

令和 4 年 4 月 6 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14115

研究課題名(和文) 超高移動度分子を用いた有機太陽電池

研究課題名(英文) Organic solar cells with high mobility materials

研究代表者

伊澤 誠一郎 (Izawa, Seiichiro)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：60779809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機太陽電池は低製造コストなどの利点から、将来のエネルギー変換デバイスとして大きな注目を集めている。これまで主に高分子材料の開発によりその光電変換効率は向上してきたが、未だ単結晶SiやGaAsなどの無機太陽電池には及ばない。そこで本研究では超高移動度分子を用いて界面構造を制御することで、有機太陽電池の効率向上に向けた知見を得ることを目指した。その結果、再結合損失の抑制には発電が起こるドナー/アクセプター界面近傍の3分子層以下の非常に薄い領域の結晶性が重要だということを明らかにした。さらに最も高移動度で結晶性の高い分子を用いた場合には、電圧損失を高効率無機太陽電池と同等の水準まで抑制できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では発電が起こる界面近傍の結晶性を向上できれば、有機太陽電池の光電変換効率を高効率無機太陽電池と同等の水準まで向上できること、つまり有機太陽電池で効率20%超も実現可能であることを示した。今回の成果は界面の構造が制御しやすい二層型のモデルデバイスで得られたものだが、今後、界面面積が大きく実用的なデバイス構造である混合型の有機太陽電池でも、新たな材料開発により同様に界面近傍の結晶性を制御できれば、有機太陽電池の光電変換効率を大幅に向上につながると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Reducing an energy loss in output voltage are critically important for further enhancing the efficiency of organic solar cells (OSCs). Here, we report that the OSCs with high charge mobility and highly crystalline donor (D) and acceptor (A) materials is able to reach open circuit voltage (VOC) close to theoretical limit and fill factor (FF) of near 0.8. The high crystallinity at the several molecular layers near to the D/A interface were important for realizing high VOC and FF. The reasons for high VOC and FF are that the highly crystalline D/A interface reduced the energy loss in output voltage related to the trap assisted recombination. Our results demonstrated that careful design of D/A interface enables us to approach high power conversion efficiency in OSCs close to theoretical limit of the single junction solar cells.

研究分野：有機光デバイス

キーワード：有機太陽電池 界面 移動度 電荷分離 電荷再結合

1. 研究開始当初の背景

有機太陽電池は低製造コスト、軽量性、柔軟性、環境調和性が高いなど多くの利点から次世代のエネルギー変換デバイスとして大きな注目を集めている。有機太陽電池では、半導体高分子を電子ドナー、フルーレン誘導体などの低分子材料を電子アクセプターとして、これらを混合して作製するデバイス構造であるバルクヘテロ接合が広く用いられている。これまで混合膜中のモルフォロジー制御、半導体高分子の狭バンドギャップ化による吸収波長の広域化、また近年では新たな低分子アクセプターの開発などにより有機太陽電池の光電変換効率の最高値は現段階で18%程度まで上昇した。数年前までは10%程度だった光電変換効率も、近年の急上昇でアモルファスシリコンなどを大きく上回り、いよいよ有機太陽電池の本格的な実用化が見える領域に到達しつつある。

有機太陽電池の学術的な次の展開として、光電変換効率の理論限界に近い値に到達しているGaAsや単結晶シリコン、またペロブスカイト太陽電池などの高効率無機太陽電池に、効率の観点でいかにして近づけるかを明らかにする必要があると考えている。まず現状、有機太陽電池が高効率無機太陽電池の光電変換効率に劣る原因について考察する。太陽電池の光電変換効率は、短絡電流密度、開放端電圧 (V_{oc})、曲線因子の三つのパラメータの積で表される。まず短絡電流密度については、太陽電池測定標準条件であるAM 1.5, 100 mW/cm²照射条件下で、25 mA/cm²に到達しており、吸収した光をどれだけ電流として取り出せるかの割合である内部量子収率は、高効率デバイスでは100%であることが証明されている。また曲線因子に関しても0.8程度が報告されており、短絡電流密度とともに高効率無機太陽電池と遜色ない値を実現できることがわかっている。一方、 V_{oc} は、半導体材料のバンドギャップエネルギーと比較した際のエネルギー損失が、無機太陽電池では理論限界程度まで抑制されている一方で、有機太陽電池ではその倍程度の大きな損失があることが知られている。つまり、このエネルギー損失をいかにして抑制し V_{oc} を向上させるが、今後の有機太陽電池の光電変換効率を向上していくための鍵であることがわかる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、有機太陽電池で光電変換が起こるドナー/アクセプター界面の構造を制御することで電圧損失の主要因である電荷再結合過程を抑制し、さらなる効率向上のための知見を得ることを目的とした。そこで分子振動との相互作用が小さな超高移動度分子を用い、電荷再結合損失の抑制を目指した。さらにそれらの分子の構造を変化させることで、ドナー/アクセプター界面近傍のみの結晶性を変化させ、界面最近傍の構造が有機太陽電池性能に与える影響を明らかにした。

