## 戦略的創造研究推進事業(ALCA)

技術領域(プロジェクト名)
「太陽電池および太陽エネルギー利用システム」

課題名 「高効率ポリマー系太陽電池の開発」

# 終了報告書

研究開発期間 平成26年10月~令和2年3月

研究開発代表者:尾坂 格 (広島大学大学院工学研究科、教授)

## ○報告書要約(和文)

研究開発代表研究者:広島大学 教授 尾坂 格研究開発課題名:高効率ポリマー系太陽電池の開発

#### 1.研究開発の目的

地球規模の低炭素化に向けて、再生可能エネルギーの導入拡大が求められる中、新しい太陽光発電技術の開発は極めて重要である。有機薄膜太陽電池 (OPV) は塗布プロセスを用いて製造することから、生産性が高く、低コスト化が可能であることや、軽量、フレキシブルであり、従来の太陽電池では設置困難であった場所での利用が可能であることから、期待度の高い革新的太陽光発電技術であり、世界中で開発研究が進んでいる。エネルギー変換効率が低いことが最大の問題点であり、これを解決することが、本技術の社会導入に向けた最重要課題である。そこで、本研究では、OPV のエネルギー変換効率向上に向け、各発電素過程(光吸収、電荷分離、キャリア輸送)の効率を最大限引き上げられるよう、発電材料となる革新的な p 型半導体ポリマーを創出することを目的とした。具体的には、研究開発代表者がこれまでに築き上げてきた縮合多環系  $\pi$  電子骨格を用いた結晶性半導体ポリマーの開発技術を基盤に、界面エネルギー準位および発電素過程ダイナミクスの解析技術を融合することで、電子構造と結晶性・配向性を精密制御した新しい p 型半導体ポリマーと高効率な OPV 素子の作製に挑戦した。

#### 2.研究開発の概要

(1)内容:本研究では、研究代表者である尾坂のグループと、共同研究者である吉田(千葉大学)および大北(京都大学)の3 グループにて研究開発を推進した。尾坂グループ(広島大学)では、OPV の高効率化に向け、特に本質的な問題である電圧損失を抑制することを指針として、新規半導体ポリマーの開発を推進した。吉田(千葉大学)グループでは、独自に開発した低エネルギー逆光電子分光法を駆使して開発したポリマーの精密な電子構造を解析し、大北(京都大学)グループでは、高速過渡吸収などの各種分光法を駆使してOPV素子中で発生する電荷キャリアの生成効率ならびに電荷キャリア寿命を評価することで、開発したポリマーの開発に大きく貢献した。

(2)成果: 本プロジェクトでは、種々の高性能 p 型半導体ポリマーの開発に成功した。例えば、分子構造の様々な位置にフッ素を導入することで、エネルギー準位や結晶性を精密制御したポリマーを開発した。また、新しい π 電子系骨格の開発や分子内非結合性相互作用を活用することで、結晶性とプロセス性を両立した半導体ポリマーを開発した。これらのポリマーと n 型半導体としてフラーレン誘導体 (PCBM)とを用いた OPV 素子は、PCBM 系素子としては世界最高レベルとなる11%の変換効率を示し、耐久性にも優れていることが分かった。さらに、エネルギー準位を n 型材料と差のない極限まで制御した新規ポリマーを開発することで、電圧損失が 0.52~0.55 V と、OPV としては最小レベルまで大幅に抑制することに成功した。従来は、電圧損失の抑制に伴い、電流が大きく減少するトレードオフが問題であったが、開発したポリマーでは高い電流も得られ、このトレードオフが解消されうることを世界で初めて実証した。一方、近年、n 型半導体として注目される非フラーレン型 (NFA) 材料を用いた OPV素子では、最大で13%の変換効率を得た。さらに、ポリマーと PCBM をホスト材料として、NFA を少量添加した三元系 OPV素子では、光干渉効果によって増感効果が得られ、ポリマー/PCBM 二元系 OPV素子に比べ、著しく変換効率が向上することを見いだした。これらは、今後の OPV の高性能化において極めて重要な成果である。

