

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288060

研究課題名(和文)電子機能性共役高分子の科学に基づく高分子薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文)Development of polymer solar cells based on the science of conjugated polymers

研究代表者

伊藤 紳三郎 (ITO, Shinzaburo)

京都大学・国際高等教育院・教授

研究者番号：50127049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：共役高分子は光吸収、発光、電荷輸送能をあわせもつ次世代の有機半導体である。共役高分子を基幹材とする有機薄膜太陽電池は、印刷技術をベースに、高速で大量に、低環境負荷かつ低コストで生産できるため、これからの環境問題やエネルギー問題を解決する一つ的手段として注目されている。本研究では、p型とn型共役高分子のブレンド薄膜を発電層に用いる高効率全高分子型太陽電池の開発を目指した。その結果、2%不足であったエネルギー変換率を6.7%にまで向上することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Conjugated polymer-based organic solar cells have gained increasing attention as an inexpensive source of renewable energy owing to their unique advantages, which include high throughput and large-area production with low-cost printing processes. In this research, all-polymer solar cells based on a blend film of two types of conjugated polymers acting as a p-type and n-type semiconductors have been developed. Optimization of the blend morphology and fine tuning of the polymer semiconducting properties have increased the power conversion efficiencies of the device from 2.0 to 6.7%.

研究分野：化学

キーワード：エネルギー変換 有機薄膜太陽電池 機能性高分子 共役高分子 高分子相分離 電荷分離 電荷再結合

1. 研究開始当初の背景

近年盛んに開発が進められている共役高分子は、光吸収、発光、電子ドナー/アクセプター性、電荷輸送能をあわせもつ高分子半導体であり、次世代の光電子機能材料として様々な応用分野での活躍が期待できる。そのなかでも、共役高分子を用いた太陽電池(有機薄膜太陽電池)は、深刻化する環境問題やエネルギー問題を解決しうる一つの手段として注目されている。これまでの研究の主流は、*p*型半導体として共役高分子を、*n*型半導体として低分子のフラーレン化合物とをブレンドして作製する有機薄膜で行われてきた。一方で、共役高分子は本来、有機薄膜太陽電池の *n* 型半導体としても優れた能力を有するにも関わらず、共役高分子の *p/n* ブレンド薄膜を発電層とする全高分子型太陽電池は、期待される成果を上げられずにいる。

2. 研究の目的

本研究では、これまで成功例がなく低効率なために研究が立ち遅れている全高分子型太陽電池に対し、高分子の基礎科学に基づいた構造制御、分光解析による機能発現の原理解明を通して、エネルギー変換効率(PCE)の向上を実現することにある。まず、高分子科学の立場から、共役高分子の *p/n* 相分離ナノ構造を支配する要因を明らかにし、次に、光電変換に求められる最適ナノ構造の下で発現される、光励起エネルギーの拡散現象、電荷分離、電荷再結合等の反応素過程をレーザー過渡吸収分光測定を駆使して解析する。これにより、「構造から機能」に至る道筋を明確に実証するとともに、科学的根拠に基づいた高効率化のための応用・展開研究を進め、高効率全高分子型太陽電池を創出する。

3. 研究の方法

(1) 構造が明確な共役高分子による相分離構造の特性解析と構造制御

分子量分散、位置規則性が均一な試料を広い分子量の範囲で作製した。これら試料のガラス転移温度、結晶/非晶性等の基本物性を評価し、共役高分子鎖の構造特性と相分離構造の相関を明らかにした。ここでは、ナノスケールでの相分離構造を可視化し解析する手段として、電流計測原子間力顕微鏡を導入し評価をおこなった。

(2) 分光解析による相分離ナノ構造に依存した光電変換素過程の解明

共役高分子の相分離系における、励起子拡散、電荷移動、電荷分離、電荷再結合など、フェムト秒からナノ秒の広い時間帯で起こる光電変換の各素過程を、薄膜過渡吸収分光法(時間分解能 100 fs)を用いて計測した。相分離構造が明確な高分子薄膜を試料として実験をおこない、ナノ構造に依存した光電変換機能の解明を素過程の観点からおこなった。

(3) 高効率全高分子型太陽電池の設計

明らかにした最適相分離構造と光電変換機構の知見を基に、光吸収波長、HOMO-LUMO エネルギー準位、電荷移動度などの電子物性も考慮しながら、*p*型高分子、*n*型高分子の組み合わせを最適化し、高効率な全高分子型太陽電池の開発をおこなった。

