

# Avenços recents en el desenvolupament de molècules orgàniques fotoactives per a la capa activa en cèl·lules solars orgàniques eficients

## Recent advances in the development of photoactive organic molecules for the active layer in efficient organic solar cells

Cristina Rodríguez-Seco,<sup>1</sup> Eugenia Martínez-Ferrero<sup>2</sup> i Emilio Palomares<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut National de la Recherche Scientifique (INRS). Énergie Matériaux et Télécommunications Research Centre, Varennes (QC, Canadà)

<sup>2</sup> Institut Català d'Investigació Química (ICIQ)

**Resum:** En aquest article es descriuen els components, les diferents estructures i els principis de funcionament de les cèl·lules solars orgàniques. Es posa una atenció especial en els materials que formen part de la capa fotoactiva —tant els donadors com els acceptors—, se'n descriuen les propietats a partir de l'estructura molecular i es relacionen amb l'eficiència que assolixen els dispositius.

**Paraules clau:** Tecnologia fotovoltaica orgànica, polímers, molècules petites, materials electrodonadors, full·lerè, acceptors no full·lerens.

**Abstract:** The aim of this review is to describe the components, the different structures, and the functioning of organic solar cells. Special attention is given to the most significant recent organic materials that form part of the active layer. Their molecular structure and their main characteristics are associated with the efficiency achieved in order to understand the rational molecular design required for the development of more efficient organic-based photovoltaics.

**Keywords:** Organic photovoltaics, polymers, small molecules, electron donor materials, fullerene, non-fullerene acceptors.

## Introducció

L'augment de la població del planeta i el desenvolupament industrial dels països emergents faran créixer d'una manera inevitable la demanda d'energia elèctrica en els propers anys. Actualment, prop del 80% del subministrament energètic mundial es basa en combustibles fòssils com el carbó, el petroli o el gas. Les estimacions, segons un informe de l'agència McKinsey & Company, preveuen que per al 2050 es doblarà la demanda d'energia, i que el 30% d'aquesta correspondrà a energia elèctrica davant del 18% actual [1]. Tenint en compte que tres quartes parts de les fonts primàries d'energia utilitzades avui al món són no renovables (carbó, gas i petroli, principalment) —i, en conseqüència, limitades—, cal fer un gran esforç per a deseno-

lupar fonts d'energia renovables que permetin el proveïment de la població amb el mínim impacte per al medi ambient.

La disponibilitat d'energia solar supera de molt qualsevol demanda d'energia potencial en el futur. De fet, la quantitat d'energia solar que arriba a la Terra per hora ( $1,4 \times 10^{30}$  J) és superior al consum d'energia anual. Per aquest motiu, els dispositius fotovoltaics, que tenen la capacitat de transformar la llum solar en energia elèctrica, són una opció excel·lent per a poder garantir el subministrament elèctric en el futur.

La primera cèl·lula solar que es va descriure té les arrels en el procés anomenat *fotoelectroquímica*. El 1839, A.-H. Becquerel va observar el flux de corrent resultant entre dos elèctrodes de plata en un medi que contenia un electròlit quan van ser exposats a una font de llum [2]. Després, W. G. Adams i R. E. Day van observar la influència de la llum solar en el rendiment dels cables de seleni, utilitzats en telecomunicacions, la qual cosa provava que un material sòlid pot generar electricitat quan està exposat a la llum [3]. No obstant això, no van ser prou eficients per a convertir més del 0,5% de l'energia solar en electricitat. Accidentalment, el 1953 els investigadors dels Laboratoris Bell (Estats Units) van descobrir la primera cèl·lula solar d'unió *p-n* de silici. Un cop feta l'optimització del dispositiu, les cèl·lules solars de silici van poder convertir la

### Correspondència:

Eugenia Martínez-Ferrero; Emilio Palomares  
Institut Català d'Investigació Química (ICIQ)  
Av. dels Països Catalans, 16. 43007 Tarragona  
Tel.: +34 977 920 200. Fax: +34 977 920 224  
A/e: [emartinez@iciq.es](mailto:emartinez@iciq.es); [epalomares@iciq.es](mailto:epalomares@iciq.es)

Cristina Rodríguez-Seco  
Institut National de la Recherche Scientifique (INRS)  
1650 Bd Lionel-Boulet, QC J3X 1P Varennes, Canadà  
Tel.: +1 450 929 8100  
A/e: [cristina.rodriguez.seco@inrs.ca](mailto:cristina.rodriguez.seco@inrs.ca)

llum en electricitat amb una eficiència del 6%, fet que va permetre començar-ne la comercialització [4], inicialment destinada a equipar els satèl·lits dels Estats Units.

Les cèl·lules basades en el silici cristal·lí formen la primera generació de cèl·lules solars. Formades per silici mono- o policristal·lí, les capes tenen gruixos entorn de les cent micres, obtenen eficiències al voltant del 25% al laboratori i tenen una vida útil d'entre vint-i-cinc i trenta anys. Per aquest motiu, continuen sent la tecnologia fotovoltaica predominant en el mercat amb panells que ofereixen entre el 18% i el 22% d'eficiència [5]. Malgrat els avantatges del silici —com, per exemple, la seva abundància—, el procés de purificació del material de partida necessari per a aconseguir una unió *n-p* adient requereix molta energia. La segona generació de cèl·lules va sorgir, precisament, amb l'objectiu de disminuir el cost per watt d'energia produïda a força de reduir el gruix dels dispositius i la seva composició. Els dispositius resultants es basen en semiconductors inorgànics amorfs, nano- o policristal·lins dipositats sobre substrats de baix cost. Les composicions més habituals són silici amorf (a-Si), tel·lurur de cadmi (CdTe)

o les cèl·lules CIGS (fetes de coure, indi, galli i seleni) i es troben en aplicacions concretes del mercat, com ara estacions autònomes de generació d'electricitat no connectades a la xarxa. Finalment, la recerca per a proporcionar cèl·lules solars de baix cost, flexibles i altament eficients ha continuat i en els últims trenta anys han sorgit diferents alternatives que constitueixen la tercera generació de cèl·lules solars. Per exemple, el 1991, M. Gratzel i B. O'Regan van desenvolupar les cèl·lules solars sensibilitzades (DSSC, *dye-sensitised solar cells*), les quals consten d'un semiconductor mesoporós que, gràcies a l'augment en mil vegades de l'àrea superficial, permet una concentració més gran de la molècula fotoactiva, anomenada *colorant*. Això va tenir com a resultat una absorció de llum més eficient, amb un augment del fotocorrent i de l'eficiència del dispositiu [6]. Altres alternatives que constitueixen la tercera generació són els dispositius basats en molècules orgàniques com a materials fotoactius, o en la perovskita, que han atret molta atenció en els darrers anys.

A la figura 1 es mostra un esquema amb l'evolució de l'eficiència dels diferents tipus de dispositius des que es van crear fins

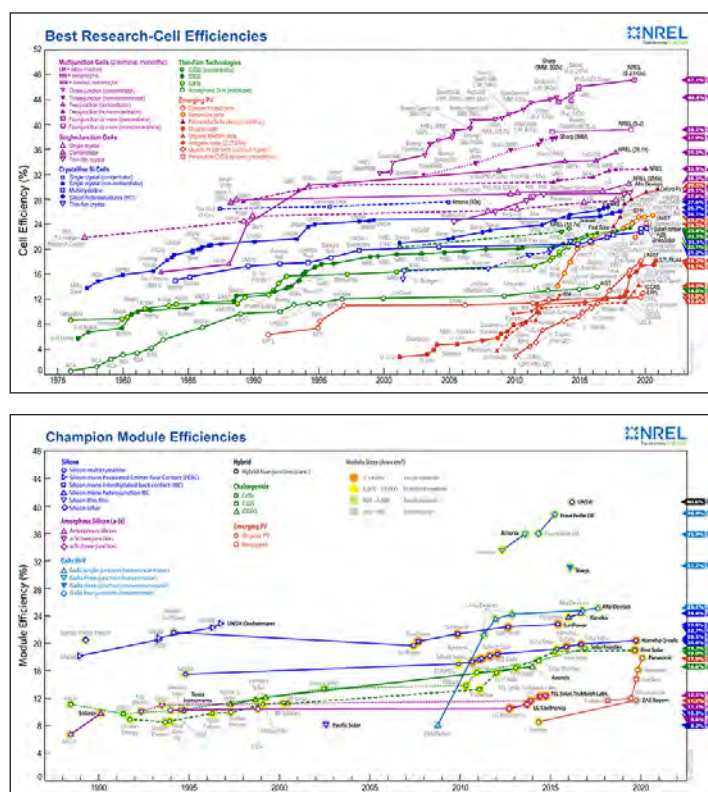


FIGURA 1. Gràfics que descriuen l'evolució de les eficiències rècord reportades a la literatura en funció dels anys en cèl·lules a nivell de laboratori [10] (a dalt) i en mòduls [11] (a baix) [7]. Imatges cedides pel National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, dels Estats Units.

avui. Es pot observar que els dispositius més recents són els que han mostrat un creixement més ràpid de l'eficiència, especialment en els últims deu anys [7]. En concret, els dispositius basats en molècules orgàniques i en perovskites han millorat les seves eficiències fins a un 18,6% i un 25,6%, respectivament [8, 9], i han rebut molta atenció per part de la comunitat científica. Per altra banda, cal destacar que les diferents tecnologies es poden combinar en dispositius multiunió o en cèl·lules tipus tàndem per tal d'aprofitar els avantatges de cadascuna d'elles per separat i augmentar-ne l'eficiència.

### Les cèl·lules solars orgàniques (CSO)

Les cèl·lules fotovoltaïques orgàniques han atret una atenció considerable recentment a causa del potencial que tenen com a tecnologia prometedora respectuosa amb el medi ambient. Presenten l'avantatge de processar els materials per solució —fet que permet imprimir-los i evitar tècniques de deposició més costoses—, a més de tenir un cost baix, lleugeresa, flexibilitat i components de poca toxicitat, en comparació amb els dispositius formats per semiconductors de silici i metalls pesants. D'altra banda, com que la capa fotoactiva pot estar formada per materials de colors diferents, fins i tot a la carta, els dispositius orgànics han atret l'atenció dels arquitectes per a integrar les cèl·lules en edificis com si fossin un element arquitectònic més [12]. Per aquests motius, es consideren l'alternativa més prometedora i rendible a les cèl·lules solars basades en silici.

L'efecte fotovoltaic en materials orgànics es va observar per primera vegada en derivats de ftalocianines de magnesi als anys cinquanta. En col·locar una capa prima d'aquest material entre dos elèctrodes s'observava la generació de fotovoltatge [13, 14]. Aquest mateix efecte es va observar amb un polímer, el poliacetilè [15], uns anys més tard. En ambdós casos s'obtenien eficiències molt baixes, per sota de l'1%. Es va aconseguir un avenç important quan Tang va preparar un dispositiu bicapa on es combinaven dos materials a la capa fotoactiva, l'un a sobre de l'altre. Va observar que la diferència de potencial generada en la interfase millorava de manera considerable la separació de les càrregues, i, per tant, l'eficiència —que va augmentar fins a l'1% [16]. El descobriment de la transferència d'electrons fotoinduïda entre els polímers conjugats i el fullerè  $C_{60}$  per Sariciftci *et al.* [17], la invenció del concepte de cèl·lules solars d'heterounió de volum (BHJ, *bulk heterojunc-*

*tion*) i la investigació centrada en el disseny i la síntesi de nous donadors i molècules acceptores van obrir el camí cap a un sistema operatiu d'alta eficiència. Recentment, s'han desenvolupat sistemes més complexos, com la incorporació d'un tercer component a la capa activa —les anomenades *cèl·lules ternàries*— [18, 19] o els dispositius en tàndem [20, 21] —que combinen dues cèl·lules orgàniques o una cèl·lula no orgànica amb una d'orgànica.

