

プラスチック太陽電池の発電機構を解明

—オフセットが小さくても光電変換効率が高い理由を分析—

概要

京都大学大学院 工学研究科 玉井康成 助教、大北英生 同教授、夏田慎一郎 同修士課程学生（研究当時）らの研究グループは、半導体ポリマー^[1]と非フラレン型電子アクセプター（NFA）^[2]を用いた有機薄膜太陽電池（OSC）^[3]の発電メカニズムを明らかにしました。

従来の OSC では半導体ポリマーとフラレン誘導体とのエネルギー準位差（オフセット）^[4]を駆動力として光電変換していました。その一方で、近年では NFA を用いることにより、オフセットが小さくても光電変換できる OSC の作製が可能になっています。しかし、その機構については十分に理解されていませんでした。

本研究により、NFA を用いた OSC の光電変換機構は従来系とは異なり、半導体ポリマーと NFA との相分離界面近傍に形成されるエネルギー準位勾配を駆動力として光電変換していることを明らかにしました。これらの知見は、OSC のさらなる効率向上をもたらすと期待されます。

本成果は、2022 年 2 月 22 日（現地時刻）に英国の国際学術誌「Energy & Environmental Science」にオンライン掲載されました。

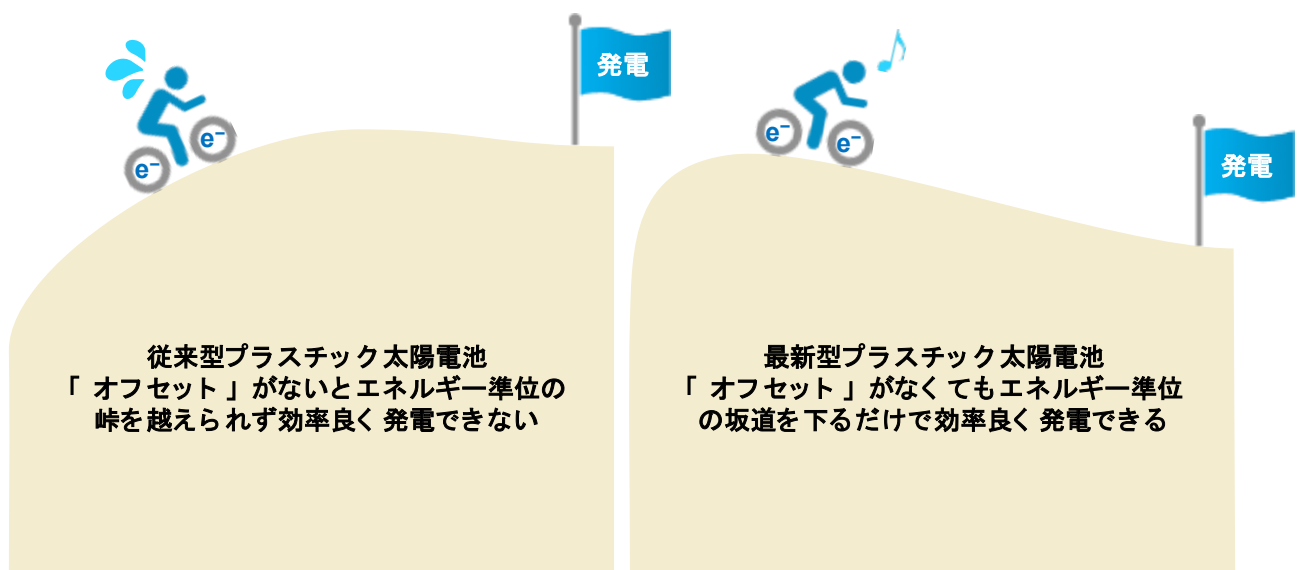


図 従来型のプラスチック太陽電池では十分な「オフセット」（=電子の動きを速くするドーピングのようなもの）がないとエネルギー準位の峠を越えられず効率良く発電できない（左）のに対し、最新型のプラスチック太陽電池ではエネルギー準位の勾配が出来るため、「オフセット」がなくても坂道を下るだけで効率良く発電できる（右）。

1. 背景

有機薄膜太陽電池（OSC）は軽量で柔軟、大量生産が容易であり、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センサーやモバイル・ウェアラブル電源など、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。OSC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OSCの発電メカニズムを明らかにすることが不可欠です。

