

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05979・19K21129

研究課題名(和文)三元系有機太陽電池の活性層界面制御を指向した新規半導体材料の開発

研究課題名(英文) Development of semiconductor materials for ternary solar cells to control the interface of the active layer

研究代表者

齋藤 慎彦 (Saito, Masahiko)

広島大学・工学研究科・助教

研究者番号：10756315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：高結晶性半導体ポリマーPTzBTとn型材料PCBMをホストとして少量(6wt%)の第3成分材料を添加した少量添加型太陽電池は従来のPTzBT/PCBM系素子に比べて大幅に変換効率が向上した。中でも第3成分材料としてITICを用いた場合は従来の7.5%から11%近くまで効率が向上した。また、第3成分は少量添加であるにもかかわらず、第3成分の吸収帯の外部量子収率はPTzBTとほぼ同等の効率を示した。また、活性層の膜厚は370 nmと従来のPTzBT/PCBM系素子よりも厚い膜厚で最高効率を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の有機薄膜太陽電池はp型とn型の二種の材料で活性層を構成するが、本研究では三種類の材料を用いることで幅広い波長の光を吸収して発電させることで光電変換効率の向上を達成した。特に第3成分に使用する量が非常に少なく住むため、高価な材料を用いた場合でも少量しか用いなくて良いため、低コストで高効率な太陽電池を作製する上で非常に有効である。また、第3成分を変えることで発電させたい波長を可視光から近赤外光まで様々な波長の光を吸収して発電させることができるため、非常に興味深いと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this project, a ternary system composed of a thiazolothiazole-thiophene polymer (PTzBT) and PCBM with a small amount (ca. 6 wt%) of the third component of ITIC, IT-4F, IEICO-4F, and 3TT-FIC greatly improved the efficiency up to 10.3% (JSC = 16.5 mAcm⁻², VOC = 0.89 V, FF = 0.70) from those of the PTzBT:PCBM binary system (7.5%: JSC = 11.3 mAcm⁻², VOC = 0.87 V, FF = 0.76). Furthermore, modification of the polymer structure has led to the efficiency close to 11%. We note that this is probably the smallest third component ratio for ternary blend cells that exhibit efficiencies over 10%. Interestingly, although this ternary blend system included only 6 wt% of the third component, the external quantum efficiency at the third component absorption was similar to that at the polymer absorption. In addition, optimal active layer thickness of the PTzBT:PCBM:third component ternary blend cells was as thick as 370 nm.

研究分野：Organic Photovoltaics

キーワード：Semiconducting Polymer Organic Photovoltaic Organic Semiconductor Solar Cell

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池(OPV)は軽量、フレキシブルなどの利点から次世代太陽電池として注目され、実用化に向けてエネルギー変換効率の向上を目指し研究開発が行われている。OPVは主にp型とn型の二種の材料を混合することで発電する二元系が主流である。しかし、近年は高効率化に向けて二元系にp型もしくはn型の材料を第三成分として加えた三元系太陽電池が研究されている。これは、二種の材料では捕集できない波長領域を第三成分材料で補完することで効果的に太陽光を捕集するためである。三元系太陽電池は三種の材料を1:1:1で混合するパラレル型がほとんどである(Adv. Mater., 2013, 25, 4245)。一方で報告例はわずかであるが、第三成分を少量(1:1:0.2程度)加えることで効果的に発電する添加型太陽電池がある。これは材料の表面エネルギーの違いを利用して第一成分と第二成分の界面に第三成分を分散させ、効果的に発電できるためである(Adv. Mater., 2015, 27, 5868)。少量添加型は異なる吸収帯を持つ第三成分、第四成分を界面に分散させ、太陽光を幅広く捕集できる多元系太陽電池が可能となる。そのため、非常に高効率となる可能性を秘めているものの、現状の変換効率は4~5%程度と主流であるパラレル型(~12%)に比べて大きく水を開けられている。この要因は添加型の報告例が少なく、添加型を指向した第三成分材料の開発がほとんど行われていないことが要因である。

