



筑波大学
University of Tsukuba



広島大学



平成 26 年 4 月 17 日

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学
独立行政法人 物質・材料研究機構
大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構
国立大学法人 広島大学
独立行政法人 産業技術総合研究所

太陽電池のエネルギー変換効率のカギは分子混合 ～有機太陽電池材料のナノ構造を解明～

研究成果のポイント

1. バルクヘテロジャンクション型有機太陽電池に用いる材料の状態を、軟 X 線顕微鏡で調べ、ナノ分子領域内で分子が混合していることを発見しました。
2. 分子混合が、有機太陽電池のエネルギー変換効率向上のカギであることを、初めて実験により示しました。
3. この発見により、より高いエネルギー変換効率の有機太陽電池の実現が期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 守友浩教授、櫻井岳暁准教授、独立行政法人物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット 安田剛主任研究員、大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 小野寛太准教授、間瀬一彦准教授、武市泰男助教、国立大学法人広島大学 大学院理学研究科 高橋嘉夫教授、独立行政法人産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター 吉田郵司研究センター付らの研究グループは、軟 X 線顕微鏡(注1)を用いて、有機太陽電池のナノ構造を調べ、それぞれの分子領域内で分子が混合していることを発見しました。この発見により、有機太陽電池のエネルギー変換機構が明らかになり、高効率な有機太陽電池の設計指針が得られると期待されます。

バルクヘテロジャンクション型有機太陽電池(注2)は、エネルギー変換効率が高いという特徴があります。これまで、高分子材料とフラレーンの単一分子ドメインとの間に綺麗な界面があることが、電池としての効率を高める上で重要であると考えられていました。しかし、変換効率を最適化した試料のドメイン構造を、軟 X 線顕微鏡という新しい手法を使って詳しく調べた結果、それぞれのドメインで分子が混ざっていることが分かりました。つまり、界面はむしろ「汚い」ほうが電池としての性能が優れる、ということが初めて分かり、これまでの常識を覆す結果が得られました。

本研究成果は、日本応用物理学会が発行する雑誌「Applied Physics Express」のオンライン版に 4 月 16 日付けで公開されます。

本研究成果の一部は、以下の事業・研究領域・研究課題等によって得られました。

- ① 双葉電子記念財団「有機太陽電池の電荷生成効率の決定手法の開発」 守友 浩
- ② 独立行政法人科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業個人型研究(さきがけ)「太陽光と光電変換機能」研究領域(早瀬修二 研究総括):「放射光による有機薄膜太陽電池のエネルギー損失解析」 櫻井 岳暁

研究の背景

有機太陽電池は、従来、有機電子供与体(有機 p 型半導体)と有機電子受容体(有機 n 型半導体)を層状に接合した構造(p-n ヘテロ接合)が用いられていましたが、近年、これら 2 つの材料を混合して作製するバルクヘテロジUNCTION型ものが開発され、エネルギー変換効率の高さから、次世代太陽電池として期待されています。このタイプの太陽電池が高いエネルギー変換効率を示す理由としては、電子供与体である高分子材料と電子受容体であるフラレンとのナドメインが接合することにより、大きな接合面を持つためと考えられていました。しかしながら、実際に各分子領域内の構造を調べた報告例は極めて少なく、特に、熱処理条件を変えてエネルギー変換効率を最適化した混合膜において、接合状態などの詳細は明らかにされていませんでした。

そこで本研究グループは、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの軟 X 線顕微鏡という新しい手法を用いて、変換効率を最適化した試料のドメイン構造を調べました。その結果、それぞれのドメインで分子が混ざっていることが明らかとなりました(図 1)。つまり、むしろ界面は「汚い」ほうが電池としての性能が優れる、ということが初めて分かりました。

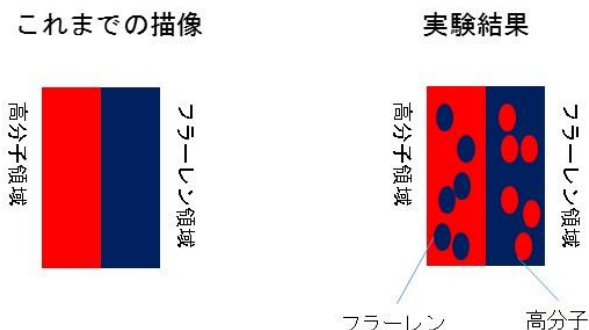


図 1 従来考えられていた接合状態(左)と本研究結果でわかった分子混合による構造(右)

