

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
山形大学 大学院理工学研究科	准教授	増原 陽人

研究テーマ

強誘電性ポリマーナノ結晶による有機薄膜太陽電池の高性能化

研究報告

1. 研究の背景と目的

2020年の東京オリンピックには「環境を優先する2020年東京大会」と環境理念が掲げられ、再生可能エネルギーの利用拡大に向けた取り組みを加速化させている。現在日本国内で最も普及が進む再生可能エネルギーの利用方法に太陽電池があるが、その殆どはシリコンを用いた無機太陽電池であり、光電変換効率も20%を越えている。一方で、軽量・製造コストの低さ・フレキシブル性など様々な長所が謳われる有機太陽電池は、未だ10%前後の変換効率であるが、これは有機半導体の励起子拡散長が非常に短く、キャリアの移動速度が遅いためであり、励起子再結合過程に至ってはエネルギーロス全体の50%をも占めるといった報告もある (T. Kirchartz et. al., *J. Phys. Chem. C* **113** 17958 -17966 (2009))。

本申請研究では、有機太陽電池の活性層に独自手法で作製した強誘電性ポリマーナノ結晶を導入するだけで上記有機太陽電池の短所を一度に解決することを目的とした。

高効率有機薄膜太陽電池 (OPV) 実現への課題となっているのが電子とホール間に働く強いクーロン引力に起因する励起子の再結合である。近年、この課題に対するアプローチとして大きな成功を納めたのが強誘電性ポリマーβ型ポリフッ化ビニリデントリフルオロエチレンP(VDF-TrFE) (以下PVT) をLB膜としてデバイス内(電極と活性層の界面)に導入する手法である (Y. Yuan. et. al., *Nat. Mater.* **23** 296-302(2011))。強誘電性ポリマーから発生する電界によって励起子の再結合が起こりにくくなる(電荷分離が促進される)ことに加え、有機半導体内におけるキャリアの移動速度が上昇することで、外部回路に流れる電子数が増加する。これにより強誘電性ポリマー導入後の各太陽電池特性(短絡電流密度、光電変換効率、IPCE)は改善され、変換効率が向上する(図1)。その一方で、LB膜として導入する強誘電性ポリマー層は脆く、導入層も界面のみに限られ、それ故に強誘電性ポリマーの導入量も限られてしまうことから、その能力を完全に発揮することが難しかった。さらにLB膜の作製手法自体が、今後必須となるOPVの面積化に合致しておらず、作製手法の面でも今後のOPV普及に貢献できる要素がないといった課題を有していた。

そこで申請者は、強誘電性ポリマーを再沈法によりナノ結晶化し、これを活性層中に分散させることによりOPVにおける課題を一気に解決する手法を考案するに至った。

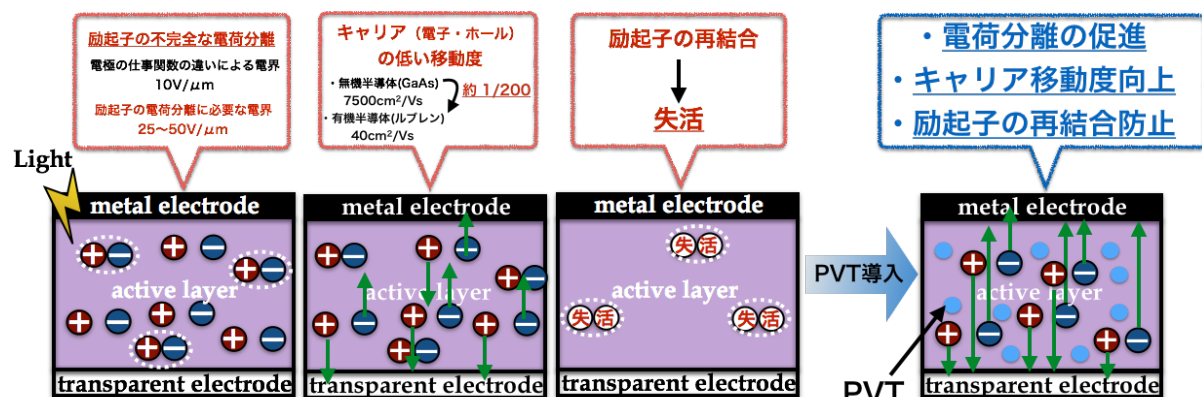


図1. 強誘電性ポリマーナノ結晶の導入による有機薄膜太陽電池の変換効率改善の概要。

2. 研究成果および考察

強誘電性ポリマーを再沈法（ナノ結晶化対象化合物を良溶媒に溶解した溶液を貧溶媒に注入する手法）によりナノ結晶化し、これを活性層中に分散させることで、OPVの課題を一気に解決する手法の考案に至った。具体的には、①ナノ結晶の作製条件の確立、②ナノ結晶を含む活性層の作製、③ナノ結晶を導入したOPVの作製を行なった。