従来のOSCでは半導体ポリマーをp型半導体^[5]、フラーレン誘導体をn型半導体^[5]として用いており、両者のエネルギー準位差（オフセット）を駆動力として光電変換しています（図1左）。これまでの研究から、効率良く光電変換するためには0.3 eV以上のオフセットが必要と考えられてきたため、この条件を満たすように材料設計がされてきました。一方、大きなオフセットは同時に開放電圧^[6]の低下も引き起こします。電力は電流×電圧で与えられるので、電流と電圧のトレードオフを解消しなければ高い発電効率を得ることができません。そのため、オフセットがなくても効率良く発電できるOSCが求められてきました。

近年、フラーレン誘導体に替わるn型半導体として非フラーレン型電子アクセプター（NFA）が注目されています。興味深いことに、NFAをn型半導体として用いたOSCではオフセットが0.1 eVほどしかなくても効率良く発電するため（図1右）、高い開放電圧と発電量を両立することができ、従来のフラーレン系OSCを遥かに凌駕する19%以上の光電変換効率が報告されています。しかしながら、NFAを用いたOSCにおいて、なぜオフセットが小さくても効率良く光電変換できるのかについては十分に理解されていませんでした。そのため、どのような材料を開発すればさらなる効率改善を実現できるのかが分からない状態で、カンと経験あるいは人海戦術を頼りに材料開発を進めているのが実情です。そこで我々は過渡吸収分光法^[7]を用いてNFAを用いたOSCの発電メカニズムを明らかにすることで、科学的基盤に基づいた明確な材料設計指針の構築に取り組みました。

2. 研究手法・成果

今回の研究では半導体ポリマーにPM6という有機化合物、NFAにY6という有機化合物を用いました（図2）。PM6とY6を用いたOSCはオフセットが0.1 eVほどしかなくても効率良く発電し、15%以上の光電変換効率を示すことから、現在最も盛んに研究されている材料です。しかしながら、その発電機構については未だ不明な点が多く残されており、更なる効率改善のためにはどこを変化させれば良いのかが分かっていませんでした。実際、効率改善を目指してY6の化学構造を少しだけ変化させた種々のY6誘導体が合成されていますが、その多くは逆に効率が低下してしまっています。したがって、PM6とY6を用いたOSCの発電メカニズムを明らかにすることが求められます。

過渡吸収分光法によりPM6とY6のブレンド膜に生成した界面電荷移動状態（CT状態）^[8]が自由電荷に解離する様子を計測しました。ここで、CT状態と自由電荷はどちらも電荷種であることに違いはないので、通常の過渡吸収分光法では両者を見分けることができませんでした。そこで本研究では、過渡吸収データに含まれる微弱な過渡電場吸収信号^[9]に着目しました（図3）。電子と正孔が空間的に離れるほど過渡電場吸収の信号強度は大きくなるので、過渡電場吸収信号の強度を「ものさし」として使うことで、CT状態が空間的に解離して自由電荷になる様子を追跡することができます。過渡電場吸収信号はとても微弱なため、これを高いシグナル/ノイズ比を保ったまま測定することは通常困難ですが、本研究では「Total Variation 正則化」という、従来ではデジタル画像処理の分野で発達してきたノイズ除去手法を応用することで、過渡電場吸収信号を高精度で測定することを可能にしました。その結果、PM6とY6のブレンド膜に生成したCT状態が自由電荷に解離するには10ピコ秒程度（10ピコ秒は 10^{-11} 秒）の時間を要していることが分かりました（図4a）。これは

普段我々が生活している時間スケールと比較すると一瞬のように感じるかもしれませんが、OSC の分野における常識からすると非常に遅いです。これまでの研究により、従来のフラーレン誘導体を用いた OSC で同様の実験をすると、CT 状態が自由電荷になるまでの時間は 0.1 ピコ秒程度となり、このような超高速の反応が進行することで高効率に発電していると考えられてきたからです。したがって、光電変換の反応が遅くても高効率で発電可能という本研究の結果は、PM6 と Y6 のブレンド膜では従来とは異なる機構により発電していることを示しています。

