高分子太陽電池の新

大北 英生

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 [615-8510]京都市西京区京都大学桂 教授,博士(工学). 専門は高分子光物理・光化学,高分子光・電子物性,高分子太陽電池. ohkita@photo.polym.kyoto-u.ac.jp www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp

キム ヒョンド

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 [615-8510]京都市西京区京都大学桂 助教,博士(工学). 専門は高分子光・電子物性,高分子太陽電池.

#### 1. はじめに

石油や天然ガスなどの化石燃料に代わる再生エネル ギーは、温暖化ガス削減の観点からその重要性が広く 認識されている。なかでも太陽光エネルギーを電気エ ネルギーに変換する太陽電池は、最も有力な再生エネ ルギー源として古くから研究が進められてきており、 技術的にはすでに実用化されている。最近では、シリ コン太陽電池の低価格化が急速に進行し、世界各国で 大規模な太陽光発電が導入される事例も多く報告され ている。日本国内でも、住宅の屋根や空き地等を利用 した太陽光発電設備を見かけることが多くなっており、 普及が進んでいることがうかがえる。しかし、これら は固定価格買い取り制度の導入によるところが大きく、 補助事業がない状態で自発的に導入が進むほどの低コ スト化は実現していない。そのため、より高効率な太 陽電池や低コスト化に有利なプリンタブルな太陽電池 の研究開発に関心が集まっている。

共役高分子半導体を発電層に用いた高分子太陽電池 は、軽量であるとともに柔軟性にも優れ、カラフルで 半透明なものでも発電できる等、従来の無機半導体太 陽電池にはない特長を有している。さらに、室温で溶 液状態のものを塗布により製膜できるため、印刷技術 による大量生産が可能であり、生産コストの大幅な低 減が期待されている。高分子太陽電池の基本構造は、 図1の挿入図に示すように、発電層が透明電極と金属 電極の間に挟まれた構造をしている。光吸収により正 孔と電子が発生し、それぞれ正極と負極に運ばれるこ とで光電流として取り出される。したがって、正孔を 輸送する電子ドナー性の正孔輸送材料と電子を輸送す る電子アクセプター性の電子輸送材料の二種類の材料 が発電層に用いられる。効率よく光エネルギーを電気 展開

hyungdokim@photo.polym.kyoto-u.ac.jp www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp

玉井 康成

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 [615-8510]京都市西京区京都大学桂 助教,博士(工学). 専門は高分子光物理,超短パルス分光. tamai@photo.polym.kyoto-u.ac.jp www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp

エネルギーに変換させるためには、発電層は電子ドナ ーとアクセプター材料が適度に混ざり合ったブレンド 構造であることが重要な条件である。このブレンド構 造に基づく高分子太陽電池の原型は 1995 年に論文と して発表されるが、エネルギー変換効率 (PCE: power conversion efficiency) は1%にも満たないもので あった<sup>1,2)</sup>。その後、PCE は着実に向上し続け、図1 に示すように、2018年には17%を超えるに至って 

#### 2. 発電機構

2.1 高分子太陽電池の発電機構

高分子太陽電池の発電機構は、図2に示すように、 主に五つの素過程からなると考えられている<sup>4)</sup>。まず、 発電層により光が吸収され励起子が発生する(①光吸 収)。電子アクセプターに可視光域の吸光係数が小さ いフラーレン誘導体を用いた場合は、ドナーである共 役高分子が主に光吸収を担うことになる。励起子とは、 光励起により生成した正孔と電子がクーロン引力によ り強く束縛された状態であり、そのままでは光電流に は寄与しない。この点が無機半導体太陽電池との決定 的な発電機構の違いである。電気的に中性である励起 子は、膜内を拡散することができ、一部はドナーとア クセプターのヘテロ接合界面に到達する(②励起子拡 散)。異種材料が接する界面では、HOMO あるいは LUMO 準位にエネルギー差があるため、このエネルギ ー差による安定化エネルギーがクーロン束縛エネルギ ーよりも大きければ、励起子は界面において解離し界 面電荷移動(CT)状態を形成する(③電荷移動)。CT 状態から正孔と電子の距離が離れていくと自由な電荷 キャリアへ解離する(④電荷解離)。電荷キャリアは、 膜内をドリフトまたは拡散し、最終的に各電極に回収 される(⑤電荷回収)。