①では、再沈法という独自手法にて、活性層内に導入するのに最適なサイズ（40 nm）のナノ結晶を作製することに成功した。再沈法に用いた溶媒は、良溶媒にアセトン、貧溶媒にクロロベンゼンを選択した。得られたナノ結晶のサイズ評価は、走査型電子顕微鏡（SEM）及び動的光散乱測定（DLS）で行い、さらに、作製したナノ結晶が強誘電体に特有の挙動を示すことを、ヒステリシス曲線の測定で明らかにした。β型の同定には、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）とX線回析法（XRD）を用いた。

②では、作製したナノ結晶分散液をPCBM、P3HT（基本的な活性層材料の組み合わせ）の溶媒として混合することで、強誘電性ポリマーと活性層材料の混合材料を分散液状態で得ることに成功した。得られた活性層材料を含む分散液は、塗布により基板上へ成膜が可能であるため、従来法（LB法）と比較しても、非常に簡便な薄膜の作製手法を確立した。本研究では、スピコート法を用いて基板上に作製した分散液を塗布した。また、膜上及び膜内の強誘電性ポリマーの分散状態やモルフォロジーについては、SEM及びエネルギー分散型X線分析（EDX）で評価した。さらに、活性層材料の吸収スペクトルとその混合膜の吸収スペクトル測定から、P(VDF-TrFE)ナノ結晶の有無に関わらず、吸収波長及び吸光度はほとんど同じであり、P(VDF-TrFE)は光吸収に影響を与えないことが示唆された（図2）。

③では、強誘電性ポリマーナノ結晶を導入した活性層薄膜を用いてOPV：(ITO/PEI/P3HT:PCBM+P(VDF-TrFE)ナノ結晶/MoO₃/Au)を構築し、ソーラージュミレーターを用いて、太陽電池特性（電流密度、開放電圧、光電変換効率、外部量子効率等）の測定を行った（表1）。この結果、強誘電性ポリマーナノ結晶を導入後は、導入前と比較し、OPVの性能を、電流密度20%、光電変換効率40%向上させることに成功した（図3）。P(VDF-TrFE)の導入量が0.50wt%以外では導入前に比べ、J_{sc}が大きく低下していることが確認できた。0.50wt%よりも多い条件では、絶縁体であるP(VDF-TrFE)がキャリアの移動を妨げていることが考えられた。一方で、0.50wt%未満では、導入量が少ないために十分にP(VDF-TrFE)からの電界の効果が得られなかったことが起因していると考えられた。

さらに、分光感度測定（IPCE）を行い、波長ごとの電子の発生率を調べた結果、P(VDF-TrFE)ナノ結晶を導入したOPVは導入していないものとは比べ、最大で約3倍の値を得ることに成功した（図4）。

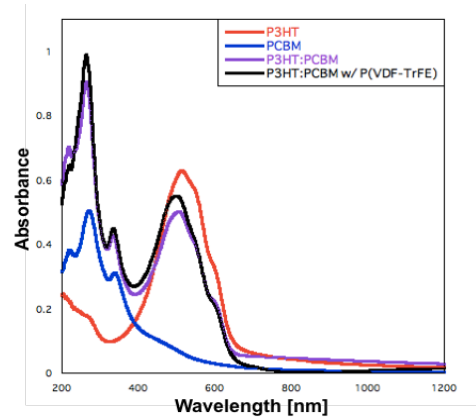


図2. 活性層材料とその混合膜の吸収スペクトル。

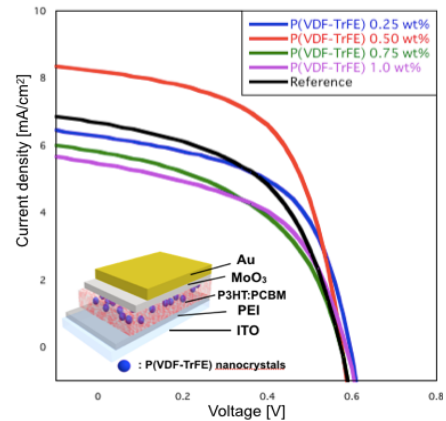


図3. P(VDF-TrFE)ナノ結晶の導入量別による各太陽電池のJ-V曲線。

表1. 導入量別の太陽電池特性。

additive amount [wt%]	短絡電流密度 [mA/cm ²]	開放電圧 [V]	曲線因子 [%]	変換効率 [%]
0	6.68	0.57	0.50	1.93
0.25	6.27	0.60	0.55	2.04
0.50	8.20	0.58	0.56	2.66
0.75	5.80	0.57	0.47	1.55
1.0	5.50	0.59	0.51	1.62

