



広島大学



山形大学



広島大学広報グループ
〒739-8511 東広島市鏡山 1-3-2
TEL : 082-424-3749 FAX : 082-424-6040
E-mail: koho@office.hiroshima-u.ac.jp

NEWS RELEASE

本件の報道解禁につきましては、令和2年11月25日(水)午後8時以降にお願いいたします。

令和2年11月25日

【本件リリース先】

文部科学記者会、科学記者会、広島大学関係報道機関、山形県政記者クラブ、京都大学記者クラブ、千葉県政記者クラブ

国立大学法人広島大学
国立大学法人山形大学
国立大学法人京都大学
国立大学法人千葉大学

国立研究開発法人科学技術振興機構

光干渉効果を利用し、低コストで有機薄膜太陽電池を飛躍的に高効率化することに成功

【本研究成果のポイント】

- 長波長吸収材料を少量添加するだけで、塗布型有機薄膜太陽電池（OPV）の発電効率が1.5倍向上
- 結晶性の高い半導体ポリマーを用いて半導体層を厚膜化し、かつ強い光干渉効果を利用したことで、長波長吸収材料の光吸収が2倍以上に増幅

【概要】

広島大学の尾坂格教授、斎藤慎彦助教、山形大学の横山大輔准教授、京都大学の北英生教授、千葉大学の吉田弘幸教授らの共同研究チームは、半導体ポリマー[1]とフラーレン誘導体[2]を用いた塗布型有機薄膜太陽電池（OPV）[3]に、少量の長波長吸収材料を加えるだけで、大幅に発電効率が向上することを発見しました。

OPVは半導体ポリマーをプラスチック基板に塗って作製できるため、コストや環境負荷を抑えることができ、大面積化が容易です。また、軽量で柔軟、透明であり、室内光下で変換効率が高いという特長を持つことから、IoTセンサー、モバイル・ウェアラブル電源や窓、ビニールハウス向け電源など、現在普及している無機太陽電池では実現が難しい新たな応用を切り開く次世代太陽電池として注目されています。OPVの実用化には発電効率の向上が最重要課題ですが、そのためには、OPVができるだけ多くの太陽光を吸収できるようにすることが不可欠です。

今回、共同研究チームは、広島大学の研究グループが以前に開発した結晶性の高い半導体ポリマーとフラーレン誘導体の混合膜に、長波長吸収帯をもつ化合物を重量比で6%だけ少量添加すると、OPVの発電効率が1.5倍も向上することを見いだしました。山形大学の研究グループが分光エリプソメトリー[4]解析の結果を基にOPVの光学シミュレーションをしたところ、光干渉効果によって少量添加した化合物の光吸収強度が大きく増幅されたことが分かりました。さらに、京都大学の研究グループが過渡吸収分光法[5]を用いて電荷生成メカニズムを解析した結果、少量添加した化合物は、半導体ポリマーとフラーレン誘導体の界面に偏在しており、これにより効果的に電荷が生成することが明らかになりました。共同研究チームは、このような光増感作用と緻密に制御された材料のミクロな集合構造が、今回のOPVにおける発電効率向上の鍵であるとしています。今後、半導体層に用いる材料を改良することで、さらに飛躍的な発電効率の向上が期待できます。

本研究成果は、2020年11月25日（水）午後8時（日本時間）にアメリカ化学会の科学誌「Macromolecules」にオンライン掲載されます。

<論文情報>

- 論文のタイトル：“Significantly Sensitized Ternary Blend Polymer Solar Cells with Very Small Content of Narrow-Bandgap Third Component That Utilizes Optical Interference”
- 著者：Masahiko Saito, Yasunari Tamai, Hiroyuki Ichikawa, Hiroyuki Yoshida, Daisuke Yokoyama, Hideo Ohkita, Itaru Osaka
- 掲載雑誌：Macromolecules
- DOI：10.1021/acs.macromol.0c01787