これら一連の素過程は、フェムト秒からマイクロ秒 の9桁ものタイムスケールにわたる現象である。この ように高速かつ広帯域な現象を実時間で観測する強力 な実験手法の一つにポンプ&プローブ法による過渡吸 収測定が挙げられる。光学的遅延回路を用いて測定時 間を制御するので、光源のパルス幅(100 fs)程度の時 間分解能で測定可能であることが特長である。一般に、 発電層に用いるブレンド膜の膜厚は 100 nm 程度しか なく、微弱光励起条件での薄膜の吸収測定は困難であ る。しかし、励起光強度を高めすぎると通常の太陽光 照射下では起こらない二分子反応などが支配的になる ため注意が必要である。2010年ごろから、励起光強 度を考慮した過渡吸収測定により励起子生成から電荷 解離に至る過程が詳細に検討されるようになった 5-7)。 その結果、フラーレンの凝集性により形成されるクラ スター<sup>8)</sup>や共役高分子の結晶性<sup>9)</sup>が電荷解離を促進す る上で重要な役割を果たしていることが明らかとなっ た。さらに、ポンプ&プローブ法やポンプ・プッシ ユ・プローブ法により得られるスペクトルを詳細に解 析した研究では、サブピコ秒の短時間域で長距離に解

離した電荷が生成することが報告されている<sup>10,11)</sup>。 2.3 エネルギーオフセット

励起子から電荷に解離するには、上述したように、 HOMO あるいは LUMO 準位にエネルギー差が必要である と考えられてきた。しかし、最近になってこのオフセ ットエネルギーが小さい系でも電荷キャリアが比較的 効率よく生成することが報告されている。一例をあげ ると、結晶性共役高分子である PNOz4T とフラーレン 誘導体 PC71BM のブレンド膜では、LUMO 準位のエネル ギーオフセットが 0.1 eV 以下と見積もられるにもか かわらず、電流発生の外部量子効率は 65%程度と比較 的高い値を示す。過渡吸収測定により電荷生成過程を 解析すると、励起子は拡散過程で失活するものが支配 的であり、界面での電荷解離は高効率で進行している ことが明らかとなった<sup>12)</sup>。その後、同様にエネルギ ーオフセットの小さい系でも効率の良い高分子太陽電 池が相次いで報告されている<sup>13-16)</sup>。したがって、励 起子のクーロン束縛エネルギーを打ち破るためにエネ ルギーオフセットが必要であるとする従来の電荷生成 機構は見直しが迫られているといえる。このエネルギ ーオフセットは、有機太陽電池における主なエネルギ 一損失要因であると考えられてきたものであり、オフ セットが不要となると、理論効率が従来の考えよりも さらに上がることを意味しており本質的な問題である。

#### 3. 三元ブレンド高分子太陽電池

太陽電池の効率は、短絡電流密度 Jsc と開放電圧 Voc と曲線因子 FF の積で求められる。つまり、太陽光に より発生する電流と電圧が高いものほど効率が良いと いえる。この電流と電圧は発電層のバンドギャップ Egに依存する。Egが小さいほど、Eg以上のエネルギー の太陽光を吸収できるので電流は増加するが、Eg以下 の電位差しか取り出せないので電圧は低下する。つま り、電流と電圧は Eg に関してトレードオフの関係に あるので、効率は適度な Eg に対して最大値を示す。 詳細平衡理論に基づく理想的な太陽電池では、6000 K の黒体輻射に対して Eg が約 1.3 eV の時に最高効率約 30%を与える <sup>17)</sup>。そのため、高分子太陽電池でも可視 光のみならず近赤外光を捕集できる狭バンドギャップ の共役高分子が開発され、電流増大が実現されてきた <sup>18)</sup>。しかし、有機材料の吸収帯域は高々200 nm 程度 しかないので、吸収波長を近赤外光域へと長波長化す ると、可視光域に吸収の谷が現れるため、全波長域に わたって光捕集するのは困難であるという問題があっ た。この課題を解決するアプローチが三元ブレンド高 分子太陽電池である。