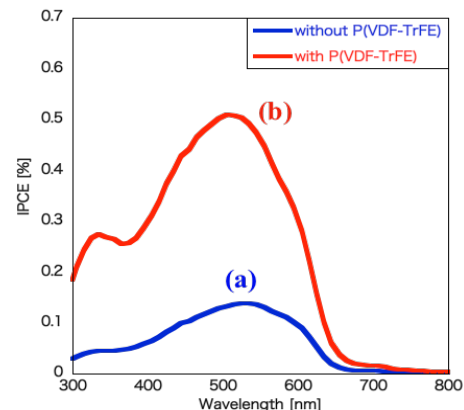


図4. P(VDF-TrFE)ナノ結晶を(a)導入していないOPVと(b)導入したOPVのIPCEスペクトル。

吸収スペクトルとIPCEの結果から、導入したP(VDF-TrFE)ナノ結晶は活性層中で、光吸収には影響を与えないが、電荷分離及びキャリア移動速度に大きく影響を与え、 J_{sc} の向上に繋がったと考えられる。

つまり本研究により、OPVの活性層中に強誘電性ポリマーナノ結晶の導入することにより、より多くの電子が外部回路に流れる電子の割合が増えたことで J_{sc} が向上し、その結果、全体として変換効率が向上したと云える。

3. 将来展望

強誘電性ポリマーナノ結晶の活性層中への導入技術は、OPVにおける第二のブレイクスルーとなり得る。ナノ結晶の作製からデバイスへの導入までに、特殊な装置や環境を必要とせず、簡便なオールウェットプロセスで実現可能なことから、将来的にOPVで必須となる大面積化にも適している。そのため、産業面でも優位であり、研究の意義も非常に大きいと云える。本研究によって得られた数多くの知見を活かし、それらをさらに技術展開することで有機薄膜太陽電池だけでなく、その他太陽電池においても性能の大幅な向上が期待できる。

今後は、より確証的なデータを得るためにP(VDF-TrFE)ナノ結晶から発生した電界の大きさやその電界によってキャリアの移動速度の向上等を、より詳細に検討する。また、本研究では、一般的な活性層材料の組み合わせであるP3HTとPCBMで検討を行ったが、今後は、応用展開を視野に入れ、より優れた活性層材料の組み合わせで検討を行う予定である。

4. 研究発表

1) Yoshiki Aita, Masaki Takeda, Jun Matsui, N. S. Sariciftci, Philipp Stadler, Markus Scharber, Patrick Denk, Reinhard Schwoedlauer, Matthew White, Tsukasa Yoshida, and Akito Masuhara^{*□}

“Evaluation of Organic Photovoltaics Incorporating Ferroelectric Polymer”(Poster)
The 5th International Conference on Smart Systems Engineering 2017 (SmaSys 2017), The 100th Anniversary Hall Faculty Engineering, Yamagata University, October 13, 2017

今後の発表

2) Yoshiki Aita, Masaki Takeda, Jun Matsui, N. S. Sariciftci, Philipp Stadler, Markus Scharber, Patrick Denk, Reinhard Schwoedlauer, Matthew White, Tsukasa Yoshida, and Akito Masuhara^{*}

“Optimization of Organic Photovoltaics incorporating P(VDF-TrFE) nanocrystals prepared by reprecipitation method”(Poster)
The First International Conference on 4D Materials and Systems (4DMS)
The Faculty of Engineering, Yamagata University, August 26-30, 2018

3) Yoshiki Aita, Masaki Takeda, N. S. Sariciftci, Philipp Stadler, Markus Scharber, Patrick Denk, Reinhard Schwoedlauer, and Akito Masuhara^{*}

“Application of P(VDF-TrFE) nanocrystal for Organic Photovoltaics”(Oral)
The 12th International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology (isCEBT) 2018
Department of Biomedical Engineering, National Cheng Kung University, September 6-10, 2018