Malgrat l'augment exponencial dels valors d'eficiència assolits, la tecnologia fotovoltaica orgànica encara està molt centrada en la fase de recerca i desenvolupament, amb un rècord d'eficiència del 18,6% [8, 22]. La producció a gran escala es veu reduïda a la preparació de lots petits on les eficiències arriben al 7%. La sensibilitat dels materials orgànics a la humitat o l'oxigen ambientals i la baixa eficiència en comparació amb altres tecnologies frenen l'entrada massiva de productes per al gran consum. Així doncs, les produccions van orientades especialment a la integració de la tecnologia fotovoltaica en edificis (BDPV, *building integrated photovoltaics*) o a elements d'electrònica portàtils. Pel que fa al volum de negoci, el mercat de la tecnologia fotovoltaica orgànica global va tancar el 2019 amb 55,63 milions de dòlars de negoci i —una vegada superat el sot de la pandèmia— s'espera que el 2027 les xifres de negoci arribaran als 101,29 milions de dòlars [23]. D'altra banda, cal destacar que les empreses que lideren el mercat de la producció es troben localitzades majoritàriament a Europa o als Estats Units, coincidint amb les regions on es dedica més recerca fonamental a aquest tema.

### Estimació de l'eficiència

L'eficiència d'un dispositiu (PCE, *power conversion efficiency*) s'estima relacionant la potència elèctrica generada ( $P_{out}$ ) amb la potència lluminosa rebuda ( $P_{in}$ ) (equació 1).

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

on  $J_{sc}$  és la densitat de corrent a voltatge zero,  $V_{oc}$  és el voltatge de lliure circulació i FF és el factor de forma, que es defineix com la part quadrada de la corba.

Per a determinar aquest valor, s'il·lumina el dispositiu amb una llum de potència fixada a 1 sun (condicions estandarditzades

que s'apliquen per a caracteritzar la PCE de les cèl·lules solars; correspon a un espectre de llum d'entre 350 nm i 900 nm de 1 000 W m<sup>-2</sup> de potència lluminosa, després de travessar 1,5 masses d'aire amb la llum incidint a la superfície de la Terra amb un angle de 48,2°, s'hi aplica un voltatge i es mesura la variació del corrent generat en funció del voltatge (figura 2).

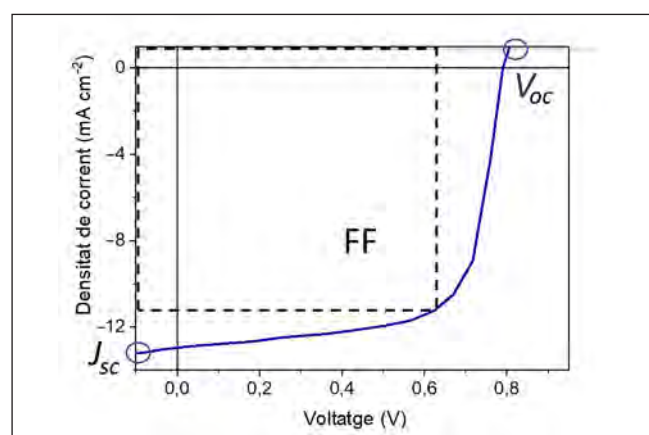


FIGURA 2. Exemple de corba  $JV$  representativa per a caracteritzar la PCE d'una cèl·lula solar, on s'indica com s'estimen els valors de  $J_{sc}$  i  $V_{oc}$ . Elaboració pròpia.

## Principis de funcionament i tipus d'estructura

### Principis de funcionament

El mecanisme dels processos de transferència de càrrega d'una cèl·lula solar orgànica típica es pot observar a la figura 3. L'estructura d'una cèl·lula solar orgànica es basa en la combinació d'una capa fotoactiva, que és capaç d'absorbir la llum, situada entre dos elèctrodes que recullen els electrons generats a la capa fotoactiva. Aquesta capa està formada per un material donador d'electrons (D), que és el component que absorbeix la llum i genera les càrregues que seran transferides al material acceptor d'electrons (A). Quan la llum arriba a la capa activa, l'energia del fotó es transmet a un electró que passa de l'estat fonamental a un estat excitat. Aquest electró forma un excitó amb el buit que deixa al darrere. Els excitons que es formen (1) viatgen a la interfície dels nanodominis formada per la unió D-A i es dissocien, de manera que deixen el buit electrònic corresponent en el material donador. La transferència de càrrega (2) als elèctrodes permet la generació de fotocorrent eficient. Però, simultàniament, s'esdevenen processos que s'oposen a la dissociació de càrrega i la difusió fins als elèctrodes. Aquests constitueixen la recombinació gemi-

nada (3) i la recombinació interfacial o no geminada (4), que ocorre a la interfície entre el donador i l'acceptor [24]. En aquesta interfície, la càrrega lliure es troba amb un portador de càrrega oposat que no s'ha originat a partir del mateix excitó inicial. Aquesta darrera és considerada la principal font de pèrdua d'energia en les CSO i contribueix fortament a una reducció del voltatge ( $V_{oc}$ ) [25] i del factor de forma (FF) [26, 27]. La recombinació no geminada es pot classificar en tres tipus: a) assistida per trampes (quan un dels dos portadors de càrrega està encallat en un estat energètic que actua com una trampa) [28], b) recombinació superficial (té lloc quan una càrrega es recull a l'elèctrode equivocada) [29] i c) recombinació bimolecular, que és el procés de recombinació dominant i ocorre sempre que els electrons i els buits fotogenerats es recombinen a la capa activa.

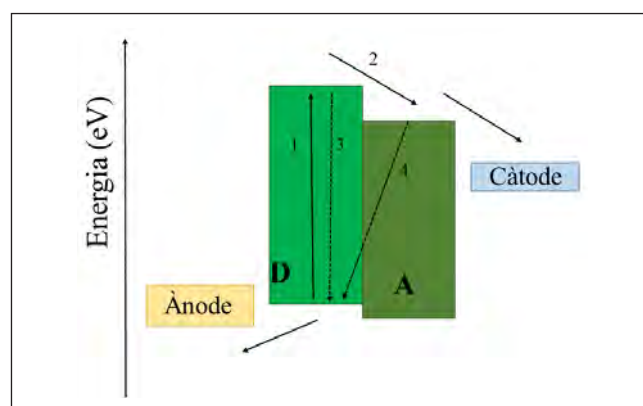


FIGURA 3. Esquema simplificat de la composició d'una cèl·lula solar orgànica típica. Els processos de transferència de càrrega —descrits dins del text— estan numerats (1, 2, 3 i 4). Elaboració pròpia.

La recollida òptima de les càrregues depèn, per tant, de factors energètics i estructurals. Els materials que formen el dispositiu han de tenir els nivells d'energia (HOMO, *highest occupied molecular orbital* / LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*, o banda de valència / banda de conducció) correlacionats entre ells per a permetre el pas de la càrrega. Així mateix, els materials han de ser compatibles entre si i adoptar una estructura i una morfologia adequades per a interaccionar amb la resta de materials i per a permetre l'absorció de llum, la generació d'excitons i l'obtenció de la càrrega elèctrica.

### Estructura

Les CSO a nivell de laboratori es fabriquen sobre un substrat transparent, generalment de vidre, per a maximitzar l'arribada

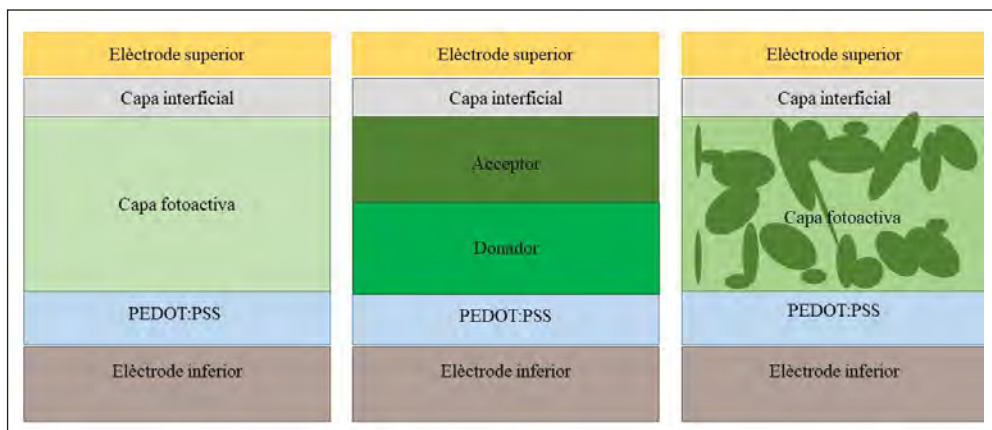


FIGURA 4. Esquema de la composició d'una cèl·lula solar orgànica estàndard (esquerra) amb la capa fotoactiva en forma de bicapa (centre) o com a heterounió de volum (dreta). Elaboració pròpia.

de llum a la capa activa i evitar les ombres tant com sigui possible (figura 4). A la part superior del substrat es disposa un elèctrode conductor transparent (TCO) que permet el pas de llum cap a la capa activa i la recollida de càrregues. El millor candidat en les últimes dècades ha estat l'òxid d'estany dopat amb indi (ITO), a causa de la seva banda prohibida i la posició de la banda de conducció (4,1 eV - 5,2 eV), la seva transparència en el rang visible de l'espectre solar i la possibilitat d'ajustar la seva funció de treball aplicant-hi un tractament d'ozó UV [30]. També s'ha fet recerca en materials alternatius per a reduir l'alt preu de l'ITO mitjançant l'ús d'òxid d'estany (FTO) o òxid de zinc d'alumini (AZO). No obstant això, l'ITO continua sent l'òxid de metall més utilitzat.

A la part superior de l'elèctrode es disposa una capa de bloqueig d'electrons. El material més comú en ús és el poli(3,4-etilendioxitiofen)-poli(estirè sulfonat) (PEDOT:PSS). El PEDOT:PSS és una mescla de dos polímers conjugats —PEDOT (més conductor) i PSS (que millora la solubilitat i el processament)—, amb una alta conductivitat i una estabilitat relativament bona. El nivell d'energia encaixa perfectament amb la funció de treball de l'ITO i permet una injecció òptima de buits electrònics; a més, es pot tractar en solució, amb la qual cosa facilita l'escalat dels dispositius. Malgrat aquests avantatges, el PEDOT:PSS presenta problemes d'estabilitat en el dispositiu quan s'exposa a l'aire, a causa de la seva naturalesa àcida i higroscòpica. Algunes de les alternatives que s'han provat darrerament són el PEDOT:PSS dopat amb solvent [31, 32], el grafè dopat [33] o el MAM —una construcció multicapa formada per  $\text{MoO}_3$  / nanopartícules d'or /  $\text{MoO}_3$  [34]—, a més del  $\text{MoO}_3$  [35], tot i que el PEDOT:PSS és encara l'alternativa més emprada.

L'elèctrode superior correspon al càtode i es disposa habitualment mitjançant tècniques de deposició de buit. La funció de treball ha de ser inferior a la de l'ITO i superior a la del LUMO més baix de l'acceptor d'electrons. Els materials més utilitzats són metalls com l'alumini, l'or o la plata, perquè tenen uns valors energètics adequats i aporten estabilitat al dispositiu. A més, és habitual afegir-hi una capa interfacial molt prima (entre 1 nm i 15 nm) per a millorar la injecció d'electrons des de la capa activa al càtode i protegir-la durant el procés d'evaporació. S'ha demostrat àmpliament que aquests pocs nanòmetres milloren el voltatge de circuit obert ( $V_{oc}$ ), el corrent de curtcircuit ( $J_{sc}$ ) i el factor de forma (FF) dels dispositius [36]. Són exemples de materials utilitzats com a capes interfacials el poli(9,9-bis(3-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoren)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluorè) (PFN), el fluorur de liti o el calci.

### Estructures de capes actives

La configuració de la capa activa és el paràmetre clau en les cèl·lules solars orgàniques. Per a obtenir una separació eficient dels excitons fotogenerats, s'ha de treballar en la interacció donador-acceptor, tant des del punt de vista físic com energètic.

L'estructura de dispositiu més simple consisteix en una capa de material orgànic dipositada entre dos contactes diferents. No obstant això, històricament, amb aquesta configuració es van obtenir unes eficiències extremament baixes, per sota de l'1% [24].

El progrés que va permetre la millora del rendiment dels dispositius fotovoltaics orgànics va ser l'ús d'heterounions entre donador i acceptor. El 1986, Tang va fabricar el primer dispositiu solar amb una heterounió entre donador i acceptor orgànics on la capa activa constava de dues pel·lícules dipositades l'una sobre de l'altra [16]. Aquest tipus de dispositiu es va anomenar *dispositiu bicapa* o *amb heterounió plana*. Aquesta estructura va avançar respecte de la monocapa perquè a la interfície entre ambdós materials es crea un camp elèctric local favorable que pot trencar els excitons fotogenerats, si les diferències en l'energia potencial són més grans que l'energia d'unió de l'excitó, i generar electrons que poden ser transferits a la xarxa formada per l'acceptor [24].