3. 研究の方法

本研究では、有機トランジスタの分野で主に用いられてきた移動度が非常に高いドナー/アクセプター材料である、2,7-ジオクチル[1]ベンゾチエノ[3,2-b][1]ベンゾチオフェン(BTBT)と、N,N'-ジアルキル-3,4,9,10-ペリレンジカルボキシミド(C_n-PTCDI)を用いた(図1a)。さらにアクセプター材料のアルキル側鎖長を変化させることで、ドナー/アクセプター界面近傍での結晶性を変化させた。

それら材料を用い、真空蒸着法により各有機層を製膜し、二層型の有機太陽電池を作製した(図1b)。太陽電池作製、および測定は全て窒素雰囲気下で行った。太陽電池測定は、擬似太陽光照射下(AM 1.5, 100 mW/cm²)で行った。太陽電池性能の温度依存性測定は、クライオスタット中に太陽電池デバイスを装着し、そこに白色LED光を照射することで行った。材料の結晶性については、薄膜X線回折装置を用いて行った。

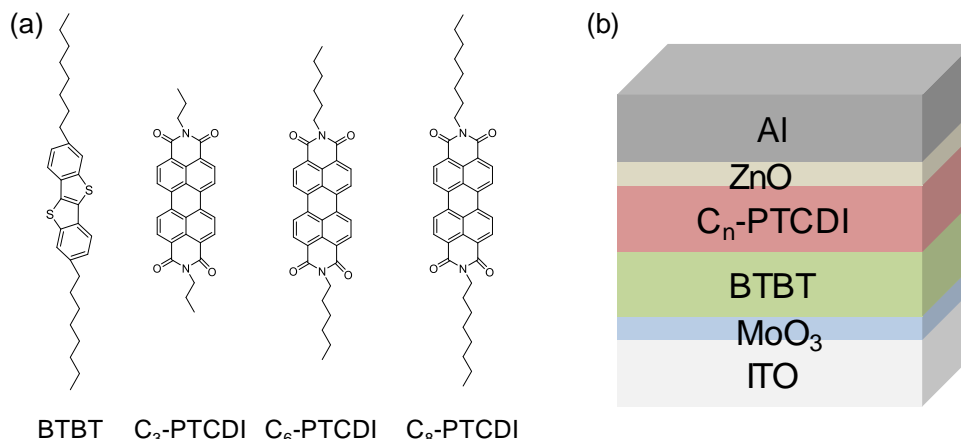


図1 (a)有機半導体材料の分子構造. (b) 二層型の有機太陽電池デバイスの構造の模式図.

4. 研究成果

有機太陽電池の無輻射再結合は、光励起された電荷対と有機半導体分子の熱振動がカップリングし、熱的に失活することで起こる。そこで、有機トランジスタ用途で開発された高移動度のベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体 (BTBT) とペリレンジイミド誘導体 (C_n -PTCDI) を、ドナー/アクセプター材料として用いることを考えた。高移動度材料中においては、電荷は分子間に広く非局在化するため、電荷-振動相互作用が抑制される。そのため、高移動度材料のドナー/アクセプターの組み合わせにおいて、再結合損失が抑制されることを期待した。さらに PTCDI の側鎖長を変化させることで意図的に結晶性を低下させ、電圧損失に与える影響を明らかにすることを目的とした。

