

有机太阳能电池性能衰减机理研究进展

刘彦甫^{a,b} 李世麟^b 荆亚楠^{b,c} 肖林格^b 周惠琼^{*,a,b}

(^a 郑州大学化学学院 郑州 450001)

(^b 国家纳米科学中心 中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室 北京 100190)

(^c 北京航空航天大学化学学院 北京 100191)

摘要 近年来随着非富勒烯 Y 系列明星分子受体的出现, 单结有机太阳能电池的光电转换效率已经突破 19%, 但是器件在运行条件下缺乏良好的稳定性, 严重制约了其商业化发展. 因此越来越多的研究聚焦于造成有机太阳能电池性能衰减的原因以及如何提高有机太阳能电池的稳定性. 由于有机太阳能电池复杂的器件结构、不尽相同的活性层材料以及在稳定性研究中条件的差异, 造成了对有机太阳能电池器件衰减研究的困难. 为了更全面地了解有机太阳能电池的衰减过程, 对近些年有机太阳能电池器件衰减过程的研究成果进行综述, 总结了由于给受体材料化学分解、活性层形貌变化、传输层和电极腐蚀以及界面反应等原因造成的器件性能衰减, 并介绍了近些年关于提高器件稳定性的一些策略, 最后对有机太阳能电池的未来发展进行了展望.

关键词 稳定性; 化学分解; 形貌变化; 界面反应

Research Progress in Degradation Mechanism of Organic Solar Cells

Liu, Yanfu^{a,b} Li, Shilin^b Jing, Yanan^{b,c} Xiao, Ling^b Zhou, Huiqiong^{*,a,b}

(^a College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

(^b CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190)

(^c School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract During the last several years, with the emergence of non-fullerene Y-series star molecular acceptors, the power conversion efficiency of single-junction organic solar cells has exceeded 19%. However, the relatively poor stability of the devices under different operating conditions seriously restricts its commercialization. Therefore, more and more researches are focused on the causes of devices degradation of organic solar cells and how to improve the stability of organic solar cells (OSCs). OSCs have complex active layer materials and different device structure. It is still not clear about the performance and decay process of organic solar cells. Most of the previous reviews on OSC stability are based on external factors such as moisture, oxygen, light and heat, and lack of explanation of device degradation process. In this review, the literatures of OSCs device degradation in recent years are reviewed and several factors that cause performance degradation in OSCs devices are summarized. Firstly, the device performance attenuation caused by the change of active layer, the photooxidation reaction caused by chemical molecule changes, photochemical reaction, and device aging process, and the morphological changes in active layers caused by photothermal stresses and their effects on device performance are reviewed. Then, the influence of the changes at the interface and transporting layer degradation is introduced. Finally, the multi-directional strategies for improving the stability of OSCs are stated and how to improve the stability of organic solar cells is suggested.

Keywords stability; photooxidation; morphology; interfacial reaction

1 引言

随着全球能源短缺日益严重, 环境污染不断加剧, 人们越来越重视可再生能源发展. 太阳能作为广泛易得、绿色清洁的新能源受人们青睐. 有机太阳能电池 (organic solar cells, OSCs) 作为第三代光伏技术之一, 可通过溶液加工制备, 具有柔性、半透明和材料来源广泛

等优点, 引起了人们的广泛关注^[1-5]. 作为新兴的太阳能电池技术, OSCs 发展迅速, 在 1986 年, 柯达公司的邓青云等^[6]以酞菁铜 (CuPc) 为给体, 四羧酸酐的衍生物 (PV) 为受体, 首次使用具有平面结构的异质结为激子解离提供驱动力, 制备的 OSCs 器件的光电转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 达到 1%, 为有机太阳能电池开创先河. 1995 年, Heeger 等^[7]使用给体与受体混合溶

* E-mail: zhouhq@nanoctr.cn

Received February 21, 2022; published April 20, 2022.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFA0206600), the National Natural Science Foundation of China (No. 21922505) and the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No. XDB36000000).

项目受国家重点研发计划项目 (No. 2017YFA0206600)、国家自然科学基金 (No. 21922505) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (No. XDB36000000) 资助.

解成膜的方法制备了本体异质结(bulk heterojunction, BHJ), 提高了激子解离效率, 为 OSCs 的共混结构奠定了基础. 之后随着 P3HT、PTB7 及 PTB7-Th 等聚合物给体和 PC₆₁BM、ICBA 等富勒烯受体材料的出现^[8-12], 富勒烯基 OSCs 的 PCE 逐渐接近 10%^[12]. 2015 年, 占肖卫课题组^[13]合成了非富勒烯受体 ITIC, 进一步促进了非富勒烯受体(nonfullerene acceptors, NFAs)的发展. 随后非富勒烯受体太阳能电池(NFA-OSCs)效率一举超越富勒烯受体, NFA-OSCs 成有机太阳能电池效率的领跑者. 2019 年, 邹应萍课题组^[14]合成了明星分子 Y6, 使非富勒烯受体太阳能电池的 PCE 进一步突破 15%. 最新报道的单结 NFA-OSCs 的 PCE 已经达到 18%~19%^[15-18], 叠层器件同样发展迅速^[19], 最近报道的效率更是超过 20%^[20], OSCs 已经进入了一个飞速发展的阶段, 图 1 显示了 2015~2022 年间单结二元非富勒烯太阳能电池的效率随时间变化曲线. 单从效率上考虑 OSCs 已经能够满足一些情况下的应用^[4,21], 但是其较差的稳定性成为限制其商业化应用的一大因素.

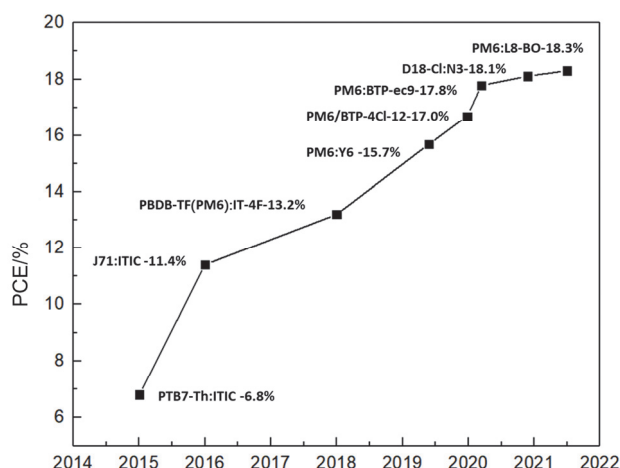


图 1 单结二元非富勒烯有机太阳能电池 PCE 随时间变化曲线
Figure 1 Timeline of single-binary non-fullerene organic solar cells

越来越多的研究者关注到了 OSCs 的稳定性^[22], 但是对于稳定性的研究还是要远少于效率的研究, 在 2018~2019 年间, 十数个知名杂志发表了两百多篇关于 OSCs 器件光电转换效率的文章, 其中仅 30 多篇包含器件运行稳定性的数据^[4]. 同时在对 OSCs 稳定性的研究中, 从环境光照下的几小时寿命^[23-25]到惰性氛围下的预期十几年的 T80 寿命(保留 80%初始 PCE)都有报道^[26-29], 造成这样差异的原因是不同实验室稳定性测试方法不同, 不仅是环境条件(气氛、湿度、温度等)的差异, 而且材料、传输层以及光源等条件也各不相同, 由此造成 OSCs 稳定性的研究难以比较. 为解决这一问题, 2011 年一项关于 OSCs 稳定性的测试标准被制定了出来^[30], 在这项标准中对测试过程中的光照、水氧、温度

及负载等条件都做出了规定, 基于该标准下进行的测试增加了不同实验室数据的可比性. 与测试标准一致, 先前多数对于 OSC 稳定性的综述大多是基于水、氧、光和热等外部因素来介绍的^[31-33], 对应了器件在不同运行条件下的衰减情况, 但是却缺乏对造成器件衰减本质的了解. 对有机太阳能电池衰减过程进行总结, 可以帮助人们了解器件衰减机理, 并能基于对器件衰减的认识寻找针对性的解决方法, 这对提高其稳定性有重要意义. 因此, 本文整理了近些年关于 OSCs 器件衰减机理的文献, 并基于造成其器件衰减的因素进行分类, 总结了造成器件衰减的典型因素(图 2), 其中包含了活性层变化造成的衰减即光和氧气共同作用的光氧化反应和无氧条件下的光化学反应和给体和受体聚集导致的形貌变化, 以及在传输层和电极处发生的界面反应和水氧侵蚀和电极扩散等, 并在下文进行了详细介绍. 最后介绍了近些年提高稳定性的一些工作和对有机太阳能电池未来的展望.

2 化学变化引起的性能衰减

有机太阳能电池需要在光照下连续运行, 但 OSCs 给体和受体材料多数为共轭聚合物和小分子组成, 这些材料在紫外光以及空气中的水氧作用下往往会发生强烈的分解, 造成吸收减弱、化学性质改变和缺陷态生成, 对器件性能产生不可逆的影响. 此部分我们将总结由于活性层化学变化造成的性能衰减, 将其分为氧气参与的光氧化反应以及惰性条件下光反应造成的影响, 并进一步讨论了衰减过程和其中原理.

2.1 光氧化作用

有机太阳能电池器件在惰性条件下光照或者在暗态下储存往往是相对稳定的^[23-24], 但是在光照和氧气的共同作用下, 往往会发生迅速的性能衰减和光漂白现象^[34-35], 这对 OSCs 的稳定性是一个极大的挑战. 在此我们介绍了富勒烯受体、非富勒烯受体和聚合物给体在光氧化过程中的不同表现, 并简单介绍了造成光氧化的原因.

富勒烯受体[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM)具有良好的溶解性和高的迁移率而被广泛地应用在 OSCs 中, 尽管现在效率上已经不如非富勒烯受体(NFAs), 但是其作为第三组分、形貌添加剂和稳定剂仍在 OSCs 中显示着良好的应用^[36-38]. PC₆₁BM 分子具有大的共轭结构, 在空气中短时间光照便会被迅速氧化^[25], Lee 等^[23]研究了 PC₆₁BM 的光氧化对器件的影响, 通过在电极沉积前对 PCDTBT:PC₆₁BM 膜进行光氧化以排除电极影响, 证实氧化后的 PC₆₁BM 严重影响器件性能, 如图 3a, 在空气中仅 10 min 的模拟太阳光(AM 1.5G 100 mW/cm²)照射便导致器件 PCE 损失超过 40%, 当光暴露 60 min 后, PCE 损失超过 70%, 同时空气中暗态存储器件

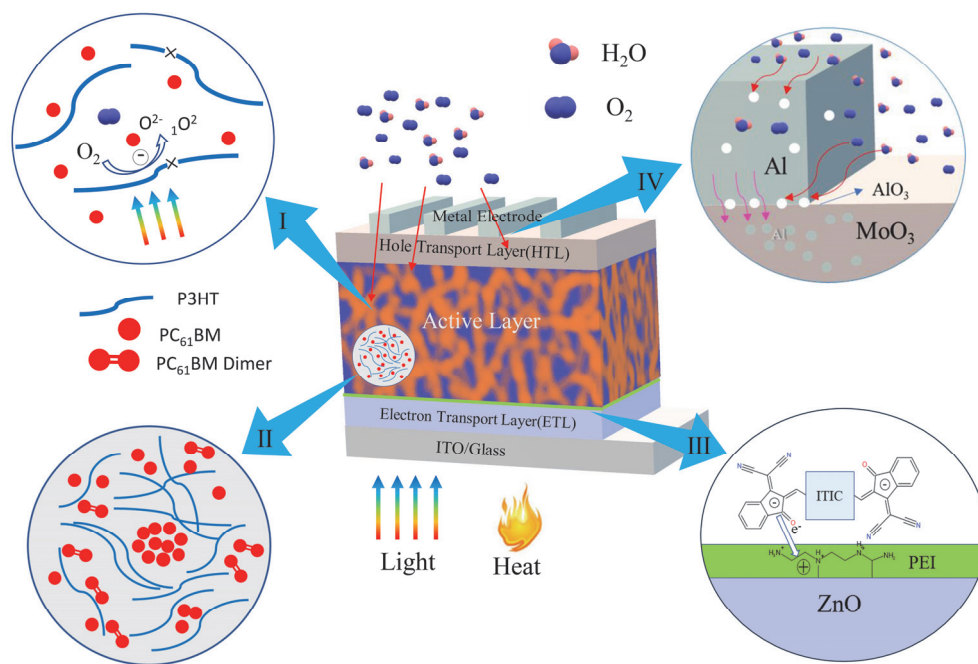


图2 OSCs反式器件结构示意图以及造成器件衰减的典型方式

(I)分子光氧化过程; (II)光热条件下的聚集和富勒烯二聚; (III)界面反应; (IV)水氧侵蚀和电极扩散

Figure 2 Schematic diagram of inverted device structure for OSCs and typical modes of device degradation

(I) Molecular photo-oxidation; (II) aggregation and fullerene dimerization under photothermal conditions; (III) interfacial reaction; (IV) water oxygen erosion and electrode diffusion

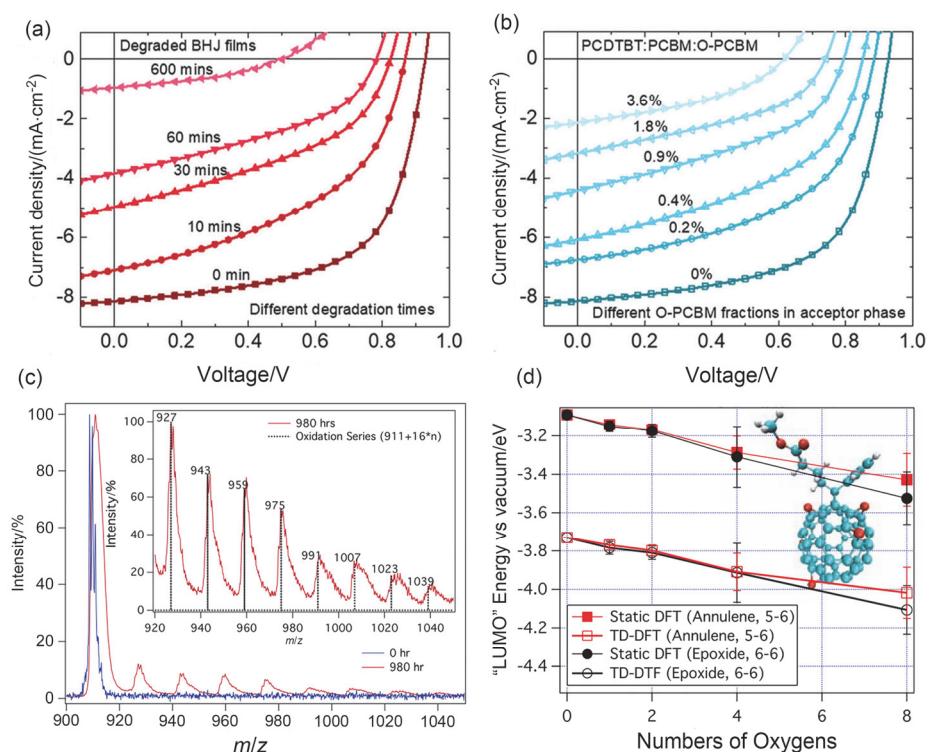


图3 (a)在空气中 AM 1.5G 下光照不同时间, (b)加入不同量氧化 PC_{61}BM ^[23]的 PCDTBT:PC₆₁BM 基器件的 J - V 曲线、(c) P3HT:PC₆₁BM 共混膜的 MALDI-TOF 图及(d)由密度泛函理论(DFT)得到的不同氧化量 PC_{61}BM 的最高已占分子轨道(HOMO)和最低空分子轨道(LUMO)能级图^[24]