3.1 近赤外色素の導入

フタロシアニンのように近赤外領域に強い吸収帯を 有する近赤外色素を第三成分として導入した三元ブレ ンド太陽電池では、重量比で数%の少量の導入でも効

果的に光電流が増加する。光電流増加には、図3に示 すように、主に二つの機構が存在する。一つ目は、 元々の二元ブレンドでは捕集できない近赤外光域の太 陽光を捕集することで電流発生量を増加させる光捕集 帯域の拡大効果である。二つ目は、可視光域に吸収帯 を有する共役高分子に生成した励起子が、ドナー・ア クセプターのヘテロ接合界面に存在する近赤外色素へ 長距離エネルギー移動することで、界面に効率よく捕 集される励起子捕集効果である。結晶性共役高分子な どドメインが大きく成長すると励起子の一部は界面に 到達できなくなるが、色素を導入すると長距離エネル ギー移動により効果的に界面に捕集することができる。 代表的な結晶性共役高分子である P3HT とフラーレン 誘導体 PCBM の二元ブレンドに近赤外色素を導入した 三元ブレンド高分子太陽電池において、これらの機構 が報告されている<sup>19-21)</sup>。一般に、近赤外色素は電荷 輸送能力がさほど高くないので、色素はドナー・アク セプター界面に存在し、正孔をドナーに、電子をアク セプターへすぐさま移動できる状況にあることが求め られる。すなわち、近赤外色素を導入した三元ブレン ド高分子太陽電池では、色素が界面に偏在しているこ とが重要となる。色素の界面偏在に関しては既報です でに紹介しているのでそちらを参照していただきたい 22, 23)

可視光域に吸収帯を有する共役高分子とフラーレン 誘導体からなる二元ブレンド素子に近赤外共役高分子 を導入した三元ブレンド高分子太陽電池についても近 赤外色素とほぼ同時期に研究事例が報告されている <sup>24)</sup>。この系においても光捕集効果とともにエネルギー 移動による励起子捕集効果が報告されている<sup>25,26)</sup>。 吸収帯域が相補的な二種類のドナー性共役高分子を用 いるだけであるので、従来の二元ブレント素子まった く同様に簡便に作製することができる。しかし、初期 の研究では三元ブレンド高分子太陽電池の効率は、近 赤外共役高分子を用いた二元ブレンド素子におよばな いものが多く、その効果が限定的であった。二種類の ドナー性共役高分子をブレンドすることになるため相 分離構造の制御が難しく、三元ブレンドにすることで 電荷輸送性が低下することが原因の一つであると考え られる。この課題を克服するため、結晶性共役高分子 P3HT、近赤外共役高分子 PCPDTBT、フラーレン誘導体 PCBM からなる三元ブレンド高分子太陽電池が検討さ れた。この素子では、正孔移動度の高い P3HT が正孔 輸送を担うため三元ブレンドでも電荷輸送特性が大幅 に低下することなく、二元ブレンド素子よりも高い素 子特性を実現している。さらにこの系では、図4に示 すように、可視光域に吸収帯を有する結晶性 P3HT か ら非晶性の PCPDTBT へのエネルギー移動に続いて、 PCBM との電荷生成が効率よく進行している<sup>26)</sup>。 