Malgrat els avantatges obvis respecte del sistema monocapa, l'estructura de bicapa també presenta alguns inconvenients; per exemple, les dificultats perquè les càrregues generades en els primers nanòmetres del donador (més a prop de l'elèctrode inferior) arribin a la interfície amb l'acceptor ja que moltes d'elles es recombinen dins del mateix material.

Per tal de resoldre això i millorar la transferència de càrrega, a mitjans de la dècada de 1990 van aparèixer les anomenades *cèl·lules d'heterounió de volum* (BHJ, *bulk heterojunction*). Aquest concepte es basa en la barreja dels materials donadors i acceptors d'electrons. Amb aquesta configuració, la recombinació geminada es va reduir notablement, ja que els excitons poden arribar fàcilment a la interfície donador-acceptor perquè la distància de difusió de l'excitó —que és de 10 nm— coincideix amb l'escala dels dominis de material formats a la barreja. Aquesta estratègia, a més, amplia considerablement l'àrea interfacial i redueix els dominis de donador i acceptor per tal d'evitar superar la longitud de difusió de l'excitó, la qual cosa comporta una millora general del dispositiu de treball [38].

En els últims anys s'ha desenvolupat un altre enfocament, amb la incorporació d'un tercer component a la capa activa: les cèl·lules solars d'heterounió de volum ternàries orgàniques. El tercer element afegit pot ser o bé un material donador d'electrons o un acceptor, de manera que la configuració es pot escriure com D1-D2-A o A1-A2-D. Normalment, hi ha un augment de la densitat de corrent a causa dels electrons fotogenerats del tercer component, i de la millora en la transferència de càrrega deguda a la menor diferència d'energia entre el nivell LUMO de tots els materials que formen part de la

capa activa, fet que també té com a resultat un increment de l'eficiència en general [8].

No obstant això, en CSO de BHJ, l'augment de la captura de càrrega en trampes electròniques situades als defectes formats en la mescla és una qüestió que cal tenir en compte. La manera de millorar la morfologia de la pel·lícula és dur a terme un tractament de curació —tèrmicament o amb vapors de dissolvent— o aplicar-hi l'ús d'additius [39].

## Donadors orgànics

Els materials donadors orgànics utilitzats en la capa activa es divideixen en dos grups principals: polímers i molècules petites. Els polímers consten d'un nombre variable de monòmers que sovint són difícils de purificar per mitjà de mètodes convencionals i el pes molecular final dels quals és complicat de controlar entre diferents lots de producció. No obstant això, normalment tenen una conductivitat alta i permeten una bona formació de capes [40]. D'altra banda, les molècules petites estan formades per un nombre discret d'àtoms, són fàcils de sintetitzar i les seves propietats optoelectròniques es poden ajustar per a aconseguir les característiques desitjades.

Tant els polímers com les molècules petites han de tenir en comú les propietats següents: una banda d'absorció ampla i intensa a la part de l'espectre visible i l'infraroig proper (NIR), uns nivells d'energia adequats que coincideixin amb l'acceptor d'electrons per a maximitzar el valor del  $V_{oc}$  i una alta mobilitat de portadors de càrrega per a millorar el transport de càrrega des de la capa activa fins als elèctrodes. És desitjable que tinguin una alta solubilitat per a la fabricació mitjançant solució i la capacitat de tenir una morfologia en la nanoescala òptima per a maximitzar la separació de càrrega [41].

### Polímers

En aquesta secció es descriuen breument els polímers donadors més representatius utilitzats en les CSO, com ara el P3HT, el PTB7 i el PM6. A la figura 5 se'n poden veure les estructures moleculars.

El P3HT (poli(3-hexiltiofen-2,5-diil)) té una absorció excel·lent i valors de mobilitat de càrrega adequats. Va ser un dels primers

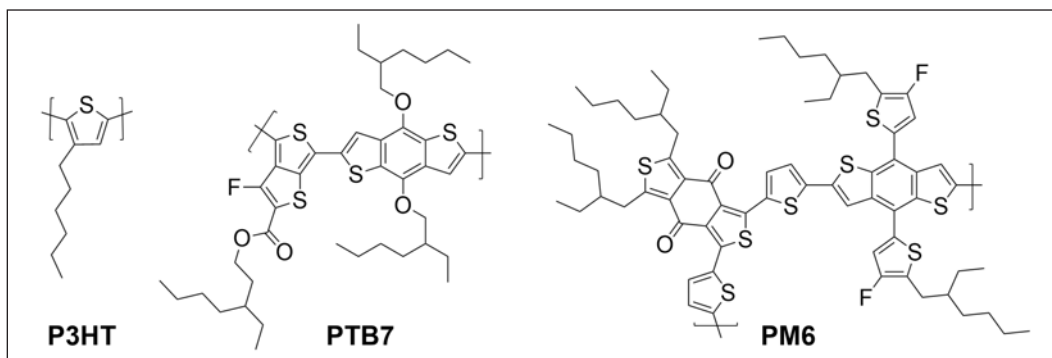


FIGURA 5. Estructura molecular dels polímers P3HT, PTB7 i PM6. Elaboració pròpia.

sistemes conjugats estudiats per a CSO. Inicialment, els resultats obtinguts no van ser els que s'esperaven, però al cap dels anys, quan es van desenvolupar tractaments de curació tèrmica o tècniques de creixement de cristalls, va aconseguir eficiències del 3,5% [42] i del 4,4% [43], respectivament. La seva limitació principal és el baix  $V_{oc}$  dels dispositius (al voltant de 0,66 V), a causa del seu nivell HOMO alt. D'altra banda, ha estat un dels primers polímers a ser aplicat a CSO eficients —especialment, en combinació amb el fullerè—, està disponible comercialment en quantitat de grams i, per aquest motiu, ha estat el polímer d'elecció per a preparar mòduls i panells durant anys [44].

El PTB7 (poli({4,8-bis[(2-etilhexil)oxibenzo]1,2-b:4,5-b'})ditiófen-2,6-diil}{3-fluoro-2-{(2-etilhexil)carbonil}tien{3,4-b}tiofenediil}) té un ampli espectre d'absorció que arriba fins a 700 nm. A més, a causa de la seva estructura molecular rígida, és soluble i es pot dipositar mitjançant tècniques de processament en solució, de manera que presenta una alta mobilitat de buits electrònics. El seu nivell HOMO és més baix que el del P3HT, amb la qual cosa el valor teòric del  $V_{oc}$  és superior [45]. Per aquest motiu, els derivats PTB7 s'han utilitzat àmpliament com a materials donadors en dispositius no basats en el fullerè o en estructures ternàries D-A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>, i s'han aconseguit eficiències del 12,1% per a la configuració binària de la capa activa i del 13,1% per al seu equivalent ternari [46].

En els últims anys, s'han desenvolupat nous polímers que han donat molt bones eficiències. Entre aquests, cal destacar el PM6 o PBDB-T-2F (poli[[4,8-bis[5(2-etilhexil)-4-fluoro-2-tienil]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófen-2,6-diil]-2,5-tiofenediil[5,7-bis(2-etilhexil)-4,8-dioxo-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']ditiófen-1,3-diil]-2,5-tiofenediil]), el qual es mostra a la figura 5. És un tipus de copolímer D- $\pi$ -A, on el benzodi-

tiofè actua com a unitat donadora, el tiofè és el pont  $\pi$  i la benzoditiófen-4,8-diona funciona com a unitat acceptora. Té una banda òptica de -1,80 eV i un HOMO de -5,50 eV. S'ha estudiat amb molts altres polímers i acceptors de tipus no fullerè, i s'han obtingut eficiències de fins al 15,7% quan es barreja amb la ben coneguda molècula petita Y6 [47] (s'explica de manera detallada més endavant, a l'apartat «La família Y6»).

### Molècules petites

Malgrat que han rebut menys atenció que els polímers, les cèl·lules solars fetes amb materials donadors de molècula petita processada mitjançant solució han assolit un progrés ràpid en els darrers anys. Aquestes molècules ofereixen alguns avantatges respecte dels donadors basats en polímer. Per exemple, mentre que els polímers normalment contenen una àmplia distribució de pesos moleculars en cada lot, els de molècula petita estan ben definits, de manera que permeten una purificació més fàcil i la reproductibilitat de lot a lot. A més, les molècules petites en general requereixen menys passos sintètics per a ajustar les seves propietats òptiques i electroquímiques [40]. Els resultats recents mostren eficiències de fins al 18% [8].

Durant els primers anys de recerca, moltes molècules petites es van definir com a materials donadors d'electrons, ja que s'utilitzaven com a principal unitat absorbidora de llum en les CSO. Aquesta és la raó primordial per la qual les molècules petites s'han basat inicialment en colorants i pigments —com porfirines, esquarines o merocianines— que al principi s'utilitzaven per a altres aplicacions, com la xerografia o les cèl·lules solars de colorant. A partir del 2005 [48], hi ha hagut un ràpid

desenvolupament de molècules petites dissenyades per a ser dipositades mitjançant solució per a CSO, de manera que s'han ampliat les famílies disponibles a oligotiofens, trifenilamines, diketopirrolpirroles o molècules petites derivades de porfirines —la majoria de les quals, basades en estructures *push-pull* (donador-acceptor) (figura 6). Les molècules *push-pull* esmentades consten d'una estructura que té una unitat donadora d'electrons i grups acceptors afitats l'un al costat de l'altre per a millorar la transferència de càrrega dins de la molècula i ajustar els nivells d'energia HOMO-LUMO.

#### Molècules petites basades en porfirina

Les porfirines han estat àmpliament estudiades i utilitzades no només en les CSO, sinó també en les cèl·lules solars de colorant a causa del seu alt coeficient d'extinció molar, la seva

estabilitat tèrmica i la possibilitat d'ajustar els seus nivells d'energia modificant-ne l'estructura molecular o el metall central [49]. Darrerament, la recerca s'ha centrat en la síntesi d'estructures A-D-A. Dues de les porfirines més eficients van ser dissenyades i sintetitzades per Xiao *et al.* —PTTR i PTTCLR (figura 6a)—, que tenen un rendiment excel·lent, amb valors d'eficiència del 7,66% i el 8,21%, respectivament [50].

#### Molècules petites basades en diketopirrolpirroles (DPP)

Les molècules petites basades en DPP tenen els mateixos avantatges que les porfirines: els nivells d'energia es poden ajustar fàcilment i tenen una absorció àmplia a la regió UV-vis de l'espectre. A més, són més fàcils de sintetitzar. Un exemple de molècula petita que conté un DPP en una estructura D-A-D és DPP(TBFu)<sub>2</sub> (figura 6b), que ha permès assolir