Figure 3 Current density-voltage (J - V) characteristic of PCDTBT:PC₆₁BM based devices of (a) different degradation times under simulated AM 1.5G illumination in air and (b) made with different fractions of degraded PC_{61}BM ^[23], (c) MALDI of pristine (blue) and aged (red) P3HT:PC₆₁BM blends and (d) energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) from density functional theory (DFT) of PC_{61}BM versus the number of oxygens^[24]

Ref. [23] Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry; Ref. [24] Copyright 2010, WILEY-VCH

没有明显的性能衰减, 证明性能衰减是光和氧气共同作用的结果. 如图 3b 所示, 在活性层中加入质量分数为 1% 的光氧化 PC₆₁BM, 器件损失了 65% 初始性能, 与光照 60 min 相似的结果, 当氧化 PC₆₁BM 的质量分数增加到 3.6% 时, 性能损失达到约 90%, 可见少量的氧化物出现便会对器件性能产生巨大的影响. Reese 等^[24]对 PC₆₁BM 光氧化过程进行研究, 通过使用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 测试了 P3HT:PC₆₁BM 在环境光照下的变化 (图 3c), 发现每隔 16 个单位质量的 PC₆₁BM 氧化峰, 这表明在 PC₆₁BM 氧化过程中不太可能是单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 反应造成的, 因为 $^1\text{O}_2$ 往往会发生在一次增加 32 个单位质量的双氧加成中, 并推测臭氧和氢氧化物可能是造成一个氧加成的原因. 密度泛函理论 (DFT) 计算证实 PC₆₁BM 在氧化后最低空分子轨道 (LUMO) 能级变得更低, 形成电荷传输的缺陷态, 增加电荷复合, 降低载流子迁移率, 对器件的开路电压 (V_{oc}) 造成影响, 造成器件衰减^[23-25].

非富勒烯受体 (NFAs) 由于良好的吸光度、可调节的能级以及更高的效率已经取代富勒烯受体在 OSCs 中的主导地位^[39-41]. NFAs 往往有不同的结构和官能团, 造成

不同分子间性质差异较大, 在光氧化作用同样显示出较大的差异. Guo 等^[34]对常见的 33 种 NFAs 和两个富勒烯衍生物 (PC₆₁BM 和 PC₇₁BM) 进行光漂白实验, 通过对比模拟太阳光照射下的薄膜的光漂白速率, 发现除了 IDIC-4F、IDIC-4Cl、O-IDTBR 和 I-IDTBRh 薄膜之外, 其余的 NFAs 的光漂白速率均比 PC₆₁BM 和 PC₇₁BM 薄膜更快, 显示了非富勒烯受体和富勒烯受体在光漂白过程中的差异, 不同受体氧化速率如图 4a 所示. 通过对比 ITIC 和 PC₇₁BM 分析了光漂白可能的机制, 非富勒烯 ITIC 在光照下吸收强度显著下降, 产生明显的光漂白现象, 这与光氧化过程中引起氧原子的不可逆插入和分子骨架的断裂有关, 并得到 MALDI-TOF MS 和傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 测量结果的支持, 同时 PC₇₁BM 在光氧化过程中会发生富勒烯球体上的碳被氧化, 但不会破坏共轭结构, 因此薄膜吸收衰减并不明显. 对分析不同受体光漂白速率发现, 基于氯取代端基的 NFAs 比氟取代端基的 NFAs 更稳定; 花酰亚胺基 (PDI) 分子比以苯二氮噻吩 (BDT) 单元为核心的 NFAs 更稳定; 包含一个乙基罗丹宁单元和一个苯并噻二唑单元的双受体单元的 O-IDTBR 比以双氰基取代的茚二酮单元 (INCN) 为端

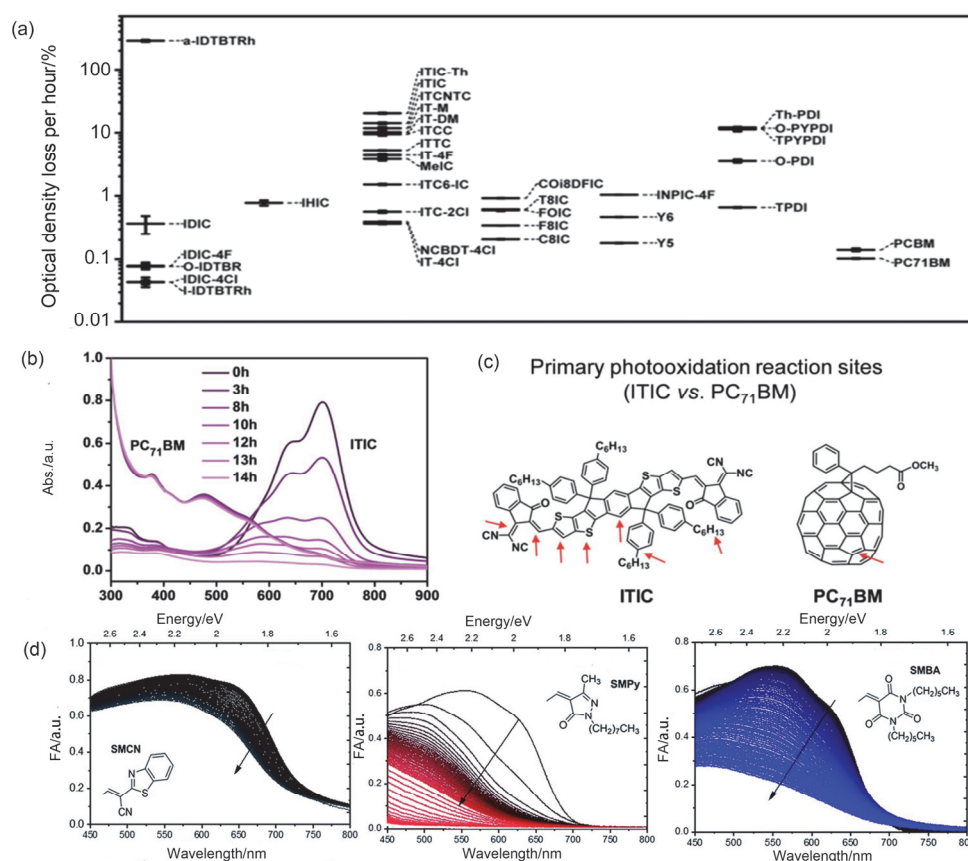


图 4 (a) 不同受体材料的光漂白速率、(b) 经过不同时间光照后的 ITIC 和 PC₆₁BM 的紫外可见吸收光谱变化、(c) ITIC 和 PC₇₁BM 分子的氧化位点^[34]和 (d) 不同端基材料连续光照下的紫外可见吸收光谱变化^[42]

Figure 4 (a) Photobleaching rates of different acceptor materials, (b) UV-visible absorption spectra of ITIC and PC₆₁BM upon different time illumination, (c) oxidation sites of ITIC and PC₇₁BM^[34] and (d) UV-visible absorption spectra of different endcap materials upon different time illumination^[42]

基的 IDIC 更稳定. 同样 Watts 等^[42]对端基在小分子给体降解过程中的作用进行分析(图 4d), 发现吡啶啉酮(SMPy)端基结构的分子更易受到自由基攻击, 显示出更快的光漂白, 且受到攻击部分会传导自由基导致整个分子分解, 因此分子设计应更多关注不稳定的结构. 除此之外具有平面结构的分子具有更好的光稳定性^[43], 结晶性好的分子也显示出对光氧化更好的抗性^[44].

聚合物给体大多数含有噻吩结构, 了解聚 3-己基噻吩(P3HT)的光降解过程, 有助于分析大多数给体降解的原理. Manceau 等^[35]提出了 P3HT 的光氧化机理, 通过 X 射线光电子能谱(XPS)监测了 P3HT 在空气中光照下的化学变化, 观察到了己基侧链的氧化、裂解和硫原子的氧化过程, 如图 5 所示, 噻吩中硫首先转化为亚砷, 然后转化为砷, 最后转化为亚磺酸酯, 这些过程引发了 P3HT 中 π - π 共轭的破坏, 导致了可见吸收降低. 之后他们研究了不同微观结构的 P3HT 光氧化的差异, 观察到光降解速率与区域规整度呈线性关系, 规整度越高的 P3HT 分解速率越慢^[45]. Mizukado 等^[46]使用高分辨率 MALDI-TOF MS 对 P3HT 光氧化产物进行分析, 推测二酮结构和酮亚砷结构可能是降解中间体. Kettle 等^[47]通过 XPS 分析了 PTB7 光氧化过程的变化, 发现烷基侧链可能导致了材料分子的快速降解. Löhner 等^[48]研究了聚合物给体 PTB7-Th 随着光漂白过程产生的变化, 并结合原子力显微镜(AFM)和红外光谱(IR)测试证实光降解过程中的纳米尺度的形貌变化.

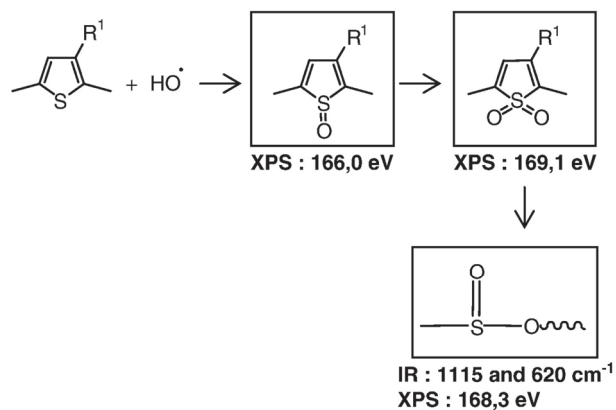


图 5 P3HT 的噻吩环中硫原子在空气中氧化的过程图^[35]
Figure 5 Oxidation mechanism of the sulphur atom of the thiophene ring on P3HT^[35]
Copyright 2010, Elsevier

已经证明许多半导体聚合物的光氧化过程是通过自由基或单线态氧反应进行的^[49-51]. 在 Matthieu 等^[45]的研究中认为单线态氧 $^1\text{O}_2$ 虽然不是 P3HT 光漂白的中间体, 但在 $^1\text{O}_2$ 在聚噻吩衍生物的光降解过程中起着重要的作用, $^1\text{O}_2$ 可能通过加成到噻吩环上, 然后开环造成共轭减少^[51]. 与单独给体或单独受体的光漂白过程不同, 在给受体共存的 BHJ 中, 情况会变得更加复杂, 人们观察到在聚合物给体中加入 PC₆₁BM 能够减缓聚合物的光

漂白^[24,52]. Hoke 等^[49]对这一现象进行了研究, 并发现这与电子亲和性的差异有关. P3HT 与电子亲和力最小的富勒烯衍生物共混时光漂白速度更快, 该过程是由于自由电子从光激发聚合物转移到双原子氧, 形成的超氧自由基离子(O_2^-)充当聚合物光降解的主要引发剂. 聚合物给体和富勒烯受体都可以将光生电子转移到氧气形成 O_2^- , 造成聚合物降解, 但大部分富勒烯向氧的电子转移在能量上是不利的, 但对于正电性更强的富勒烯, 如 ICTA 更容易发生光生电子从富勒烯转移到氧分子, 加速聚合物降解. Speller 等^[53]发现基于非富勒烯受体的 P3HT:O-IDTBR 薄膜在空气中光氧化也显示更快的吸收衰减, 同时器件在空气中仅曝光 30 min 就显示出 95% 的性能损失, 而 P3HT:PC₆₁BM 基器件在空气中暴露 30 min 后仍保留约 70% 的初始器件性能, 通过对不同受体的共混膜进行 8 h 的光漂白实验, 发现 P3HT 的光漂白与富勒烯和 NFAs 的 LUMO 能级有很好的相关性. 如图 6b 所示, 受体的 LUMO 能级越低, 共混膜光漂白越快, 数据呈现指数型增长, 图 6c 给出了电荷转移示意图, 具有更低 LUMO 能级的受体分子向氧的电荷转移更有利, 氧分子得到电子生成 O_2^- 进一步促进给体受体分解.