3.3 近赤外非フラーレンアクセプターの導入

高分子太陽電池に用いられるアクセプター性材料に は、もっぱらフラーレン誘導体が用いられてきた。対 称性の高い球状構造であるため、凝集してもトラップ を形成しにくく、等方的な電荷輸送経路が形成されや すいことから高い電子輸送特性を示すのが特長である。 その一方で、対称性が高いため可視光領域の吸収帯は 対称禁制となり吸光係数が低く、光捕集能力は乏しい。 そのため、狭バンドギャップ共役高分子との組み合わ せには、対称性をやや崩した C70 骨格の PC71BM が用い られてきた。対称性の低下により可視光域での吸光係 数が向上し、狭バンドギャップ共役高分子の吸収の谷 を相補的に補完することができるからである。しかし、 PC71BM は製造コストが高く、実用面では代替品が必要 であると認識されている。それゆえ、フラーレンに代 わるアクセプター分子の研究開発が進められてきたが、 その多くはフラーレン誘導体におよばないものであっ た。例えば、代表的なアクセプター分子であるペリレ ンジイミド系分子は、蒸着で作製する素子で用いられ てきたが、塗布製膜では過度なπスタックにより十分 な特性を示さない。このような中、フラーレン誘導体 に匹敵するあるいは凌駕する非フラーレンアクセプタ 一分子が開発されるに至った。代表的なものは、図5 に示すように、アセンジイミドユニットを複数つない だ構造を有する分子と、分子内にドナーユニットとア クセプターユニットを有する縮環共役系構造を有する 分子に大別される。いずれも分子内にねじれ構造を導 入している点が共通であり、これにより過度な凝集を

3

防ぎつつ、適度なπスタックにより電荷輸送を確保し ていると考えられる。共役高分子とアセンジイミド系 アクセプター分子を用いた二元ブレンド高分子太陽電 池では、10%を超える効率が報告されている<sup>27)</sup>。 また、共役高分子と縮環共役系アクセプター分子を用 いた二元ブレンド高分子太陽電池では、14%を超え る効率が報告されており、フラーレン系素子の効率を 超えるに至っている<sup>28)</sup>。

近赤外光域に吸収帯を有する縮環共役系構造の非フ ラーレンアクセプター分子を導入した三元ブレンド高 分子太陽電池では14%を超える効率が報告されてい る<sup>29)</sup>。さらに、この三元ブレンド高分子太陽電池と 二元ブレンド高分子太陽電池を組み合わせた、図6に 示す、タンデム構造の素子により17%を超える効率 が報告された<sup>3)</sup>。論文レベルであるが、現時点での有 機半導体を用いた太陽電池の最高効率である。特筆す べき点は、電流発生の外部量子効率が 70%以上の高い 値を長波長側にまで維持している点である。これまで、 狭バンドギャップ共役高分子とフラーレン誘導体での ブレンド膜でも 1000 nm におよぶ吸収帯の高分子太陽 電池が開発されてきたが、多くは外部量子効率が 50% 未満にまで低下するため、吸収帯域が拡大したにもか かわらず電流が十分に増加していないことがほとんど であった<sup>30)</sup>。非フラーレンアクセプター分子を用い た素子では、長波長域まで効率よく発電することがで きているために、高効率化が実現していると思われる。 今後もこの組み合わせでの高分子太陽電池の開発によ り高効率化がさらに進展するものと期待される。 

