Z. Ge, J. Hou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, **11**, 29124.
- [22] F. Yang, C. Li, W. Lai, A. Zhang, H. Huang, W. Li, *Mater. Chem. Front.* 2017, **1**, 1389.
- [23] H. Tian, Y. Ni, W. Zhang, Y. Xu, B. Zheng, S.Y. Jeong, S. Wu, Z. Ma, X. Du, X. Hao, H.Y. Woo, L. Huo, X. Ma, F. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 2024, **17**, 5173.
- [24] L. Feng, J. Yuan, Z. Zhang, H. Peng, Z.-G. Zhang, S. Xu, Y. Liu, Y. Li, Y. Zou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, **9**, 31985.
- [25] C. Li, J. Zhou, J. Song, J. Xu, H. Zhang, X. Zhang, J. Guo, L. Zhu, D. Wei, G. Han, J. Min, Y. Zhang, Z. Xie, Y. Yi, H. Yan, F. Gao, F. Liu, Y. Sun, *Nat. Energy* 2021, **6**, 605.
- [26] J. Fu, P.W.K. Fong, H. Liu, C.-S. Huang, X. Lu, S. Lu, M. Abdelsamie, T. Kodalle, C.M. Sutter-Fella, Y. Yang, G. Li, *Nat. Commun.* 2023, **14**, 1760.
- [27] C. Chen, L. Wang, W. Xia, K. Qiu, C. Guo, Z. Gan, J. Zhou, Y. Sun, D. Liu, W. Li, T. Wang, *Nat. Commun.* 2024, **15**, 6865.
- [28] M. Wang, H. Wang, T. Yokoyama, X. Liu, Y. Huang, Y. Zhang, T.-Q. Nguyen, S. Aramaki, G.C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 12576.
- [29] C. Lee, S. Lee, G.-U. Kim, W. Lee, B.J. Kim, *Chem. Rev.* 2019, **119**, 8028.
- [30] T.J. Aldrich, S.M. Swick, F.S. Melkonyan, T.J. Marks, *Chem. Mater.* 2017, **29**, 10294.
- [31] K. Wang, C. Liu, T. Meng, C. Yi, X. Gong, *Chem. Soc. Rev.* 2016, **45**, 2937.
- [32] H. W. Lee, S. Biswas, H. Choi, Y. Lee, H. Kim, *ACS Appl. Energy Mater.* 2026, **9**, 1845.
- [33] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen, *Science* 2018, **361**, 1094.
- [34] J. Wang, J. Li, Y. Wang, J. Ren, P. Bi, H. Li, J. Dai, S. Zhang, J. Hou, *Adv. Mater.* 2025, **37**, e10378.
- [35] Y. Yang, Z.-G. Zhang, H. Bin, S. Chen, L. Gao, L. Xue, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 15011.
- [36] S. Li, L. Ye, W. Zhao, S. Zhang, S. Mukherjee, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* 2016, **28**, 9423.
- [37] Z. Su, Z. Zhang, G. Xie, Y. Zhang, X. Zhang, W. Zhang, J. Zhang, *Dyes Pigments* 2021, **192**, 109434.