

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⁸⁾や共役高分子の結晶性⁹⁾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・プッシュ・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

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¹⁹⁻²¹⁾。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

(图 3)

3.2 近赤外共役高分子の導入

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²⁴⁾。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^{25, 26)}。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、従来の二元ブレンド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、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²⁶⁾。

(图 4)

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 C_{70} 骨格の $PC_{71}BM$ 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、 $PC_{71}BM$ 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、フラレン誘導体に匹敵するあるいは凌駕する非フラレンアクセプター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

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²⁷⁾。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²⁸⁾。

(图 5)

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²⁹⁾。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³⁾。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 of 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³⁰⁾。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。

(图 6)

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レンや非フラ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³¹⁾。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³²⁾、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³³⁾。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³⁴⁾。ナフタレンジイミド骨格の共役高分子はフラ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。

(图 7)

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³⁵⁾。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)

- 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. Bente, and S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 20) S. Honda, S. Yokoyama, H. Ohkita, H. Bente, 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. Bente, 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. Bente, 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. Bente, T. Nishida, D. Mori, H. Xu, H. Ohkita, and S. Ito, *Energy 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-----

文 献

- 1) 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).
- 4) "Organic Solar Cells", W. H. Choy ed., Springer-Verlag, London (2013), 103.
- 5) J. Guo, H. Ohkita, H. Bente, 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. Bente, and S. Ito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20338 (2014).
- 10) S. Gelinas, 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. Huettnner, 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).

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 high-throughput 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 non-fullerene 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