【背景】

有機薄膜太陽電池（OPV）は、半導体ポリマーの溶液を塗布して作製できることから、低コスト、低環境負荷なプロセスである上に、大面積化が容易です。また、軽量で柔軟、（半）透明であることに加えて、室内光下で発電効率が高いという特長を持つことから、IoTセンサー、モバイル・ウェアラブル電源や窓、ビニールハウス向け電源など、現在普及しているシリコン太陽電池では実現が難しい新たな応用を切り開く次世代太陽電池として注目されています。

OPVの実用化には発電効率（エネルギー変換効率）の向上が最重要課題ですが、そのためには、半導体層の光吸収波長領域を拡大し、できるだけ多くの太陽光を吸収できるようにすることが重要です。吸収波長領域を拡大する方法として、半導体ポリマーとフラーレン誘導体（PCBM）に、第三の半導体成分としてこれらよりも長波長領域に吸収帯を持つ化合物を加えるという方法があります。このような三元系 OPV[6]では通常、吸収帯の異なる三つの材料が同じ吸収強度を持ち、さらにそれぞれが発生した電荷を電極まで効率的に輸送するために、これらを均等に混合します。しかし、これでは二元系 OPV に比べて、1.5 倍量の材料を使用するためコストがかかってしまいます。

京都大学の研究グループはこれまで、汎用的な半導体ポリマーであるポリ（3-ヘキシルチオフェン）（略称：P3HT）と PCBM をホスト材料とし、これに長波長吸収帯を有するフタロシアニン色素を重量比で 5%程度と少量だけ加えた増感型三元系 OPV[7]を開発していました。この増感型三元系 OPV において色素は、P3HT と PCBM が吸収できない長波長の光を吸収するだけのまさに「増感剤」であり、発生した電荷は P3HT あるいは PCBM が受け取り、代わりに輸送します。この増感型三元系 OPV では、第三成分を少量しか用いないため、コストを抑えて変換効率を向上させることのできる重要な技術です。しかし、色素量が少ないため、変換効率の向上は限定的でした。導入量を増やすと単純な構造の色素では P3HT や PCBM の電荷輸送性を阻害して変換効率はむしろ低下してしまいます。色素構造を工夫すれば導入量を増やして効率を上げることも可能ですが、コスト増につながるという課題がありました。そこで、共同研究チームは、広島大学の研究グループが開発した電荷輸送性が高い半導体ポリマーと PCBM をホスト材料とし、より長波長吸収帯を有する化合物を第三の半導体成分として用いて、新しい増感型三元系 OPV の開発に取り組みました。

【研究成果の内容】

今回用いた半導体ポリマーは、以前に広島大学の研究グループが独自開発した PTzBT[8]です。PTzBT は、結晶性が非常に高いため電荷輸送性が高く、P3HT よりも高い変換効率を示します。また、第三成分として、n 型半導体として用いられる、長波長の吸収帯をもつ ITIC という化合物を用いました。そうしたところ、ITIC の混合率が重量比で 6%（PTzBT に対して 1/5、PCBM に対して 1/10 の量）のときに、増感型三元系 OPV の変換効率が最も高くなることが分かりました。しかも、驚くべ

きことに、ITIC は 6%しか加えていないのに、PTzBT や PCBM とほぼ同じ光吸収強度および外部量子収率を示しました（図 1）。その結果、変換効率は 1.5 倍程度向上しました。

なぜ、ITIC が少量しか加えていないのに吸収強度が強くなったのかを調べるために、山形大学の研究グループが分光エリプソメトリー解析の結果を基に OPV 中の光吸収分布をシミュレーションしたところ、ITIC は光干渉効果によって光吸収強度が大幅に増幅されていることが分かりました（図 2）。これまでの半導体ポリマーでは、電荷輸送性が低いため半導体層の膜厚を 100 nm 程度と薄くしなければならず、光干渉効果を利用しても十分な光吸収を得ることができませんでした。しかし、PTzBT を用いた場合には電荷輸送性が高いことから膜厚を約 3 倍の 300 nm 以上に厚くすることができるため、光干渉効果を利用した大きな光吸収が得られたと考えられます。さらに、京都大学の研究グループが過渡分光法により電荷生成のダイナミクスを解析したところ、ITIC は PTzBT と PCBM との界面に偏在していることが示唆されました（図 3）。これにより、ITIC が光吸収により生成した電荷が効率よく PTzBT と PCBM に受け渡されて輸送されます。これらの要因によって、わずか 6%しか含まれない ITIC が、高い外部量子収率を示したと考えられます。