研究内容と成果

周期的なナノ分子領域が形成されやすい組み合わせとして、電子供与体である高分子には液晶性共役高分子であるF8T2(注 3)、電子受容体にはフラレン PC₇₁BM(注 4)を用いて混合分子膜を作成し、軟 X 線顕微鏡観察を行いました。

図 2 に軟 X 線領域における、F8T2 と PC₇₁BM の吸収スペクトルを示します。この吸収スペクトルは、有機化合物を構成する主要元素である炭素原子によるものです。この図の通り、二つの分子のスペクトルは大きく異なることから、構造も異なることが分かります。

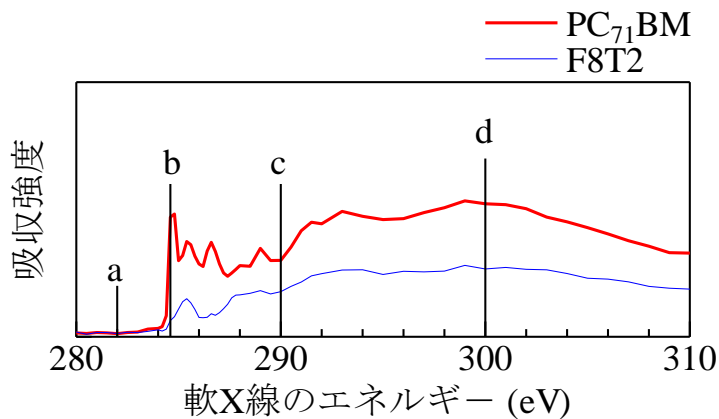


図 2 軟 X 線領域における F8T2 と PC₇₁BM の吸収スペクトル

測定には、240 度の高温で熱処理を行った混合膜(A 膜)と、80 度の低温で熱処理を行った混合膜(B 膜)を用いました。A 膜は、純粋な高分子領域と純粋なフラーレン領域とに完全相分離を起こしており、エネルギー変換効率は 0.81%です。B 膜は、相分離が見られず、F8T2/PC₇₁BM 混合膜中で最も高いエネルギー変換効率(2.28%)を示します。まず、A 膜の吸収強度のイメージを測定しました(図 3)。軟 X 線のエネルギーは、図 2 の a,b,c,d の位置に合わせました。例えば、フラーレンの吸収ピーク(b)に合わせてイメージを測定すると、図 3(b)のように白と黒の明確なコントラスト(相分離)が観測されます。白い部分がフラーレン領域、黒が高分子領域に対応します。

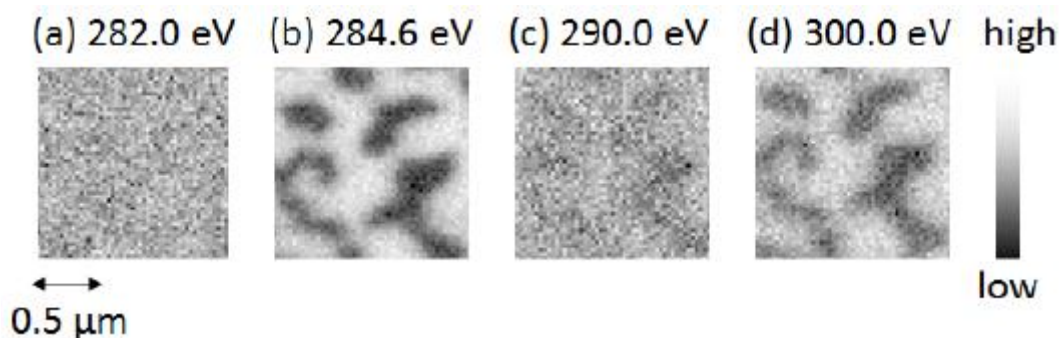


図 3 A 膜の軟 X 線吸収強度イメージ

次に、最も高いエネルギー変換効率を示す B 膜の吸収強度のイメージを測定しました(図 4)。同様にフラーレンの吸収ピークに合わせてイメージを測定すると、相分離が小さくやや不明瞭ですが、図 4(b)のように白と黒のコントラストが観測されます。