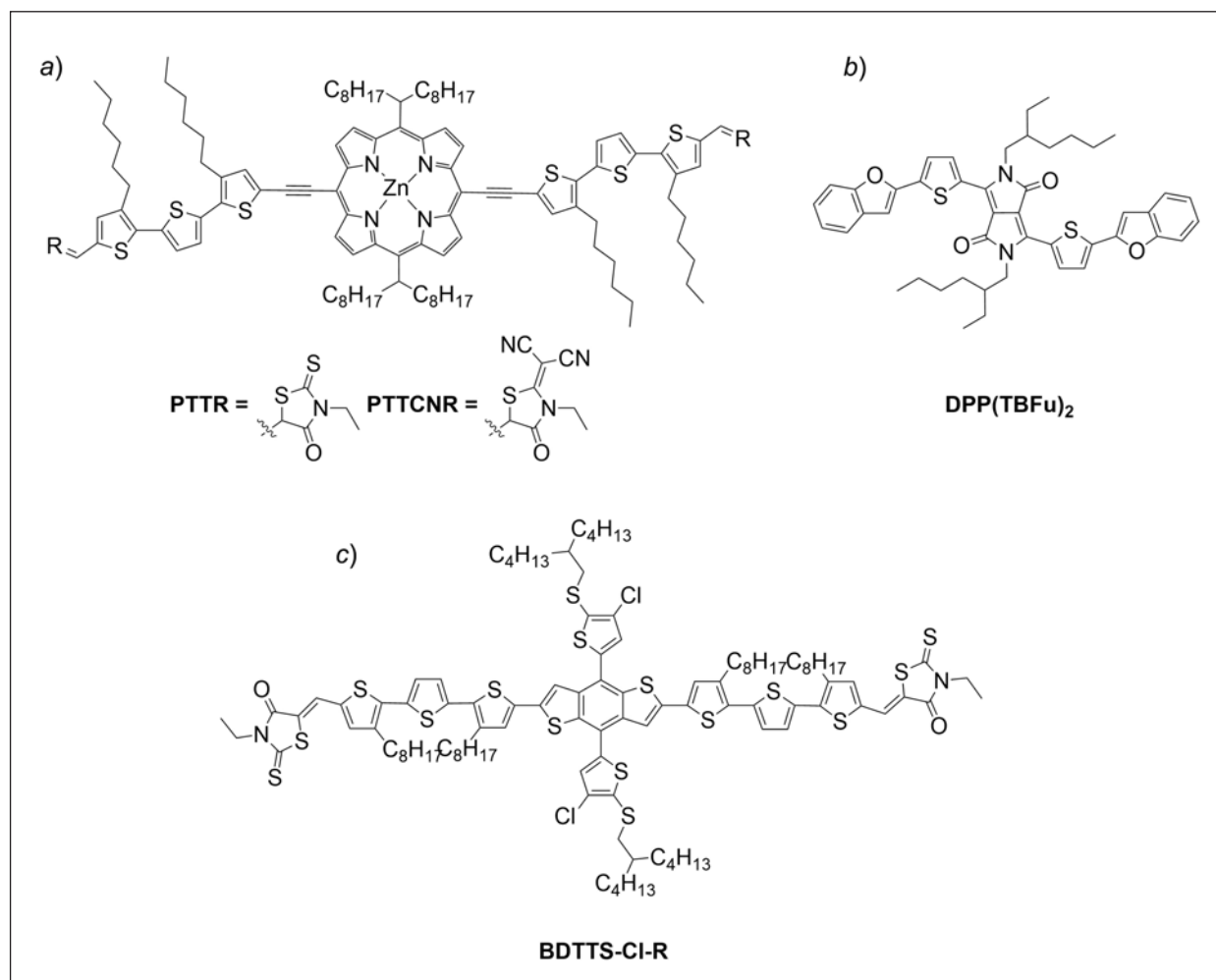


FIGURA 6. Estructura molecular de les molècules petites més utilitzades com a donadors d'electrons: a) PTTR i PTTCLR són derivats de porfirines, b) DPP(TBFu)<sub>2</sub> és una molècula derivada del diketopirrole i c) BDTTS-CI-R és un derivat de l'oligotiofè. Elaboració pròpia.



una eficiència del 4,4% (el millor resultat per a la combinació entre una molècula petita i fullerè en el seu moment). Els motius d'aquest bon resultat van ser la combinació d'una morfologia en la nanoescala adequada, la separació de fases, una mobilitat moderada de buits electrònics i un  $V_{oc}$  relativament alt a causa del seu nivell d'HOMO més profund [51].

### Molècules petites basades en oligotiofens i els seus derivats

El tiofè és el grup més comú i àmpliament utilitzat per als materials de donador d'electrons en les CSO. Té un paper important en els ponts conjugats que participen en la transferència de càrrega intramolecular. A més, és versàtil i permet modificar-ne fàcilment l'estructura. Per exemple, per a evitar l'agregació, s'ha modificat amb cadenes alquílques, mentre que, per a ajustar els nivells energètics o evitar els estats trampa, s'hi han afegit grups com la rodanina i el ciano o els seus derivats [52, 53]. En els darrers anys, l'estratègia més comuna per a sintetitzar noves molècules petites ha estat la combinació de grups terminals deficients en electrons amb una unitat central rica en electrons, cosa que ha resultat en CSO amb eficiències al voltant del 8% [54] i el 9% [55]. Per exemple, Ji i els seus col·laboradors van dissenyar tres oligotiofens canviant els àtoms d'halogen (F, Cl i Br) i van obtenir l'eficiència més elevada, del 10,78% [41], amb el derivat del clor (BDTTS-Cl-R). La figura 6c en mostra l'estructura molecular. Recentment s'ha explorat la introducció dels halògens, dels quals s'han obtingut resultats prometedors. Xu *et al.* va sintetitzar un oligotiofè fluorat anomenat 2FDC5T, que va produir el 9,02% d'eficiència quan es combinava amb l'acceptor d'electrons IDIC-4F, un resultat més alt que l'obtingut amb la mateixa molècula no fluorada (7,03%) [56]. Duan *et al.* van comparar tres derivats de l'oligotiofè amb substitucions -F

i -Cl al centre de la unitat tienil. L'eficiència més elevada es va aconseguir amb el derivat clorat quan es va barrejar amb Y6. L'halogenació va provocar una disminució del valor del nivell HOMO de la molècula petita, que va augmentar la banda prohibida [57]. Aquests exemples demostren que la introducció d'halògens en les molècules petites donadores té un efecte positiu en els paràmetres fotovoltaics.

### Altres molècules petites

Aquí es descriuen dos grups específics de molècules petites donadores d'electrons que poden ser dipositats mitjançant tècniques de processament en solució. Tanmateix, a causa de la baixa solubilitat que tenen en dissolvents comuns, s'han explorat amb tècniques d'evaporació tèrmica en alt buit. Un dels grups són les esquarines, les quals es caracteritzen per un sistema d'anells aromàtics de quatre membres, derivat de l'àcid esquàric. A més, tenen una bona absorció en la regió vermella i propera a l'infraroig de l'espectre. El 2005, Yang *et al.* van sintetitzar un derivat asimètric de l'esquarina (ASQ-5-CN) [58], amb una estructura D-A-D' (figura 7). La substitució del grup ciano va contribuir a disminuir el nivell d'energia HOMO, de manera que va augmentar el  $V_{oc}$  fins a 0,83 V i s'obtingué una eficiència del 5,00%. El 2016, Yang *et al.* van sintetitzar un donador basat en una esquarina simètrica que, incorporada en una CSO preparada mitjançant solució, va arribar al 7,41% d'eficiència [59].

L'altre grup, els poliaces, consten d'una cadena d'anells de benzè fusionats, el més utilitzat dels quals és el pentacè (figura 7). Tenen una mobilitat de buits electrònics elevada i mostren interaccions  $\pi$ - $\pi$  fortes, però han de ser dipositades a través de l'evaporació tèrmica. No obstant això, les seves eficiències no han superat el 3% [60].

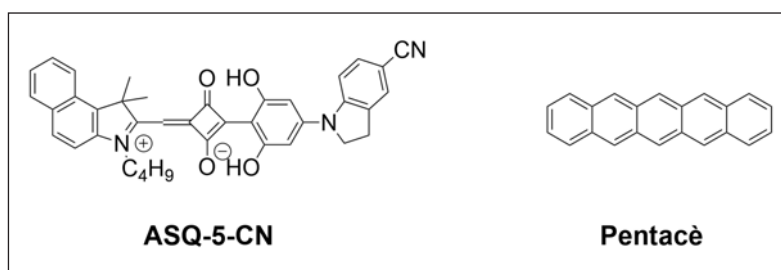


FIGURA 7. Estructura molecular d'un derivat de l'esquarina (esquerra) i del pentacè (dreta). Elaboració pròpia.

## Acceptors orgànics

Fins al 2015, els materials basats en el fullerè encapçalaven les CSO més eficients a causa de l'alta afinitat electrònica i mobilitat que tenen. Tanmateix, la necessitat de millorar l'absorció i sintonitzar les propietats optoelectròniques d'aquest tipus de material va focalitzar l'atenció cap a les molècules petites.

En aquest apartat es revelaran els desenvolupaments més recents en el camp dels acceptors orgànics per als sistemes d'heterounió.

### Acceptors basats en el fullerè

Els primers candidats aplicats com a acceptors d'electrons per a les CSO eren derivats del fullerè  $C_{60}$ , com ara el [6,6]-fenil- $C_{61}$  butíric metil èster ( $PC_{61}BM$ ) o el [6,6]-fenil- $C_{71}$  butíric metil èster ( $PC_{71}BM$ ) (figura 8). Els seus avantatges principals són l'elevada mobilitat d'electrons ( $10^{-2} - 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [61] i la bona alineació que tenen amb els nivells d'energia dels altres materials que contribueixen al fet que la transferència d'electrons a l'elèctrode sigui eficient [61]. La forma esfèrica comporta que siguin un acceptor excel·lent en qualsevol direcció. Un altre avantatge important és la possibilitat de dipositar-los mitjançant tècniques de processament en solució.

Per tal de millorar el  $V_{oc}$ , He *et al.* van desenvolupar les molècules  $IC_{60}BA$  i  $IC_{70}BA$ , acceptors bisadductes amb els quals es van aconseguir eficiències de fins al 7,40% [62]. El 2016, Xiao *et al.* va sintetitzar bisadductes basats en fullerens lliures d'isòmers. La síntesi es va centrar en bisadductes homo- i hetero- amb una configuració *e*. El més eficient d'aquests va ser l'heterobisadducte *e*-PPMF. El seu bon empaquetament a

capa activa i el desordre energètic reduït van permetre que obtinguessin l'eficiència més elevada aconseguida fins avui en les CSO utilitzant acceptors bisadductes de fullerè (8,11%) [63].

Malgrat el progrés assolit amb CSO basades en fullerens, l'absorció feble en el rang visible, la seva tendència a l'agregació i l'elevat cost de producció han frenat la consecució d'eficiències més grans i la possibilitat de comercialitzar els dispositius [64].

A causa dels desavantatges esmentats abans, l'atenció s'ha desplaçat a altres famílies de compostos que es descriuran a l'apartat següent. No obstant això, els fullerens encara són bons candidats en les CSO ternàries. Quan es combinen amb un o dos donadors o amb un donador i un acceptor diferent, aporten una cobertura més gran en el rang UV-vis de l'espectre, ja que l'espectre d'absorció dels altres components normalment és complementari al del fullerè. Aquesta aproximació té un efecte positiu en el  $J_{sc}$ , i, consegüentment, en l'eficiència en general [19].

### Acceptors d'electrons no basats en el fullerè (NFA, non-fullerene acceptors)

Les molècules NFA s'han estudiat al llarg dels anys, però les eficiències més baixes en comparació amb les obtingudes amb els fullerens havia fet que fossin un camp de recerca menys atractiu. De fet, actualment els acceptors encara es defineixen com a fullerens o no fullerens. Els bons resultats publicats els darrers sis anys han fet que la comunitat científica situï el focus sobre aquest tipus d'acceptors que comprèn un gran nombre de famílies [8, 65].

Els dispositius eficients amb molècules d'NFA comparteixen el fet de tenir grups funcionals amb un gran efecte acceptor

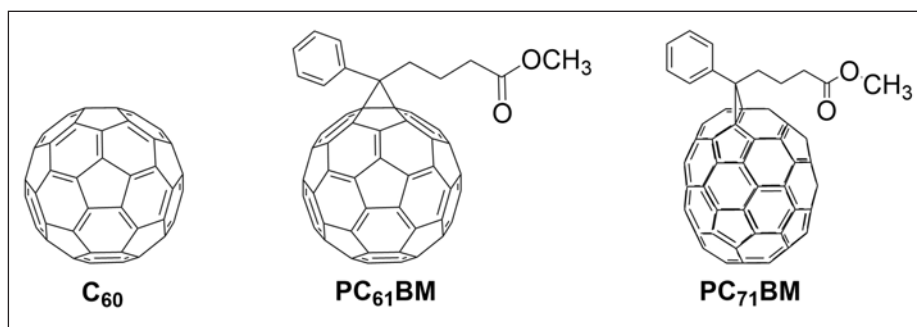


FIGURA 8. Estructura molecular del fullerè ( $C_{60}$ ) (esquerra), del  $PC_{61}BM$  (centre) i del  $PC_{71}BM$  (dreta). Elaboració pròpia.

d'electrons —com el carbonil i el ciano—, que s'utilitzen per a reduir els valors del nivell de LUMO i, en conseqüència, augmenten la seva capacitat d'acceptació d'electrons [66, 67]. Les estratègies de disseny molecular més modernes es basen en la síntesi de molècules *push-pull* amb estructures A-D-A o D- $\pi$ -A- $\pi$ -D, per tal d'ampliar els espectres d'absorció mitjançant la millora de l'efecte de transferència de càrrega intramolecular des d'una unitat rica en electrons a una altra que n'és deficient [68]. Aquesta estratègia té un efecte positiu en la  $J_{sc}$  i marca la diferència amb els derivats del fullerè. Amb aquest propòsit, s'han dissenyat i sintetitzat nuclis centrals amb un fort caràcter donador d'electrons o ponts  $\pi$  com a donadors addicionals en els nous NFA [69]. Per tant, cal destacar que el disseny molecular té un paper crític en la millora de les propietats fotovoltaïques de les CSO [64, 70].

