

1. 氏名	辨天 宏明
2. 所属機関	奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 物質創成科学領域
3. 研究題目	電荷の非損失輸送による革新的有機光電変換
4. 研究の目的:	<p>電子ドナー(D)性、アクセプタ(A)性共役高分子のブレンド薄膜を発電層に用いて太陽光から電流と電圧を生み出すポリマー太陽電池では 10%を超えるエネルギー変換効率(PCE)の達成が困難な状況が続いており、社会実装を見据えた応用研究への展開が見込めずにいる。高性能化を阻む原因には様々な候補がありうるが、発電層内で生成した電荷キャリアの大半が電極への輸送・回収途中で再結合により失活することが要因の1つであると考えられている。そこで本研究では、高効率電荷輸送特性を有するポリマー太陽電池の開発を目指し、電荷再結合の抑制につながる共役高分子やブレンド膜の構造的・電子的特徴の解明を試みる。さらに電荷再結合を抑制する新たな手法として、共役高分子の三成分ブレンド膜を発電層に用いるポリマー太陽電池を設計しその効果を実証する。最後に、電荷の高効率輸送が可能な三成分ブレンド素子を用いて、発電層膜厚を厚くすることで光捕集能力を高めた高性能太陽電池の創出を目指す。</p>
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>1. <u>電荷輸送特性の評価</u></p> <p>発電層である D/A ブレンド膜に対して電荷輸送特性の評価を進めた。空間電荷電流測定法を用いて電荷移動度を算出するとともに、擬似太陽光照射下でインピーダンス分光測定を行い光生成電荷の寿命と再結合速度定数を算出した。さらに電流計測原子間力顕微鏡による局所光電変換特性の評価をおこない、得られる結果をもとに電荷の高効率輸送を支配する構造的・電子的特徴の知見を蓄積した。</p> <p>2. <u>三成分ブレンド膜の設計</u></p> <p>ブレンドする D, A 高分子材料の界面張力(γ)を算出し、これをブレンド構造の熱力学的な安定性の指標に用いて、三成分ブレンド膜が形成する構造組織体の予想に利用した。多種多様な共役高分子を購入して試料を準備し、接触角測定から求まるγをもとにして、所望のブレンド構造をとりうる共役高分子の組合せを検討した。さらにハンセン溶解度パラメータを指標にして、共役高分子の製膜溶媒への溶解性の観点からも材料選定を進めた。ブレンド膜の構造解析は電流計測原子間力顕微鏡、透過型電子顕微鏡測定等を用いて進めた。</p> <p>3. <u>高効率ポリマー太陽電池の作製</u></p> <p>スクリーニングをおこない選別した D, A1, A2 (または D1, D2, A) 材料の三成分ブレンド膜を用いてポリマー太陽電池を作製した。電荷輸送効率の指標である曲線因子 (FF) に注目しながら製膜条件等の最適化を進め、高効率電荷輸送特性を示す素子の設計を進めた。さらに発電層の膜厚を増加させることで光捕集能力を高め、高効率電荷輸送との相乗効果によりエネルギー変換効率の向上を目指した。</p>

6. 研究の成果と結論:

二成分ブレンド素子における電荷輸送特性の評価

正孔を輸送する Donor 性共役高分子 (D 材料) と電子を輸送する Acceptor 性共役高分子 (A 材料) からなる種々の D/A 二成分ブレンド膜を発電層に用いたポリマー太陽電池を作製し、電荷輸送特性 (FF、電荷移動度、電荷寿命、電荷再結合定数) の評価を進めた。得られた結果から、電荷の高効率輸送には電荷再結合の抑制が最も重要であることを示すことができた (図 1)。さらに微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定を行い膜内での高分子鎖凝集特性の違いを比較することで、電荷再結合の抑制が期待できる D, A 共役高分子の構造的特徴を理解することができた。また、発電層の製膜溶媒に添加剤 (極少量の高沸点溶媒) を加えることで電荷輸送特性が向上する機構を調べた。その結果として、添加剤を加えた素子では相分離ドメイン内で高分子鎖の構造秩序化が進み、光生成電荷を外部電極に効率よく輸送するネットワークが形成していることを解明した。

三成分ブレンド素子の設計と高性能化

電荷再結合の抑制手段として D, A の三成分ブレンド膜を発電層に用いたポリマー太陽電池を作製した。ここでは、

- ・ D, A が電荷再結合の抑制に寄与しうる凝集特性を有していること
- ・ 図 2 に示すブレンド構造をとりうること
- ・ A1→A2 への電子の移動が可能な HOMO-LUMO 準位 (イオン化エネルギー、電子親和力) を有していること