また、ITIC 以外の化合物に置き換えた OPV を種々作製しましたが、ITIC を用いた OPV が最も高い変換効率を示しました。この理由について、千葉大学の研究グループが開発してきた独自の光電子分光測定装置などを用いて精密にエネルギー準位[9]を解析し調査したところ、ITIC のエネルギー準位が他の材料に比べて電荷生成や電圧の最大化に最も適しているためであることが分かりました。

今回、増感型三元系 OPV のホスト材料として電荷輸送性の高い半導体ポリマーを用いて半導体層を厚膜化することで、第三成分の光干渉効果を利用して従来にない高い増感作用が得られ、飛躍的に変換効率を向上させることに成功しました。本研究は、将来的な OPV のさらなる高効率化に向けて、新たな設計指針を示す非常に重要な成果といえます。

本研究は、広島大学大学院先進理工系科学研究科の尾坂格 教授、斎藤慎彦 助教、山形大学学術研究院（大学院有機材料システム研究科担当）の横山大輔 准教授、京都大学大学院工学研究科の大北英生 教授、玉井康成 助教、千葉大学大学院工学研究院の吉田弘幸 教授、大学院融合理工学府の市川裕之 氏（博士前期課程 2019 年修了）らの共同研究によるものです。本研究成果は、科学技術振興機構（JST）の戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発（ALCA）（研究開発課題名：「高効率ポリマー系太陽電池の開発」、研究開発代表者：尾坂格（広島大学 教授）、研究開発期間：平成 26 年 10 月～令和 2 年 3 月）の支援、および文部科学省の研究大学強化促進事業の取り組みとして、広島大学が行っているインキュベーション研究拠点事業「次世代太陽電池研究拠点」の支援を受けて行われました。

【今後の展開】

今後は、光干渉効果を高めるため、半導体層をさらに厚膜化できる電荷輸送性の高い半導体ポリマーの開発を進めます。また、第三成分に用いる材料として、より長波長吸収帯と適切なエネルギー準位をもつ化合物の開発をあわせて進め、さらなる変換効率の向上を目指します。

【参考資料】

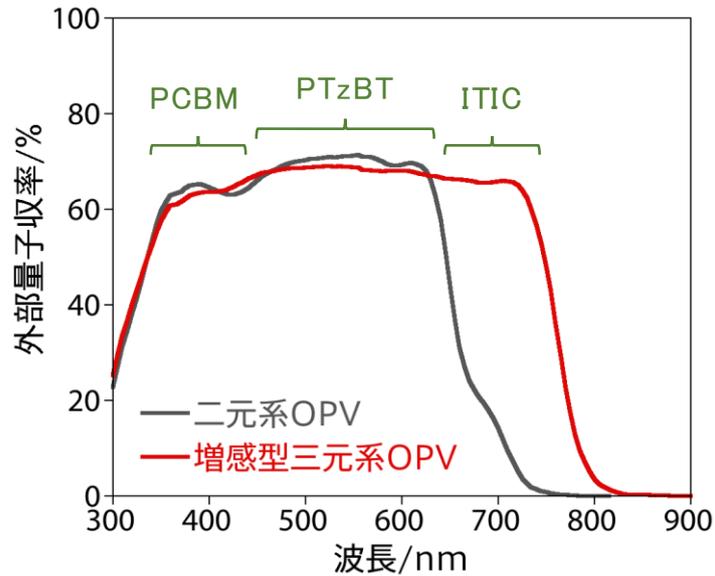


図 1. PTzBT と PCBM を重量比 1:2 で用いた二元系 OPV と、PTzBT、PCBM、ITIC を重量比 1:2:0.2 (ITIC の混合率は重量比 6%) で用いた増感型三元系 OPV の分光感度特性。増感型三元系 OPV では、ITIC は少量しか含まれないが、その吸収帯 (650~800 nm) における外部量子収率は、PTzBT (420~650 nm) や PCBM (300~420 nm) と同程度。三元系 OPV では、二元系 OPV に比べて、ITIC の波長帯の光を余分に吸収し電流として得られるため、変換効率が向上する。