A continuació es descriuen les categories d'NFA que han donat millors resultats. Per a una descripció més exhaustiva dels NFA reportats a la literatura, es recomana la lectura dels treballs de revisió [71-73].

#### La família de les diimides de perilè

Inicialment, les molècules que utilitzaven diimides de perilè (PDI) substituït s'empraven d'una manera habitual com un component acceptor d'electrons en la capa activa de les CSO. La primera vegada que una molècula petita de PDI va ser usada en una CSO bicapa com a acceptor no fullerè va ser el 1986, en què s'assolí un PCE de l'1 % amb el donador d'electrons CuPc [16]. Des d'aleshores, les PDI monomèriques, les molècules petites basades en PDI lineals i les tridimensionals amb propietats d'acceptació d'electrons es van convertir en els materials acceptors més populars de tipus no fullerè. La seva estructura molecular està formada per un pla  $\pi$ -conjugat gran i rígid (vegeu la figura 9) que li proporciona una important mobilitat d'electrons ( $>1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) i estabilitat [74]. Per tal d'ajustar-ne les propietats optoelectròniques, evitar-ne l'autoagregació i augmentar-ne la solubilitat en dissolvents comuns, s'hi afegeixen cadenes alquil i altres substituents de tipus aril [75, 76].

Alguns exemples recents de derivats que han mostrat eficiències elevades són TBP, SF-PDI<sub>2</sub> i FTTB-PDI<sub>4</sub>, representats a la figura 9. El TBP està format per quatre unitats derivades de PDI  $\alpha$ -substituïdes enllaçades a un nucli BDT-Th. Wu *et al.* van ob-

tenir un PCE del 8,47 % amb un gran valor  $J_{sc}$  de  $>18 \text{ mA cm}^{-2}$  [77]. Liu *et al.* van sintetitzar l'NFA SF-PDI<sub>2</sub>, que mostrava el 9,5 % de l'eficiència i gairebé el 90 % de l'eficiència quàntica interna amb una pèrdua de baix voltatge de 0,61 V. Quan es barrejava amb un polímer anomenat P3TEA tenia una separació de càrrega ultraràpida i eficient, essencial per a aconseguir PCE alts [66]. Zhang *et al.* van informar d'una eficiència del 10,58 % per a dispositius basats en P3TEA:FTTB-PDI<sub>4</sub>. La molècula descrita conté un nucli de benzè funcionalitzat amb quatre unitats de PDI a través d'unitats de tiofè fusionades que confereixen una major absorció de llum i un empaquetament intermolecular més fort [78].

#### La família de l'ITIC

L'ITIC (3,9-bis(2-metilen-(3-(1,1-diciametilen)-indanona))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexilfenil)-ditièno[2,3-d:2',3'-d']-s-indacen[1,2-b:5,6-b']ditiòfè) i els seus derivats es basen en una estructura molecular de tipus A-D-A, amb una unitat central que té poca capacitat donadora d'electrons i dues unitats acceptores fortes d'electrons com a grups perifèrics [79] (figura 10). La part central està formada per un centre rígid d'indacenditièno[3,3,2-b]tiofè (IDTT) com a part donadora d'electrons, substituïda amb dos grups deficientes en electrons de 2-(3-oxo-2,3-dihidroinden-1-iliden)malononitril (INCN). L'estructura *push-pull* de l'ITIC facilita la transferència de càrrega interna entre els grups esmentats anteriorment, i s'obté com a resultat una àmplia absorció d'entre 500 nm i 800 nm. La seva banda prohibida òptica s'estima en 1,59 eV.

En la primera publicació al respecte, del 2015, es va aconseguir una eficiència del 6,58 % en combinació amb el PTB7-Th com a component donador de la capa activa. Des d'aleshores, s'han desenvolupat nous derivats que arriben a eficiències de fins al 13,7 %. Per exemple, Yang *et al.* van sintetitzar l'NFA m-ITIC introduint meta-alquil-fenil com a substituents en la cadena lateral. Això va millorar l'eficiència fins a l'11,77 %, amb una  $V_{oc}$  de 0,912 V. Aquesta modificació va millorar la cristallinitat, de manera que va augmentar la mobilitat electrònica i l'absorció de la llum [79, 80]. Li *et al.* van sintetitzar un nou NFA anomenat *IT-M* introduint un grup metil al grup terminal de l'ITIC [81] (figura 10), per la qual cosa el LUMO (-3,35) va augmentar en comparació amb l'ITIC, que va resultar en un  $V_{oc}$  més alt (0,94 V). En barrejar-lo amb PBDB-T com a material donador d'electrons es va obtenir una eficiència

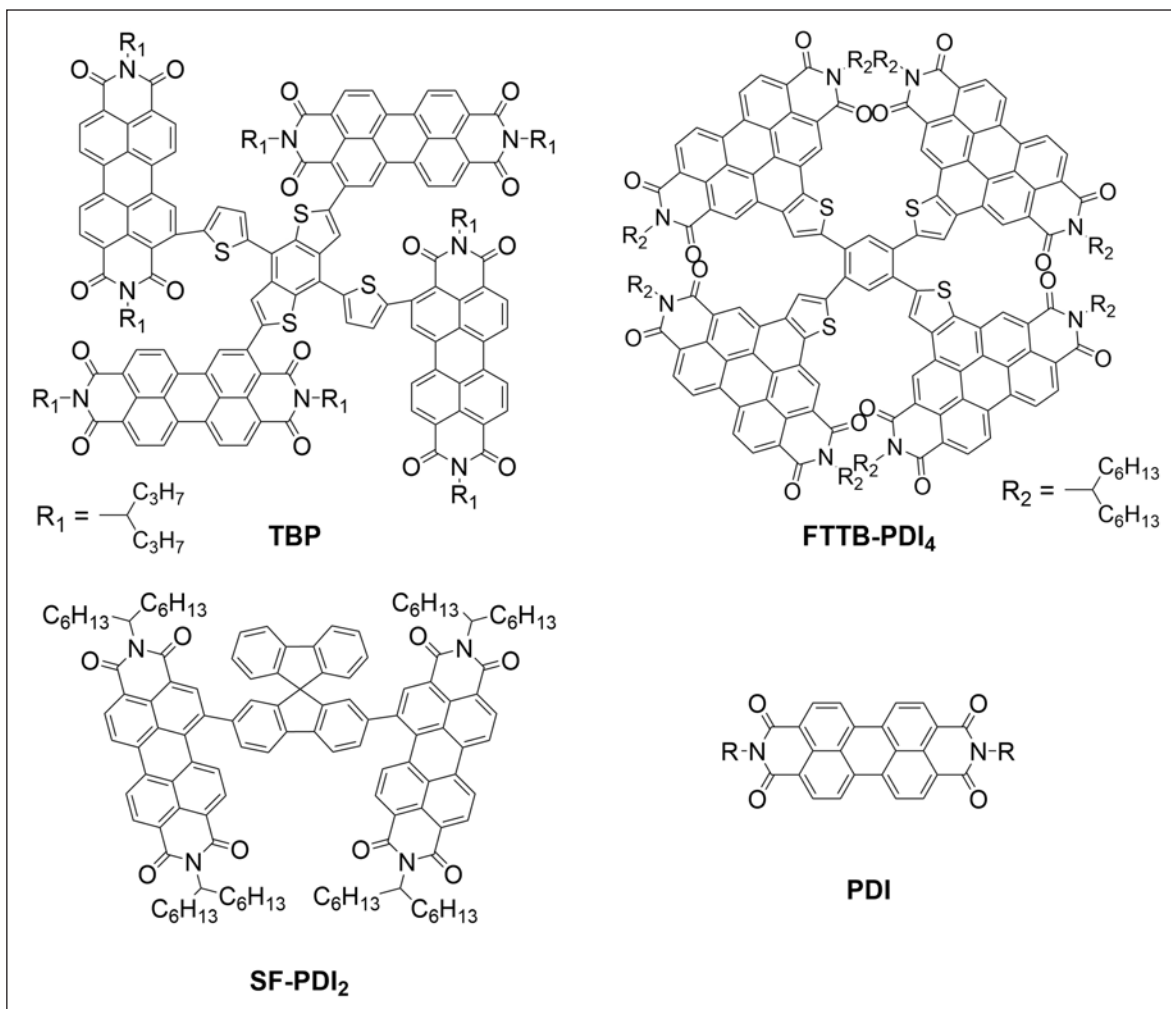


FIGURA 9. Estructures moleculars del TBP, de l'FTTB-PDI<sub>4</sub>, de l'SF-PDI<sub>2</sub> i del PDI. Elaboració pròpia.

del 12,05%. L'alta solubilitat de l'IT-M va donar lloc a agregats de superfície més petits en la barreja amb PBDBT:IT-M i a la formació d'estructures ordenades. L'eficiència més alta reportada (13,7%) es va aconseguir mitjançant la combinació de PBDB-TF:IT-4F, amb la introducció d'àtoms de fluor en els grups terminals de l'ITIC. L'efecte *push-pull* intramolecular es va trobar que era beneficiós per a controlar millor la miscibilitat amb el donador PBDB-TF, fet que va comportar una puresa de dominis més gran en la barreja de la capa activa [82].

#### La família IDTBR

La família IDTBR ((5Z,5'Z)-5,5'-((7,7'-(4,4,9,9-tetraoctil-4,9-dihidro-s-indacen[1,2-b:5,6-b']ditiófen-2,7-diil)bis(benzo[c][1,2,5] tiadiazol-7,4-diil))bis(metanililidè))bis(3-etil-2-tioxo-

tiazolidin-4-ona) d'NFA va ser dissenyada amb l'objectiu de complementar els espectres d'absorció del polímer donador d'electrons, el P3HT, per tal de millorar el  $J_{sc}$  mitjançant l'absorció de fotons en un rang més ampli en l'espectre visible. L'estructura molecular de la primera versió de la família IDTBR consistia en la combinació de dues unitats acceptores d'electrons diferents (benzotiazadol i rodanina) i un donador d'electrons (indacenditiòfè) com a part central. La molècula EH-IDTBR (figura 11) és la més representativa d'aquesta família. Cha *et al.* van observar un augment significatiu de l'estabilitat en els dispositius basats en PffBT4T-2OD:EH-IDTR (sota les condicions estudiades) en comparació amb el seu homòleg de fullerè PC<sub>71</sub>BM [83]. No obstant això, l'eficiència va ser lleugerament més alta per als dispositius preparats amb PC<sub>71</sub>BM (10,5% vs. 9,5%, respectivament). Hu *et al.* estudia- ren l'efecte de l'ús d'additius de dissolvents lliures d'halogen