まず側鎖の長さの異なる PTCDI の X 線回折測定を行った。その結果、側鎖が長くなると X 線回折のピーク強度が大幅に上昇し、結晶性が向上することがわかった。これは長鎖のアルキル側鎖のファスナー効果によって、分子間のパッキングが促進されたためである。

そこで BTBT を電子ドナー、三種類の C_3 -, C_6 -, C_8 -PTCDI を電子アクセプターとして用い、それらを真空蒸着により積層し、二層型のモデルデバイスを作製した。それらデバイスの擬似太陽光照射下での電流電圧測定を行ったところ、ペリレンジイミド誘導体の側鎖が C_3 から C_8 に長くなるごとに V_{oc} が 0.76 V から 1.01 V まで、0.25 V も大幅に向上することがわかった (図 2a)。さらに C_8 -BTBT/ C_8 -PTCDI のデバイスにおいては、電荷再結合過程の電場依存性に相当する曲線因子も 0.79 と真空蒸着で作製した有機太陽電池では最高の値を示すことがわかった。

そこでまず、D/A 界面近傍での結晶性が V_{oc} に与える影響を明らかにするため、D/A 界面近傍のみ高結晶性の C_8 -PTCDI を薄く積層し、界面から離れた領域には結晶性の低い C_3 -PTCDI を用いた BTBT/ C_8 -PTCDI/ C_3 -PTCDI 三層型のデバイスを作製した。 C_8 -PTCDI の膜厚を 0~50 nm まで変化させると、6 nm 以上のデバイスで、 C_8 -BTBT/ C_8 -PTCDI のデバイスで得られた高い V_{oc} 、曲線因子が維持されることがわかった (図 2b)。 C_8 -PTCDI の分子長は約 2 nm である。つまり、 V_{oc} は D/A 界面近傍の 3 分子層以内の物性に左右され、高い V_{oc} を得るためには D/A 界面最近傍の数分子層の結晶性が重要であることがわかった。

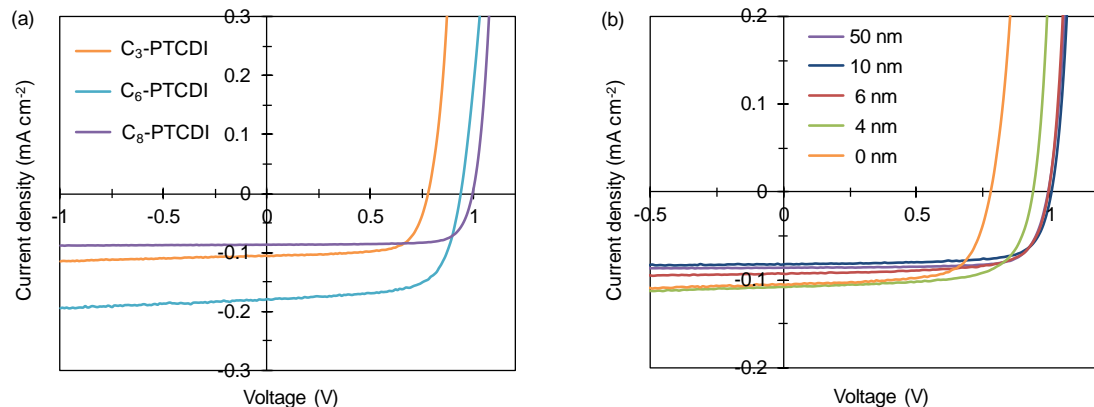


図 2(a) 結晶性の異なる分子を用いたデバイスの J - V 曲線。(b) 界面近傍に挿入した高結晶性層の厚さを変化させたときの J - V 曲線。

さらに再結合損失について定量化するため、温度可変 J - V 測定を行った。電荷再結合中間体である電荷移動 (CT) 状態のエネルギー: E_{CT} は、絶対零度での eV_{oc} に相当することがわかる。一方、温度依存の項は再結合によるエネルギー損失を表す。 V_{oc} の温度依存性の低温極限から、側鎖長の異なる三種類のデバイスの E_{CT} をそれぞれ求めると、1.24~1.27 eV とほとんど変化しないことがわかった (図 3a)。つまり、側鎖長の変化による 0.25 V の大幅な V_{oc} 向上は、エネルギー項の変化ではなく、再結合損失が大幅に抑制されたためであることがわかった。