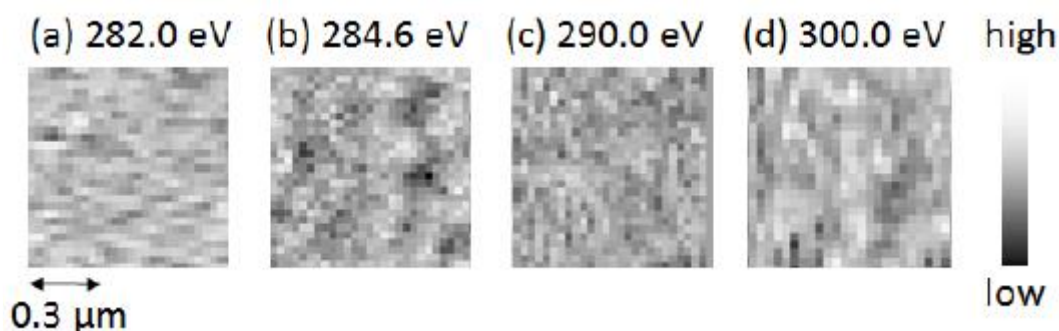


図 4 B 膜の軟 X 線吸収強度イメージ

次に、白い領域と黒い領域の吸収スペクトルを詳細に調べました。図 5 に白い領域のスペクトルの一例(白丸)を示します。このスペクトルは、F8T2 と PC₇₁BM、いずれの吸収スペクトルにも一致しませんでした。しかしながら、PC₇₁BM の吸収スペクトルを 0.66、F8T2 の吸収スペクトルを 0.23 の割合(体積比)で足し合わせる(黒線)と、白い領域の吸収スペクトルと良い一致を示しました。従来、高分子領域とフラーレン領域は純粋な成分のドメイン同士が接合していると考えられていましたが、この結果より、それぞれの成分の密度を考慮して計算すると、フラーレン領域では 29 重量%の高分子が混合していることが分かりました(図 5)。黒い領域で同様な解析を行ったところ、高分子領域では 33 重量%のフラーレンが混入していることが分かりました。

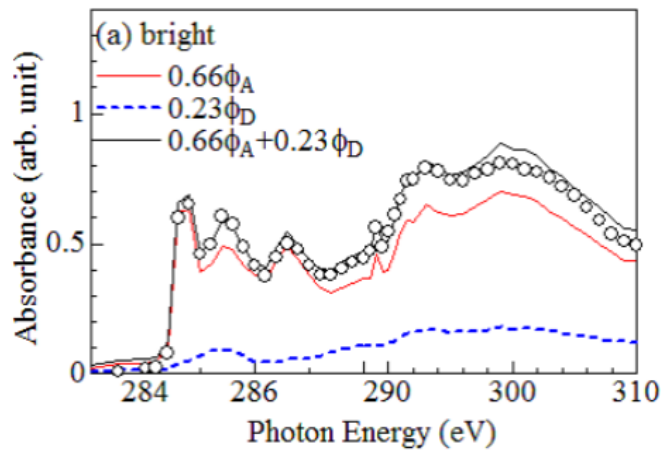


図 5 フラレン分子領域での軟 X 線吸収スペクトル

今後の展開

本研究により、バルクヘテロジャンクション型有機太陽電池のエネルギー変換効率には、分子混合が重要な役割を担っていることが明らかになりました。さらに、軟 X 線顕微鏡の偏光依存性を調べることで、高分子領域とフラレン分子領域との界面における分子配向が明らかになると考えられます。研究グループでは、有機太陽電池のエネルギー変換機構を解明し、高効率有機太陽電池の開発に貢献していきます。

掲載論文

題名: Molecular Mixing in Donor and Acceptor Domains as Investigated by Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM)

(和訳) 軟 X 線顕微鏡で明らかにしたドナーとアクセプター領域における分子混合

著者: Yutaka Moritomo(守友 浩), Takeaki Sakurai(櫻井岳暁), Takeshi Yasuda(安田 剛), Yasuo Takeichi(武市泰男), Kouhei Yonezawa(米澤宏平), Hayato Kamioka(上岡隼人), Hiroki Suga(菅 大暉), Yoshio Takahashi(高橋嘉夫), Yuji Yoshida(吉田郵司), Nobuhito Inami(井波暢人), Kazuhiko Mase(間瀬一彦), Kanta Ono(小野寛太)

掲載誌: Applied Physics Express

発行日: 2014 年 4 月 16 日

用語解説

注1) 軟 X 線顕微鏡

透過力が弱く薄い物質にも吸収されやすい軟 X 線(波長:0.1~数十 nm)を光源とする顕微鏡。元素に固有の吸収端を用いることにより、元素や化学状態を識別したコントラストが得られる。