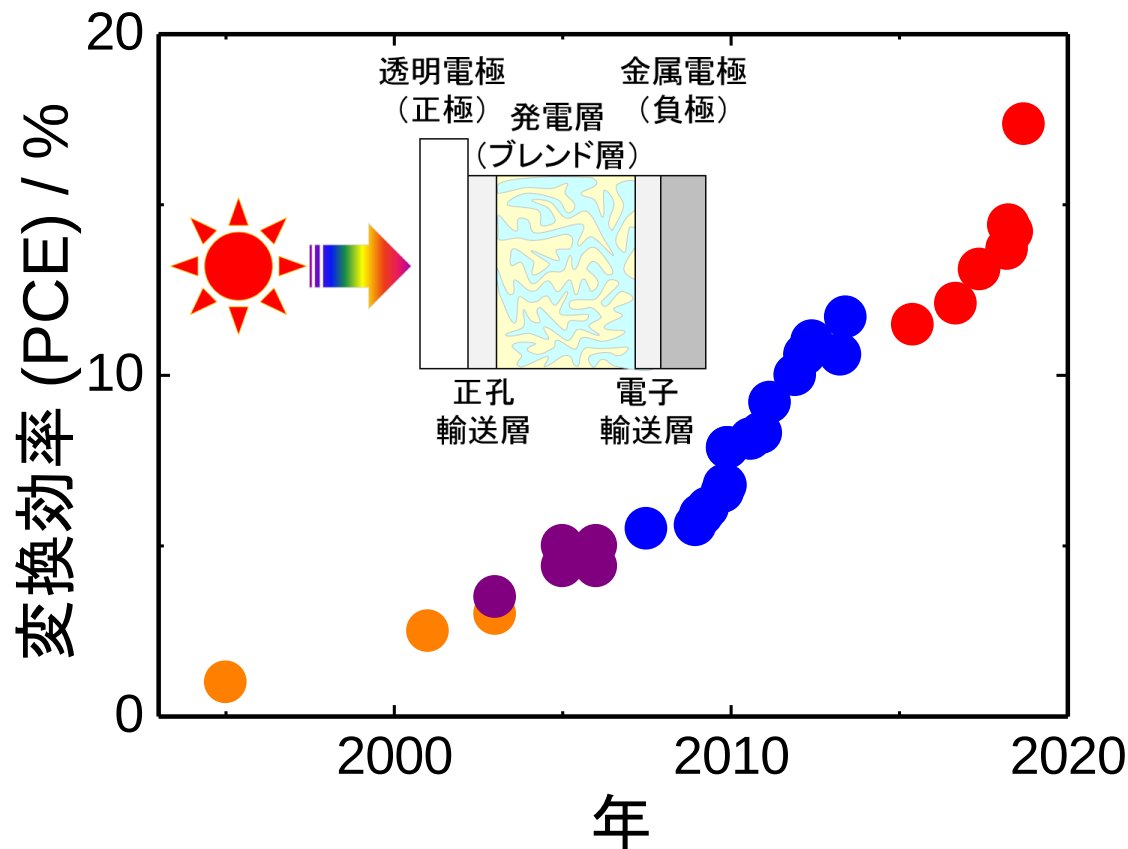


図1 高分子太陽電池のエネルギー変換効率の変遷。橙色はポリパラフェニレンビニレン系共役高分子とフラレン誘導体、紫色はポリチオフェン系共役高分子とフラレン誘導体、青色は狭バンドギャップ共役高分子とフラレン誘導体、赤色はドナー共役高分子と非フラレンアクセプター分子を用いた高分子太陽電池を主に表す。挿入図は、高分子太陽電池の素子構造の概略図を表す。黄色のドナーと水色のアクセプターが混合し、擬似的な共連続構造を形成している。

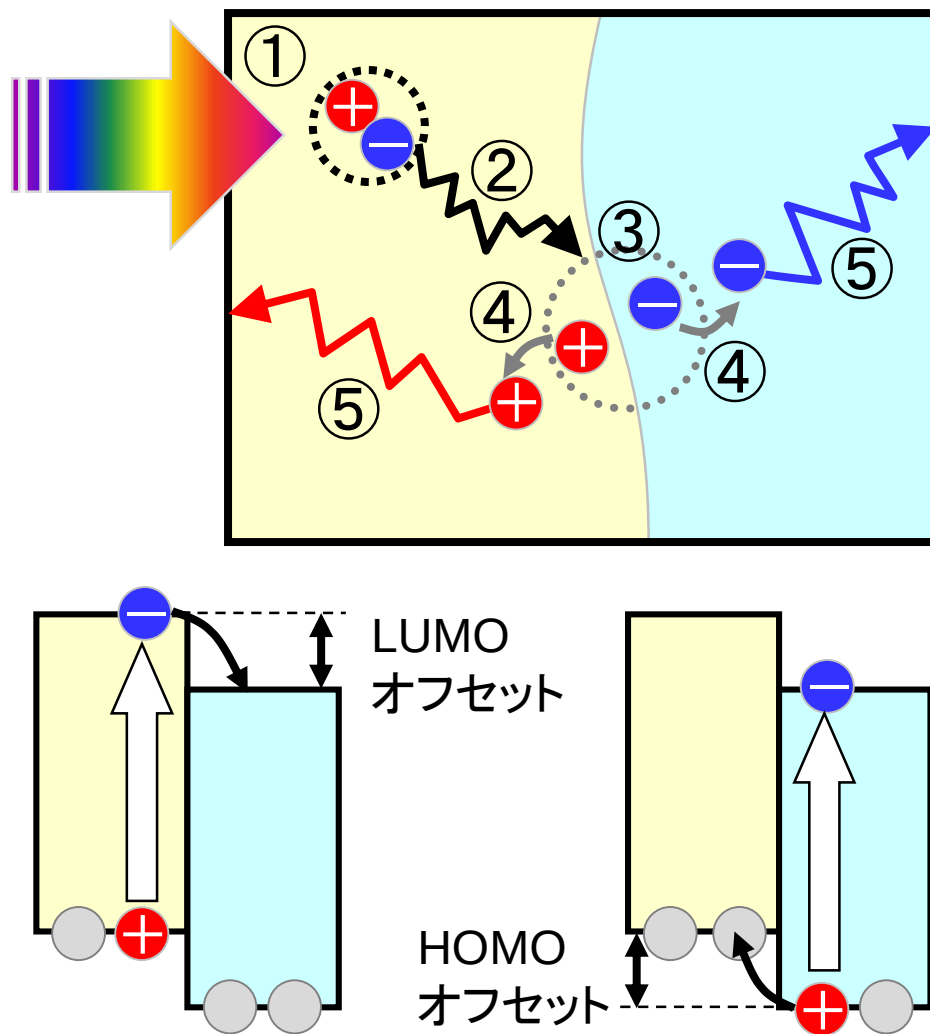


図2 高分子太陽電池の発電素過程：①光吸収、②励起子拡散、③電荷移動、④電荷解離、⑤電荷回収。下段はドナー（黄色）とアクセプター（水色）のHOMO、LUMO準位図：左はドナー励起後にLUMOオフセットで電荷移動、右はアクセプター励起後にHOMOオフセットで電荷移動する様子を表す。

