

「太陽光を利用した独自のクリーンエネルギー生成技術の創出」
平成 22 年度採択研究代表者

H26 年度
実績報告書

山田 容子

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科
教授

革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築

§ 1. 研究実施体制

(1)「低分子材料開発」グループ(研究機関別)

① 研究代表者:山田 容子 (奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科、教授)

② 研究項目

・低分子塗布型有機半導体材料の開発

(2)「超分子材料開発」グループ(研究機関別)

① 主たる共同研究者:矢貝 史樹 (千葉大学大学院工学研究科、准教授)

② 研究項目

・超分子塗布型有機半導体材料の開発

(3)「デバイス」グループ(研究機関別)

① 主たる共同研究者:中山 健一 (山形大学大学院理工学研究科、准教授)

② 研究項目

・低分子 p/n 型有機薄膜太陽電池デバイスの創製と評価

(4)「スピンドYNAMICS評価」グループ(研究機関別)

① 主たる共同研究者:生駒 忠昭 (新潟大学大学院自然科学研究科、教授)

② 研究項目

・電荷分離状態の緩和過程の解明

(5)「励起子ダイナミクス評価」グループ(研究機関別)

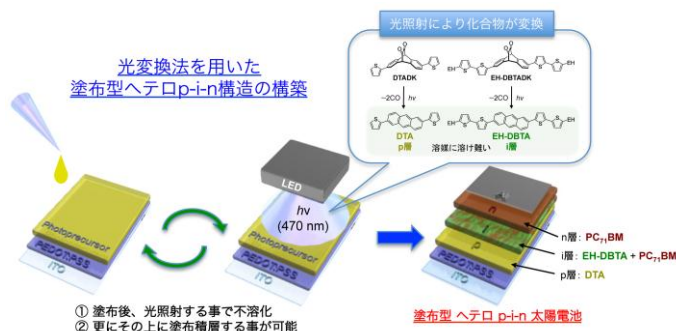
① 主たる共同研究者:増尾 貞弘 (関西学院大学理工学部、准教授)

② 研究項目

・励起子ダイナミクスの評価

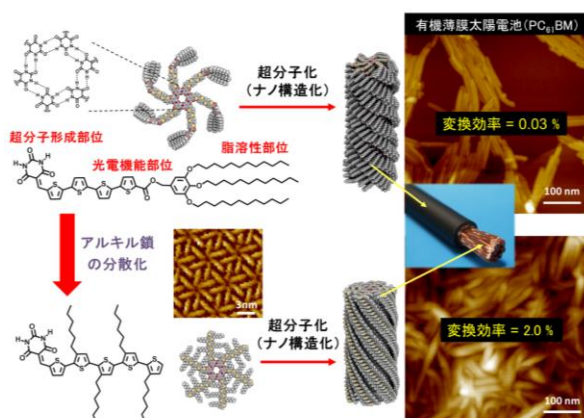
§ 2. 研究実施の概要

我々は光や熱刺激により in-situ で構造変換可能な前駆体や自己組織化可能な超分子のような、新規塗布型材料を用いた高効率有機薄膜太陽電池の構築を目指して研究を展開している。今回中山 G は、山田 G が開発した光変換半導体材料が持つ「塗布膜を照射によって不溶化できる」という特徴に着目し、「塗布積層型 p-i-n 型太陽電池」の概念を確立し、その構造に最適な材料の開発および素子化を行った。山田 G で合成された一連の化合物において、従来のバルクヘテロ構造に比べて塗布 p-i-n 構造が有効であることを示した[1]。光吸収部位としてジケトピロロピロール、光変換部位としてアントラチオフェンジケトン2つを導入した AtTDpEHDK において、塗布 p-i-n 構造で 3.92% の性能を達成した。



また、p 層には、可視領域に吸収がなく、縦方向移動度の高い、比較的結晶性の高い材料が、i 層には可視光吸収が大きく長波長まで吸収がのび、n 型材料との相溶性が高い材料が適していることを明らかにした。増尾 G は i 層での電荷分離効率は、p 型材料と n 型材料の相溶性に大きく影響されるため、この相溶性を薄膜の顕微蛍光測定と蛍光寿命測定により簡便に見積もる方法を開発した[2]。また p 型有機半導体として良く知られるベンゾポルフィリン (BP) の光吸収能を強化するためにジケトピロロピロール (DPP) を連結した BP-DPP を合成し、有機薄膜太陽電池特性を評価した。