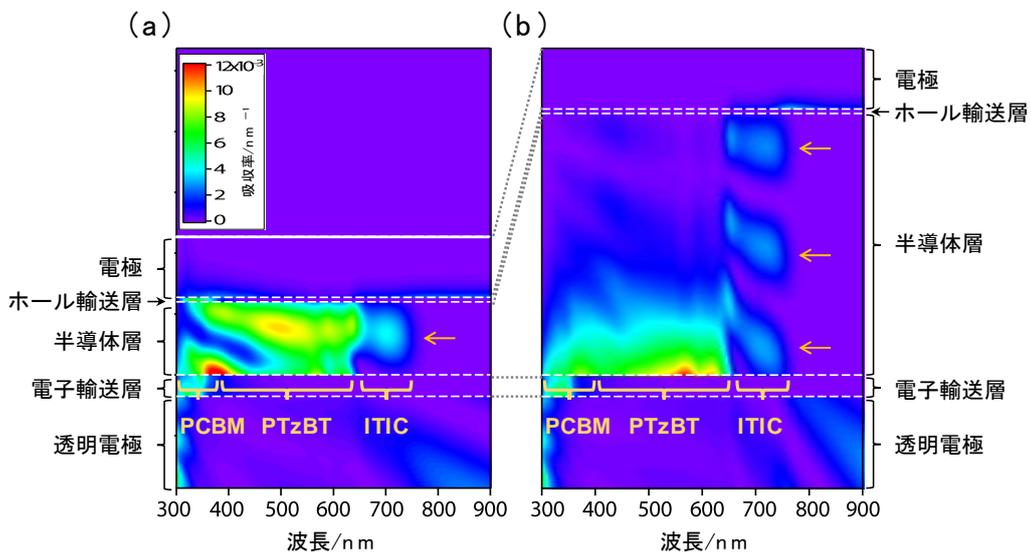


図 2. 分光エリプソメトリー解析の結果を基にシミュレートした、増感型三元系 OPV 断面の光吸収の分布。(a)半導体層が約 100 nm と薄いとき。(b) 半導体層が約 400 nm と厚いとき。ITIC の吸収帯において、吸収率が高い部分 (矢印の青いスポット) は、半導体層が薄いときは一つだが、半導体層が厚いときは三つ現れており、強い光干渉効果があることが分かる。

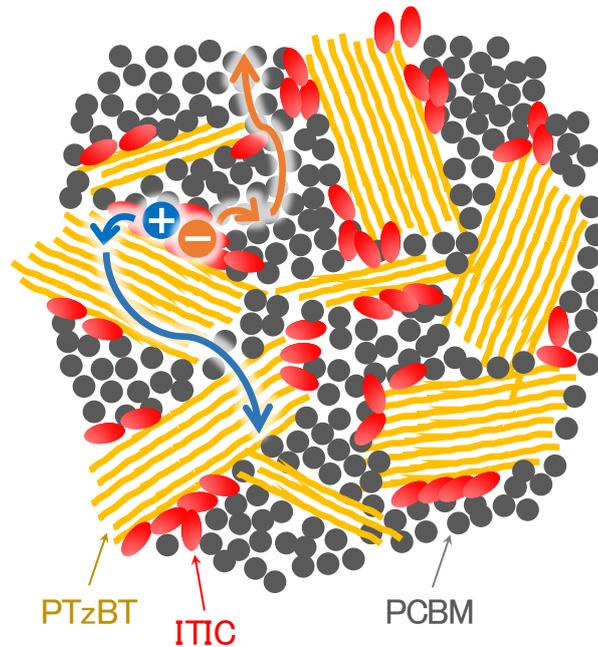


図 3. 増感型三元系 OPV の半導体層における各材料の配置。ITIC は PTzBT と PCBM との界面に偏在している。ITIC で発生したホールと電子は、それぞれ PTzBT と PCBM に受け渡され、電極まで輸送される。