ここで、 E_{CT} と eV_{oc} の再結合損失によるエネルギー差についてこれまでの有機太陽電池の報告例と併せてプロットした。これまでの有機太陽電池は、再結合によるエネルギー損失が 0.5 eV 以上ある一方で、今回の高移動度・高結晶性の D/A 分子を用いた太陽電池においては、結晶性が高くなるにつれて減少していき、 C_8 -BTBT/ C_8 -PTCDI では 0.3 eV 弱と、高効率無機太陽電池と同等の水準までエネルギー損失を抑制できることがわかった (図 3b)。つまり、結晶性などの D/A 界面近傍の分子間相互作用を制御することで余剰な再結合損失を抑制出来れば、有機太陽電池においても高効率無機太陽電池と同等の水準まで V_{oc} ロスを抑制できることがわかった。

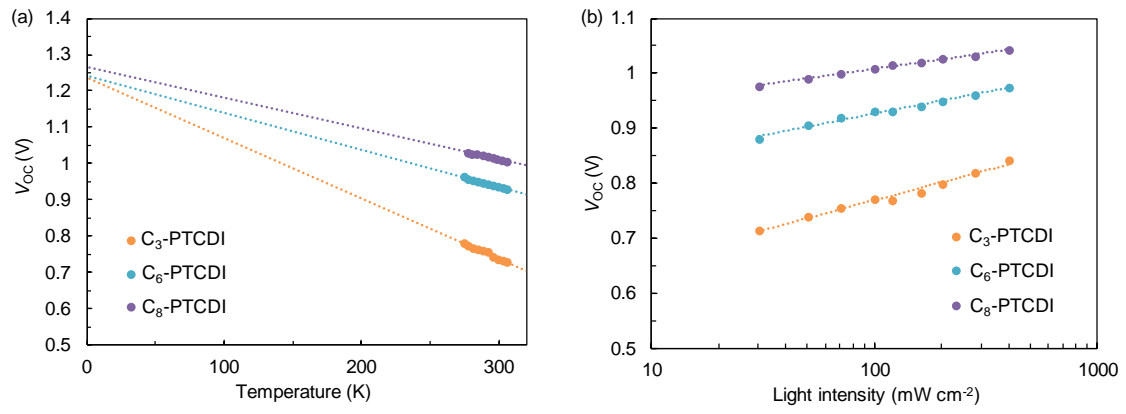


図 3(a) 結晶性の異なるデバイスの V_{oc} の温度依存性. (b) これまでの有機太陽電池 (×印) を含めた E_{CT} 対 V_{oc} プロット.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 JiHyun Lee, Armand Perrot, Masahiro Hiramoto, Seiichiro Izawa | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Photoconversion Mechanism at the pn-Homojunction Interface in Single Organic Semiconductor | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Materials | 6. 最初と最後の頁 1727-1734 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13071727 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Keisuke Fujimoto, Seiichiro Izawa, Ayumu Takahashi, Toshiyasu Inuzuka, Kazutaka Sanada, Masami Sakamoto, Yasuo Nakayama, Masahiro Hiramoto, Masaki Takahashi | 4. 巻 16 |
| 2. 論文標題 Curved Perylene Diimides Fused with Seven Membered Rings | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal | 6. 最初と最後の頁 690-695 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100066 SECTIONS | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Fujimoto Keisuke, Izawa Seiichiro, Arikai Yusaku, Sugimoto Shinya, Oue Hirona, Inuzuka Toshiyasu, Uemura Naohiro, Sakamoto Masami, Hiramoto Masahiro, Takahashi Masaki | 4. 巻 85 |
| 2. 論文標題 Regioselective Bay Functionalization of Perylenes Toward Tailor Made Synthesis of Acceptor Materials for Organic Photovoltaics | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ChemPlusChem | 6. 最初と最後の頁 285 ~ 293 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.201900725 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Izawa Seiichiro, Shintaku Naoto, Kikuchi Mitsuru, Hiramoto Masahiro | 4. 巻 115 |
| 2. 論文標題 Importance of interfacial crystallinity to reduce open-circuit voltage loss in organic solar cells | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Letters | 6. 最初と最後の頁 153301 ~ 153301 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5114670 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Izawa Seiichiro, Perrot Armand, Lee Ji-Hyun, Hiramoto Masahiro | 4. 巻 71 |
| 2. 論文標題 Organic pn homojunction solar cell | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Organic Electronics | 6. 最初と最後の頁 45 ~ 49 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2019.04.039 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Seiichiro Izawa, Naoto Shintaku, Masahiro Hiramoto | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Effect of Band Bending and Energy Level Alignment at the Donor/Acceptor Interface on Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 2914-2918 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b01134 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Mitsuru Kikuchi, Masaki Hirota, Thidarat Kunawong, Yusuke Shinmura, Masahiro Abe, Yuichi Sadamitsu, Aye Myint Moh, Seiichiro Izawa, Masanobu Izaki, Hiroyoshi Naito, Masahiro Hiramoto | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 Lateral Alternating Donor/Acceptor Multilayered Junction for Organic Solar Cells | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials | 6. 