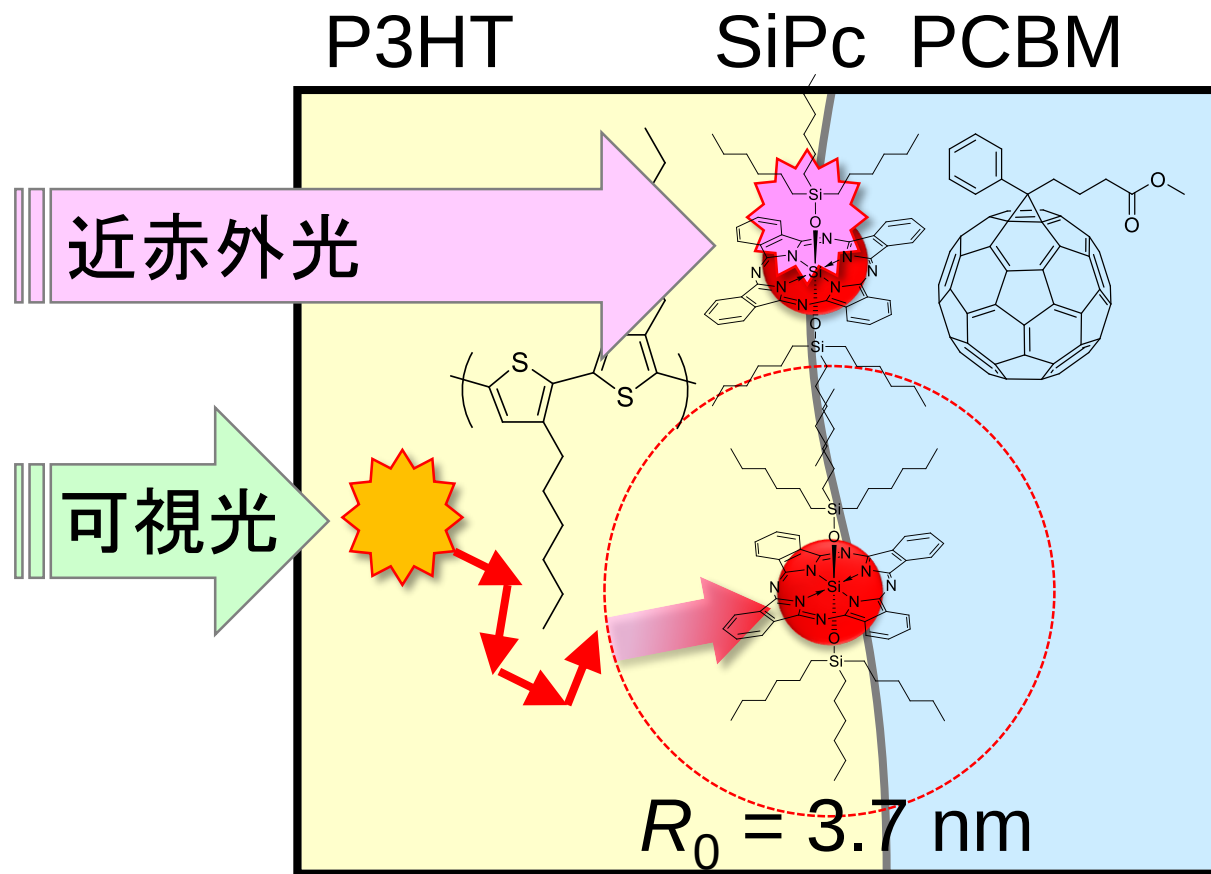
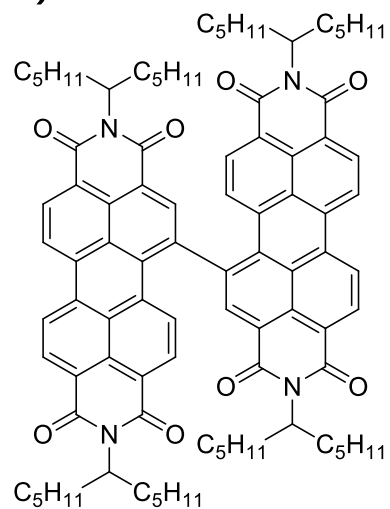