一方、矢貝 G の超分子材料の開発では、有機半導体材料のナノ構造の制御で BHJ 型太陽電池の限界を打ち破ることを目標として研究を展開している。超分子材料の利点はナノ構造制御が極めて正確に行える点にあるが、分子レベルで配列制御された緻密なナノ構造を構築するためには有機溶剤への溶解性を高くする必要があり、右図の上の分子のように、末端の非導電性アルキル部位が必要であった。しかし、このアルキル部位はナノ構造コア部の半導体部位を覆ってしまい、まるで導線が被覆されたような構造となる。そのため、例えばコア部が高い光電機能を有したとしても他と相互作用できない閉鎖系であるため、PC₆₁BM との有機薄膜太陽電池の変換効率はわずか 0.03% であった。そこで、アルキル部位を分散させた新しい材料をデザインした (下の分子)。この分子は、ナノ構造を形成した際に外側を覆っていた絶縁アルキル部位がなくなるため、高い光電変換能が期待された。実際、



PC₆₁BM と混ぜて太陽電池を作成したところ、80 °Cアニーリングすることで 2%の変換効率を達成し、さらに光吸収特性が高いフラーレン誘導体 PC₇₁BM を用いることで変換効率は 3%を越えた [3]。そこでさらに、この分子デザインにおいてヘキシル鎖の位置を変化させた誘導体や、末端に高い半導体性を示す π 共役部位を導入した誘導体のナノ構造とデバイス特性に関しても調査した。本年度はさらなる高性能化を実現するために、オリゴチオフェン材料に導電性を向上させるための置換基導入を行った。Low-band-gap polymer においても用いられるベンゾジチオフェン (BDT) ユニットを導入した BAR-T-3H4T-BDT をドナーに用いたバルクヘテロ型太陽電池において、熱アニーリングなしの室温成膜においてエネルギー変換効率 3.12%を達成した。

生駒 G は有機太陽電池にとって重要な性能である内部量子効率を評価する測定法を確立し、さまざまな材料系の特徴を系統的に調べた。内部量子効率を支配している素過程の量子効率は以下の方法で明らかにした。励起子解離効率は、励起子蛍光の寿命解析から求めることができた。顕微分光法により励起子解離効率の空間分布も明らかにすることができる。電荷解離効率は、定常電流ならびに過渡電流に対する外部電場と磁場効果より明らかにした。一方、短絡条件における電荷取り出し効率は、逆バイアスにおける飽和光電流量から見積もることができた。開発された素過程収率評価法は素子のままで計測できる簡便な技術であり、種々の太陽電池開発に広く利用されることが期待される。

- [1] Y. Yamaguchi, M. Suzuki, T. Motoyama, S. Sugii, C. Katagiri, K. Takahira, S. Ikeda, H. Yamada, K. Nakayama, "Photoprecursor approach as an effective means for preparing multilayer organic semiconducting thin films by solution processes," *Sci. Rep.*, **2014**, *4*, 7151, DOI: 10.1038/srep07151
- [2] S. Masuo, W. Sato, Y. Yamaguchi, M. Suzuki, K. Nakayama, H. Yamada, "Evaluation of Charge Transfer Efficiency of Organic Thin-Film Photovoltaic Devices Fabricated Using Fluorescence Microspectroscopy," *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2015**, DOI:10.1039/C4PP00477A
- [3] S. Yagai*, M. Suzuki, X. Lin, M. Gushiken, T. Noguchi, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Saeki, S. Seki, Y. Kikkawa, Y. Tani, K. Nakayama, "Supramolecular Engineering of Oligothiophene Nanorods without Insulators: Hierarchical Association of Rosettes and Photovoltaic Properties," *Chem, Eur. J.*, **2014**, *20*, 16128-16137, DOI: 10.1002/chem.201404428