次に Y6 の基底状態褪色 (GSB) ^[10] スペクトルの時間変化を観測したところ、GSB スペクトルのピーク波長は時間と共に長波長側へとシフトすることが分かりました。これは Y6 が高い結晶性を示す材料であることに起因します。Y6 は非晶状態から薄膜中の結晶状態へと変化すると、その吸収スペクトルのピーク位置が 100 ナノメートル (100 ナノメートルは 10^{-7} メートル) 以上も長波長側へシフトすることが知られています。GSB スペクトルは各時刻において電荷がどのような状態の Y6 に占有されているかを示しているため、GSB スペクトルのピーク位置が時間と共に長波長側へシフトしたことは、時間と共に電荷がより結晶性の高い領域に移動していることを示しています。これは、非晶状態の Y6 よりも結晶状態の Y6 の方が、エネルギー準位が深く、電子は結晶相へ移動することで安定化されるためです。

ここで、GSB ピークの時間変化を先程の過渡電場吸収信号の時間変化と比較すると、両者がよく一致しました (図 4b)。OSC の発電層は p 型半導体と n 型半導体がナノメートルスケールで相分離した構造をしており、p 型半導体と n 型半導体の相分離界面近傍では材料の結晶性が低下していることが知られています。そのため、PM6 と Y6 のブレンド膜では結晶性の低い相分離界面で発生した電荷が、よりエネルギー的に安定な結晶性の高い領域を求めて移動することで発電していることが分かりました。つまり、界面から遠く離れるほど Y6 の結晶性が向上し、それに伴いエネルギー準位が連続的に安定化することで、電荷が坂道を転がるように界面から遠ざかっていくのです。

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、なぜ NFA を用いた OSC ではオフセットがなくても効率良く発電できるのかを明らかにしました。オフセットがなくても発電するためのポイントは、相分離界面から離れるにつれてエネルギー準位が安定化されていることです。したがって、材料の結晶性や製膜プロセスを改善することで発電に理想的な相分離構造を形成することが重要となります。また材料選択の基準として、非晶状態と結晶状態とでエネルギー準位が大きく異なるものを探索することで、無限に存在する有機半導体の中から OSC の材料としての期待値が高い有望株を効率的にスクリーニングできると考えられます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学研究費助成事業 (基盤 B「電子ドナー/アクセプター界面における究極的に「無駄」の無い電荷分離の実現 (21H02012) 」および学術変革領域研究「ドナー/アクセプター界面における動的エキシトンの高速電荷分離メカニズムの解明 (21H05394) 」)、JST 戦略的創造研究推進事業 (さきがけ研究領域「計測技術と高度情報処理の融合によるインテリジェント計測・解析手法の開発と応用」) の助成を受けて実施されました。

<用語解説>

[1]半導体ポリマー

半導体的性質を持つ高分子（プラスチック）材料。可視-近赤外光を吸収し、有機溶剤に溶けるため、印刷することができる半導体として有機エレクトロニクスに応用されています。

[2]非フラーレン型電子アクセプター（NFA：Nonfullerene acceptor）

従来の有機薄膜太陽電池では n 型半導体としてフラーレン誘導体がいわれてきました。一方、近年ではフラーレン誘導体よりも光吸収に優れた非フラーレン型電子アクセプター（NFA）が多数開発されていることからフラーレンに替わる n 型半導体材料として注目されています。

[3]有機薄膜太陽電池（OSC：Organic Solar Cell）

有機半導体を発電層として用いた薄膜太陽電池の総称。印刷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ます。高分子太陽電池あるいはプラスチック太陽電池と呼ぶこともあります。

[4]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ることができません。この電子や正孔の入ることができる状態をエネルギー準位といいます。特に電子の入る準位を最低非占有分子軌道（LUMO: lowest unoccupied molecular orbital）、正孔の入る準位を最高占有分子軌道（HOMO: highest occupied molecular orbital）と呼びます。OSC では p 型半導体と n 型半導体の HOMO、LUMO エネルギー準位の位置関係が光電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す。また p 型半導体と n 型半導体の HOMO あるいは LUMO のエネルギー準位差をオフセットと呼びます。これまでオフセットが大きい方が発電に有利と考えられてきましたが、最近ではオフセットが小さくても発電できる OSC が開発されています。

[5]p 型半導体、n 型半導体

正の電荷（正孔もしくはホール）を輸送する半導体を p 型半導体、負の電荷（電子）を輸送する半導体を n 型半導体と呼びます。OSC は p 型半導体と n 型半導体を混ぜた、薄さ 100 nm 程度（食品用ラップフィルムの 1/100 程度）の薄膜を発電層に用いています。