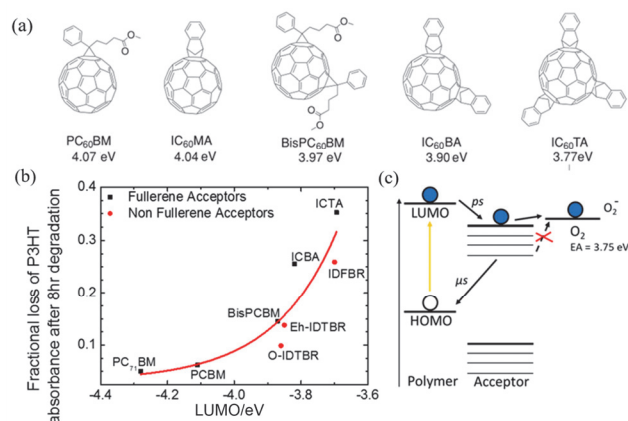


图 6 (a)不同非富勒烯受体的结构和电子亲和能^[49]、(b)空气中 AM1.5G 下光照 8 h 后 P3HT 的吸收峰衰减分数与受体 LUMO 能级的拟合曲线及(c)给体受体分子与氧之间电荷转移原理^[53]
Figure 6 (a) Chemical structures and the electron affinities of the fullerenes^[49], (b) fitting curve of fractional losses of P3HT absorbance peaks after 8 h of exposure under AM1.5G illumination in air as a function of the LUMO level of the acceptors and (c) proposed degradation mechanism of the photodegradation of polymer^[53]
Ref. [49] Copyright 2012, WILEY-VCH; Ref. [53] Copyright 2019, American Chemical Society

2.2 富勒烯二聚

OSCs 器件运行过程中, 在开始的一段时间内会发生快速性能衰减, 器件初始效率快速的指数型衰减过程被称为老化“burn-in”, 老化过程结束后显示出缓慢的线性衰减过程^[54-55]. 老化过程造成器件初始性能快速下降, 减少老化损失对器件稳定性提升具有重要影响. 富勒烯基电池更早进入人们的视线, 人们对富勒烯基电池研究得比较深入, 人普遍认为造成富勒烯基 OSC 老化

损失的重要原因是富勒烯二聚。

在很早人们就发现 C_{60} 会在光照下发生二聚反应^[56-58], 甚至会产生多聚物, 富勒烯二聚能够直接导致其电子迁移率的降低, 是富勒烯基 OSCs 效率衰减的重要因素^[59-60]. Distler 等^[61]通过液相色谱和紫外吸收光谱给出了 $PC_{61}BM$ 在光照下二聚的证据, 并证实富勒烯二聚造成的载流子迁移率降低, 对器件的短路电流(J_{SC})和填充因子(FF)产生影响, 且二聚在退火后是可逆的^[62]. Heumüller 等^[63]在器件中加入质量分数为 16% 的富勒烯二聚体, 发现器件 J_{SC} 下降了 26%, 且未观察到 V_{OC}

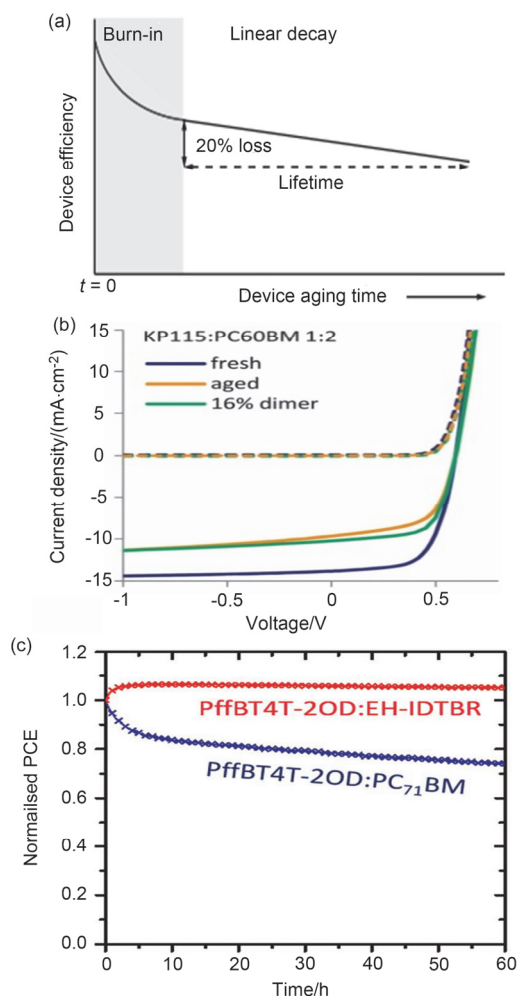


图 7 (a)器件衰减过程(老化过程和线性衰减过程)器件性能变化^[54]、(b)新制备的 KP115:PC₆₁BM 基器件和 120 h 光老化后以及加入质量分数为 16% 的 PC₆₁BM 二聚体后器件的光照(实线)和暗态(虚线) J - V 曲线^[63]和(c)基于富勒烯受体 PC₇₁BM 和非富勒烯受体 EH-IDTBR 的器件光照下的归一化性能变化^[65]

Figure 7 (a) Device decay process performance changes (including burn-in process and linear decay process)^[54], (b) light (solid lines) and dark (dashed lines) J - V curves of fresh and aged (120 h) KP115:PC₆₁BM based devices and devices containing 16% mass fraction PC₆₁BM dimers^[63] and (c) normalized performance changes of devices based on fullerene acceptors PC₇₁BM and non-fullerene acceptors EH-IDTBR under illumination^[65]

Ref. [54] Copyright 2011, WILEY-VCH; Ref. [63] Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry; Ref. [65] Copyright 2017, WILEY-VCH

的损失, 如图 7b 所示, 加入二聚体器件与光照 120 h 后的器件具有相似的 J - V 曲线, 这证明富勒烯二聚是光照老化中的主要影响因素, 且二聚与富勒烯基器件 J_{SC} 损失直接相关. Wang 等^[64]介绍器件在不同负载下性能衰减并不相同, 开路条件下显示出更明显的性能减少, 并证实这是由于开路条件下在活性层中激子浓度最高, 较高的激子浓度加速了 PC₆₁BM 分子的二聚导致的。

减少二聚能够减少器件老化, C_{70} 相比于 C_{60} 的对称性降低, 且只有 10 个碳碳双键, 而 C_{60} 有 30 个碳碳双键, 导致 C_{60} 更容易发生 [2+2] 环加成反应, 因此使用 PC₇₁BM 的器件几乎观察不到二聚反应^[57,63,66], 双取代的 Bis-PC₆₁BM 由于取代基的空间位阻, 自身的二聚作用也可以忽略^[61]. 富勒烯二聚过程与分子三重态密切相关^[56,64], 吡嗪与 PC₆₁BM 之间存在氢键相互作用, 并通过分子间电荷转移能够猝灭 PC₆₁BM 三重态激子, 从而减少二聚反应, 降低器件老化损失^[62,67-69]. 在活性层中仅掺杂质量分数为 0.1% 的界面修饰材料聚乙炔亚胺 (PEI), 显示出与添加高浓度吡嗪同样的抗老化作用^[70]. 二聚并不一定都是有害的, PC₆₁BM 在热退火下会快速结晶, 破坏形貌降低器件性能, 而 PC₆₁BM 二聚体具有更低的扩散系数, 弱光下二聚生成能够阻碍 PC₆₁BM 扩散结晶成核, 从而提高薄膜和器件的热稳定性^[71-73]. 为了探究富勒烯二聚如何影响器件稳定性的, Pont 等^[74]对富勒烯在热退火下二聚体分解动力学进行了研究, 发现富勒烯二聚的光学依赖性, 在强光下形成强结合二聚体, 在弱光下形成弱结合二聚体, DFT 模拟结果显示强结合二聚体与化学键合位点相关, 强结合二聚体造成分子 LUMO 能级比 PC₆₁BM 更高, 对迁移率产生影响, 而弱结合二聚体能级几乎没有变化, 因此弱结合二聚体能够提升器件稳定性. 除此以外, 与富勒烯受体相比, 非富勒烯受体可显著减少老化造成的损失, Cha 等^[65]使用 PffBT4T-2OD:PC₇₁BM 基富勒烯器件来尽量减少富勒烯二聚对老化的影响, 并与 PffBT4T-2OD:EH-IDTBR 基的非富勒烯器件进行对比, 结果显示 NFAs 器件几乎没有光照老化的现象, 并且在光和热的情况下都比富勒烯基器件显示出更好的稳定性, 证实 NFAs 在提高 OSCs 稳定性方面具有良好的潜力。

2.3 光反应

鉴于有机太阳能电池在光照氧气条件下会发生迅速的性能衰减, 因此对 OSCs 器件光稳定性测试通常是在储存惰性条件下或者通过良好的封装来隔绝氧气, 排除氧气的影响能够观察到 OSCs 与材料自身相关的稳定性变化, 并对未来良好封装条件下的器件运行进行评估. C_{60} 已经被证实会在光照下发生 [2+2] 环加成反应, 生成二聚物造成性能减退^[57,59]. 共轭结构给体和受体同样会发生聚合反应, Yamilova 等^[75]通过凝胶渗透色谱 (GPC) 发现 MDMO-PPV 和 PCDTBT 薄膜暴露在紫外光下会导致溶解度的迅速降低, 并证实这是材料发生光交

联反应导致的,并且在共轲聚合物和不同结构类型的小分子中都观察到这一现象,并推测此现象可能是由自由基和三线态引发的[2+2]环加成造成的(图 8a). Zhao 等^[76]观察到在高性能 PM6:Y6 基器件性能衰减过程中 J_{sc} 几乎没有变化, V_{oc} 降低主导器件性能变化. 然后他们通过逐层工艺(LBL)工艺分别对 PM6 和 Y6 进行曝光,并将溶液状态的 PM6 和 Y6 单独在惰性条件下光照老化,发现 PM6 老化后的器件性能明显低于 Y6 的器件(图 8b),证实 PM6:Y6 器件衰减主要是由 PM6 光降解导致的, V_{oc} 的衰减与空穴迁移率的降低和非辐射复合增加相关^[76].

OSCs 不同活性层材料结构往往具有较大差异,同时在光照下显示出不同的性质, Clarke 等^[77]使用不同结构的 NFAs (O-IDTBR、EH-IDTBR、ITIC 和 ITIC-M)与聚合物给体(PTB7-Th、PffBT4T-2OD 和 PBDB-T)进行共混制备了 10 种结构的 OSCs 器件,在光稳定性分析中发现 O-IDTBR 和 EH-IDTBR 受体与这三种聚合物能够形成高度稳定的器件,而 ITIC 和 ITIC-M 基器件则存在老化损失和长期降解. 对器件性能衰减过程进行分析,证实连接 ITIC 和 ITIC-M 分子的 INCN 端基和主链间的化学键的扭曲和断裂会导致不良的构象变化(图 9),这被认为是导致 ITIC 和 ITIC-M 光稳定性差的原因. Du 等^[26]对比了 ITIC 受体与具有不同端基和侧链的 ITIC 衍生物在光稳定性上的差异,发现甲基化端基的 ITIC-DM 显示出最差的光稳定性,氟化端基受体显示了相对较好的光照稳定性. ITIC-DM 较差的稳定性是由化学和形态不稳定性共同作用造成的,氟化对稳定性的提高被认为与薄膜形貌相关^[78]. Luke 等^[44]通过对比结构相似但构

象不同的平面 O-IDTBR 和非平面 O-IDFBT 受体,发现平面构型分子具有更高的稳定性,并提出了 NFAs 的降解过程: (i)初始光诱导构象变化(即与环境分子非共价相互作用引起的 A-D-A 结构二面体扭转); (ii)随后发生光氧化和碎裂,导致发色团漂白并生成降解产物; (iii)最终完成发色团漂白. INCN 端基被认为是不稳定的,氟化受体分子以及平面结构分子在效率和稳定性方面都更有优势,基于这些研究能够为未来设计更加稳定分子提供方向.

OSCs 在运行过程中会发生细微的分子结构的变化,这些微小的分子结构变化在器件老化过程有重要影响. 光热偏转光谱(PDS)技术是一种直接测量光吸收的技术,它对微小结构变化产生的子带隙吸收非常敏感,能检测到在 OSCs 老化过程中由于子带隙造成的缺陷态^[55,79]. Song 等^[58]报道了 PTB7:PC₇₁BM 基有机太阳能电池在持续光致老化 24 h 后,显示 30%的初始性能下降, PDS 测试证实光诱导的缺陷态是造成性能损失的主要原因. Upama 等^[80]研究了 PBDB-T:ITIC 基无富勒烯聚合物太阳能电池的光降解, PDS 测试表明 PBDB-T:ITIC 共混膜的 Urbach 能在光照后增加,表明能量无序的增加,产生缺陷态,并证明由陷阱态引起的电荷复合造成严重的器件老化,并产生严重的短路电流和填充因子损失,同时光降解缺陷态生成与器件的 V_{oc} 损失也有明显的相关性^[81]. Weu 等^[82]同样基于 PDS 证实了在氧气诱导掺杂下会造成缺陷态的产生,氧气的掺杂作用在很短的时间内就会发生作用^[83],因此减少缺陷态影响对减少 OSCs 的老化显得十分重要.

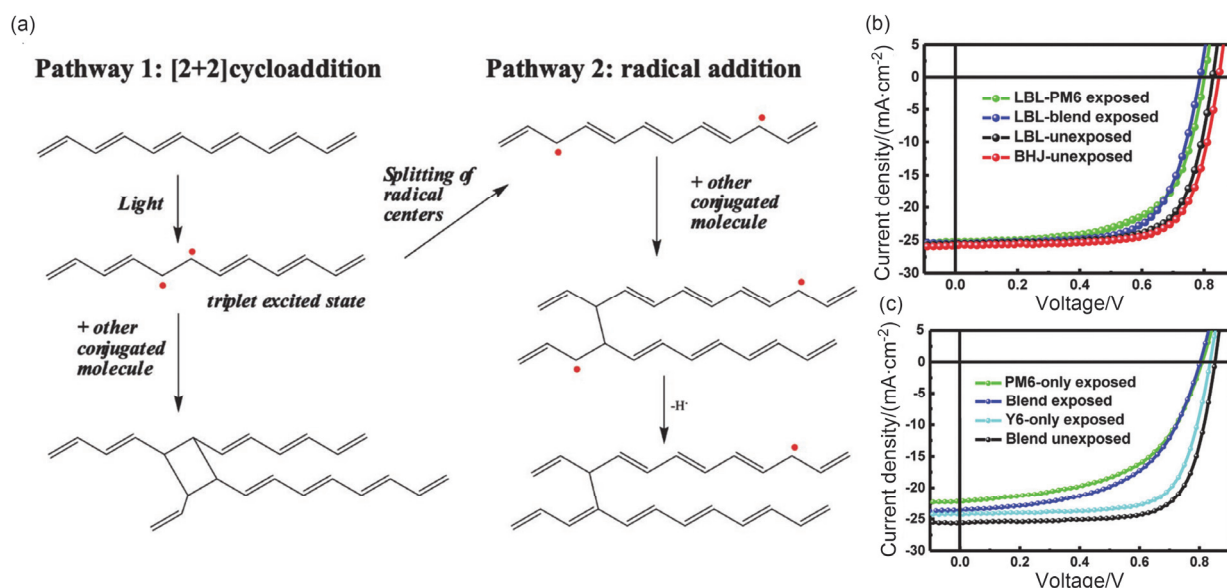


图 8 (a)使用乙炔低聚物演示的[2+2]环加成和自由基主导的共轲分子光交连原理图^[75]、(b) LBL-PM6 曝光、LBL-混合曝光、LBL-未曝光和 BHJ-未曝光器件的 $J-V$ 曲线以及(c)仅 PM6 曝光、混合曝光、仅 Y6 曝光和未曝光 BHJ 溶液制备器件的 $J-V$ 曲线^[76]

Figure 8 (a) Schematic of [2+2] cycloaddition and radical dominated photocrosslinking of conjugated molecules demonstrated using acetylene oligomers as a model system^[75], (b) $J-V$ curves of the LBL-PM6 exposed, LBL-blend exposed, LBL-unexposed, and BHJ-unexposed devices and (c) the solution of PM6-only exposed, blend exposed, Y6-only exposed, and unexposed BHJ devices^[76]

Ref. [75] Copyright 2020, WILEY-VCH; Ref. [76] Copyright 2021, The Royal Society of Chemistry

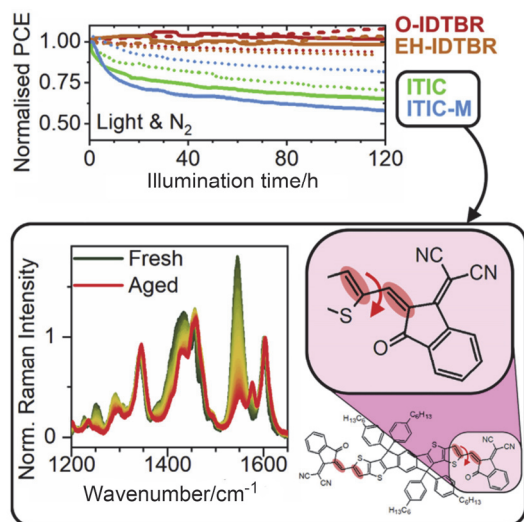


图9 在514 nm激光激发下,连续氮气流中随激光降解时间增加ITIC的归一化原位拉曼光谱的变化(插图显示了在光照下ITIC和ITIC-M的端基旋转)^[77]

Figure 9 Normalized *in-situ* Raman spectra changes of ITIC taken at increasing laser degradation times under a nitrogen flow at 514 nm excitation (inset showed ITIC and ITIC-M can twist upon illumination)^[77]

Copyright 2021, Elsevier

给受体混合旋涂的共混膜通常具有较低的激子解离效率,通常需要使用添加剂来促进给受体相分离,形

成更大的激子解离界面.对添加剂的选择,需要在给体和受体中具有选择性溶解,来形成良好的相分离,而且需要具有较高的沸点,避免其在溶剂前挥发^[84].较高的沸点造成了添加剂会在BHJ中残留,溶液中残留的1,8-二碘辛烷(DIO)在光照后会加速器件衰减,Doumon等^[85]发现DIO在紫外光下曝光后,在核磁共振氢谱(¹H NMR)中观察到烯氢的存在,如图10b所示,DIO在紫外光作用下会生成碘自由基和烷基自由基,并进一步与给受体反应,转变成烯烃和氢碘酸,产生电荷传输陷阱降低器件效率.