#### 4. 高分子ブレンド太陽電池

最後に、ドナー性材料もアクセプター性材料にも共 役高分子を用いた高分子ブレンド太陽電池について述 べる。これまでの高分子と低分子のブレンド膜に比べ ると、相分離が成長しやすく制御も困難である。その ため、高分子ブレンド太陽電池はフラーレンや非フラ ーレン分子などの低分子アクセプターを用いた高分子 太陽電池に比べると素子特性は低い値にとどまってい た。2010年ごろにはフラーレンを用いた高分子太陽 電池では10%を超えていたが、高分子ブレンド太陽 電池は2%以下の状況が長らく続いていた。沸点の低 い溶媒を用いて相分離構造の成長を抑制してから熱ア ニールにより構造を成長させることで、相分離構造を 励起子拡散長程度に制御することが可能となり、よう やく2%の壁を越えた<sup>31)</sup>。その後、ナフタレンジイ ミド骨格を有する電子移動度の高い電子アクセプター 性共役高分子 N2200 が開発されると<sup>32)</sup>、この共役高 分子あるいはその類似構造体を用いた高分子ブレンド 太陽電池により効率は飛躍的に向上するようになった。 高分子ブレンド太陽電池に対しても三元ブレンドを適 用することで、光捕集帯域を拡大することができ、効 率は6%を超えるようになった<sup>33)</sup>。その後、溶媒の 選択や分子量制御、電極界面のバッファ材料の工夫な どにより、図7に示すような素子について10%を超 える効率が報告されるようになった<sup>34)</sup>。ナフタレン ジイミド骨格の共役高分子はフラーレンと同様に電子 輸送性には優れるが、吸光係数はドナー性共役高分子 と比べると低く、光捕集の面ではやや劣る点が課題で ある。したがって、光捕集と電子輸送能を両立した新 材料が開発されることで、高分子ブレンド太陽電池の 効率はまだまだ向上すると期待される。

現時点では効率面ではやや劣るものの高分子ブレン ド太陽電池は、低分子を一部に用いた高分子太陽電池 よりも力学的強度や柔軟性の点で優れた特性を示すこ とが報告されている<sup>35)</sup>。また、低分子を用いた素子 では、拡散により凝集体が形成するため熱安定性に問 題があることも指摘されており、すべて高分子材料を 用いた高分子ブレンド太陽電池はその点でも優位性が あると期待される。実用面を考えると、架橋などにより熱安定性を高めたものが最終的には有利になると予 想される。

#### 5. おわりに

本稿では、高分子太陽電池の最近の進展について概 説した。発電機構については、過渡分光測定の研究に より素過程が詳細に検討され、共役高分子の結晶化や フラーレンのクラスター形成などが、電荷を効率よく 生成するために重要な役割を果たしていることが明ら かになりつつある。従来は、励起子から電荷へ解離す るには、ドナー材料とアクセプター材料のエネルギー 準位差が重要であると考えられてきたが、エネルギー 準位差が小さくても効率よく電荷生成する系が見出さ れ、新たな機構を検討することが求められている。発 電効率については、三元ブレンド素子や非フラーレン アクセプター材料の開発により、ここ数年で飛躍的に 向上している。現在では、高分子太陽電池の最高効率 は 17%を超えるまでに至っており、効率面では実用化 レベルにある。耐久性の面では、まだまだ課題がある ものの、高分子材料のみからなる高分子ブレンド太陽 電池では、高い力学特性、耐熱性が期待される。最終 的には発電材料を高分子化し、架橋などにより安定化 したものが、実用段階では用いられるのではないかと 考えられる。■9072字(スペース含める)