(4) 光・電子機能を分担した3成分共役高分子相分離系の設計

従来の *p/n* 二元相分離系の限界を超えるため、材料機能を分担し、互いに欠点を補完できる三元相分離系を提案した。エネルギー変換効率の更なる高効率化を達成することで、その有用性を証明した。

4. 研究成果

(1) 構造が明確な共役高分子による相分離構造の特性解析と構造制御

相分離を支配する共役高分子鎖の構造特性の一つとして分子量に注目し、その効果を検討するため、数平均分子量(M_n)が 4,900 から 28,000 g mol^{-1} の範囲で系統的に異なる共役高分子を準備し、ブレンド薄膜を作製した。図1には M_n が 4,900 g mol^{-1} (*L*-Polymer) と 28,000 g mol^{-1} (*H*-Polymer) の試料を *n* 型材料に用いた太陽電池の電流密度-電圧($J-V$) 曲線を示す。破線は 100 °C で 10 分間、実線は 140 °C で 10 分間熱アニールすることで素子特性の最適化を試みた結果である。100 °C の熱アニールでは、両素子ともに、4 mA cm^{-2} 近い短絡電流密度(J_{sc})を達成したが、曲線因子(FF)は低くなった。100 °C での結果は、相分離ネットワークの形成が不十分なために、生成した電荷キャリアを効率よく輸送できていないことを示唆している。電荷輸送特性を向上させるため、140 °C で熱アニールを行ったところ、*L*-Polymer を用いた素子ではドメイン成長によって J_{sc} が低下し、PCE の向上は達成できなかった。一方で、*H*-Polymer を用いた素子では、 J_{sc} の低下を招くことなく FF を増加することができ、PCE は 1.4 倍向上した。これは分子量の高い共役高分子を用いることで、(i) 高分子鎖の拡散・緩和時間が長くなり、より高

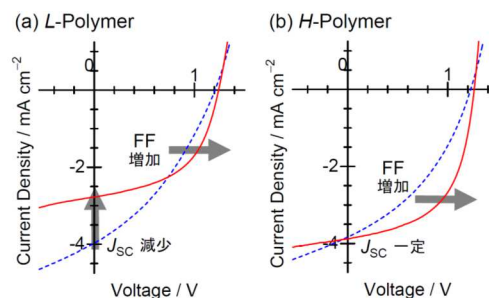


図1. (a) *L*-Polymer と (b) *H*-Polymer から作製した素子の $J-V$ 。破線は 100 °C で 10 分間、実線は 140 °C で 10 分間熱アニールした結果。

温での熱アニールでもドメイン成長が抑制され、高い電荷キャリア生成量を維持できたこと、(ii)その間に、熱アニールによるドメイン組成純度の向上と高分子鎖の再配向・結晶化の促進により電荷輸送能が向上したことが原因であると考えられる。実際、電流計測原子間力顕微鏡を用いた局所導電特性の解析から、*H*-Polymerを用いたブレンド薄膜では、相分離の粗大化を伴わずに、電荷輸送能が向上することを明らかにすることができた。*p*型、*n*型高分子の分子量を変化させながら、相分離構造と素子特性とのつながりを詳細に検証した結果、光電変換に最適な相分離構造を与える分子量範囲を特定することができた。

(2) 分光解析による相分離ナノ構造に依存した光電変換素過程の解明

高効率化が期待できる *p* 型、*n* 型高分子の組み合わせを選択し、高分子半導体の *p/n* 相分離界面で起こる励起子拡散、電荷分離、電荷再結合過程を過渡吸収分光測定によりフェムト秒からナノ秒にわたる時間域で解析した。その結果、熱アニールにより相分離ドメイン内の組成純度が向上するとともに、高分子鎖の秩序構造形成(結晶化)が進行することで、電荷キャリアの対再結合が抑制されることを見出した(図2)。また、熱アニールにより最適化した *p/n* 相界面においては、生成電荷の70%が自由電荷となることを実験的に示し、高効率自由電荷生成がフラレン誘導体とのブレンド膜に限定されないことを明らかにした。これは、フラレン誘導体以外の *n* 型有機半導体を用いる高効率有機薄膜太陽電池の開発が可能であることを、光誘起素過程の観点から実証する成果である。