Classen等^[86]发现DIO在紫外光诱导下生成自由基,生成的自由基能够与PC₇₁BM受体和ITIC受体之间发生反应(图10c和10d),在MALDI-TOF谱图中观察到受体与碘自由基和烷基自由基加合峰的存在,加合产物造成薄膜光致发光光谱(PL)衰减和子带隙生成.Villers等^[87]发现薄膜中残留的DIO会充当自由基引发剂,加速了共混膜的光氧化,造成薄膜吸收衰减(图10a),并证明高温退火和高真空的后续处理可以去除残留的DIO,但是在工业化生产中并不适用,而通过甲醇清洗后可以有效去除DIO,X射线荧光光谱(XRF)显示清洗后薄膜几乎没有碘荧光,并且甲醇清洗能够减少DIO对薄膜的加速光漂白现象.同样Xiao等^[88]报道甲醇通过在活性层中提取DIO形成富PC₇₁BM表面,促进电子向阴极提

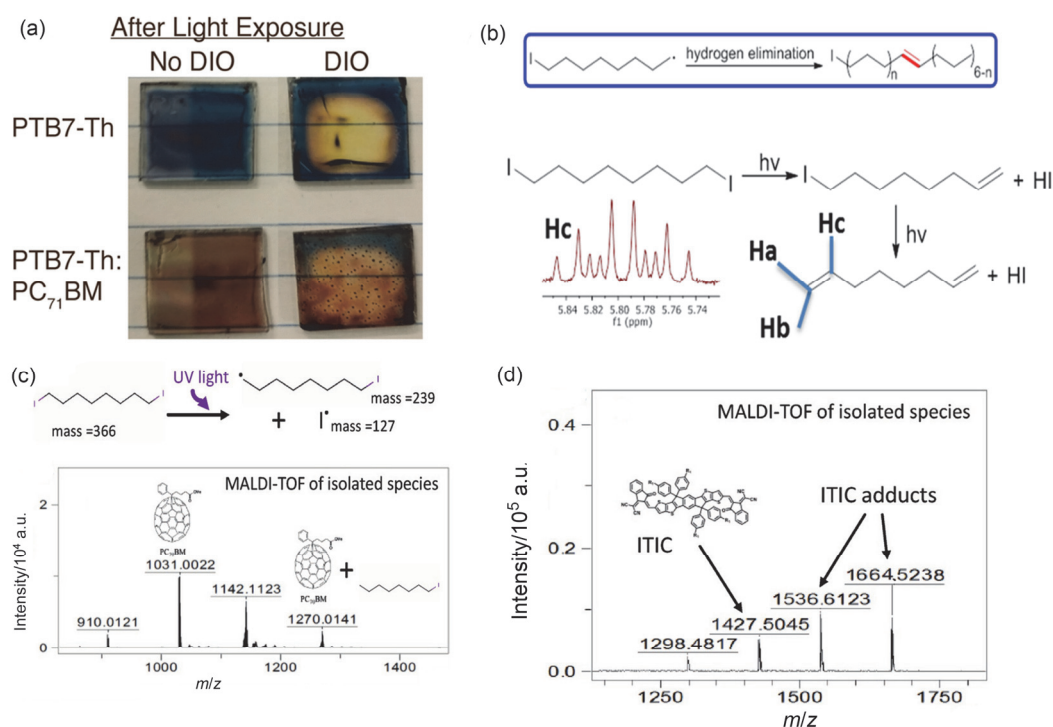


图10 (a)添加和未添加DIO的PTB7-Th和PTB7-Th:PC₇₁BM薄膜在空气中光照的颜色变化^[87]、(b)DIO在光照下裂解生成烯烃和氢碘酸过程,Hc表示烯基自由基中质子的¹H NMR裂分峰^[85]以及添加DIO的(c)PC₇₁BM和(d)ITIC薄膜在UV光照后的MALDI-TOF质谱图(插图指出C₈H₁₆I*自由基和受体的加合产物峰)^[86]

Figure 10 (a) Color changes of PTB7-Th and PTB7-Th:PC₇₁BM films with and without DIO illuminated in air^[87], (b) process of DIO cracking under light formation of HI and alkene, Hc is the vinylic proton of the alkene radical present by the ¹H NMR splitting pattern^[85] and MALDI-TOF based mass spectrometry of isolated species of (c) PC₇₁BM and (d) ITIC films with DIO (inset indicates the adduct peaks of the C₈H₁₆I* radical and the acceptor)^[86]

Ref. [87] Copyright 2016, American Chemical Society; Ref. [85] Copyright 2019, Springer Nature; Ref. [86] Copyright 2019, WILEY-VCH.

取, 实现效率提升 15%~50%, Huang 等^[89]报道使用异丙醇反溶剂处理 PBDTTT-EFT:PCBM 器件, 器件在环境大气中储存 30 d 后仍保留初始效率的 80%, 而对比器件效率几乎将为 0%, 对此醇类清洗似乎是除去添加剂的良好方法。

3 活性层形貌对器件的影响

OSCs 活性层大多由本体异质结(BHJ)组成, 这种结构是通过给体和受体混溶旋涂形成的, 通过这种方式可以形成更大的给受体接触面积, 促进激子解离, 但是这种结构自身是热力学不稳定的, 随着时间的推移给受体可能发生更大的相分离, 形成激子传输的孤岛, 降低激子解离的效率^[90]。在这一章节我们将讨论混溶性和结晶性如何影响器件效率和稳定性以及分子结构和扩散作用对活性层形貌变化中的影响。

3.1 混溶性

给受体混溶性是决定 BHJ 结构形成和器件性能的关键, 过高混溶性导致给受体均匀分散, 无法产生有效的电荷分离, 造成较低的效率; 但是较低的混溶性会产生严重的相分离, 形成电荷传输的孤岛, 造成严重的电荷复合^[91]。给受体间混溶性能影响其稳定性, Flory-Huggins 理论是研究高分子溶液热力学的经典理论, Ghasemi 等^[92]基于 Flory-Huggins 理论研究了聚合物结晶与相分离过程的演变, 发现非富勒烯小分子受体(NF-SMAs)与聚合物给体之间的扩散显示出阿伦尼乌斯体系在室温有明显的自发相分离, 并归因于给受体固有的低混溶性, 用其他混溶性好的受体替代 PC₆₁BM 是一个良好的方法。Xiao 等^[93]强调了混溶性在 OSCs 稳定性中的重要作用, 使用新受体 EH-IDT 与 PCE10 共混, PCE10:EH-IDT 基器件显示出良好的光照下 T80 寿命(2132 h), 而基于 ITIC 和 IDIC 受体器件则只有 221 和 558 h 的 T80 寿命, 通过 Flory-Huggins 相互作用参数与透射电镜证实其较高的稳定性得益于给受体良好混溶性, 减少了光老化试验中形貌降解、电荷生成抑制、陷阱态生成和电荷重组。

3.2 结晶和扩散作用

给受体溶液在旋涂后再热退火或溶剂退火作用下形成良好的结晶, 这是促进给受体相分离产生良好效率的关键, 但器件形成后分子会在光、热作用下进一步扩散, 导致活性形貌变化, 造成器件效率的衰减。结晶过程是形成良好形貌的关键, 而扩散作用决定着形貌的演变, 他们共同影响着器件的效率和稳定性。Jo 等^[94]对共混膜结晶优化进行了研究, 发现 P3HT 给体在共混膜中具有比 PC₆₁BM 受体更好的结晶性, 通过透射电镜(TEM)观察到 P3HT 在热退火后形成短纤维状结晶, 溶剂退火形成长纤维状结晶并显示出更高的效率。稳定性方面热退火过程中 PC₆₁BM 快速地扩散和结晶, 干扰了

P3HT 长晶体的生成, 导致较差的形貌稳定性。Li 等^[95]报道了 PBDB-T:INPIC-4F 体系在溶剂退火条件下, INPIC-4F 形成多晶球型结晶, 形成较大相分离, 导致低于 10% 的 PCE; 而热退火抑制多晶形成, 促进 π - π 堆积, 形成精细相分离, 产生 13% 的 PCE。Yang 等^[96]通过掠入射小角(GISAXS)和广角 X 射线衍射(GIWAXS)研究了添加剂对 PffBT4T-2OD:PC₇₁BM 基器件形貌变化的影响, 发现给受体互穿结构的变化, 主导 J_{sc} 损失, 而在溶剂添加剂影响下的晶粒尺寸变化, 控制 V_{oc} 的损失。Cheng 等^[97]在活性层中添加 4,4'-联苯二酚(BPO), 给体中氟原子与 BPO 之间的氢键作用形成网络, 以锁定形貌结构, 减少了给体的垂直扩散和受体聚集, 不仅提升了器件效率, 同时提高器件热稳定性, 该策略在含氟给体的富勒烯体系中显示出良好的适用性。

富勒烯受体由于其球形的分子结构通常具有更高的扩散性^[94], 如图 11a 所示在加热条件下富勒烯会显示出快速的扩散结晶, 形成尺寸达到几百微米的 PC₆₁BM 团簇, 严重破坏了器件形貌^[73]。同样非富勒烯受体 IEICO-4F 在共混膜也显示出快速的扩散现象, 形成孤立的电荷传输陷阱, 导致器件老化, 当加入具有良好混溶性的第三组分后形态稳定性得到提高^[100]。受体的结构也会对分子扩散产生影响, Hu 等^[98]通过熔融焓对氯代和氟代受体成核速率进行了比较, 结果显示在 180 °C 下, ITIC-2F 的生长速率比 ITIC-2Cl 的生长速率大 3 倍, 并且随着温度降低到室温, 差异增加到 12 倍。在 180 °C 下溶剂蒸汽退火加速晶体生长, 光学显微图像显示 ITIC-4F 薄膜生成超过 100 μ m 的结晶, 而 ITIC-2Cl 薄膜仅显示出细小的结晶变化(图 11b), 表明卤化的差异可以显著改变结晶动力学和器件稳定性, 揭示了扩散系数和熔融焓在控制生长速率中的重要性。

活性层的形貌变化过程是复杂的, 活性层的结晶和扩散都是从平面观测得出的结论, 然而垂直方向上的形貌变化也会影响器件效率和稳定性。如在给受体间的相互作用参数 χ 影响下, 共混物中高 χ 值的 PCBM 在快速溶剂蒸发期间倾向于在触发面聚集形成垂直相分离^[101], 在传输层表面钾离子与受体端基相互作用诱导下^[102]和传输层表面能的调节作用影响下都能够形成垂直方向上给受体分布^[103]。Kettle 等^[104]通过 XPS 分析发现在光照老化过程中 PCPDTBT 给体会在顶部富集, 因此对空穴传输层位于活性层顶部的反式器件更有利。Wang 等^[99]证实在非富勒烯体系 PBDB-T:ITIC 中同样发生了连续的垂直相分离过程, PBDB-T 不含 N 元素, 通过 N/S 元素比值变化证实老化过程中形成了富含 PBDB-T 的顶面和富含 ITIC 的底面, 这不利于常规结构的电荷提取。

给受体的结晶不仅对器件性能产生影响, 具有更好结晶性的分子显示出更高的稳定性, 甚至表现出更好的抗氧化性。Heumueller 等^[105]研究了聚合物结晶状态与老化损失之间的关系, 对比了结晶聚合物 KP115 与非晶聚合物 PCDTBT 以及晶态 P3HT 和无定形 RRa P3HT 在光

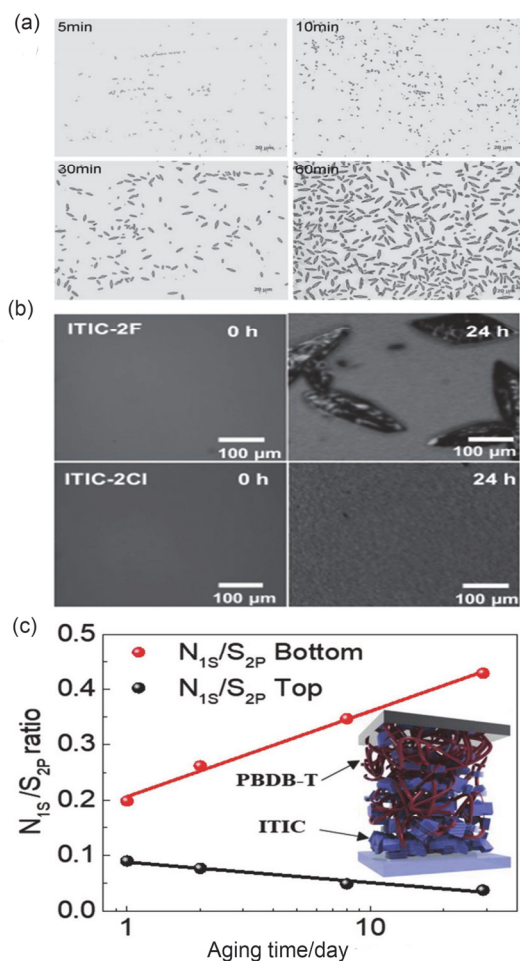


图 11 (a) P3HT:PC61BM 共混膜在热退火过程中光学显微图像^[94]、(b) ITIC-2F 和 ITIC-2Cl 薄膜在 180 °C 下溶剂蒸汽退火不同时间的显微图像^[98]及(c)PBDB-T:ITIC 共混膜顶部和底层的 N_{1s}/S_{2p} 比值随时间变化规律(插图显示垂直结构变化)^[99]

Figure 11 (a) Optical microscopy images of P3HT:PC61BM blend films with different annealing time^[94], (b) optical microscopy images of ITIC-2F and ITIC-2Cl films annealed at 180 °C for different times^[98] and (c) evolution of the N_{1s}/S_{2p} ratios on bottom and top surfaces of the PBDB-T:ITIC blend as function of the aging time (Inset: the vertical stratification of a BHJ)^[99]
Ref. [94] Copyright 2009, WILEY-VCH; Ref. [98] Copyright 2020, WILEY-VCH; Ref. [99] Copyright 2019, WILEY-VCH

照下稳定性的差异,图 12a 显示了晶态和无定形材料的分子结构和器件损失,结晶聚合物器件显示出更低性能损失,值得注意的是晶态 P3HT 和 RRa P3HT 有相似的结构,仅仅是分子排列方式上有差异.瞬态光电流(TPC)测量表明晶态和非晶态材料中都有缺陷态生成,但高结晶性分子可以通过电子和空穴的空间分离来减少缺陷对器件性能的影响.之后他们研究不同溶液和不同退火时间制备的 P3HT:PC₆₁BM 薄膜的结晶性差异,发现结晶性更好的薄膜有更少的二聚体生成^[63]. Soon 等^[106]发现分子三重态的寿命与聚合物的 X 射线衍射(XRD)峰强度之间存在显著的定量相关性,结果表明分子结晶度越高,三重态的寿命越短.随着聚合物结晶度

的降低,聚合物三重态的氧猝灭率显著增加,能量通过三重态被转移到单线态氧中,导致结晶度较低的聚合物更快被漂白(图 12b). 同样地, Mateker 等^[43]通过 X 射线反射分析对薄膜的密度进行测量,发现密度与漂白速率相关,不同材料的光漂白速率,最稳定和最不稳定材料之间速率相差近 7 个数量级,如图 12c 所示,密度更高的分子明显具有更低的光漂白速率,这似乎是解释具有平面结构的材料具有更好稳定性的原因,平面分子具有致密的堆积以及更低迁移和扩散,这些优势促使其具有更低的光漂白^[43-44]. 这一现象对设计更稳定材料分子具有指导意义,促使人们在分子结构设计中更多地关注结晶性的影响.