最初と最後の頁 2087-2093 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.8b02135 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Seiichiro Izawa, Masahiro Hiramoto | 4. 巻 47 |
| 2. 論文標題 Doping for Controlling Donor/Acceptor Interfacial Structure in Organic Solar Cells | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 The Review of Laser Engineering | 6. 最初と最後の頁 151-155 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊澤 誠一郎, 藤本 圭佑, 高橋 雅樹, 平本 昌宏 |
| 2. 発表標題 ペリレンジイミドの精密合成による有機太陽電池の電圧損失削減 |
| 3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 伊澤 誠一郎 |
| 2. 発表標題 有機半導体界面で起こる電荷分離と再結合 |
| 3. 学会等名 応用物理学会北陸・信越支部講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 伊澤 誠一郎, 藤本 圭佑, 高橋 雅樹, 平本 昌宏 |
| 2. 発表標題 ペリレンジイミドのベイ位置の修飾による有機太陽電池の電圧損失削減 |
| 3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊澤 誠一郎, 藤本 圭佑, 高橋 雅樹, 平本 昌宏 |
| 2. 発表標題 高結晶性ペリレンジイミド二量体の開発と有機太陽電池への応用 |
| 3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊澤 誠一郎 |
| 2. 発表標題 有機太陽電池の電圧損失抑制のための界面構造探索と新規分子の開発 |
| 3. 学会等名 2020年 電子情報通信学会総合大会（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Seiichiro Izawa, Naoto Shintaku and Masahiro Hiramoto |
| 2. 発表標題 Controlling Donor/Acceptor Interfacial Structures in Organic Solar Cells |
| 3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics & BioElectronics (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Seiichiro Izawa, Naoto Shintaku, Masahiro Hiramoto |
| 2. 発表標題 Effect of Interfacial Donor/Acceptor Structures on Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells |
| 3. 学会等名 The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊澤 誠一郎, 新宅 直人, 菊地 満, 平本 昌宏 |
| 2. 発表標題 バンド伝導材料による有機太陽電池の開放端電圧ロスの抑制 |
| 3. 学会等名 第79回応用物理学会 秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊澤 誠一郎, 新宅 直人, 平本 昌宏 |
| 2. 発表標題 ドーピングによる有機太陽電池界面でのエネルギー準位接続制御 |
| 3. 学会等名 第67回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 伊澤 誠一郎, Perrot Armand, Lee JiHyun, 平本 昌宏 |
| 2. 発表標題 pnホモ接合有機太陽電池 |
| 3. 学会等名 第66回応用物理学会 春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 伊澤 誠一郎, 平本 昌宏 |
| 2. 発表標題 有機薄膜太陽電池における界面のエネルギー準位接続制御 |
| 3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 Masahiro Hiramoto, Seiichiro Izawa | 4. 発行年 2021年 |
| 2. 出版社 Springer | 5. 総ページ数 267 |
| 3. 書名 Organic Solar Cells Energetic and Nanostructural Design | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

有機太陽電池の電圧損失の抑制に成功
https://www.ims.ac.jp/news/2019/10/16_4448.html
色素分子の精密合成で有機太陽電池の電圧損失を3割削減に成功
https://www.ims.ac.jp/news/2020/02/05_4552.html

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|