[6]開放電圧

太陽電池から取り出すことのできる最大電圧。電力は電流×電圧で与えられるので、光電変換効率を向上させるためには発電量を増やすのと同時に、開放電圧も大きくする必要があります。開放電圧を大きくするためにはオフセットは小さくする必要があります。一方、従来の OSC ではオフセットが小さいと効率良く発電できないため、電流と電圧にトレードオフの関係が存在していました。

[7]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励起子や電荷などの過渡状態の生成・消滅過程を光吸収スペクトルの時間変化として追跡する測定手法。スペクトル形状から生成した過渡状態の同定、シグナル強度から生成量を評価することができます。

[8]界面電荷移動状態 (CT 状態)

p 型半導体と n 型半導体の相分離界面で生じた電子と正孔はクーロン引力で互いに強く引きあっているため、界面で束縛された電荷移動状態 (CT 状態) を形成します。したがって、このままでは電子・正孔を電極に回収することができません。CT 状態を形成する電子と正孔が空間的に遠く離れて自由電荷として振る舞うことで初めて光電流として回収可能となります。CT 状態から自由電荷になる過程を電荷解離過程と呼び、これは無機太陽電池には存在しない機構であることから、電荷解離機構の解明は OSC 研究において最も重要なポイントの一つとなっています。

[9]過渡電場吸収

界面において CT 状態が形成されると、CT 状態の周辺には双極子状の局所電場が発生します。すると CT 状態周辺の基底状態分子が Stark 効果により変調され電場吸収を示します。過渡電場吸収信号の強度は電子-正孔対間距離に依存するため、これを「ものさし」として利用することで、電子と正孔が電荷解離するダイナミクスを実時間追跡することができます。

S. Gélinas et al., *Science*, 2014, **343**, 512-516; Y. Tamai et al., *ACS Nano*, 2017, **11**, 12473-12481 など

[10]基底状態褪色 (GSB : Ground State Bleaching)

過渡吸収測定において励起光により材料が励起子や電荷などの過渡状態に遷移すると、基底状態の分子数は減少するため基底状態吸収強度も低下します。過渡吸収測定では励起光の有無による吸光度の変化を測定するため、基底状態吸収に対応する波長帯に負の信号が観測され、これを基底状態褪色 (GSB) と呼びます。

<研究者のコメント>

日常生活の利便性向上に伴い、現代社会におけるエネルギー消費量は年々増大の一途を辿っています。また、温室効果ガスの排出量削減の観点からも再生可能エネルギー、特に事実上エネルギー源が枯渇する恐れのない太陽光発電技術の発展は急務であります。本研究により有機薄膜太陽電池の実用化に向けて一歩前進できたのであれば幸甚です。

<論文タイトルと著者>

タイトル : Cascaded energy landscape as a key driver for slow yet efficient charge separation with small energy offset in organic solar cells

(タイトル参考訳 : 有機薄膜太陽電池における低速かつ高効率な電荷分離の鍵はカスケード状のエネルギー準位勾配)

著 者 : Shin-ichiro Natsuda, Toshiharu Saito, Rei Shirouchi, Yuji Sakamoto, Taiki Takeyama, Yasunari Tamai*, Hideo Ohkita