図3 近赤外色素を導入した三元ブレンド高分子太陽電池の光電流増加機構。上：P3HTやPCBMが吸収できない近赤外光を色素が吸収し光電流を発生。下：可視光を吸収したP3HTに励起子が生成し、界面に偏在する色素へ長距離エネルギー移動する(R_0 はフェルスター半径)。

a)



b)

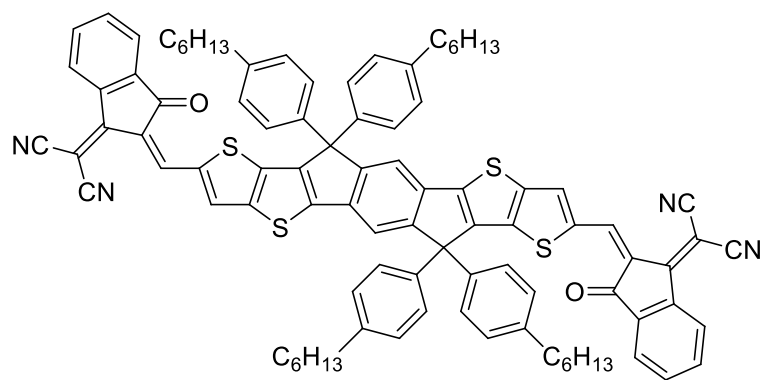
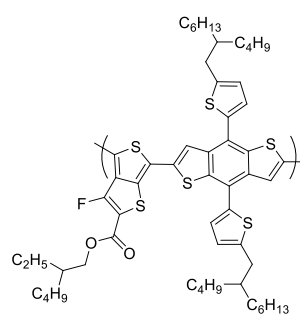
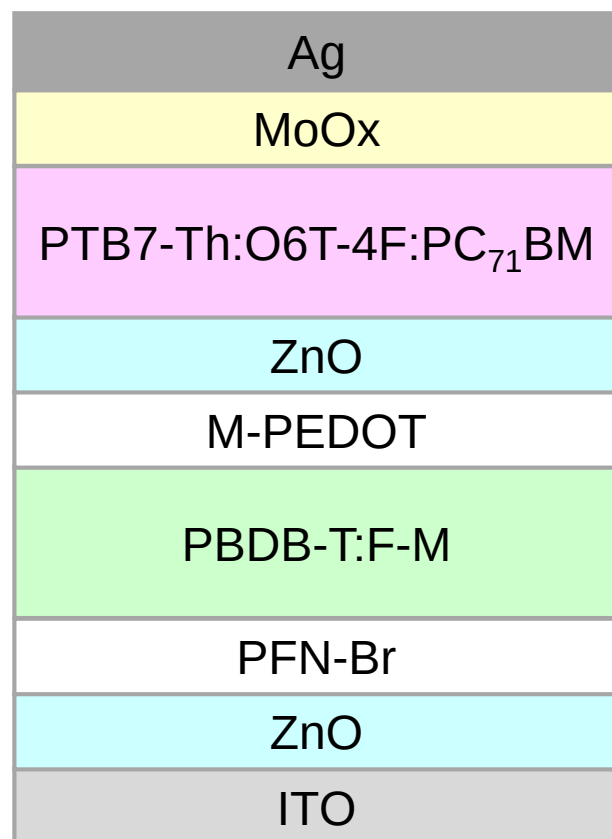
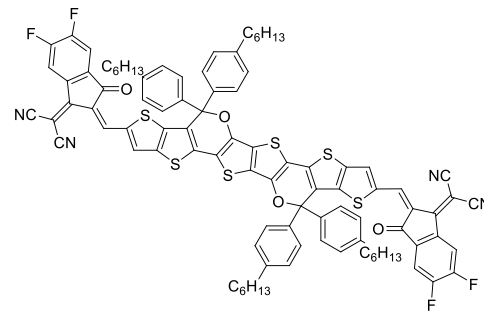