(3)今後の展開:本研究では、主に n 型材料として PCBM を用いることを想定して p 型半導体ポリマーの開発を行い、PCBM を用いた OPV 素子としては、世界最高レベルの性能が得られた。一方で最近の OPV では、n 型材料として NFA 材料を用いることが主流になり、より高い変換効率が得られつつある。今後は、NFA 材料やそれとマッチする p 型半導体ポリマーの開発を進めることで、OPV の高効率化を検討するとともに、企業との共同研究により、開発した材料を用いた OPV モジュールの作製にも取り組む予定である。

## ○Report summary (English)

Principal investigator: Hiroshima University, Professor Itaru Osaka R & D title: Development of high-efficiency polymer-based organic photovoltaic cells

#### 1. Purpose of R & D

Development of novel photovoltaic systems is an important issue for realizing global low-carbon society. Organic photovoltaic (OPV) cells are an emerging device that can enable lightweight, large-area, flexible, low-cost and low-energy fabrication, in contrast to the conventional silicon technology, and thus is expected to greatly contribute to resolving the issue. A crucial issue facing OPVs is how to improve the power conversion efficiency that is far lower than that of the silicon photovoltaics. In this project, we aimed at creating novel p-type organic semiconducting polymers for high-efficiency OPV cells by precisely controlling their electronic and ordering structures. Specifically, we designed crystalline semiconducting polymers by incorporating fused heteroaromatic rings as the building blocks. Further, analyses of the energetics for the materials and materials interfaces as well as studies of the charge generation and recombination dynamics were also carried out, the results of which were fully utilized for the design of materials and photovoltaic cells.

#### 2. Outline of R & D

#### (1) Contents:

The project was conducted by three groups: the group of Osaka at Hiroshima University as the project leader, the group of Yoshida at Chiba University, and the group of Ohkita at Kyoto University. The group of Osaka conducted the development of semiconducting polymers mainly focusing on the reduction in voltage loss that is a bottleneck issue for OPVs. The group of Yoshida carried out precise measurements and analyses of the electronic structures of the materials by photoelectron and inverse photoelectron spectroscopies, which are important for understanding the photovoltage of the OPV cells. The group of Ohkita conducted transient absorption spectroscopy and transient photocurrent and photovoltage measurements to evaluate the charge generation and recombination efficiencies, which are crucial for understanding both the photocurrent and photovoltage of the cells.

#### (2) Achievements:

In this project, a number of novel semiconducting polymers were developed. For example, polymers with precisely controlled electronic properties as well as crystallinity were developed by rationally choosing the fluorine substitution position on the backbone. By introducing newly developed electron-deficient  $\pi$ -conjugated building unit and utilizing non-covalent interactions within the backbone, polymers having high crystallinity and good processability were also developed. As a result, power conversion efficiencies as high as 11% that is one of the highest values for fullerenebased OPV devices, were realized. Further, these devices were also found to be very stable under elevated temperatures. One of the polymers developed here had nearly zero energy offset between the fullerene, leading to significantly reduced voltage loss to 0.52-0.55 V that was among the smallest values for OPVs. It is important to point out that even the voltage loss was small, the device showed significantly high quantum efficiencies and thus high photocurrents, in contrast to conventional OPV devices. Further, power conversion efficiencies of 13% were also realized by using "non-fullerene" (NFA) n-type semiconductors. In addition, ternary blend devices in which a crystalline polymer and fullerene were used as the host materials and an NFA material as the third component were also developed. Interestingly, significant sensitization was observed at the NFA absorption range, leading to improved quantum efficiencies and thereby high power conversion efficiencies. These results would be important guidelines for further improvement of the OPV performance.

#### (3) Future developments:

The polymers developed in this project were found to be best-performing materials for OPVs when combined with a fullerene derivative as the n-type semiconductor. However, the OPV community has recently been focusing more on NFA materials as the n-type semiconductor since they outperform the conventional fullerene materials. Therefore, we plan to develop novel NFAs as well as polymers for further efficiency improvement. We also plan to collaborate with industrial companies to fabricate OPV modules by using the polymers developed in this project.