掲 載 誌 : Energy & Environmental Science DOI : 10.1039/d1ee03565g

< 参考図表 >

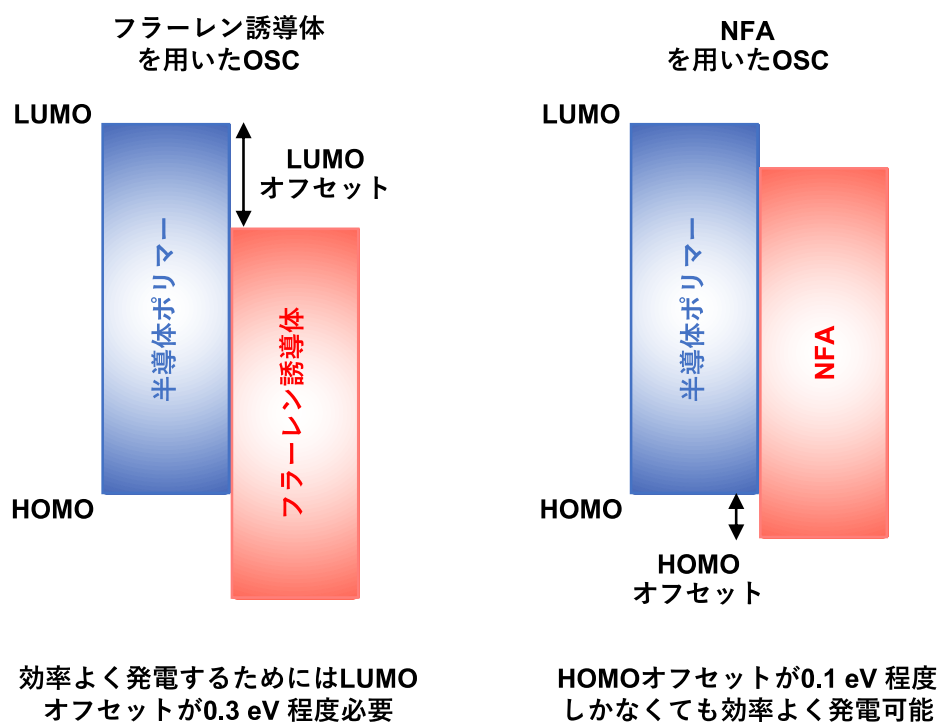


図 1. (左) n 型半導体にフラーレン誘導体を用いた従来の OSC では、半導体ポリマーとフラーレン誘導体の LUMO オフセットの大きさを駆動力として発電する。経験的には 0.3 eV 以上の大きなオフセットがないと効率良く発電できない。一方、オフセットが大きいと開放電圧が低下してしまうため、電流と電圧にトレードオフの関係がある。(右) NFA を用いた OSC では、半導体ポリマーと NFA の HOMO オフセットが 0.1 eV 程度しかなくとも効率良く発電する。これにより高い電圧と発電量を両立することができる。