2. 研究の目的

本研究では、チアゾロチアゾールとチオフェンからなる高結晶性p型半導体ポリマーPTzBTとn型材料であるPCBMをホストとして第3成分(ゲスト)に少量の非フルーレン型n型材料を用いた少量添加型三元系有機薄膜太陽電池を開発し、高効率化を目指して材料開発および太陽電池素子の最適化を行っていく。特に、第3成分材料には近赤外領域まで吸収帯を有する材料を用いることで、幅広い吸収を可能とし、短絡電流密度の向上による高効率化を目指す。

3. 研究の方法

PTzBT/PCBM系をホストとして、第3成分に用いる長波長領域に吸収帯を有する非フルーレン型n型材料(図1)の種類、添加量などを検討していくことで高効率化および少量添加型三元系太陽電池のメカニズムに関して調査した。

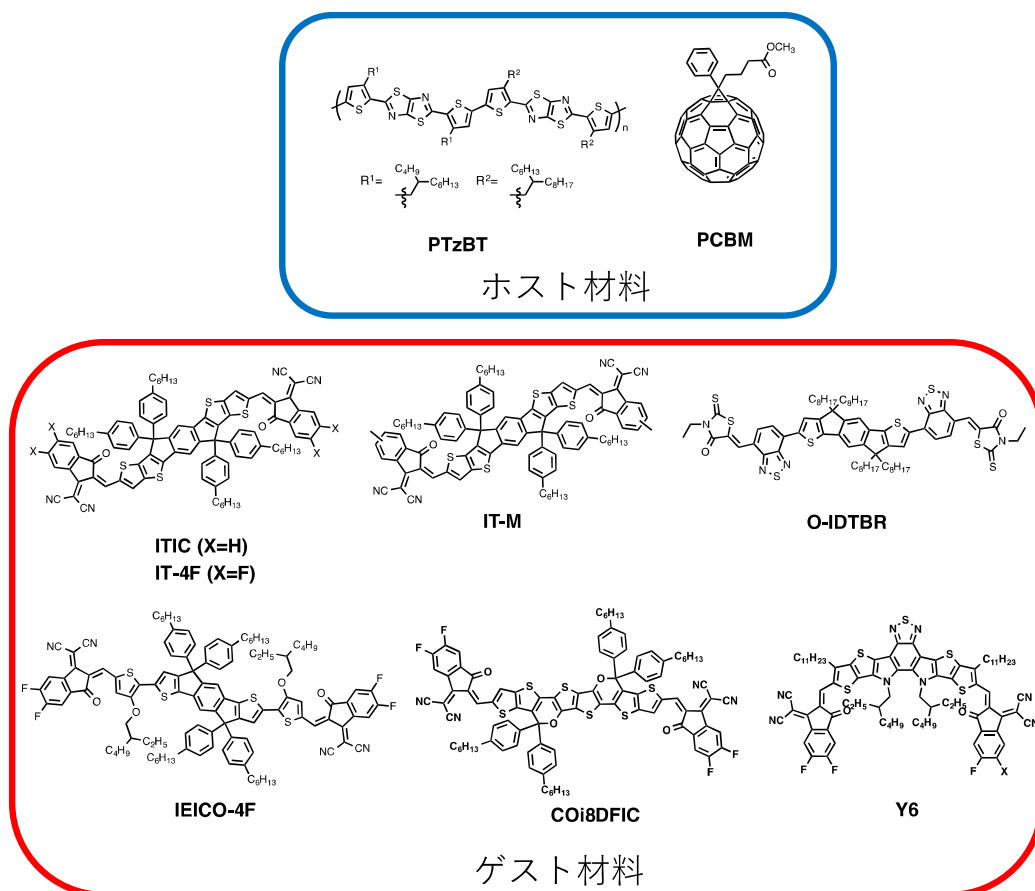


図1 本研究で用いるホスト材料およびゲスト材料の化学構造

4. 研究成果

まず、第三成分となる非フラーレン n 型材料の合成検討と近赤外領域まで吸収帯を有する非フラーレン n 型材料を第三成分材料として添加する検討を行った。非フラーレン n 型材料として ITIC、IT-4F、IT-M、0-IDTBR などの可視光領域を幅広く吸収する(～800 nm) 材料だけでなく、IEICO-4F、C0i8DFIC、Y6 といった近赤外領域(～950 nm)まで吸収帯を有する材料を用いて少量添加型三元系太陽電池を作製、評価した。