4 传输层和界面变化造成的性能衰减

OSCs 结构通常分为正式和反式结构,正式由底电极、空穴传输层(HTL)、活性层、电子传输层(ETL)和顶电极组成,反式结构与正式结构相反,电子传输层在底层,空穴传输层在顶层.通常正式结构使用聚 3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)作空穴传输层和有机材料作电子传输层,反式结构使用氧化锌电子传输层和蒸镀氧化钼作空穴传输层.

4.1 不稳定的传输层和电极

PEDOT:PSS 具有良好的功函、透光率和导电性,作为一个已经商业化的材料被广泛应用在 OSCs 的空穴传输层,但 PEDOT:PSS 溶液具有 pH 1.2 的酸度,而 In₂O₃ 在酸中具有相对较高的溶解度,因此 ITO 电极很容易被腐蚀,而 PSS 磺酸根的吸湿性同样导致其容易被水氧侵蚀^[107-109]. Sharma 等^[110]采用中性碰撞离子散射光谱(NICISS)和 XPS 对空穴传输层界面进行了研究,结果表明 PEDOT:PSS 水溶液自旋涂覆后,铟和锡的迁移几乎立即开始,24 h 内达到饱和水平,同时暴露在潮湿条件下的铟的最大浓度比真空干燥条件大约高出两个数量级. Rafique 等^[111]使用 XPS 检测了大气环境中空穴传输层和活性层中元素含量的变化,发现 PEDOT:PSS 表面的铟的原子分数达到 17.9%,PCDTBT:PC₇₁BM 表面的铟原子分数达到 0.4%,由于 XPS 测试深度仅几纳米,这表明铟已经扩散了整个活性层. Ecker 等^[112]比较了 PEDOT:PSS(H₂O)、聚苯胺:聚苯乙烯磺酸盐-PANI:PSS(H₂O)和 PANI:PSS(IPA)对器件稳定性的影响,发现与异丙醇(IPA)基 HTL 制备的器件相比,水基 HTL 制备的器件的太阳能电池的稳定性较低,特别是在非封装器件的情况下. Son 等^[113]发现 PEDOT:PSS 在柔性倒置器件应用时受温度影响较大,造成 OSCs 器件的开路电压(V_{oc})显著降低,在 PEDOT:PSS 加入极性溶剂二甲基亚砜(DMSO)作为添加剂时, V_{oc} 衰减减少,证明了 PEDOT:PSS 的界面变化与 V_{oc} 衰减相关.

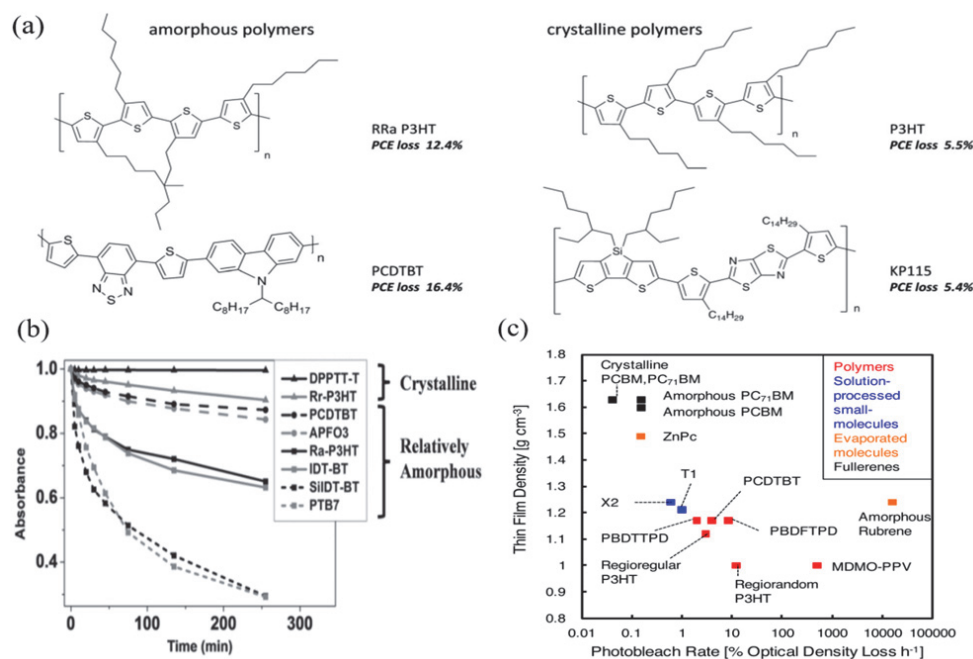


图 12 (a) 无定形聚合物和结晶聚合物的化学结构以及聚合物与 PC₇₁BM 器件在氮气下光照老化过程中的性能损失^[105]、(b) 不同聚合物在氧气下光照的吸光度衰减曲线^[106]和(c) 分子密度与光漂白速率之间的相关性^[43]

Figure 12 (a) Chemical structures of the investigated amorphous and crystalline polymers, PCE losses of the polymers with PC₇₁BM devices under light 60 hours in N₂^[105], (b) curves of different polymers absorption peak strength when exposed to light and pure oxygen environments^[106] and (c) thin film density plotted against the photo bleach rate for the materials investigated^[43]

Ref. [105] Copyright 2014, The Royal Society of Chemistry; Ref. [106] Copyright 2013, WILEY-VCH; Ref. [43] Copyright 2015, American Chemical Society

OSCs 自身是多层结构的, 层间形成界面, 外界水氧在活性层和传输层界面扩散会导致传输层和电极性质发生变化. Norrman 等^[114]分别研究了水和氧对 PEDOT:PSS 传输层的影响, 在隔绝氧气的潮湿气氛中, 器件的化学诱导的降解很少, 而湿度造成的开路电压损失能够在湿度降低后恢复; 干燥氧气氛围中, PEDOT:PSS 传输层发生相分离生成富含 PEDOT 的相, 这是氧环境中界面降解的主要原因. Parnell 等^[115]介绍了 P3HT:PC₆₁BM 体系共混膜在加热冷却循环过程中, 水汽凝结在活性层表面会形成微米级环型结构, 造成 PC₆₁BM 不均匀分布. Hermenau 等^[116]介绍了两种最重要的水降解机制, 水通过铝电极扩散, 导致 BPhen/Al 界面大量生成氧化铝; 水扩散到 ZnPc:C₆₀层, 造成 ZnPc 被氧化. Norrman 和 Rafique 的研究表明水通过铝电极进入形成氧化铝/氢氧化物, 这是一种绝缘体, 造成器件的 s 型 J-V 曲线^[111,117].

4.2 界面反应:

INCEN 作为吸电子端基通过推拉结构引起分子内电荷转移, 延长光吸收实现高效率^[118], 但是 INCEN 端基受体是醛与活性亚甲基通过 Knoevenagel 缩合反应(KCR)制备的, 其结构中存在的脆弱的、可逆的外环乙烯基键是光氧化的活性位点^[77,119-120], 同时也表现出化学不稳定. 聚乙烯亚胺(PEI)作为电子传输层和修饰层在富勒烯基器件中显示了良好的作用, 但是 Hu 等^[121]发现在将

其应用在 NFAs 基 PBDB-T:ITIC 器件中时, 器件却显示出较差的性能, 发现是由于 PEI 强的亲核性破坏了受体 A-D-A 结构的电荷转移, 图 13a 为 PEI 和 ITIC 之间的电荷转移示意图. 随后 Kyeong 等^[122]研究了 PEI 与 INCEN 基 NFAs 的反应, 并通过 ¹⁵N 同位素标记实验和二维核磁共振(NMR)证实它们之间发生了 Michael 加成反应, 并以酮-烯醇互变异构体的形式存在(图 13b), 并基于此开发了一系列功能化 PEI 衍生物, 实现高效选择提取电子, 显示出良好的热稳定性.

氧化钼具有较高的功函及致密的结构, 通常被用作倒置器件的空穴传输层, 氧化钼对空气中的水氧有一定的阻隔作用, 显示出良好的稳定性, 但是在一些研究中同样观察到氧化钼造成的性能衰减. 如图 14, Voroshazi 等^[123]发现 MoO₃/Ag/Al 复合阳极的倒置电池在老化过程中会发生 J_{sc} 衰减, 引起的器件性能严重衰减, 归结原因是由于 Al 存在造成的 MoO₃/Ag/Al 反射率降低. 使用横截面透射电子显微镜结合元素分析揭示了铝的扩散性, 在 Al 与 MoO₃ 接触时, MoO₃ 被还原为 MoO_x (x < 3), 同时 Al 生成氧化铝降低电荷提取. Gu 等^[124]证明 OSCs 活性层会在光照下与氧化钼反应, 通过电子自旋共振光谱和 X 射线光电子能谱证实了光照射下 P3HT 与 MoO₃ 发生光子诱导的氧化还原反应. 反应过程中 P3HT 被氧化成极化子, Mo(VI)部分还原为 Mo(V), 且在更换 MoO₃/Al 电极后老化电池的 V_{oc} 得到恢复, 证实了界面

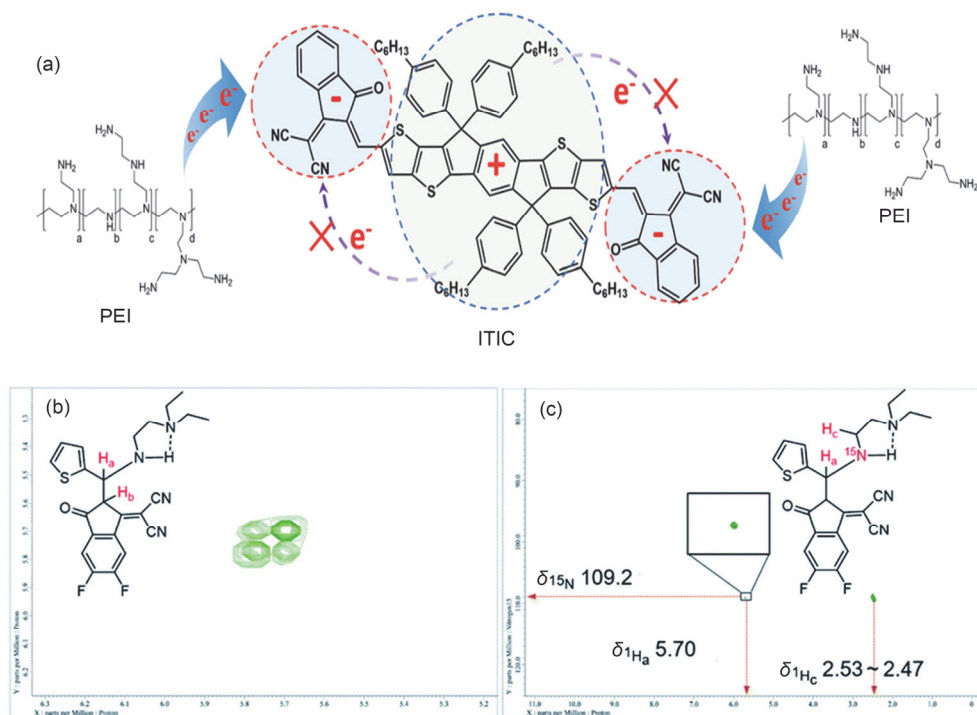


图 13 (a) PEI 与 INCN 端基间的电荷转移示意图^[121]、(b)在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下测得的产物的 ^1H - ^1H 二维 COSY NMR 谱图及 (c)室温下测得的产物的 ^1H - ^{15}N HMBNMR 谱图^[122]

Figure 13 (a) Schematic diagram of charge transfer between PEI and INCN end groups^[121], (b) ^1H - ^1H COSY NMR spectrum of the product at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (c) ^1H - ^{15}N HMBNMR spectrum of the product at room temperature^[122]
Ref. [121] Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry; Ref. [122] Copyright 2021, The Royal Society of Chemistry.

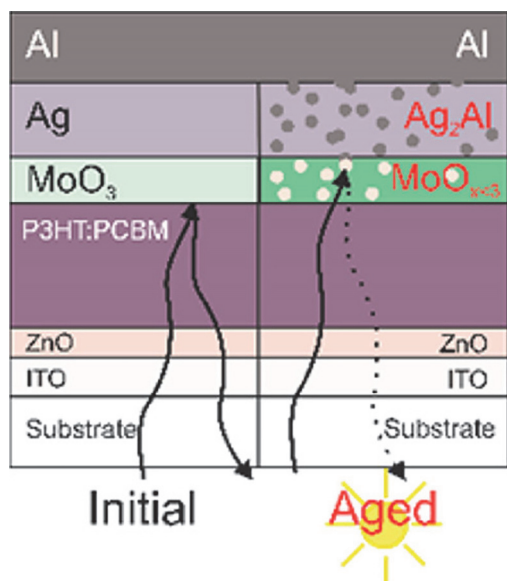


图 14 热退火后铝原子迁移和 MoO_3 还原生成 MoO_x ($x < 3$) 的过程示意图^[123]

Figure 14 Al migration and MoO_3 reduced to MoO_x ($x < 3$) after annealing^[123]
Copyright 2015, American Chemical Society

的变化是 V_{OC} 衰减的重要原因, 但器件 J_{SC} 并没有恢复, 这与富勒烯的二聚相关. 也有报道称 MoO_3 与活性层相互作用能够提高稳定性, Zheng 等^[125]发现 MoO_x 渗透到有源层中, 它们之间的相互作用会加强界面, 形成良好

的接触, 其中由空气引起的效率损失被平衡, 从而导致光伏性能的提高.