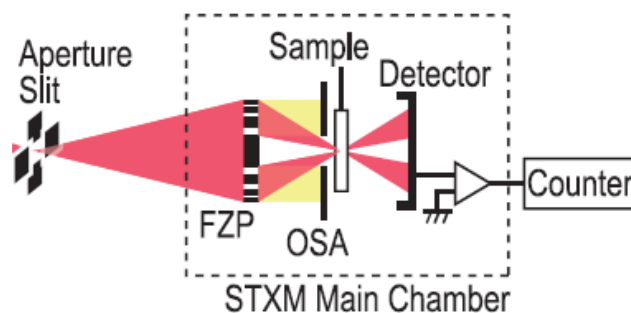


図 軟 X 線顕微鏡の模式図

軟X線をフレネルゾーンプレート(FZP)とオーダーソーティングアパーチャ(OSA)を用いて試料(Sample)上に集光する。試料を透過したX線強度を検出器(Detector)でモニターしながら、試料ステージをXY方向にスキャンすることにより、試料の透過像を得る。入射する軟X線のエネルギーを変えることで、元素や化学状態が識別できる。高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーでは、S型利用実験課題(2013S2-003:代表 高橋 嘉夫)として軟X線顕微鏡を用いたサイエンスの開拓を行っている。本成果は、上記S型課題の成果の一部である。

注2) バルクヘテロジャンクション型有機太陽電池

電子を与えやすいp型有機半導体材料と電子を受け取りやすいn型有機半導体材料を混合して作製する有機太陽電池。両半導体が広い面積で接合し、高いエネルギー変換効率を示す。スピコートと熱処理といった低コストプロセスで製造できる。

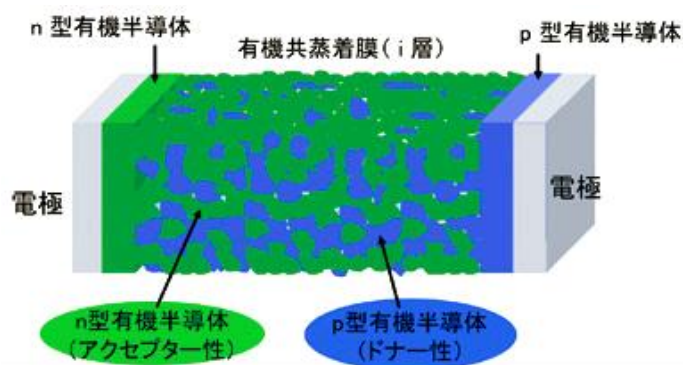


図 バルクヘテロジャンクション型有機太陽電池の模式図

注3) F8T2 Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene]

p型有機半導体高分子のひとつ。高温で液晶性を示し、主に有機エレクトロニクスなどの用途に使われる。

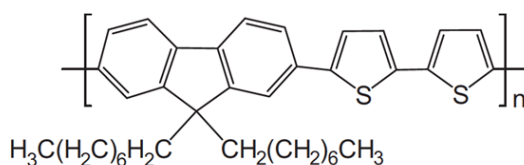


図 F8T2 の分子式

注4) PC₇₁BM [6,6]-Phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester

n型有機半導体材料のひとつで、有機溶媒に可溶なフラーレン誘導体。

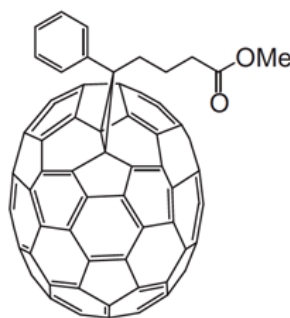


図 PC₇₁BM の分子式

問い合わせ先

【研究に関すること】

守友 浩(モリトモ ユタカ)

国立大学法人 筑波大学 数理物質系 教授

安田 剛(ヤスダ タケシ)

独立行政法人 物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット 主任研究員

小野 寛太(オノ カンタ)

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 准教授

高橋 嘉夫(タカハシ ヨシオ)

国立大学法人 広島大学大学院理学研究科 教授

吉田 郵司(ヨシダ ユウジ)

独立行政法人 産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター 研究センター付

【取材・報道に関すること】

国立大学法人 筑波大学 広報室

Tel: 029-853-2039

Fax: 029-853-2014

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

独立行政法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室

Tel: 029-859-2026

Fax: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 広報室 報道グループ

Tel: 029-879-6046

Fax: 029-879-6049

E-mail: press@kek.jp

国立大学法人 広島大学 学術・社会産学連携室 広報グループ

Tel: 082-424-4657

Fax: 082-424-6040

E-mail: koho@office.hiroshima-u.ac.jp

独立行政法人 産業技術総合研究所 広報部 報道室

Tel: 029-862-6216

Fax: 029-862-6212

E-mail: press-ml@aist.go.jp