従来の PTzBT/PCBM 系に PTzBT:PCBM:第 3 成分比が 1:2:0.2 の比率で添加したところ、ITIC や IT-M、IT-4F などでは従来の PTzBT/PCBM の二元型素子(～7.5%) 比べて大幅に変換効率が向上し、10%を超える光電変換効率を示した。また、IEICO-4F や C0i8DFIC は変換効率が 9%程度ではあるものの、外部量子効率は非フラーレン n 型材料の領域でも 50%程度までは発電しており、開放電圧(V_{oc}) - バンドギャップで定義されるエネルギーロスは 0.5 eV を下回る値まで低下することが明らかとなった。この第 3 成分の添加量は全体のわずか 6%と非常に少ない添加量であるにもかかわらず効果的に発電を行なっていることが明らかとなった。

一方で、0-IDTBR や Y6 を用いた場合、外部量子効率は 20%程度と低下しており、これは 0-IDTBR や Y6 の結晶性が高いため、PTzBT と PCBM との界面に分散していないことが示唆され、第三成分材料の結晶性も重要な要素であることが明らかとなった。

第 3 成分材料の添加量の変化による OPV 特性の変化を調査するため、ITIC を第 3 成分として用い、添加量を 1:2:0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 と増やすと PTzBT, PCBM, ITIC 全ての吸収帯の波長領域で外部量子収率は低下し、変換効率も大きく低下することが明らかとなった。これは、ITIC の添加量が増加するにつれて PTzBT の結晶性が低下し、結果としてホールおよび電子移動度を低下させていることが原因であることが明らかとなった。

また、さらなる高効率化を目指し p 型ポリマーの改良も行なった。PTzBT の側鎖の一部をアルキル鎖かたエステル基に変換した PTzBTE (図 2) は PTzBT よりも深い HOMO を有し、開放電圧は 0.03V ほど向上した。これにより変換効率は 11%近くまで向上するとともに有機薄膜太陽電池の変換効率向上のボトルネックの一つと考えられているエネルギーロスをさらに低下させることに成功した。

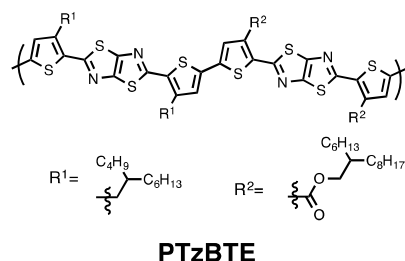


図 2 PTzBTE の化学構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Saito Masahiko, Fukuhara Tomohiro, Kamimura Satoshi, Ichikawa Hiroyuki, Yoshida Hiroyuki, Koganezawa Tomoyuki, Ie Yutaka, Tamai Yasunari, Kim Hyung Do, Ohkita Hideo, Osaka Itaru	4. 巻 10
2. 論文標題 Impact of Noncovalent Sulfur-Fluorine Interaction Position on Properties, Structures, and Photovoltaic Performance in Naphthobisthiadiazole Based Semiconducting Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1903278 ~ 1903278
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/aenm.201903278	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 齋藤慎彦, 尾坂格
2. 発表標題 有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた材料開発
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 齋藤慎彦, 尾坂格
2. 発表標題 アモルファスポリマー膜を用いた高効率有機薄膜太陽電池
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiko Saito, Itaru Osaka
2. 発表標題 Efficient Ternary Blend Solar Cells With a Very Small Amount of Third Component
3. 学会等名 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 Masahiko Saito, Itaru Osaka
2. 発表標題 Efficient Ternary Blend Solar Cells With a Very Small Amount of Third Component
3. 学会等名 International Polymer Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiko Saito, Itaru Osaka
2. 発表標題 Efficient Ternary Blend Solar Cells With Small Energy Loss
3. 学会等名 The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤 慎彦、神村知伺、鈴木康人、家裕、尾坂 格
2. 発表標題 ナフトビスチアジアゾール系ポリマーへのフッ素導入が物性と太陽電池特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------------------------	-----------------------	----