氧化锌通常被用在倒置器件的电子传输层, 但是氧化锌在紫外光下具有良好的催化活性^[126-127], 会加速器件衰减^[128]. Park 等^[50]发现惰性条件下光照, ITIC 基器件显示出比 PC_{61}BM 基更差的稳定性, $\text{PTB7}:\text{PC}_{61}\text{BM}$ 基器件光照 4000 h 以上仍保持在 60% 初始 PCE, 而 $\text{PBDB-T}:\text{ITIC}$ 基器件在光照下运行 1000 h 后, 器件效率衰减到初始 PCE 的 25% 以下. 核磁和红外光谱证明更大的衰减是由于 ITIC 受体在 ZnO 上分解导致的, ITIC 中的烯酮结构能够与自由基发生加成反应, 在 MALDI-TOF 谱图中发现了大量与羟基自由基加成的 $[\text{M}+\text{OH}]^+$ 峰和双分子加成的 $[\text{2M}+\text{H}]^+$ 峰, 这些降解产物导致 ZnO 和活性层界面电荷传输受阻, 器件复合增加, 造成器件 V_{OC} 降低.

5 提高稳定性策略

尽管有机太阳能电池的稳定性距离商业化还有很大距离, 但是人们仍在提高其稳定性方面做了许多努力, 并取得了许多重要的成果. 在此部分我们介绍了能够有效提高器件稳定性的一些方法. 首先通过材料分子设计能够从本质上减少 OSCs 的衰减, 最近具有更低合成复杂性和良好效率的非稠核受体被开发出来, 并且发现这些受体在空气中显示出良好的抗氧化性和热稳定

性^[129-130], Liu 等^[130]对比了稠核受体 IT-4F、半稠核受体 HF-PCIC 和非稠核受体 PTIC 的稳定差异,将器件在空气中连续光照 500 h,发现 PBDB-TF:PTIC 基器件仍保留初始效率的 72%,而非稠核受体和半稠核受体器件仅保留 20%~30%。一种新型的苯并二呋喃(BDF)基聚合物给体 L2 显示出高效率,基于 L2:TTPT-T-4F 基器件显示 14%的 PCE,同时在空气中储存 1800 h 仍保留 92%的初始 PCE,显示出良好的储存稳定性^[131],这些新型稳定分子的出现为研究高效稳定 OSCs 指明了新方向。

小分子给体^[132-134]、聚合物受体以及单组分^[135]器件具有良好的效率,同时显示出良好的热稳定性^[136-139]。Xu 等^[140]报道了聚合物受体器件对空气的良好抗性,在 0~80%的相对湿度下制备的 PBDB-T:N2200 器件性能几乎不变,在 80 °C连续加热 300 h 和相对湿度 20%~30%条件下存储 300 h 后,全聚合物 PBDB-T:N2200 器件 PCE 下降均小于 10%,而 PBDB-T:PCBM 器件 PCE 损失达到 48%和 33%。Li 等^[141]报道了 PTzBI-oF:PFA1 全聚合体系的良好热稳定性,在氮气下 100 °C储存 1 年保留 98%的初始 PCE 值,显示了全聚合物良好的稳定性优势。通过给体和受体化学键合的单组分材料 SCP3,在光照和 90 °C储存下几乎没有性能衰减,甚至在 160 °C下储存 400 h 后性能几乎保持在同一水平^[135]。氟化策略^[142-143]以及不对称合成^[144-145]等能够影响分子偶极从而改善分子堆积,在提高器件性能和稳定性方面显示出良好的优势。Xin 等^[143]通过对 ITIC 侧链不同位置进行氟取代研究了侧链对活性层稳定性的影响,间位氟取代受体 mF-ITIC 在 150 °C退火 96 h 后保留初始效率的 92%,而邻位取代的 oF-ITIC 和 ITIC 仅保留 82%和 67%,表明侧链位置能够影响材料结晶性,从而造成器件热稳定性的差异。Zhang 等^[146]合成的不对称的 TB-4Cl 具有更大偶极,基于 PM6:TB-4Cl 的器件不用退火显示了 14.6%的良好效率,100 °C退火 110 h 仍保留 75%的初始效率,高于 PM6:Y6 器件的 60%保留值。

加入第三组分能够拓展共混膜的吸收,改善形貌,提高迁移率,同时也能够在器件稳定性中显示出良好的作用^[147-148]。PC₆₁BM 具有良好的溶解性和高的迁移率,添加高效率体系明显地提高 V_{oc} 和 PCE^[150-151],如前所述 PC₆₁BM 还能够降低光漂白率,猝灭自由基,在稳定性方面显示良好作用^[49,52]。除此之外 PCBM 还具有充当能量屏障^[152]、形成电荷传输通道^[36]、促进合金相形成^[37,100,153]等作用,在提升器件效率和稳定性方面产生一定影响。Gasparini 等^[154]在 PM6:Y6 体系中加入 O-IDFB 作为第三组分,在 AM 1.5G 太阳光下照射 225 h,三元器件效率几乎没有下降,而二元器件性能损失超过 60%。传统的添加剂 DIO 在光照下不稳定,不利于器件稳定性提高,在活性层中使用更稳定的添加剂以及加入稳定剂等都是提高稳定性的良好策略。固体添加剂 SA-1^[155]、石墨炔^[156]及对二氟苯(DFB)^[157]等不仅在效率更在稳定方面都有明显的作用,二维黑磷纳米片添加剂

显示出良好的形貌稳定效果^[158]。OSC 在光照下运行,自由基和单线态氧都会造成器件衰减,镍配合物能够有效地猝灭自由基,显著减少受体分子在空气中的光漂白^[34,159],在活性层中加入紫外线吸收剂二苯酮可以有效减少活性层光损伤,在 150 min 光照后,加入二苯酮的 FTAZ:ITIC-Th 器件显示出比未添加和添加 DIO 的器件更好的稳定性^[160]。受阻酚^[161-162]、胡萝卜素及其衍生物能够有效地去除自由基和单线态氧^[163],在 PTB7:PCBM 基器件中加入 β -胡萝卜素(CB)和胡萝卜素衍生物 AXcPDMS 后,器件在寿命测试中累计发电量能够提升 6 倍和 140%^[164-165]。

传统的 PEDOT:PSS 在性能方面显示良好的效果,但在价格和稳定性上并没有优势,许多文献报道了减少 PEDOT:PSS 酸性影响和寻找替代品的研究^[166-168],无机金属氧化物如氧化铟和氧化镍等金属氧化物在功函上与给受体有良好的匹配性,无机空穴传输层在 OSCs 中应用能够在稳定性方面显示出明显的优势^[169-170]。氧化锌在紫外光激发下会造成有机材料分解,醇胺能够钝化 ZnO 的氧空位,提升器件效率和稳定性^[171];将 Al 掺杂氧化锌传输层 AZO 应用在正式器件的电子传输层,相比于有机传输层明显改善了器件运行稳定性^[172];锂掺杂同样显示出对 ZnO 缺陷的钝化作用,提高了器件的储存稳定性^[173]。Li 等^[174]使用超支化聚合物 PDIEIE 代替 ZnO 传输层应用在 PTB7-Th:IEICO-4F 活性层器件中,应用 PDIEIE 传输层器件在空气下光照显示出 200 h 的 T80 寿命,是 ZnO 传输层器件的 2.3 倍。Xu 等^[29]通过自组装单层膜(C₆₀-SAM)修饰 ZnO 表面,使用修饰后的电子传输层制备的 PTB7-Th:IEICO-4F 基器件显示出预期 20 年的运行寿命。

6 总结与展望

对近些年报道的 OSCs 性能衰减过程的成果进行总结,形成了对 OSCs 衰减过程的基本认识。在光照氧气条件下,无论是富勒烯基还是非富勒烯基 OSCs 器件均会在数小时内损失绝大部分效率,这也是有机太阳能电池难以商业化的重要原因。通过完美的封装可以避免氧气和水分的影响,实验室在氮气条件下运行可以模拟这种情况,尽管在隔绝氧气下光照,OSC 也会发生如富勒烯的二聚、聚合物交联以及化学结构变化等导致的性能衰减。活性层的亚稳态结构会在光热条件下导致给受体相分离,包括平面的结晶和垂直组分变化。除了活性层,正式结构使用的 PEDOT:PSS 传输层其自身的酸性和吸湿性会影响器件稳定性,反式结构的氧化锌会对给体和受体分子产生光催化作用。这些问题共同导致了 OSCs 的稳定性问题,因此寿命超过十年的稳定器件仅仅处于实验室条件下,而十年的预期寿命是商业化的一个基本要求。

结合本文对有机太阳能电池衰减过程的分析 and 总

结,以及现阶段稳定性提升的一些研究结果,我们对有机太阳能电池稳定性未来发展进行展望。给受体分子不稳定需要靠多样的分子设计解决,非稠核受体不仅具有合成优势同样具有良好的光氧化抗性;由聚合给体和聚合物受体组成的全聚合物器件,显示具有良好的热稳定性和湿度稳定性,同样是一个重要的研究方向。单组分材料尽管在效率上并不占优势,但其无需复杂的形貌优化更适宜商业化大面积生产,同时也显示出良好的稳定性,未来可能会被更多地研究。无机传输层相较于有机传输层在稳定性有更大的优势,但其工艺和制备方法仍需改进,如真空蒸镀和高温退火,通过使用纳米粒子制备的无机传输层可以避免高温退火过程,从而扩大无机传输层的应用。

综上所述,本文对 OSCs 器件衰减过程中的典型问题进行总结分析,但是由于器件运行过程的复杂性仍有许多问题需要发现和解决,特别是对于新兴的高性能体系衰减过程研究的工作仍显不足,可能是这些材料出现的时间不够,需要时间来完成研究。最后,对于 OSCs 面临的种种问题,众多实验室正在为此不断努力,相信在不远的未来就可以看见有机太阳能电池在生活中的应用。

作者简介



刘彦甫, 郑州大学化学学院 2019 级硕士研究生, 现在在国家纳米科学中心联合培养, 主要研究方向为有机太阳能电池性能衰减分析和稳定性提高。



周惠琼, 博士生导师, 国家纳米科学中心研究员。于武汉大学获得学士和硕士学位, 国家纳米科学中心获得博士学位。之后加入加州大学圣塔芭芭拉分校 Heeger 教授课题组进行博士后研究。2015 年入选中科院人才项目加入国家纳米科学中心, 2019 年获得国家自然科学基金委“优秀青年科学基金”资助。致力于溶液法光伏器件的研究, 在有机和钙钛矿太阳能电池方面有着丰富的经验。迄今为止发表文章近百篇。目前

为 *Sol. RRL* 杂志 Editorial Advisory Board 成员, 《物理化学学报》、*InfoMat* 以及 *NanoResearch* 等杂志青年编委。

References

- [1] Yan, C.; Barlow, S.; Wang, Z.; Yan, H.; Jen, A. K. Y.; Marder, S. R.; Zhan, X. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, 3, 18003.
- [2] Bi, P.; Zhang, S.; Wang, J.; Ren, J.; Hou, J. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 2607.
- [3] Li, T.; Zhan, X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 257 (in Chinese). (李腾飞, 占肖卫, 化学学报, **2021**, 79, 257.)
- [4] Burlingame, Q.; Ball, M.; Loo, Y.-L. *Nat. Energy* **2020**, 5, 947.
- [5] Ren, J.; Sun, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 2284 (in Chinese). (任静, 孙明亮, 有机化学, **2016**, 36, 2284.)
- [6] Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
- [7] Yu, G.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 4510.
- [8] Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, 22, E135.
- [9] Guo, X.; Cui, C.; Zhang, M.; Huo, L.; Huang, Y.; Hou, J.; Li, Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7943.
- [10] Hwang, Y.-J.; Courtright, B. A. E.; Ferreira, A. S.; Tolbert, S. H.; Jenekhe, S. A. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 4578.
- [11] Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 85.
- [12] Liao, S.-H.; Jhuo, H.-J.; Cheng, Y.-S.; Chen, S.-A. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4766.
- [13] Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z. G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1170.
- [14] Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.-L.; Lau, T.-K.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P. A.; Leclerc, M.; Cao, Y.; Ullanski, J.; Li, Y.; Zou, Y. *Joule* **2019**, 3, 1140.
- [15] 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, 272.
- [16] Li, C.; Zhou, J.; Song, J.; Xu, J.; Zhang, H.; Zhang, X.; Guo, J.; Zhu, L.; Wei, D.; Han, G.; Min, J.; Zhang, Y.; Xie, Z.; Yi, Y.; Yan, H.; Gao, F.; Liu, F.; Sun, Y. *Nat. Energy* **2021**, 6, 605.
- [17] Meng, H.; Liao, C.; Deng, M.; Xu, X.; Yu, L.; Peng, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 22554.
- [18] Cui, Y.; Xu, Y.; Yao, H.; Bi, P.; Hong, L.; Zhang, J.; Zu, Y.; Zhang, T.; Qin, J.; Ren, J.; Chen, Z.; He, C.; Hao, X.; Wei, Z.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2102420.
- [19] Wang, W.; Wang, J.; Zheng, Z.; Hou, J. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 382 (in Chinese). (王文璇, 王建邱, 郑众, 侯剑辉, 化学学报, **2020**, 78, 382.)
- [20] Zheng, Z.; Wang, J.; Bi, P.; Ren, J.; Wang, Y.; Yang, Y.; Liu, X.; Zhang, S.; Hou, J. *Joule* **2022**, 6, 171.
- [21] Cui, Y.; Wang, Y.; Bergqvist, J.; Yao, H.; Xu, Y.; Gao, B.; Yang, C.; Zhang, S.; Inganäs, O.; Gao, F.; Hou, J. *Nat. Energy* **2019**, 4, 768.
- [22] Cheng, P.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 2544.
- [23] Lee, H. K. H.; Telford, A. M.; Röhr, J. A.; Wyatt, M. F.; Rice, B.; Wu, J.; de Castro Maciel, A.; Tuladhar, S. M.; Speller, E.; McGettrick, J.; Searle, J. R.; Pont, S.; Watson, T.; Kirchartz, T.; Durrant, J. R.; Tsoi, W. C.; Nelson, J.; Li, Z. *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 417.
- [24] Reese, M. O.; Nardes, A. M.; Rupert, B. L.; Larsen, R. E.; Olson, D. C.; Lloyd, M. T.; Shaheen, S. E.; Ginley, D. S.; Rumbles, G.; Kopidakis, N. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 3476.
- [25] Perthuë, A.; Gorisse, T.; Silva, H. S.; Lombard, C.; Bégue, D.; Hudhomme, P.; Pépin-Donat, B.; Rivaton, A.; Wantz, G. *J. Mater. Res.* **2018**, 33, 1868.
- [26] Du, X.; Heumueller, T.; Gruber, W.; Classen, A.; Unruh, T.; Li, N.; Brabec, C. J. *Joule* **2019**, 3, 215.
- [27] Burlingame, Q.; Huang, X.; Liu, X.; Jeong, C.; Coburn, C.; Forrest, S. R. *Nature* **2019**, 573, 394.
- [28] Mateker, W. R.; Sachs-Quintana, I. T.; Burkhard, G. F.; Cheacharoen, R.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 404.
- [29] Xu, X.; Xiao, J.; Zhang, G.; Wei, L.; Jiao, X.; Yip, H.-L.; Cao, Y. *Sci. Bull.* **2020**, 65, 208.
- [30] Reese, M. O.; Gevorgyan, S. A.; Jørgensen, M.; Bundgaard, E.; Kurtz, S. R.; Ginley, D. S.; Olson, D. C.; Lloyd, M. T.; Morvillo, P.; Katz, E. A.; Elschner, A.; Haillant, O.; Currier, T. R.; Shrotriya, V.; Hermenau, M.; Riede, M.; R. Kirov, K.; Trimmel, G.; Rath, T.; Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M.; Tvingstedt, K.; Lira-Cantu,