#### 文 献

- J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Nature*, 376, 498 (1995).
- 2) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, 270, 1789 (1995).
- 3) L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, and Y. Chen, *Science*, **361**, 1094 (2018).
- "Organic Solar Cells", W. H. Choy ed., Springer-Verlag, London (2013), 103.
- J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, J. Am. Chem. Soc., 132, 6154 (2010).
- 6) I. A. Howard, R. Mauer, M. Meister, and F. Laquai, J. Am. Chem. Soc., 132, 14866 (2010).
- 7) A. J. Barker, K. Chen, and J. M. Hodgkiss, J. Am. Chem. Soc., 136, 12018 (2014).
- 8) B. M. Savoie, A. Rao, A. A. Bakulin, S. Gelinas, B. Movaghar, R. H. Friend, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 2876 (2014).
- 9) Y. Tamai, K. Tsuda, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20338 (2014).
- 10) S. Gélinas, A. Rao, A. Kumar, S. L. Smith, A. W. Chin, J. Clark, T. S. van der Poll, G. C. Bazan, and R. H. Friend, *Science*, **343**, 512 (2014).
- 11) A. C. Jakowetz, M. L. Böhm, A. Sadhanala, S. Huettner, A. Rao, and R. H. Friend, *Nat. Mater.*, **16**, 551 (2017).
- 12) K. Kawashima, Y. Tamai, H. Ohkita, I. Osaka, and K. Takimiya, Nat. Commun., 6, 10085 (2015).
- 13) N. A. Ran, J. A. Love, C. J. Takacs, A. Sadhanala, J. K. Beavers, S. D. Collins, Y. Huang, M. Wang, R. H. Friend, G. C. Bazan, and T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, 28, 1482 (2016).
- 14) J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao, and H. Yan, *Nat. Energy*, **1**, 16089 (2016).
- 15) X. Xu, T. Yu, Z. Bi, W. Ma, Y. Li, and Q. Peng, Adv. Mater., 30, 1703937 (2018).

- 16) S. Chen, Y. Wang, L. Zhang, J. Zhao, Y. Chen, D. Zhu, H. Yao, G. Zhang, W. Ma, R. H. Friend, P. C. Y. Chow, F. Gao, and H. Yan, *Adv. Mater.*, **30**, 1804215 (2018).
- 17) W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys., 32, 510 (1961).
- 18) L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li, and Y. Yang, *Chem. Rev.*, **115**, 12633 (2015).
- 19) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, ACS Appl. Mater. Interfaces, 1, 804 (2009).
- 20) S. Honda, S. Yokoya H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, J. Phys. Chem. C, 115, 11306 (2011).
- 21) J.-S. Huang, T. Goh, X. Li, M. Y. Sfeir, E. A. Bielinski, S. Tomasulo, M. L. Lee, N. Hazari, and A. D. Taylor, *Nat. Photon.*, 7, 479 (2013).
- 22) 大北英生, 高分子, 64, 258 (2015).
- 23) 大北英生, 伊藤紳三郎, 化学, 71, 50 (2016).
- 24) M. Koppe, H.-J. Egelhaaf, G. Marks, C. Scharber, C. J. Brabec, P. Schilinsky, and C. N. Hoth, Adv. Funct. Mater., 20, 338 (2010).
- 25) V. Gupta, V. Bharti, M. Kumar, S. Chand, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **27**, 4398 (2015).
- 26) Y. Wang, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 27217 (2015).
- 27) J. Zhang, Y. Li, J. Huang, H. Hu, G. Zhang, T. Ma, P. C. Y. Chow, H. Ade, D. Pan, and H. Yan, *J. Am .Chem. Soc.*, **139**, 16092 (2017).
- 28) S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, and J. Hou, Adv. Mater., 30, 1800868 (2018).
- 29) H. Li, Z. Xiao, L. Ding, and J. Wang, Sci. Bull., 63, 340 (2018).
- 30) E. Zhou, K. Hashimoto, and K. Tajima, *Polymer*, **54**, 6501 (2013).
- 31) D. Mori, H. Benten, J. Kosaka, H. Ohkita, S. Ito, and K. Miyake, ACS Appl. Mater. Interfaces, 3, 2924 (2011).
- 32) H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, and A. Facchetti, *Nature*, 457, 679 (2009).
- 33) H. Benten, T. Nishida, D. Mori, H. Xu, H. Ohkita, and S. Ito, *Enegry Environ. Sci.*, 9, 135 (2016).
- 34) B. Fan, L. Ying, P. Zhu, F. Pan, F. Liu, J. Chen, F. Huang, and Y. Cao, *Adv. Mater.*, 29, 1703906 (2017).
- 35) T. Kim, J.-H. Kim, T. E. Kang, C. Lee, H. Kang, M. Shin, C. Wang, B. Ma, U. Jeong, T.-S. Kim, and B. J. Kim, *Nat. Commun.*, 6, 8547 (2015).