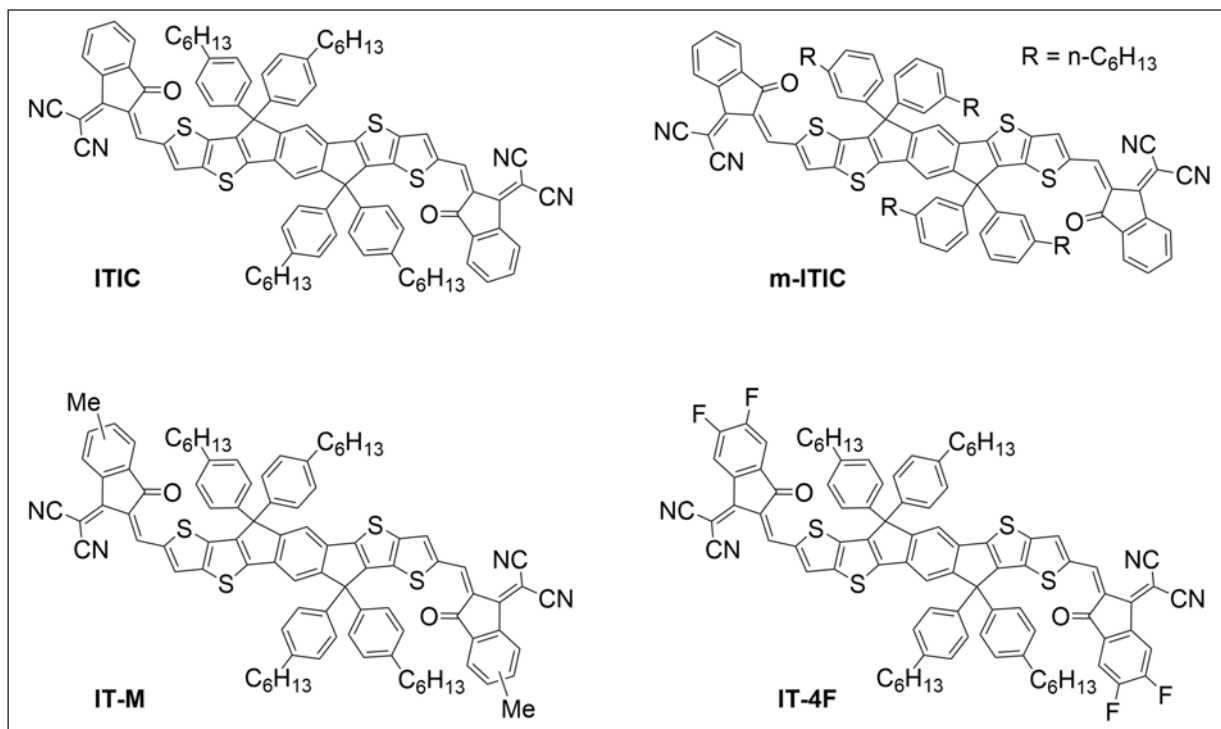


FIGURA 10. Estructures moleculars de l'ITIC, l'm-ITIC, l'IT-M i l'IT-4F. Elaboració pròpia.

per a la capa activa de PTB7-Th:EH-IDTBR, de manera que l'estabilitat del dispositiu va augmentar i s'aconseguí minimitzar la influència del gruix de la capa en comparació amb els dispositius de control, amb eficiències de fins a l'11,36% [84].

#### La família Y6

L'Y6 (2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-etilhexil)-3,9-diundecil-12,13-dihidro-[1,2,5]tiadiazol[3,4-e]tien[2'',3'':4',5']tien [2',3':4,5]pirrolo[3,2-g]tien[2',3':4,5]tien[3,2-b]indol-2,10-diil)bis(metanililiden))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihidro-

1H-inden-2,1-diiliden))dimalononitril) està format per la combinació d'un grup donador d'electrons i dos grups diferents d'acceptors d'electrons acoblats amb la seqüència A-D-A'-D-A (figura 11). El nucli central està format per 2,1,3-benzotiadiazol (BT), que és molt deficient en electrons. La part donadora d'electrons està constituïda pel ditienotiofen[3,2-b]pirrolobenzotiadiazol (TPBT), mentre que les unitats circumdants són 2-(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (2FIC). Les unitats de tienotiofè contribueixen a ampliar l'absorció i a millorar la mobilitat dels electrons. A més, el 2FIC millora l'absorció i les interaccions intermoleculares, cosa que facilita el transport de

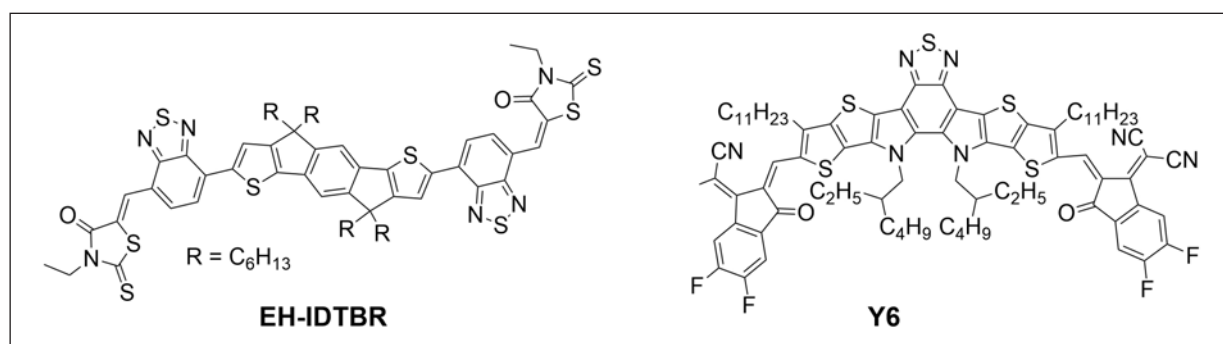


FIGURA 11. Estructura molecular de l'EH-IDTBR i de l'Y6. Elaboració pròpia.

càrrega. La primera publicació on va aparèixer l'Y6 utilitzat en les CSO fou el 2019; Yuan *et al.* van obtenir una eficiència del 15,6% quan el van barrejar amb el polímer donador PM6 [47].

Per tal de millorar les propietats de transport de càrrega, d'empaquetament o de cristal·linitat a fi d'augmentar el rendiment fotovoltaic dels dispositius, s'han intentat diverses modificacions, com, per exemple, la de les cadenes alquil i l'halogenació dels grups acceptadors d'electrons [70, 85-88].

## Perspectives

Els principals inconvenients perquè la tecnologia fotovoltaica orgànica entri de manera massiva en els productes de consum són el preu actual de producció, la menor eficiència en comparació amb altres tecnologies i l'estabilitat limitada a causa de la sensibilitat dels components orgànics a la humitat i l'oxigen.

Una de les estratègies que s'estan desenvolupant actualment i que millor resultat donen són les cèl·lules en tàndem. La combinació de dues cèl·lules «en una» permet assolir eficiències més elevades, ja que s'uneixen subcèl·lules optimitzades per a absorbir fotons de diferents energies [89, 90], amb la qual cosa la  $J_{sc}$  i el  $V_{oc}$  augmenten. El rècord actual per a tàndems purament orgànics se situa en el 18,6% [91] i en el 23,6% en combinar-hi perovskita-CSO [92]. D'altra banda, la combinació entre una cèl·lula orgànica amb cèl·lules de silici varia entre el 17,4% i el 20,6%, segons el tipus de silici utilitzat [93].

Així mateix, es vol destacar que actualment existeixen instal·lacions que operen amb cèl·lules solars orgàniques, com es mostra a la figura 12. Se'n poden trobar més exemples a les webs de les empreses dedicades a fabricar mòduls basats en molècules orgàniques, com Heliatek [94], ARMOR [95] o la Universitat Tècnica de Dinamarca [96].

## Conclusions

Els dispositius fotovoltaics basats en molècules orgàniques han demostrat el seu potencial —especialment, a nivell de laboratori— per a assolir eficiències comparables amb les de les cèl·lules de silici, que són les que més es comercialitzen actualment. En comparació amb aquestes, les CSO són més lleugeres, es poden dipositar sobre substrats flexibles i tenen



FIGURA 12. Arbre solar presentat a l'Exposició Universal de Milà el 2015 per l'empresa OPVIUS. Reproduït d'Armor/GerArchitektur.

una gran versatilitat per a formar dispositius de diferents colors. De fet, sota el terme *cèl·lula orgànica* s'inclouen un gran ventall de famílies que s'han aplicat com a donadores o acceptores d'electrons en la capa activa. I açò és degut al disseny racional de les molècules, que ha permès augmentar de manera exponencial l'eficiència dels dispositius. Així, la recerca intensiva en els darrers anys ha permès assolir eficiències del 18%, que són comparables a les aconseguïdes amb dispositius basats en perovskites (22%) o amb els panells comercials basats en silici (20%).

## Agraïments

Agraïm el suport econòmic de l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), de la Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA), del Ministeri d'Afers Econòmics i Transformació Digital (MINECO) —a través del projecte PID2019-109389RB-I00— i de l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (AGAUR) —a través del projecte SGR 2017SGR00978.

## Referències i altres fonts

- [1] MCKINSEY & COMPANY. *Global energy perspective 2021* [en línia]. <<https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/global-energy-perspective-2021>>.
- [2] BECQUERÉL, A. E. «Memoire sur les effects d'electricques produits sous l'influence des rayons solaires». *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, 9 (1839), p. 561-567.
- [3] PERLIN, J. *Let it shine: The 6,000-year story of solar energy*. Novato, Califòrnia: New World Library, 2013.

- [4] PERLIN, J. *From space to Earth: The story of solar electricity*. Michigan: Aatec Publications Ann Arbor, 1999, p. 18.
- [5] OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY. *Crystalline silicon photovoltaics research* [en línia]. <<https://www.energy.gov/eere/solar/crystalline-silicon-photovoltaics-research>>.
- [6] O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. «A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films». *Nature*, 353 (1991), p. 737-740.
- [7] GREEN, M.; DUNLOP, E.; HOHL-EBINGER, J.; YOSHITA, M.; KOPIDAKIS, N.; HAO, X. «Solar cell efficiency tables (version 57)». *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 29 (2021), p. 3-15.
- [8] CAI, Y.; LI, Y.; WANG, R.; WU, H.; CHEN, Z.; ZHANG, J.; MA, Z.; HAO, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, C.; HUANG, F.; SUN, Y. «A well-mixed phase formed by two compatible non-fullerene acceptors enables ternary organic solar cells with efficiency over 18.6%». *Advanced Materials*, 33 (2021), p. 2101733.
- [9] JEONG, J.; KIM, M.; SEO, J.; LU, H.; AHLAWAT, P.; MISHRA, A.; YANG, Y.; HOPE, M. A.; EICKEMEYER, F. T.; KIM, M.; YOON, Y. J.; CHOI, I. W.; DARWICH, B. P.; CHOI, S. J.; JO, Y.; LEE, J. H.; WALKER, B.; ZAKEERUDDIN, S. M.; EMSLEY, L.; ROTHUSBERGER, U.; HAGFELDT, A.; KIM, D. S.; GRÄTZEL, M.; KIM, J. Y. «Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells». *Nature*, 592 (2021), p. 381-385.
- [10] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. U. S. DEPARTMENT OF ENERGY. *Best Research-Cell Efficiency Chart* [en línia]. <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>> [Consulta: 7 maig 2021].
- [11] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. U. S. DEPARTMENT OF ENERGY. *Champion Photovoltaic Module Efficiency Chart* [en línia]. <<https://www.nrel.gov/pv/module-efficiency.html>> [Consulta: 7 maig 2021].
- [12] PASCUAL-SAN JOSÉ, E.; SÁNCHEZ-DÍAZ, A.; STELLA, M.; MARTÍNEZ-FERRERO, E.; ALONSO, M. I.; CAMPOY-QUILES, M. «Comparing the potential of different strategies for colour tuning in thin film photovoltaic technologies». *Science and Technology of Advanced Materials*, 19 (1) (2018), p. 823-835.
- [13] GHOSH, A. K.; MOREL, D. L.; FENG, T.; SHAW, R. F.; ROWE, C. A. «Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells». *Journal of Applied Physics*, 45 (1) (1974), p. 230-236.
- [14] KEARNS, D.; CALVIN, M. «Photovoltaic effect and photoconductivity in laminated organic systems». *The Journal of Chemical Physics*, 29 (4) (1958), p. 950-951.
- [15] WEINBERGER, B. R.; AKHTAR, M.; GAU, S. C. «Polyacetylene photovoltaic devices». *Synthetic Metals*, 4 (3) (1982), p. 187-197.
- [16] TANG, C. W. «Two-layer organic photovoltaic cell». *Applied Physics Letters*, 48 (2) (1986), p. 183-185.
- [17] SARICIFCI, N. S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. «Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene». *Science*, 258 (5087) (1992), p. 1474.
- [18] HUANG, H.; YANG, L.; SHARMA, B. «Recent advances in organic ternary solar cells». *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (23) (2017), p. 11501-11517.
- [19] GASPARINI, N.; SALLO, A.; MCCULLOCH, I.; BARAN, D. «The role of the third component in ternary organic solar cells». *Nature Reviews Materials*, 4 (4) (2019), p. 229-242.
- [20] DI CARLO RASI, D.; JANSSEN, R. A. J. «Advances in solution-processed multijunction organic solar cells». *Advanced Materials*, 31 (10) (2019), p. e1806499.
- [21] YUAN, J.; GU, J.; SHI, G.; SUN, J.; WANG, H.-Q.; MA, W. «High efficiency all-polymer tandem solar cells». *Scientific Reports*, 6 (2016), p. 26459.
- [22] LIN, Y.; MAGOMEDOV, A.; FIRDAUS, Y.; KALTSAS, D.; EL-LABBAN, A.; FABER, H.; NAPHADE, D. R.; YENGEL, E.; ZHENG, X.; YARALI, E.; CHATURVEDI, N.; LOGANATHAN, K.; GKEKA, D.; ALSHAMMARI, S. H.; BAKR, O. M.; LAQUAI, F.; TSETSERIS, L.; GETAUTIS, V.; ANTHOPOULOS, T. D. «18.4% organic solar cells using a high ionization energy self-assembled monolayer as hole extraction interlayer». *ChemSusChem* [en línia], 14 (2021), p. 3569-3578. <<https://doi.org/10.1002/cssc.202100707>>.
- [23] FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. *Organic solar cell market* [en línia]. <<https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/organic-solar-cell-market-101555>>.
- [24] NELSON, J. «Organic photovoltaic films». *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (1) (2002), p. 87-95.
- [25] COLLINS, S. D.; PROCTOR, C. M.; RAN, N. A.; NGUYEN, T.-Q. «Understanding open-circuit voltage loss through the density of states in organic bulk heterojunction solar cells». *Advanced Energy Materials*, 6 (4) (2016), p. 1501721.
- [26] BARTESAGHI, D.; PÉREZ, I. D. C.; KNIEPERT, J.; ROLAND, S.; TURBIEZ, M.; NEHER, D.; KOSTER, L. J. A. «Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells». *Nature Communications*, 6 (1) (2015), p. 7083.
- [27] DIBB, G. F. A.; JAMIESON, F. C.; MAURANO, A.; NELSON, J.; DURRANT, J. R. «Limits on the fill factor in organic photovoltaics: Distinguishing nongeminate and geminate recombination mechanisms». *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 (5) (2013), p. 803-808.
- [28] KYAW, A. K. K.; WANG, D. H.; GUPTA, V.; LEONG, W. L.; KE, L.; BAZAN, G. C.; HEEGER, A. J. «Intensity dependence of current-