- M.; Laird, D.; McGuinness, C.; Gowrisanker, S.; Pannone, M.; Xiao, M.; Hauch, J.; Steim, R.; DeLongchamp, D. M.; Rösch, R.; Hoppe, H.; Espinosa, N.; Urbina, A.; Yaman-Uzunoglu, G.; Bonekamp, J.-B.; van Breemen, A. J. J. M.; Girotto, C.; Voroshazi, E.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1253.
- [31] Wang, Y.; Lee, J.; Hou, X.; Labanti, C.; Yan, J.; Mazzolini, E.; Parhar, A.; Nelson, J.; Kim, J. S.; Li, Z. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *11*, 2003002.
- [32] Duan, L.; Uddin, A. *Adv. Sci. (Weinh)* **2020**, *7*, 1903259.
- [33] Xu, X.; Li, D.; Yuan, J.; Zhou, Y.; Zou, Y. *EnergyChem* **2021**, *3*, 100046.
- [34] Guo, J.; Wu, Y.; Sun, R.; Wang, W.; Guo, J.; Wu, Q.; Tang, X.; Sun, C.; Luo, Z.; Chang, K.; Zhang, Z.; Yuan, J.; Li, T.; Tang, W.; Zhou, E.; Xiao, Z.; Ding, L.; Zou, Y.; Zhan, X.; Yang, C.; Li, Z.; Brabec, C. J.; Li, Y.; Min, J. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 25088.
- [35] Manceau, M.; Gaume, J.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Monier, G.; Bideux, L. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 7113.
- [36] Zhou, Z.; Xu, S.; Song, J.; Jin, Y.; Yue, Q.; Qian, Y.; Liu, F.; Zhang, F.; Zhu, X. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 952.
- [37] Zhao, Q.; Xiao, Z.; Qu, J.; Liu, L.; Richter, H.; Chen, W.; Han, L.; Wang, M.; Zheng, J.; Xie, Z.; Ding, L.; He, F. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1106.
- [38] Fu, H.; Li, C.; Bi, P.; Hao, X.; Liu, F.; Li, Y.; Wang, Z.; Sun, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1807006.
- [39] Xiao, Q.; Yang, S.; Wang, R.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Zhou, H.; Li, Z. *Dyes Pigm.* **2018**, *154*, 137.
- [40] Bin, H. J.; Li, Y. F. *Acta Polym. Sin.* **2017**, *9*, 1444.
- [41] Wang, J.; Zhan, X. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 132.
- [42] Watts, K. E.; Nguyen, T.; Tremolet de Villers, B. J.; Neelamraju, B.; Anderson, M. A.; Braunecker, W. A.; Ferguson, A. J.; Larsen, R. E.; Larson, B. W.; Owczarczyk, Z. R.; Pfeilsticker, J. R.; Pemberton, J. E.; Ratcliff, E. L. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 19984.
- [43] Mateker, W. R.; Heumueller, T.; Cheacharoen, R.; Sachs-Quintana, I. T.; McGehee, M. D.; Warnan, J.; Beaujuge, P. M.; Liu, X.; Bazan, G. C. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6345.
- [44] Luke, J.; Speller, E. M.; Wadsworth, A.; Wyatt, M. F.; Dimitrov, S.; Lee, H. K. H.; Li, Z.; Tsoi, W. C.; McCulloch, I.; Bagnis, D.; Durrant, J. R.; Kim, J. S. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803755.
- [45] Tournebise, A.; Bussiére, P.-O.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Medlej, H.; Hiorns, R. C.; Dagron-Lartigau, C.; Krebs, F. C.; Norrman, K. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4522.
- [46] Mizukado, J.; Sato, H.; Chen, L.; Suzuki, Y.; Yamane, S.; Aoyama, Y.; Suda, H. *J. Mass Spectrom.* **2015**, *50*, 1006.
- [47] Kettle, J.; Ding, Z.; Horie, M.; Smith, G. C. *Org. Electron.* **2016**, *39*, 222.
- [48] Löhrer, F. C.; Senfter, C.; Schaffer, C. J.; Schlipf, J.; Moseguí González, D.; Zhang, P.; Roth, S. V.; Müller-Buschbaum, P. *Adv. Photonics Res.* **2020**, *1*, 2000047.
- [49] Hoke, E. T.; Sachs-Quintana, I. T.; Lloyd, M. T.; Kauvar, I.; Mateker, W. R.; Nardes, A. M.; Peters, C. H.; Kopidakis, N.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1351.
- [50] Park, S.; Son, H. J. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 25830.
- [51] Ohta, H.; Koizumi, H. *Polym. Bull.* **2016**, *74*, 2319.
- [52] Bertho, S.; Haeldermans, I.; Swinnen, A.; Moons, W.; Martens, T.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Manca, J.; Senes, A.; Bonfiglio, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 385.
- [53] Speller, E. M.; Clarke, A. J.; Aristidou, N.; Wyatt, M. F.; Francas, L.; Fish, G.; Cha, H.; Lee, H. K. H.; Luke, J.; Wadsworth, A.; Evans, A. D.; McCulloch, I.; Kim, J. S.; Haque, S. A.; Durrant, J. R.; Dimitrov, S. D.; Tsoi, W. C.; Li, Z. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 846.
- [54] Peters, C. H.; Sachs-Quintana, I. T.; Kastrop, J. P.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 491.
- [55] 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*, 663.
- [56] Zhou, P.; Dong, Z.-H.; Rao, A. M.; Eklund, P. C. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 337.
- [57] Eklund, P. C.; Rao, A. M.; Zhou, P.; Wang, Y.; Holden, J. M. *Thin Solid Films* **1995**, *257*, 185.
- [58] Song, J.; Tyagi, P.; An, K.; Park, M.; Jung, H.; Ahn, N.; Choi, M.; Lee, D.; Lee, C. *Org. Electron.* **2020**, *81*, 105686.
- [59] Wang, Y.; Holden, J. M.; Dong, Z.-H.; Bi, X.-X.; Eklund, P. C. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 341.
- [60] Fraga Domínguez, I.; Distler, A.; Luer, L. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601320.
- [61] Distler, A.; Sauermann, T.; Egelhaaf, H.-J.; Rodman, S.; Waller, D.; Cheon, K.-S.; Lee, M.; Guldi, D. M. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300693.
- [62] Yan, L.; Yi, J.; Chen, Q.; Dou, J.; Yang, Y.; Liu, X.; Chen, L.; Ma, C.-Q. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10010.
- [63] 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. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 247.
- [64] Wang, J.; Enevold, J.; Edman, L. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3220.
- [65] Cha, H.; Wu, J.; Wadsworth, A.; Nagitta, J.; Limbu, S.; Pont, S.; Li, Z.; Searle, J.; Wyatt, M. F.; Baran, D.; Kim, J. S.; McCulloch, I.; Durrant, J. R. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701156.
- [66] Wang, N.; Tong, X.; Burlingame, Q.; Yu, J.; Forrest, S. R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *125*, 170.
- [67] Li, Z.; Shan, J.; Yan, L.; Gu, H.; Lin, Y.; Tan, H.; Ma, C. Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 15472.
- [68] Wu, G.; Li, X.; Zhou, J.; Zhang, X.; Leng, X.; Wang, P.; Chen, M.; Zhang, D.; Zhao, K.; Liu, S. F.; Zhou, H.; Zhang, Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1903889.
- [69] Yan, L.; Wang, Y.; Wei, J.; Ji, G.; Gu, H.; Li, Z.; Zhang, J.; Luo, Q.; Wang, Z.; Liu, X.; Xu, B.; Wei, Z.; Ma, C.-Q. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 7099.
- [70] Li, Z.; Yan, L.; Shan, J.; Gu, H.; Lin, Y.; Wang, Y.; Tan, H.; Ma, C.-Q. *Energy Technol.* **2020**, *8*, 2000266.
- [71] Wong, H. C.; Li, Z.; Tan, C. H.; Zhong, H.; Huang, Z.; Bronstein, H.; McCulloch, I.; Cabral, J. T.; Durrant, J. R. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1297.
- [72] Li, Z.; Wong, H. C.; Huang, Z.; Zhong, H.; Tan, C. H.; Tsoi, W. C.; Kim, J. S.; Durrant, J. R.; Cabral, J. T. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2227.
- [73] 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*, 1209.
- [74] Pont, S.; Osella, S.; Smith, A.; Marsh, A. V.; Li, Z.; Beljonne, D.; Cabral, J. T.; Durrant, J. R. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6076.
- [75] Yamilova, O. R.; Martynov, I. V.; Brandvold, A. S.; Klimovich, I. V.; Balzer, A. H.; Akkuratov, A. V.; Kusnetsov, I. E.; Stingelin, N.; Troshin, P. A. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1903163.
- [76] Zhao, Y.; Wu, Z.; Liu, X.; Zhong, Z.; Zhu, R.; Yu, J. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 13972.
- [77] Clarke, A. J.; Luke, J.; Meitzner, R.; Wu, J.; Wang, Y.; Lee, H. K. H.; Speller, E. M.; Bristow, H.; Cha, H.; Newman, M. J.; Hooper, K.; Evans, A.; Gao, F.; Hoppe, H.; McCulloch, I.; Schubert, U. S.; Watson, T. M.; Durrant, J. R.; Tsoi, W. C.; Kim, J.-S.; Li, Z. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100498.
- [78] Ciammaruchi, L.; Zapata-Arteaga, O.; Gutiérrez-Fernández, E.; Martin, J.; Campoy-Quiles, M. *Mater. Adv.* **2020**, *1*, 2846.
- [79] Upama, M. B.; Wright, M.; Puthen-Vettill, B.; Elumalai, N. K.; Mahmud, M. A.; Wang, D.; Chan, K. H.; Xu, C.; Haque, F.; Uddin, A. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 103899.
- [80] Upama, M. B.; Wright, M.; Mahmud, M. A.; Elumalai, N. K.; Mahboubi Soufiani, A.; Wang, D.; Xu, C.; Uddin, A. *Nanoscale* **2017**, *9*, 18788.
- [81] Wang, Y.; Jafari, M. J.; Wang, N.; Qian, D.; Zhang, F.; Ederth, T.; Moons, E.; Wang, J.; Inganäs, O.; Huang, W.; Gao, F. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 11884.
- [82] Wue, A.; Kress, J. A.; Paulus, F.; Becker-Koch, D.; Lami, V.; Bakulin, A. A.; Vaynzof, Y. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 1943.
- [83] Liao, H.-H.; Yang, C.-M.; Liu, C.-C.; Horng, S.-F.; Meng, H.-F.; Shy, J.-T. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*.
- [84] Kim, W.; Kim, J. K.; Kim, E.; Ahn, T. K.; Wang, D. H.; Park, J. H. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5954.
- [85] Doumon, N. Y.; Wang, G.; Qiu, X.; Minnaard, A. J.; Chiechi, R. C.; Koster, L. J. A. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 4350.
- [86] Classen, A.; Heumueller, T.; Wabra, I.; Gerner, J.; He, Y.; Einsiedler, L.; Li, N.; Matt, G. J.; Osvet, A.; Du, X.; Hirsch, A.; Brabec, C. J. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1902124.
- [87] Tremolet de Villers, B. J.; O'Hara, K. A.; Ostrowski, D. P.; Biddle, P. H.; Shaheen, S. E.; Chabincyn, M. L.; Olson, D. C.; Kopidakis, N. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 876.
- [88] Xiao, Z.; Yuan, Y.; Yang, B.; VanDerslice, J.; Chen, J.; Dyck, O.; Duschler, G.; Huang, J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3068.
- [89] Huang, W.; Gann, E.; Xu, Z.-Q.; Thomsen, L.; Cheng, Y.-B.; McNeill, C. R. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16313.
- [90] Zhao, F.; Wang, C.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703147.
- [91] Liang, Z.; Li, M.; Wang, Q.; Qin, Y.; Stuard, S. J.; Peng, Z.; Deng,