-----本文ここまで------

# **Digest for English Readers**

## Recent Progress in Polymer Solar

### Cells

Author's name: Hideo Ohkita Degree : Doctor of Engineering Affiliation: Kyoto University Job Title: Professor E-mail: ohkita@photo.polym.kyoto-u.ac.jp URL: http://www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp/



Author's name: Hyung Do Kim Degree : Doctor of Engineering Affiliation: Kyoto University Job Title: Assistant Professor E-mail: hyungdokim@photo.polym.kyoto-u.ac.jp URL: http://www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp/



Author's name: Yasunari Tamai Degree : Doctor of Engineering Affiliation: Kyoto University Job Title: Assistant Professor E-mail: tamai@photo.polym.kyoto-u.ac.jp URL: http://www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp/



Abstract: 160 Words 以内で記載してください。

Polymer solar cells have attracted increasing attention recently because they are lightweight, flexible, and colorful, and in addition, are suitable for highthroughput production by printing techniques. In this review, we will describe recent progress in polymer solar cells in terms of photovoltaic conversion mechanism and efficiency. As for the photovoltaic conversion mechanism, recent studies have shown that an energy offset in the HOMO or LUMO level would be not necessary for excitons to be dissociated into free charge carriers in polymer solar cells. This is one of the hottest topics in this community. As for the photovoltaic performance, ternary blends and nonfullerene acceptors have a great impact on the improvement in power conversion efficiency. As a result, the efficiency has exceeded 17% for tandem polymer solar cells based on non-fullerene ternary and binary blends. We also mention the future direction of polymer solar cells. 144 words

Keywords: 8 Words 以内で記載してください。 Polymer solar cell, conjugated polymer, fullerene, non-fullerene acceptor, ternary blend, transient absorption spectroscopy, tandem solar cell



図1 高分子太陽電池のエネルギー変換効率の変遷。橙色はポリパラフェ ニレンビニレン系共役高分子とフラーレン誘導体、紫色はポリチオフェン系 共役高分子とフラーレン誘導体、青色は狭バンドギャップ共役高分子とフ ラーレン誘導体、赤色はドナー共役高分子と非フラーレンアクセプター分子 を用いた高分子太陽電池を主に表す。挿入図は、高分子太陽電池の素子 構造の概略図を表す。黄色のドナーと水色のアクセプターが混合し、擬似 的な共連続構造を形成している。



図2 高分子太陽電池の発電素過程:①光吸収、②励起子拡散、③電荷移動、④電荷解離、⑤電荷回収。下段はドナー(黄色)とアクセプター(水色)のHOMO、LUMO準位図:左はドナー励起後にLUMOオフセットで電荷移動、 右はアクセプター励起後にHOMOオフセットで電荷移動する様子を表す。



図3 近赤外色素を導入した三元ブレンド高分子太陽電池の光電流増加機構。上: P3HTやPCBMが吸収できない近赤外光を色素が吸収し光電流を発生。下: 可視光を吸収したP3HTに励起子が生成し、界面に偏在する色素へ長距離エネルギー移動する(*R*<sub>0</sub>はフェルスター半径)。



図4 可視光共役高分子P3HT、近赤外共役高分子PCPDTBT、フラーレン 誘導体PCBMからなる三元ブレンド高分子太陽電池の発電機構。



図5 代表的な非フラーレンアクセプター分子の構造式: a) ペリレンジイミド 二量体分子di-PDI, b) 縮環共役系分子ITIC。



図6 非フラーレン三元ブレンドPTB7-Th:O6T-4F:PC<sub>71</sub>BMと非フラーレン ニ元ブレンドPBDB-T:F-Mのタンデム素子からなる高分子太陽電池の層構 造と発電層材料の構造式。



図7 PTzBI-Si:N2200高分子ブレンド太陽電池の層構造と発電層・電子輸送層材料の構造式。