voltage characteristics and recombination in high-efficiency solution-processed small-molecule solar cells». *ACS Nano*, 7 (5) (2013), p. 4569–4577.

- [29] KNIEPERT, J.; LANGE, I.; KAAP, N. J. van der; KOSTER, L. J. A.; NEHER, D. «A conclusive view on charge generation, recombination, and extraction in as-prepared and annealed P3HT:PCBM blends: Combined experimental and simulation work». *Advanced Energy Materials*, 4 (7) (2014), p. 1301401.
- [30] DESTRIEL, P.; BOCK, H.; SÉGUY, I.; JOLINAT, P.; OUKACHMIH, M.; BEDEL-PEREIRA, E. «Influence of indium tin oxide treatment using UV-ozone and argon plasma on the photovoltaic parameters of devices based on organic discotic materials». *Polymer International*, 55 (6) (2006), p. 601–607.
- [31] HU, Z.; ZHANG, J.; ZHU, Y. «Effects of solvent-treated PEDOT:PSS on organic photovoltaic devices». *Renewable Energy*, 62 (2014), p. 100–105.
- [32] HUANG, C.-J.; CHEN, K.-L.; TSAO, Y.-J.; CHOU, D.-W.; CHEN, W.-R.; MEEN, T.-H. «Study of solvent-doped PEDOT: PSS layer on small molecule organic solar cells». *Synthetic Metals*, 164 (2013), p. 38–41.
- [33] LEE, J. H.; YOON, S.; KO, M. S.; LEE, N.; HWANG, I.; LEE, M. J. «Improved performance of organic photovoltaic devices by doping F4TCNQ onto solution-processed graphene as a hole transport layer». *Organic Electronics*, 30 (2016), p. 302–311.
- [34] ZHANG, W.; LAN, W.; LEE, M. H.; SINGH, J.; ZHU, F. «A versatile solution-processed MoO<sub>3</sub>/Au nanoparticles/MoO<sub>3</sub> hole contact for high performing PEDOT:PSS-free organic solar cells». *Organic Electronics*, 52 (2018), p. 1–6.
- [35] HAN, Y. W.; LEE, H. S.; MOON, D. K. «Printable and semi-transparent nonfullerene organic solar modules over 30 cm<sup>2</sup> introducing an energy-level controllable hole transport layer». *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (16) (2021), p. 19085–19098.
- [36] HE, Z.; ZHONG, C.; HUANG, X.; WONG, W.-Y.; WU, H.; CHEN, L.; SU, S.; CAO, Y. «Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells». *Advanced Materials*, 23 (40) (2011), p. 4636–4643.
- [37] LIU, Q.; JIANG, Y.; JIN, K.; QIN, J.; XU, J.; LU, W.; XIANG, J.; LIU, J.; XIAO, Z.; SUN, K.; YANG, S.; ZHANG, X.; DING, L. «18% efficiency organic solar cells». *Science Bulletin*, 65 (2020), p. 272–275.
- [38] YOSHINO, K.; TADA, K.; FUJII, A.; CONWELL, E. M.; ZAKHIDOV, A. A. «Novel photovoltaic devices based on donor-acceptor molecular and conducting polymer systems». *IEEE Transactions on Electron Devices*, 44 (8) (1997), p. 1315–1324.
- [39] MISHRA, A.; BÄUERLE, P. «Small molecule organic semiconductors on the move: Promises for future solar energy tech-

nology». *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (9) (2012), p. 2020–2067.

- [40] COLLINS, S. D.; RAN, N. A.; HEIBER, M. C.; NGUYEN, T.-Q. «Small is powerful: Recent progress in solution-processed small molecule solar cells». *Advanced Energy Materials*, 7 (10) (2017), p. 1602242.
- [41] JI, Z.; XU, X.; ZHANG, G.; LI, Y.; PENG, Q. «Synergistic effect of halogenation on molecular energy level and photovoltaic performance modulations of highly efficient small molecular materials». *Nano Energy*, 40 (2017), p. 214–223.
- [42] PADINGER, F.; RITTBINGER, R. S.; SARICIFCI, N. S. «Effects of postproduction treatment on plastic solar cells». *Advanced Functional Materials*, 13 (1) (2003), p. 85–88.
- [43] LI, G.; SHROTRIYA, V.; HUANG, J.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; YANG, Y. «High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends». *Nature Materials*, 4 (11) (2005), p. 864–868.
- [44] BURGUÉS-CEBALLOS, I.; STELLA, M.; LACHARMOISE, P.; MARTÍNEZ-FERRERO, E. «Towards industrialization of polymer solar cells: material processing for upscaling». *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (42) (2014), p. 17711–17722.
- [45] LIANG, Y.; XU, Z.; XIA, J.; TSAI, S.-T.; WU, Y.; LI, G.; RAY, C.; YU, L. «For the bright future—Bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%». *Advanced Materials*, 22 (20) (2010), p. E135–E138.
- [46] DAI, S.; CHANDRABOSE, S.; XIN, J.; LI, T.; CHEN, K.; XUE, P.; LIU, K.; ZHOU, K.; MA, W.; HODGKISS, J. M.; ZHAN, X. «High-performance organic solar cells based on polymer donor/small molecule donor/nonfullerene acceptor ternary blends». *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (5) (2019), p. 2268–2274.
- [47] 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.; ULANSKI, J.; LI, Y.; ZOU, Y. «Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core». *Joule*, 3 (4) (2019), p. 1140–1151.
- [48] RONCALI, J.; FRÈRE, P.; BLANCHARD, P.; DE BETIGNIES, R.; TURBIEZ, M.; ROQUET, S.; LERICHE, P.; NICOLAS, Y. «Molecular and supramolecular engineering of  $\pi$ -conjugated systems for photovoltaic conversion». *Thin Solid Films*, 511–512 (2006), p. 567–575.
- [49] KESTERS, J.; VERSTAPPEN, P.; KELCHTERMANS, M.; LUTSEN, L.; VANDERZANDE, D.; MAES, W. «Porphyrin-based bulk heterojunction organic photovoltaics: The rise of the colors of life». *Advanced Energy Materials*, 5 (13) (2015), p. 1500218.
- [50] XIAO, L.; CHEN, S.; GAO, K.; PENG, X.; LIU, F.; CAO, Y.; WONG, W.-Y.; WONG, W.-K.; ZHU, X. «New terthiophene-conjugated



porphyrin donors for highly efficient organic solar cells». *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (44) (2016), p. 30176–30183.

[51] WALKER, B.; TAMAYO, A. B.; DANG, X.-D.; ZALAR, P.; SEO, J. H.; GARCIA, A.; TANTIWIWAT, M.; NGUYEN, T.-Q. «Nanoscale phase separation and high photovoltaic efficiency in solution-processed, small-molecule bulk heterojunction solar cells». *Advanced Functional Materials*, 19 (19) (2009), p. 3063–3069.

[52] PENG, J.; CHEN, Y.; WU, X.; ZHANG, Q.; KAN, B.; CHEN, X.; CHEN, Y.; HUANG, J.; LIANG, Z. «Correlating molecular structures with transport dynamics in high-efficiency small-molecule organic photovoltaics». *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (24) (2015), p. 13137–13141.

[53] ZHANG, Q.; KAN, B.; LIU, F.; LONG, G.; WAN, X.; CHEN, X.; ZUO, Y.; NI, W.; ZHANG, H.; LI, M.; HU, Z.; HUANG, F.; CAO, Y.; LIANG, Z.; ZHANG, M.; RUSSELL, T. P.; CHEN, Y. «Small-molecule solar cells with efficiency over 9%». *Nature Photonics*, 9 (2014), p. 35.

[54] WANG, J.-L.; YIN, Q.-R.; MIAO, J.-S.; WU, Z.; CHANG, Z.-F.; CAO, Y.; ZHANG, R.-B.; WANG, J.-Y.; WU, H.-B.; CAO, Y. «Rational design of small molecular donor for solution-processed organic photovoltaics with 8.1% efficiency and high fill factor via multiple fluorine substituents and thiophene bridge». *Advanced Functional Materials*, 25 (23) (2015), p. 3514–3523.

[55] CUI, C.; GUO, X.; MIN, J.; GUO, B.; CHENG, X.; ZHANG, M.; BRABEC, C. J.; LI, Y. «High-performance organic solar cells based on a small molecule with alkylthio-thienyl-conjugated side chains without extra treatments». *Advanced Materials*, 27 (45) (2015), p. 7469–7475.

[56] XU, T.; CHANG, Y.; YAN, C.; YANG, Q.; KAN, Z.; SINGH, R.; KUMAR, M.; LI, G.; LU, S.; DUAN, T. «Fluorinated oligothiophene donors for high-performance nonfullerene small-molecule organic solar cells». *Sustainable Energy & Fuels*, 4 (6) (2020), p. 2680–2685.

[57] DUAN, T.; GAO, J.; XU, T.; KAN, Z.; CHEN, W.; SINGH, R.; KINI, G. P.; ZHONG, C.; YU, D.; XIAO, Z.; XIAO, Z.; LU, S. «Simple organic donors based on halogenated oligothiophenes for all small molecule solar cells with efficiency over 11%». *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (12) (2020), p. 5843–5847.

[58] YANG, D.; JIAO, Y.; YANG, L.; CHEN, Y.; MIZOI, S.; HUANG, Y.; PU, X.; LU, Z.; SASABE, H.; KIDO, J. «Cyano-substitution on the end-capping group: facile access toward asymmetrical squaraine showing strong dipole-dipole interactions as a high performance small molecular organic solar cells material». *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (34) (2015), p. 17704–17712.

[59] YANG, D.; SASABE, H.; JIAO, Y.; ZHUANG, T.; HUANG, Y.; PU, X.; SANO, T.; LU, Z.; KIDO, J. «An effective  $\pi$ -extended squaraine for

solution-processed organic solar cells with high efficiency». *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (48) (2016), p. 18931–18941.

[60] ANTHONY, J. E. «The larger acenes: Versatile organic semiconductors». *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (3) (2008), p. 452–483.

[61] HAINS, A. W.; LIANG, Z.; WOODHOUSE, M. A.; GREGG, B. A. «Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells». *Chemical Reviews*, 110 (11) (2010), p. 6689–6735.

[62] HE, Y.; CHEN, H.-Y.; HOU, J.; LI, Y. «Indene-C60 bisadduct: A new acceptor for high-performance polymer solar cells». *Journal of the American Chemical Society*, 132 (4) (2010), p. 1377–1382.