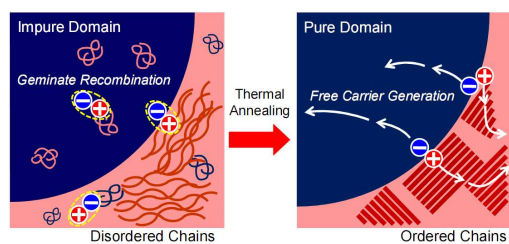


図2. *p/n*相分離界面の模式図。赤領域は *p*型高分子、青領域は *n*型高分子のドメインに対応する。ドメイン内の組成純度と結晶性の向上により電荷対再結合が抑制され、自由電荷の生成効率が向上する。

(3) 高効率全高分子型太陽電池の設計

相分離構造に加え、共役高分子の HOMO-LUMO エネルギー準位、光吸収波長、電荷移動度などの電子物性の最適化を図ることで、高効率な全高分子型太陽電池を設計した。その結果、電荷生成と電荷輸送効率がいずれも80%近い値を示す素子を実現し、5.7%のPCEを達成した。相分離構造と素子特性解析の結果、PCE向上の要因は以下のように整理できた。

(i) 近赤外波長域に大きな吸収係数を持つ高

分子を *p* 型、*n* 型の両材料に用いた結果、発電層の膜厚を100ナノメートルまで薄くした場合でも、太陽光の光子密度が最大となる波長域で95%以上の光を吸収できた。

(ii) 相分離の平均的なドメインサイズを数〜10ナノメートルに抑制できたため、吸収した太陽光を効率よく電荷へ変換できた。

(iii) *p* 型、*n* 型高分子が有する正孔、電子移動度がブレンド膜中であっても大幅に低下せず、高い値 (10^{-4} – 10^{-3} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) を維持できたことで効率よい電荷輸送につながった。高効率化の達成により、共役高分子の相分離膜が有機太陽電池の発電層として極めて高い能力を有することを実証することができた。

(4) 光・電子機能を分担した3成分共役高分子相分離系の設計

近赤外高分子のブレンド素子が示す優れた光電変換特性を基本にしつつ、可視波長域の感度を向上する手段として、可視波長域に光吸収ピークを有する共役高分子を第三成分として加える、三元ブレンド型の素子構造を提案し、その効果を検証した。図3aには三元ブレンド素子に用いた近赤外 *p* 型高分子 (PTB7-Th)、近赤外 *n* 型高分子 (N2200)、可視高分子 (PCDTBT) の構造式と吸収スペクトルを示してある。三者がお互いの光吸収帯域を補完しながら、可視から近赤外波長域の光を効率よく吸収できることがわかる。図3bに *p/n* 二元ブレンド素子と、三元ブレンド素子の *J-V* 曲線と外部量子収率 (EQE) スペクトルを示す。最適

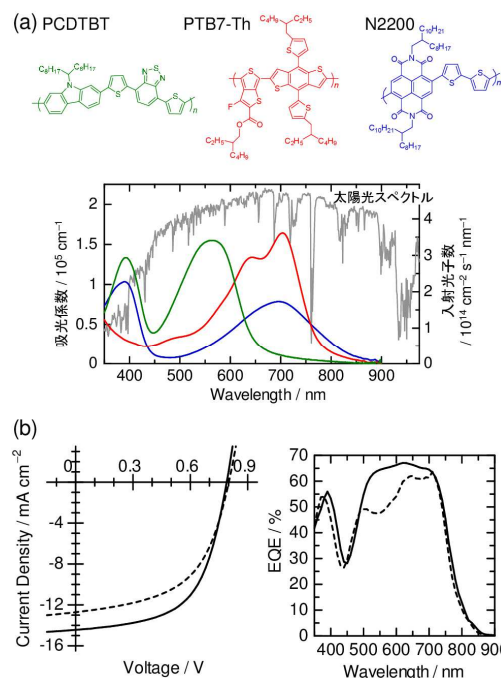


図3. (a) 可視高分子 (PCDTBT)、近赤外 *p* 型高分子 (PTB7-Th)、近赤外 *n* 型高分子 (N2200) の構造式と吸収スペクトル。(b) PTB7-Th/N2200 二元ブレンド素子 (破線)、PTB7-Th/N2200/PCDTBT 三元ブレンド素子 (実線) の *J-V* 曲線と EQE スペクトル。