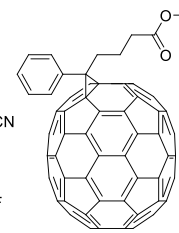
図5 代表的な非フラーレンアクセプター分子の構造式：a) ペリレンジイミド二量体分子di-PDI, b) 縮環共役系分子ITIC。



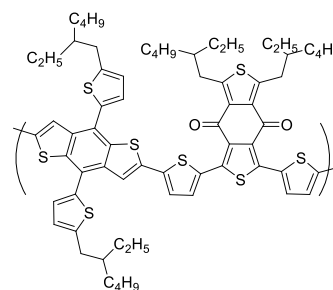
PTB7-Th



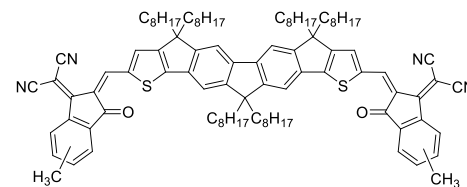
O6T-4F



PC₇₁BM

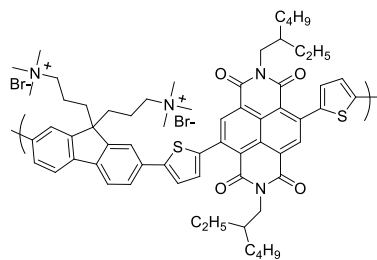


PBDB-T

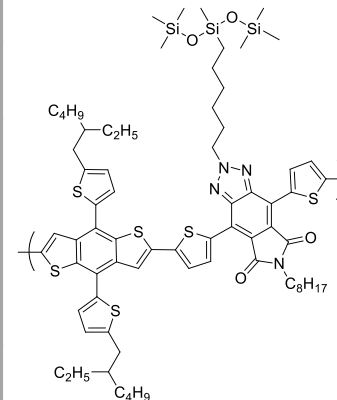
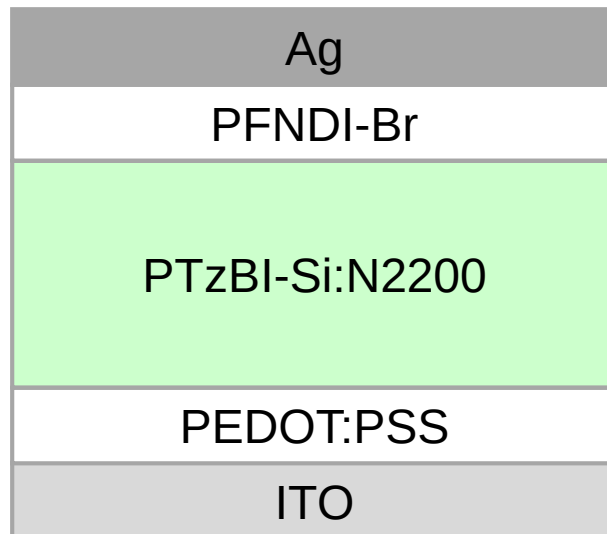


F-M

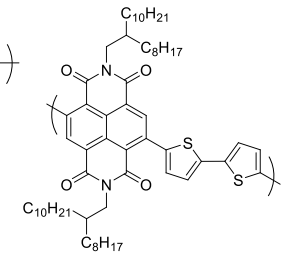
図6 非フラレン三元ブレンドPTB7-Th:O6T-4F:PC₇₁BMと非フラレン二元ブレンドPBDB-T:F-Mのタンデム素子からなる高分子太陽電池の層構造と発電層材料の構造式。



PFNDI-Br



PTzBI-Si



N2200

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。