[63] XIAO, Z.; GENG, X.; HE, D.; JIA, X.; DING, L. «Development of isomer-free fullerene bisadducts for efficient polymer solar cells». *Energy & Environmental Science*, 9 (6) (2016), p. 2114–2121.

[64] CHEN, T.-W.; CHANG, C.-C.; HSIAO, Y.-T.; CHAN, C.; HONG, L.; ZHONG, L.; CHUANG, W.-T.; HOU, J.; LI, Y.; HSU, C.-S. «Single-junction organic solar cell containing a fluorinated heptacyclic carbazole-based ladder-type acceptor affords over 13% efficiency with solution-processed cross-linkable fullerene as an interfacial layer». *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (34) (2019), p. 31069–31077.

[65] FAN, B.; ZHANG, D.; LI, M.; ZHONG, W.; ZENG, Z.; YING, L.; HUANG, F.; CAO, Y. «Achieving over 16% efficiency for single-junction organic solar cells». *Science China Chemistry*, 62 (6) (2019), p. 746–752.

[66] LIU, J.; CHEN, S.; QIAN, D.; GAUTAM, B.; YANG, G.; ZHAO, J.; BERGQVIST, J.; ZHANG, F.; MA, W.; ADE, H.; INGANÄS, O.; GUNDOGDU, K.; GAO, F.; YAN, H. «Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force». *Nature Energy*, 1 (7) (2016), p. 16089.

[67] LIN, Y.; ZHAO, F.; WU, Y.; CHEN, K.; XIA, Y.; LI, G.; PRASAD, S. K. K.; ZHU, J.; HUO, L.; BIN, H.; ZHANG, Z.-G.; GUO, X.; ZHANG, M.; SUN, Y.; GAO, F.; WEI, Z.; MA, W.; WANG, C.; HODGKISS, J.; BO, Z.; INGANÄS, O.; LI, Y.; ZHAN, X. «Mapping polymer donors toward high-efficiency fullerene free organic solar cells». *Advanced Materials*, 29 (3) (2017), p. 1604155.

[68] LI, W.; HENDRIKS, K. H.; FURLAN, A.; WIENK, M. M.; JANSSEN, R. A. J. «High quantum efficiencies in polymer solar cells at energy losses below 0.6 eV». *Journal of the American Chemical Society*, 137 (6) (2015), p. 2231–2234.

[69] YAO, H.; CUI, Y.; YU, R.; GAO, B.; ZHANG, H.; HOU, J. «Design, synthesis, and photovoltaic characterization of a small molecular acceptor with an ultra-narrow band gap». *Ange-*

wandte Chemie International Edition, 56 (11) (2017), p. 3045–3049.

[70] JIA, Z.; QIN, S.; MENG, L.; MA, Q.; ANGUNAWELA, I.; ZHANG, J.; LI, X.; HE, Y.; LAI, W.; LI, N.; ADE, H.; BRABEC, C. J.; LI, Y. «High performance tandem organic solar cells via a strongly infrared-absorbing narrow bandgap acceptor». *Nature Communications*, 12 (1) (2021), p. 178.

[71] WADSWORTH, A.; MOSER, M.; MARKS, A.; LITTLE, M. S.; GASPARINI, N.; BRABEC, C. J.; BARAN, D.; MCCULLOCH, I. «Critical review of the molecular design progress in non-fullerene electron acceptors towards commercially viable organic solar cells». *Chemical Society Reviews*, 48 (6) (2019), p. 1596–1625.

[72] ARMIN, A.; LI, W.; SANDBERG, O. J.; XIAO, Z.; DING, L.; NELSON, J.; NEHER, D.; VANDEWAL, K.; SHOAEE, S.; WANG, T.; ADE, H.; HEUMÜLLER, T.; BRABEC, C.; MEREDITH, P. «A history and perspective of non-fullerene electron acceptors for organic solar cells». *Advanced Energy Materials*, 11 (15) (2021), p. 2003570.

[73] WANG, Y.; LEE, J.; HOU, X.; LABANTI, C.; YAN, J.; MAZZOLINI, E.; PARHAR, A.; NELSON, J.; KIM, J. S.; LI, Z. «Recent progress and challenges toward highly stable nonfullerene acceptor-based organic solar cells». *Advanced Energy Materials*, 11 (5) (2020), p. 2003002.

[74] LI, C.; WONNEBERGER, H. «Perylene imides for organic photovoltaics: Yesterday, today, and tomorrow». *Advanced Materials*, 24 (5) (2012), p. 613–636.

[75] ZHANG, J.; TAN, H. S.; GUO, X.; FACCHETTI, A.; YAN, H. «Material insights and challenges for non-fullerene organic solar cells based on small molecular acceptors». *Nature Energy*, 3 (9) (2018), p. 720–731.

[76] DUAN, Y.; XU, X.; LI, Y.; PENG, Q. «Recent development of perylene diimide-based small molecular non-fullerene acceptors in organic solar cells». *Chinese Chemical Letters*, 28 (11) (2017), p. 2105–2115.

[77] WU, Q.; ZHAO, D.; SCHNEIDER, A. M.; CHEN, W.; YU, L. «Covalently bound clusters of alpha-substituted PDI—Rival electron acceptors to fullerene for organic solar cells». *Journal of the American Chemical Society*, 138 (23) (2016), p. 7248–7251.

[78] ZHANG, J.; LI, Y.; HUANG, J.; HU, H.; ZHANG, G.; MA, T.; CHOW, P. C. Y.; ADE, H.; PAN, D.; YAN, H. «Ring-fusion of perylene diimide acceptor enabling efficient nonfullerene organic solar cells with a small voltage loss». *Journal of the American Chemical Society*, 139 (45) (2017), p. 16092–16095.

[79] LIN, Y.; WANG, J.; ZHANG, Z.-G.; BAI, H.; LI, Y.; ZHU, D.; ZHAN, X. «An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells». *Advanced Materials*, 27 (7) (2015), p. 1170–1174.

[80] YANG, Y.; ZHANG, Z.-G.; BIN, H.; CHEN, S.; GAO, L.; XUE, L.; YANG, C.; LI, Y. «Side-chain isomerization on an n-type organic semiconductor ITIC acceptor makes 11.77% high efficiency polymer solar cells». *Journal of the American Chemical Society*, 138 (45) (2016), p. 15011–15018.

[81] LI, S.; YE, L.; ZHAO, W.; ZHANG, S.; MUKHERJEE, S.; ADE, H.; HOU, J. «Energy-level modulation of small-molecule electron acceptors to achieve over 12% efficiency in polymer solar cells». *Advanced Materials*, 28 (42) (2016), p. 9423–9429.

[82] LI, W.; YE, L.; LI, S.; YAO, H.; ADE, H.; HOU, J. «A high-efficiency organic solar cell enabled by the strong intramolecular electron push–pull effect of the nonfullerene acceptor». *Advanced Materials*, 30 (16) (2018), p. 1707170.

[83] 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. «An efficient, “burn in” free organic solar cell employing a nonfullerene electron acceptor». *Advanced Materials*, 29 (33) (2017), p. 1701156.

[84] HU, Z.; WANG, Q.; WANG, Z.; PAN, F.; ZHANG, L.; CAO, Y.; CHEN, J. «Developing low boiling point solvent additives directly based on non-fullerene based active layer: Higher efficiency and better thickness tolerance». *Organic Electronics*, 83 (2020), p. 105762.

[85] JIANG, K.; WEI, Q.; LAI, J. Y. L.; PENG, Z.; KIM, H. K.; YUAN, J.; YE, L.; ADE, H.; ZOU, Y.; YAN, H. «Alkyl chain tuning of small molecule acceptors for efficient organic solar cells». *Joule*, 3 (12) (2019), p. 3020–3033.

[86] LUO, Z.; SUN, R.; ZHONG, C.; LIU, T.; ZHANG, G.; ZOU, Y.; JIAO, X.; MIN, J.; YANG, C. «Altering alkyl-chains branching positions for boosting the performance of small-molecule acceptors for highly efficient nonfullerene organic solar cells». *Science China Chemistry*, 63 (3) (2020), p. 361–369.

[87] KAN, B.; FENG, H.; YAO, H.; CHANG, M.; WAN, X.; LI, C.; HOU, J.; CHEN, Y. «A chlorinated low-bandgap small-molecule acceptor for organic solar cells with 14.1% efficiency and low energy loss». *Science China Chemistry*, 61 (10) (2018), p. 1307–1313.

[88] ZHAO, W.; LI, S.; YAO, H.; ZHANG, S.; ZHANG, Y.; YANG, B.; HOU, J. «Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells». *Journal of the American Chemical Society*, 139 (21) (2017), p. 7148–7151.

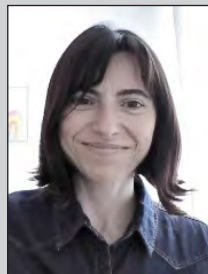
[89] LU, S.; OUYANG, D.; CHOY, W. C. H. «Recent progress of interconnecting layer for tandem organic solar cells». *Science China Chemistry*, 60 (4) (2017), p. 460–471.

[90] LEE, Y. K.; LEE, H.; PARK, J. Y. «Tandem-structured, hot electron based photovoltaic cell with double Schottky barriers». *Scientific Reports*, 4 (1) (2014), p. 4580.

- [91] SALIM, M. B.; NEKOVEI, R.; JEYAKUMAR, R. «Organic tandem solar cells with 18.6% efficiency». *Solar Energy*, 198 (2020), p. 160-166.
- [92] BRINKMANN, K.; BECKER, T.; ZIMMERMANN, F.; GAHLMANN, T.; THEISEN, M.; HAEGER, T.; OLTJOF, S.; KREUSEL, C.; GÜNSTER, M.; MASCHWITZ, T.; GÖBELSMANN, F.; KOCH, C.; HERTEL, D.; CAPRIOGLIO, P.; PERDIGON, L.; AL-ASHOURI, A.; MERTEN, L.; HINDERHOFER, A.; SCHREIBER, F.; ALBRECHT, S.; MEERHOLZ, K.; NEHER, D.; STOLTERFOHT, M.; RIEDL, T. «23.5% efficient monolithic perovskite/organic tandem solar cells based on an ultra-thin metal-like metal-oxide interconnect». *Research Square*. DOI: 10.21203/rs.3.rs-125381/v1.
- [93] ZHANG, T.; IQBAL, S.; ZHANG, X.-Y.; WU, W.; SU, D.; ZHOU, H.-L. «Recent advances in highly efficient organic-silicon hybrid solar cells». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 204 (2020), p. 110245.
- [94] HELIATEK. *Pilot projects* [en línia]. <<https://www.heliatek.com/en/references/>>.
- [95] ARMOR. *Armor industrializes free-form photovoltaics* [en línia]. <<https://www.armor-group.com/en/armor-industrializes-free-form-photovoltaics>>.
- [96] DTU ENERGY. *Peculiar uses of flexible solar cells* [en línia]. <<https://www.energy.dtu.dk/english/Research/Solar-Cells/Peculiar-uses-of-flexible-solar-cells>>.



C. Rodríguez-Seco



E. Martínez-Ferrero



E. Palomares

**Cristina Rodríguez-Seco** va dur a terme un doctorat en tecnologies per a nanosistemes, bioenginyeria i energia a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ, Tarragona). Recentment, acaba d'unir-se al grup del professor Ma a l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS, Varennes, Canadà) amb una beca Banting Postdoctoral a fi d'adquirir nous coneixements en nanomaterials per a fotocatalisi i continuar treballant amb cèl·lules solars, i preparar així el camí cap als processos d'energia verda.

**Eugenia Martínez-Ferrero** és doctora en química, especialista en ciència de materials. Ha fet recerca en dispositius optoelectrònics, com cèl·lules solars i díodes orgànics d'emissió de llum (OLED), des de fa més de quinze anys, buscant la manera de millorar-ne l'eficiència, l'estabilitat i l'escalabilitat. És autora de més de seixanta articles relacionats amb aquests camps de recerca. Actualment treballa a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ).

**Emilio Palomares** és doctor en química, professor de la Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) i cap de grup a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ). Els seus interessos científics estan focalitzats en la preparació de materials per a la producció d'energia i les aplicacions biomèdiques —especialment en els dispositius fotovoltaics, l'electrocatalisi, els processos de transferència de càrrega i la nanociència. És autor de més de 250 publicacions sobre aquests temes, amb un índex *h* de 66, i de sis patents.