化した p/n 二元ブレンド素子に対して、三元ブレンド素子では、 J_{sc} が増加し、6.7%のPCEを達成した。三元ブレンド素子では500-600 nmの波長域でEQEが増加していることから、可視高分子の光捕集により J_{sc} が増加したことがわかる。さらに、600 nmよりも長波長域でのEQEは、二元ブレンド素子の値を維持できている。このように、新たに提案した三元ブレンド系が、近赤外二元ブレンド素子が持つ優れた光電変換特性を損なうことなく、光吸収帯域を可視域にまで拡張できる有用な手法であることを実証できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Miki Osaka, Hiroaki Benten, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito, Intermixed Donor/Acceptor Region in Conjugated Polymer Blends Visualized by Conductive Atomic Microscopy, *Macromolecules*, 査読有, 50 巻, 2017, 1618-1625
DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02604
- ② Hiroaki Benten, Takaya Nishida, Daisuke Mori, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito, Ternary Blend of Conjugated Polymers for Broadening the Absorption Bandwidth of Polymer Solar Cells, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, 29 巻, 2016, 537-540
DOI: 10.2494/photopolymer.29.537
- ③ Hiroaki Benten, Daisuke Mori, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito, Recent Research Progress of Polymer Donor/Polymer Acceptor Blend Solar Cells, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, 4 巻, 2016, 5340-5365
DOI: 10.1039/C5TA10759H
- ④ Hiroaki Benten, Takaya Nishida, Daisuke Mori, Huajun Xu, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito, High-Performance Ternary Blend All-Polymer Solar Cells with Complementary Absorption Bands from Visible to Near-Infrared Wavelengths, *Energy Environ. Sci.*, 査読有, 9 巻, 2016, 135-140
DOI: 10.1039/C5EE03460D
- ⑤ Daisuke Mori, Hiroaki Benten, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito, Morphology-Limited Free Carrier Generation in Donor/Acceptor Polymer Blend Solar Cells Composed of Poly(3-hexylthiophene) and Fluorene-Based Copolymer, *Adv. Energy Mater.*, 査読有, 5 巻, 2015, 1500304
DOI: 10.1002/aenm.201500304

[学会発表] (計 54 件)

① Hiroaki Benten, Daisuke Mori, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito, Charge Generation and Recombination Dynamics in Polymer Donor/polymer Acceptor Blend Solar Cells, The 77th Okazaki Conference Series: International Symposium on Ultrafast Dynamics in Molecular and Material Sciences, Okazaki (Japan), 2017/3/7

② Hiroaki Benten, Takaya Nishida, Daisuke Mori, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito, Ternary Blend of Conjugated Polymers for Broadening the Absorption Bandwidth of Polymer Solar Cells, The 33rd International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials & Processes for Advanced Microlithography, Nanotechnology and Phototechnology (ICPST-33), Chiba (Japan), 2016/6/24

③ 辨天宏明, 森大輔, 大北英生, 伊藤紳三郎, 電子ドナー性と電子アクセプター性共役高分子で創る高効率全高分子型薄膜太陽電池, 第63回応用物理学会春季学術講演会 分科企画シンポジウム「有機薄膜太陽電池の現状と今後の展望」, 東京工業大学(東京都目黒区), 2016/3/21

④ Shinzaburo Ito, Daisuke Mori, Hiroaki Benten, Hideo Ohkita, Progress on All-Polymer Solar Cells Prepared by Donor/Acceptor Polymer Blends, WCPEC-6 Satellite Meeting on Organic Photovoltaic Cells, Kyoto (Japan), 2014/11/22

⑤ 辨天宏明, 大北英生, 伊藤紳三郎, 有機薄膜太陽電池の現状と将来, 第4回CSJ化学フェスタ2014, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2014/10/16

[図書] (計 2 件)

① Hiroaki Benten, Daisuke Mori, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito, *Wiley, Handbook of Polymer and Hybrid Photovoltaics*, 2017, in press

② 辨天宏明, 大北英生, 伊藤紳三郎, オーム社, 先端有機半導体デバイス—基礎からデバイス物性まで—, 2015, 526

[その他]

ホームページ等

<http://www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 紳三郎 (ITO, Shinzaburo)
京都大学・国際高等教育院・教授
研究者番号： 50127049

(2) 研究分担者

大北 英生 (OHKITA, Hideo)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号： 50301239

辨天 宏明 (BENTEN, Hiroaki)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号： 60422995
(平成28年8月より連携研究者)