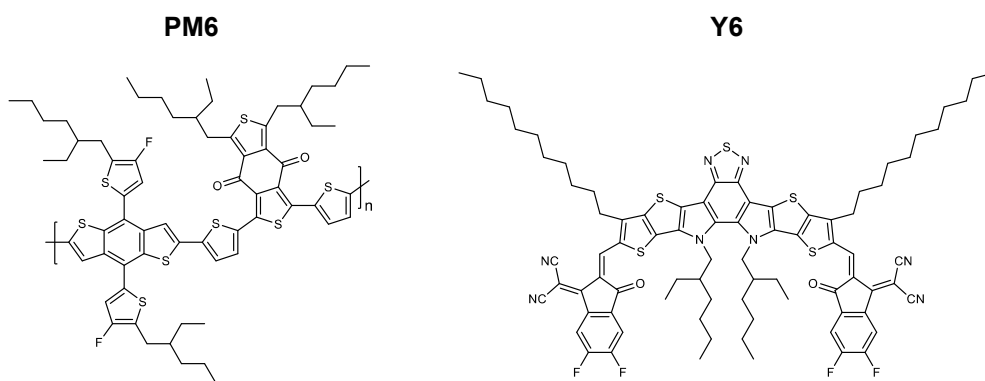


図 2. 半導体ポリマーに用いた PM6 と NFA に用いた Y6 の化学構造式。

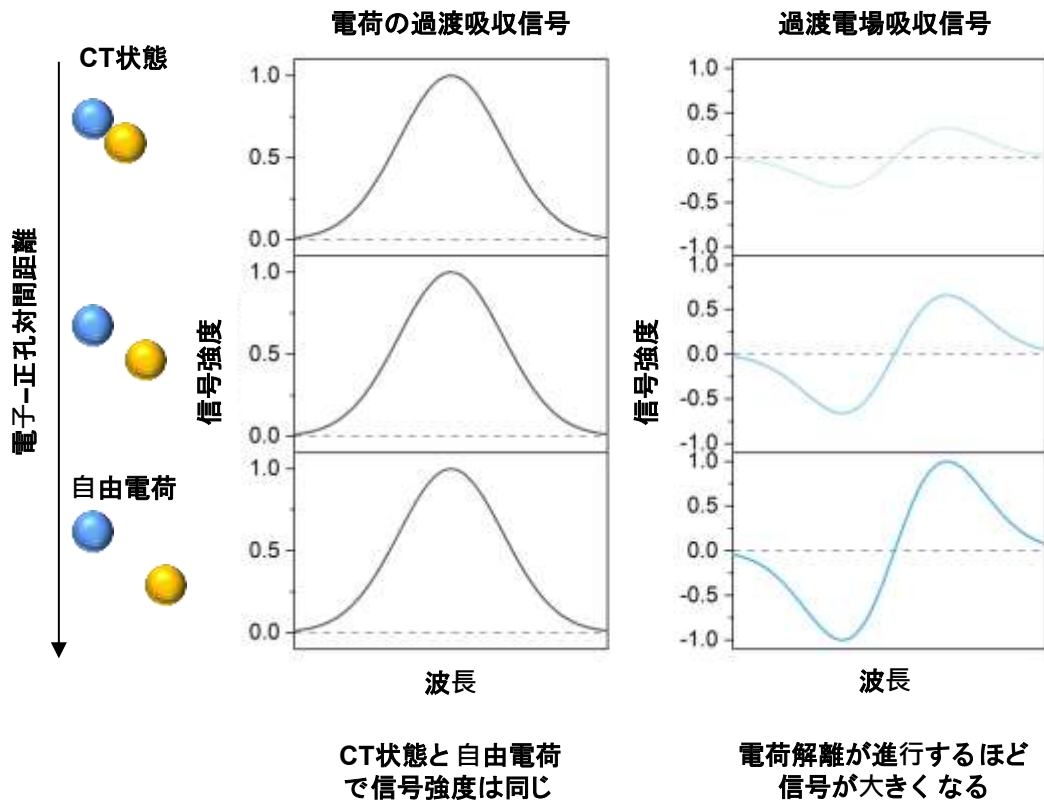


図 3. 通常の過渡吸収信号（左）と過渡電場吸収信号（右）の違い。CT 状態（電子と正孔がクーロン引力で束縛された状態）と自由電荷は同じ過渡吸収信号を示すため見分けがつかない（左）のに対し、過渡電場吸収信号の強度は電子と正孔の間の距離に依存するため、電荷解離が進行し、電子-正孔対間距離が大きくなるほど信号強度も大きくなる（右）。そのため、過渡電場吸収信号の強度を「ものさし」として用いることで、各時刻における電子-正孔対間距離を計測することができる。

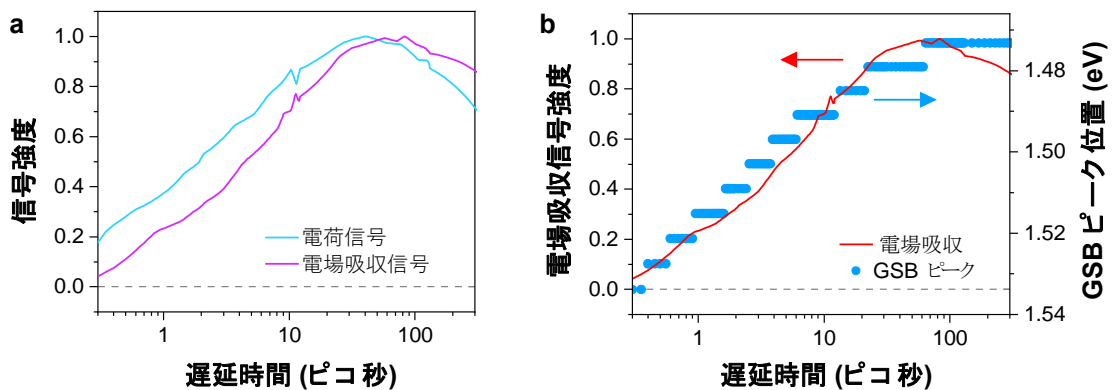


図 4. (a) 通常の電荷信号と過渡電場吸収信号の時間発展を比較したもの。電荷信号が極大値を取るのに少し遅れて電場吸収信号が極大値を取る。これは CT 状態が自由電荷に解離するまでに 10 ピコ秒程度の時間を要していることを示している。(b) 過渡電場吸収信号の時間発展を GSB のピークシフトと比較したもの。両者のダイナミクスが一致していることから、PM6 と Y6 のブレンド膜では結晶性の低い相分離界面で発生した電荷が、よりエネルギー的に安定な結晶性の高い領域を求めて移動することで電荷解離していることが分かる。