<用語解説>

[1] 半導体ポリマー

半導体の性質を持つポリマー（高分子の有機化合物）材料。可視光を吸収し、有機溶剤に溶けるため、塗ることができる半導体として、有機薄膜太陽電池をはじめとした有機デバイスに應用されている。

[2] フラーレン誘導体

フラーレン（C60）に可溶性置換基が結合した化合物で、n 型半導体特性を示す。

[3] 有機薄膜太陽電池（OPV）

有機半導体を発電層として用いた薄膜太陽電池の総称。特に有機半導体の溶液を塗布して作製する有機薄膜太陽電池を塗布型 OPV と呼ぶ。有機半導体としては、通常、p 型半導体（正の電荷（＝正孔、ホール）を輸送する半導体）である半導体ポリマーと n 型半導体（負の電荷（＝電子）を輸送する半導体）であるフラーレン誘導体がいられる。塗布プロセスによる大量生産が適用できると同時に、安価かつ軽量で柔らかいことから次世代の太陽電池として注目を集めている。OPV は、Organic PhotoVoltaics の略。

[4] 分光エリプソメトリー

偏光した光を薄膜サンプルに入射させ、薄膜での光反射による偏光状態の変化から膜の厚みや屈折率・消衰係数（光の吸収しやすさを表す）などを評価する方法。

[5] 過渡吸収分光法

パルスレーザー光照射によって瞬間的に生じる光励起状態や反応中間状態等の生成・消滅過程を光吸収スペクトルの変化として追跡する測定手法。材料やデバイス中で起こる過渡的な過程を観測し、その反応機構や動作機構を解明することができる。

[6] 三元系 OPV

二つの半導体材料を用いた一般的な OPV を二元系 OPV（または二元系素子）といい、それに対して、三つの半導体材料を用いた OPV を三元系 OPV（または三元系素子）という。

[7] 増感型三元系 OPV

本共同研究チームの一員である京都大学の太北教授の研究グループが、P3HT と PCBM、フタロシアニン色素を用いた系について種々研究成果を報告している^{※1)}。

※1) H. Ohkita et al. Adv. Energy Mater. 2011, 1, 588-598; Adv. Mater. 2015, 27, 5858-5874.など

[8] PTzBT

広島大学の研究グループが開発した半導体ポリマー^{※2)}。結晶性が高く分子配向が制御されているため、電荷輸送性が高く、一般的な半導体ポリマーに比べて OPV の半導体層を厚膜化できる。

※2) I. Osaka, et al. Adv. Mater. 2014, 26, 331-338.

[9] エネルギー準位

量子力学の法則により、物質中には、ある決まったエネルギーをもつ電子や正孔しか入れない。この電子や正孔の入れる状態をエネルギー準位という。OPV では、p 型半導体と n 型半導体とのエネルギー準位の位置関係が、変換効率に大きく影響するため、適切なエネルギー準位をもつ物質を選択することが肝要である。千葉大学の吉田教授が開発した低エネルギー逆光電子分光法^{※3)}では、これまで困難であった LUMO 準位が測定できるようになった。

※3) H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. 2012, 539-540, 180-185.

【お問い合わせ先】

<研究に関すること>

広島大学大学院先進理工系科学研究科 教授 尾坂 格
Tel : 082-424-7744 FAX : 082-424-5494
E-mail : iosaka@hiroshima-u.ac.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 低炭素研究推進グループ 大矢 克 (オオヤマサル)
Tel : 03-3512-3543 FAX : 03-3512-3533
E-mail : alca@jst.go.jp

<報道に関すること>

広島大学財務・総務室広報部広報グループ
Tel : 082-424-3749 FAX : 082-424-6040
E-mail : koho@office.hiroshima-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

Tel : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432
E-mail : jstkoho@jst.go.jp