- Y.; Ade, H.; Ye, L.; Geng, Y. *Joule* **2020**, *4*, 1278.
- [92] Ghasemi, M.; Balar, N.; Peng, Z.; Hu, H.; Qin, Y.; Kim, T.; Rech, J. J.; Bidwell, M.; Mask, W.; McCulloch, I.; You, W.; Amassian, A.; Risko, C.; O'Connor, B. T.; Ade, H. *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 525.
- [93] Xiao, J.; Ren, M.; Zhang, G.; Wang, J.; Zhang, D.; Liu, L.; Li, N.; Brabec, C. J.; Yip, H.-L.; Cao, Y. *Sol. RRL* **2019**, *3*, 1900077.
- [94] Jo, J.; Kim, S.-S.; Na, S.-I.; Yu, B.-K.; Kim, D.-Y. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 866.
- [95] Li, W.; Chen, M.; Zhang, Z.; Cai, J.; Zhang, H.; Gurney, R. S.; Liu, D.; Yu, J.; Tang, W.; Wang, T. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *29*, 1807662.
- [96] Yang, D.; Lohrer, F. C.; Korstgens, V.; Schreiber, A.; Cao, B.; Bernstorff, S.; Muller-Buschbaum, P. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2001117.
- [97] Cheng, P.; Yan, C.; Lau, T. K.; Mai, J.; Lu, X.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5822.
- [98] Hu, H.; Ghasemi, M.; Peng, Z.; Zhang, J.; Rech, J. J.; You, W.; Yan, H.; Ade, H. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2005348.
- [99] Wang, Y.; Lan, W.; Li, N.; Lan, Z.; Li, Z.; Jia, J.; Zhu, F. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900157.
- [100] Zhu, Y.; Gadisa, A.; Peng, Z.; Ghasemi, M.; Ye, L.; Xu, Z.; Zhao, S.; Ade, H. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900376.
- [101] Kim, M.; Lee, J.; Jo, S. B.; Sin, D. H.; Ko, H.; Lee, H.; Lee, S. G.; Cho, K. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15522.
- [102] Cheng, H. W.; Raghunath, P.; Wang, K. L.; Cheng, P.; Haung, T.; Wu, Q.; Yuan, J.; Lin, Y. C.; Wang, H. C.; Zou, Y.; Wang, Z. K.; Lin, M. C.; Wei, K. H.; Yang, Y. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 715.
- [103] Liu, H.; Liu, Z. X.; Wang, S.; Huang, J.; Ju, H.; Chen, Q.; Yu, J.; Chen, H.; Li, C. Z. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900887.
- [104] Kettle, J.; Waters, H.; Ding, Z.; Horie, M.; Smith, G. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *141*, 139.
- [105] Heumüller, T.; Mateker, W. R.; Sachs-Quintana, I. T.; Vandewal, K.; Bartelt, J. A.; Burke, T. M.; Ameri, T.; Brabec, C. J.; McGehee, M. D. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2974.
- [106] Soon, Y. W.; Shoaee, S.; Ashraf, R. S.; Bronstein, H.; Schroeder, B. C.; Zhang, W.; Fei, Z.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Durrant, J. R. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1474.
- [107] de Jong, M. P.; van Ijzendoorn, L. J.; de Voigt, M. J. A. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2255.
- [108] Kawano, K.; Pacios, R.; Poplavskyy, D.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 3520.
- [109] Wong, K. W.; Yip, H. L.; Luo, Y.; Wong, K. Y.; Lau, W. M.; Low, K. H.; Chow, H. F.; Gao, Z. Q.; Yeung, W. L.; Chang, C. C. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2788.
- [110] Sharma, A.; Andersson, G.; Lewis, D. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4381.
- [111] Rafique, S.; Abdullah, S. M.; Sulaiman, K.; Iwamoto, M. *Org. Electron.* **2017**, *40*, 65.
- [112] Ecker, B.; Nolasco, J. C.; Pallarés, J.; Marsal, L. F.; Posdorfer, J.; Parisi, J.; von Hauff, E. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2705.
- [113] Son, H. J.; Park, H.-K.; Moon, J. Y.; Ju, B.-K.; Kim, S. H. *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4*, 1974.
- [114] Norrman, K.; Madsen, M. V.; Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16883.
- [115] Parnell, A. J.; Cadby, A. J.; Dunbar, A. D. F.; Roberts, G. L.; Plumridge, A.; Dalglish, R. M.; Skoda, M. W. A.; Jones, R. A. L. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2016**, *54*, 141.
- [116] Hermenau, M.; Riede, M.; Leo, K.; Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C.; Norrman, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1268.
- [117] Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 102.
- [118] Huang, J.; Tang, H.; Yan, C.; Li, G. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100292.
- [119] Zhu, X.; Hu, L.; Wang, W.; Jiang, X.; Hu, L.; Zhou, Y. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 7602.
- [120] Zhang, Q.-Q.; Li, Y.; Wang, D.; Chen, Z.; Li, Y.; Li, S.; Zhu, H.; Lu, X.; Chen, H.; Li, C.-Z. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 183.
- [121] Hu, L.; Liu, Y.; Mao, L.; Xiong, S.; Sun, L.; Zhao, N.; Qin, F.; Jiang, Y.; Zhou, Y. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 2273.
- [122] Kyeong, M.; Lee, J.; Daboczi, M.; Stewart, K.; Yao, H.; Cha, H.; Luke, J.; Lee, K.; Durrant, J. R.; Kim, J.-S.; Hong, S. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 13506.
- [123] Voroshazi, E.; Uytterhoeven, G.; Cnops, K.; Conard, T.; Favia, P.; Bender, H.; Muller, R.; Cheyns, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 618.
- [124] Gu, H.; Yan, L.; Saxena, S.; Shi, X.; Zhang, X.; Li, Z.; Luo, Q.; Zhou, H.; Yang, Y.; Liu, X.; Wong, W. W. H.; Ma, C.-Q. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 9714.
- [125] Zheng, Z.; He, E.; Lu, Y.; Yin, Y.; Pang, X.; Guo, F.; Gao, S.; Zhao, L.; Zhang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 15448.
- [126] Kim, D. H.; Seo, H. O.; Han, S. W.; Park, E. J.; Jeong, M.-G.; Kim, K.-D.; Gantefer, G.; Kim, Y. D. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 19942.
- [127] Jiang, Y.; Sun, L.; Jiang, F.; Xie, C.; Hu, L.; Dong, X.; Qin, F.; Liu, T.; Hu, L.; Jiang, X.; Zhou, Y. *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 1438.
- [128] Manor, A.; Katz, E. A.; Tromholt, T.; Krebs, F. C. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 836.
- [129] Yu, Z. P.; Liu, Z. X.; Chen, F. X.; Qin, R.; Lau, T. K.; Yin, J. L.; Kong, X.; Lu, X.; Shi, M.; Li, C. Z.; Chen, H. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2152.
- [130] Liu, Z. X.; Yu, Z. P.; Shen, Z.; He, C.; Lau, T. K.; Chen, Z.; Zhu, H.; Lu, X.; Xie, Z.; Chen, H.; Li, C. Z. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3049.
- [131] Li, X.; Weng, K.; Ryu, H. S.; Guo, J.; Zhang, X.; Xia, T.; Fu, H.; Wei, D.; Min, J.; Zhang, Y.; Woo, H. Y.; Sun, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *30*, 1906809.
- [132] Lv, M.; Zhou, R.; Lv, K.; Wei, Z. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 284 (in Chinese). (吕敏, 周瑞敏, 吕琨, 魏志祥, 化学学报, **2021**, *79*, 284.)
- [133] Miao, J.; Ding, Z.; Liu, J.; Wang, L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 545 (in Chinese). (苗俊辉, 丁自成, 刘俊, 王利祥, 化学学报, **2021**, *79*, 545.)
- [134] Kan, B.; Kan, Y.; Zuo, L.; Shi, X.; Gao, K. *InfoMat* **2020**, *3*, 175.
- [135] 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.
- [136] Zhang, Z.; Miao, J.; Ding, Z.; Kan, B.; Lin, B.; Wan, X.; Ma, W.; Chen, Y.; Long, X.; Dou, C.; Zhang, J.; Liu, J.; Wang, L. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3271.
- [137] Wang, W.; Chen, B.; Jiao, X.; Guo, J.; Sun, R.; Guo, J.; Min, J. *Org. Electron.* **2019**, *70*, 78.
- [138] Fan, Q.; Su, W.; Chen, S.; Liu, T.; Zhuang, W.; Ma, R.; Wen, X.; Yin, Z.; Luo, Z.; Guo, X.; Hou, L.; Moth-Poulsen, K.; Li, Y.; Zhang, Z.; Yang, C.; Yu, D.; Yan, H.; Zhang, M.; Wang, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 19835.
- [139] Kim, T.; Younts, R.; Lee, W.; Lee, S.; Gundogdu, K.; Kim, B. J. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 22170.
- [140] Xu, Y.; Yuan, J.; Zhou, S.; Seifrid, M.; Ying, L.; Li, B.; Huang, F.; Bazan, G. C.; Ma, W. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1806747.
- [141] Li, Z.; Peng, F.; Quan, H.; Qian, X.; Ying, L.; Cao, Y. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2022**, *430*, 132711.
- [142] Aldrich, T. J.; Matta, M.; Zhu, W.; Swick, S. M.; Stern, C. L.; Schatz, G. C.; Facchetti, A.; Melkonyan, F. S.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3274.
- [143] Xin, Y.; Zeng, G.; OuYang, J.; Zhao, X.; Yang, X. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9513.
- [144] Guo, Q.; Lin, J.; Liu, H.; Dong, X.; Guo, X.; Ye, L.; Ma, Z.; Tang, Z.; Ade, H.; Zhang, M.; Li, Y. *Nano Energy* **2020**, *74*, 104861.
- [145] Lin, J.; Guo, Q.; Liu, Q.; Lv, J.; Liang, H.; Wang, Y.; Zhu, L.; Liu, F.; Guo, X.; Zhang, M. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2685.
- [146] Zhang, J.; Han, Y.; Zhang, W.; Ge, J.; Xie, L.; Xia, Z.; Song, W.; Yang, D.; Zhang, X.; Ge, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 57271.
- [147] Zhang, C. e.; Ming, S.; Wu, H.; Wang, X.; Huang, H.; Xue, W.; Xu, X.; Tang, Z.; Ma, W.; Bo, Z. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 22907.
- [148] Cheng, P.; Zhan, X. *Mater. Horiz.* **2015**, *2*, 462.
- [149] Zhao, C.; Wang, J.; Zhao, X.; Du, Z.; Yang, R.; Tang, J. *Nanoscale* **2021**, *13*, 2181.
- [150] Pan, M.-A.; Lau, T.-K.; Tang, Y.; Wu, Y.-C.; Liu, T.; Li, K.; Chen, M.-C.; Lu, X.; Ma, W.; Zhan, C. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 20713.
- [151] Zeng, A.; Ma, X.; Pan, M.; Chen, Y.; Ma, R.; Zhao, H.; Zhang, J.; Kim, H. K.; Shang, A.; Luo, S.; Angunawela, I. C.; Chang, Y.; Qi, Z.; Sun, H.; Lai, J. Y. L.; Ade, H.; Ma, W.; Zhang, F.; Yan, H. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2102413.
- [152] Lee, J.; Lee, J.-H.; Yao, H.; Cha, H.; Hong, S.; Lee, S.; Kim, J.; Durrant, J. R.; Hou, J.; Lee, K. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 6682.
- [153] Cheng, P.; Yan, C.; Wu, Y.; Wang, J.; Qin, M.; An, Q.; Cao, J.; Huo, L.; Zhang, F.; Ding, L.; Sun, Y.; Ma, W.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8021.
- [154] Gasparini, N.; Paletti, S. H. K.; Bertrandie, J.; Cai, G.; Zhang, G.; Wadsworth, A.; Lu, X.; Yip, H.-L.; McCulloch, I.; Baran, D. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1371.
- [155] Yang, S.; Yang, C.; Zhang, X.; Zheng, Z.; Bi, S.; Zhang, Y.; Zhou, H. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9044.

- [156] Liu, L.; Kan, Y.; Gao, K.; Wang, J.; Zhao, M.; Chen, H.; Zhao, C.; Jiu, T.; Jen, A. K.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907604.
- [157] Li, S.; Ma, Q.; Chen, S.; Meng, L.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Yang, C.; Li, Y. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 15296.
- [158] Yang, W.; Ye, L.; Yao, F.; Jin, C.; Ade, H.; Chen, H. *Nano Res.* **2019**, *12*, 777.
- [159] Salvador, M.; Gasparini, N.; Perea, J. D.; Paleti, S. H.; Distler, A.; Inasaridze, L. N.; Troshin, P. A.; Lüer, L.; Egelhaaf, H.-J.; Brabec, C. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2005.
- [160] Qin, M.; Cheng, P.; Mai, J.; Lau, T.-K.; Zhang, Q.; Wang, J.; Yan, C.; Liu, K.; Su, C.-J.; You, W.; Lu, X.; Zhan, X. *Sol. RRL* **2017**, *1*, 1700148.
- [161] Turkovic, V.; Engmann, S.; Tsierkezos, N.; Hoppe, H.; Madsen, M.; Rubahn, H.-G.; Ritter, U.; Gobsch, G. *Appl. Phys. A* **2016**, *122*.
- [162] Turkovic, V.; Engmann, S.; Tsierkezos, N.; Hoppe, H.; Ritter, U.; Gobsch, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18525.
- [163] Salvador, M.; Gasparini, N.; Perea, J. D.; Paleti, S. H.; Distler, A.; Inasaridze, L. N.; Troshin, P. A.; Lüer, L.; Egelhaaf, H.-J.; Brabec, C. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2005.
- [164] Turkovic, V.; Prete, M.; Bregnhøj, M.; Inasaridze, L.; Volyniuk, D.; Obrezkov, F. A.; Grazulevicius, J. V.; Engmann, S.; Rubahn, H. G.; Troshin, P. A.; Ogilby, P. R.; Madsen, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 41570.
- [165] Prete, M.; Ogilby, P. R.; Bregnhøj, M.; Lissau, J. S.; Dastidar, S.; Rubahn, H.-G.; Engmann, S.; Skov, A. L.; Brook, M. A.; Ogilby, P. R.; Printz, A.; Turkovic, V.; Madsen, M. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 11838.
- [166] Chen, M.-C.; Chiou, Y.-S.; Chiu, J.-M.; Tedla, A.; Tai, Y. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3680.
- [167] Zeng, M.; Wang, X.; Ma, R.; Zhu, W.; Li, Y.; Chen, Z.; Zhou, J.; Li, W.; Liu, T.; He, Z.; Yan, H.; Huang, F.; Cao, Y. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000743.
- [168] Li, Y.; Ding, J.; Liang, C.; Zhang, X.; Zhang, J.; Jakob, D. S.; Wang, B.; Li, X.; Zhang, H.; Li, L.; Yang, Y.; Zhang, G.; Zhang, X.; Du, W.; Liu, X.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Xu, X.; Qiu, X.; Zhou, H. *Joule* **2021**, *5*, 3154.
- [169] Tran, H. N.; Park, S.; Wibowo, F. T. A.; Krishna, N. V.; Kang, J. H.; Seo, J. H.; Nguyen-Phu, H.; Jang, S. Y.; Cho, S. *Adv. Sci. (Weinh)* **2020**, *7*, 2002395.
- [170] Kang, Q.; Zheng, Z.; Zu, Y.; Liao, Q.; Bi, P.; Zhang, S.; Yang, Y.; Xu, B.; Hou, J. *Joule* **2021**, *5*, 646.
- [171] Jiang, H.; Li, T.; Han, X.; Guo, X.; Jia, B.; Liu, K.; Cao, H.; Lin, Y.; Zhang, M.; Li, Y.; Zhan, X. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *3*, 1111.
- [172] Yin, Z.; Mei, S.; Gu, P.; Wang, H. Q.; Song, W. *iScience* **2021**, *24*, 103027.
- [173] Soultati, A.; Fakharuddin, A.; Polydorou, E.; Drivas, C.; Kaltzoglou, A.; Haider, M. I.; Kournoutas, F.; Fakis, M.; Palilis, L. C.; Kennou, S.; Davazoglou, D.; Falaras, P.; Argitis, P.; Gardelis, S.; Kordatos, A.; Chronos, A.; Schmidt-Mende, L.; Vasilopoulou, M. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 1663.
- [174] Li, Y.; Li, T.; Wang, J.; Zhan, X.; Lin, Y. *Sci. Bull.* **2022**, *67*, 171.

(Zhao, C.)