以上の要求条件を満たす材料 (D, A1, A2) の選定を行い、D/A1/A2 三成分ブレンド素子を作製した。最初に設計した素子の電流-電圧特性を図 3(a) 示す。D/A1 二成分ブレンド素子に比べて D/A1/A2 三成分ブレンド素子では FF が 0.46 から 0.60 に増加し、電荷輸送特性の向上を示すことができた。一方で生成光電流量が 9 mA cm^{-2} と小さくエネルギー変換効率 (PCE) は 4.2%にとどまった。そこで、近赤外波長域に強い光吸収係数を有する材料を A1 に用いて新たに D/A1/A2 素子进行設計し、発電層の膜厚を 100 nm から 300 nm に増加することで高性能化を目指した。図 3(b) に示すようにブレンド比を D:A1:A2 = 100:50:50 とした素子では、膜厚増加により起こる FF の低下を 15%に抑えながら (FF = 0.60→0.51) 光電流を向上できた結果、PCE = 9.3%を得た。

今後の課題:

三成分ブレンド素子において電荷輸送特性が向上する (FF が増加する) ことを示すことができた。また、発電層の膜厚増加に伴う FF の低下を抑えながら光電流量を増加することができた結果、高性能化に成功した。一方で、図 2 の構造が実際に形成されていることを証明するには至らなかった。今後、三成分ブレンド膜の構造解析を進めながら構造最適化によりさらなる PCE 向上を目指していきたい。

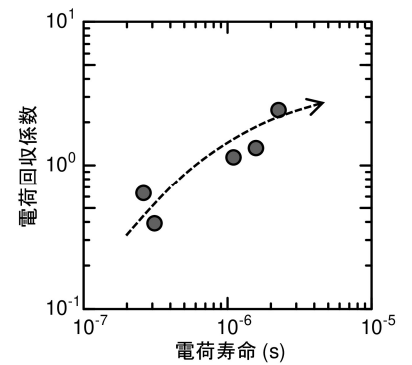


図 1. 種々の D/A ブレンド膜を発電層に用いたポリマー太陽電池での電荷寿命と電荷回収係数

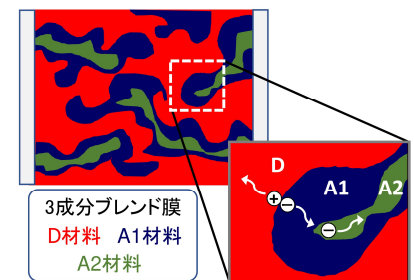


図 2. 熱力学的な安定性の観点から予測される三成分ブレンド膜の構造

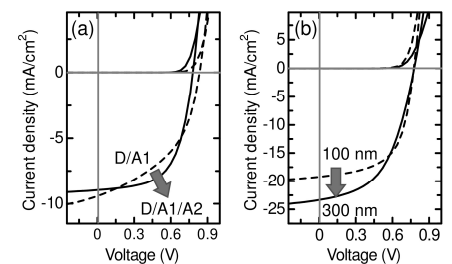


図 3. (a) D/A1 (破線) と D/A1/A2 (実線) 素子の電流-電圧特性 (b) 発電層の膜厚が異なる三成分ブレンド素子の電流-電圧特性

7. 成果の価値

7.1 学術的価値:

ポリマー太陽電池における電荷再結合の問題を解決して性能を向上させる手段として、三成分ブレンド素子の有用性を示すことができた。今後、より広範囲で D, A 材料の選定を進め、所望のブレンド構造形成に適した分子構造や HOMO-LUMO エネルギー準位等を絞り込むことができれば、さらなる高効率化が期待できる。このような三成分ブレンド素子の成功によって、停滞する応用研究・開発への学術的突破口を切り拓くことができれば、ポリマー太陽電池を中心とする有機太陽電池開発の流れを生み出すことができる。

7.2 社会的価値:

高効率電荷輸送特性によって発電層の厚膜化（膜厚が増加しても素子性能が低下しない）が可能になれば、印刷などの高速・大量生産技術を用いて、低環境負荷かつ低コストで高性能なポリマー太陽電池を生産できるようになる。ポリマー太陽電池はシリコンや高価な化合物半導体に依存しない新しいエネルギー変換材料として期待されており、このような新型太陽電池の早期実用化につながる基礎研究には社会的価値があると考えられる。

7.3 研究成果:

「研究論文(原著)」

Anjar Taufik Hidayat, Hiroaki Benten,* Noboru Ohta, Yunju Na, Azusa Muraoka, Hirotaka Kojima, Min-Cherl Jung, and Masakazu Nakamura.

Enhancement of Short-Range Ordering of Low-Bandgap Donor-Acceptor Conjugated Polymer in Polymer/Polymer Blend Films.

Macromolecules, **53** (15) 6630–6639 (2020).

Yuji Yamagata, Hiroaki Benten,* Toshiki Kawanishi, and Masakazu Nakamura.

Nanoscale Observation of the Influence of Solvent Additives on All-Polymer Blend Solar Cells by Photoconductive Atomic Force Microscopy.

ACS Applied Polymer Materials, **4**, 169–178 (2022).

「マスコミ(新聞・TV等)報道」

化学工業日報 2021年12月28朝刊 6面に掲載

高分子太陽電池を高性能化 ～添加剤の働き可視化～