

京都大学	博士（工学）	氏名	福原友裕
論文題目	Charge Transport and Recombination in Crystalline Polymer Solar Cells (結晶性高分子太陽電池における電荷輸送と再結合)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>結晶性共役高分子は高分子太陽電池において高効率な電荷生成を担う基幹材料であるが、非晶相と結晶相の混在した複雑な構造場である結晶性共役高分子とフラーレン誘導体のブレンド膜における電荷輸送や電荷再結合に関しては依然として不明な点が多い。本論文は、結晶性高分子太陽電池における電荷輸送と電荷再結合に関する研究成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め6章で構成されている。</p> <p>第1章は序章であり、本研究に至る歴史的背景と目的、ならびに本論文の概要について述べている。第2章から第6章は二つの部に分かれている。</p> <p>第1部は、第2章、第3章、第4章の3章から構成されている。第1部では主に結晶性共役高分子とフラーレン誘導体のブレンド膜における電荷キャリアの二分子再結合の速度論に焦点を当てている。太陽電池における電荷輸送の指標である曲線因子（FF）の膜厚依存性が異なる様々な系に対して、二分子再結合の速度定数を定量評価し、共役高分子の化学構造やブレンド膜中における局所構造との関係について議論している。各章の内容は次のように要約される。</p> <p>第2章では、ドナー性結晶性共役高分子として poly(3-hexylthiophene) (P3HT) およびジケトピロロピロールを主鎖骨格に有する DT-PDPP2T-TT を、アクセプター分子としてフラーレン誘導體 (PC<sub>61</sub>BMあるいはPC<sub>71</sub>BM) を用いた各種ブレンド膜における再結合ダイナミクスを検討している。これらのブレンド膜を用いた太陽電池の FF は厚膜でも大幅な低下が見られないのが特徴である。過渡分光測定により再結合ダイナミクスを解析した結果、再結合速度は Langevin モデルと比較して3桁近く抑制されていることを明らかにした。結晶性共役高分子と低分子のブレンド膜では、高分子結晶相、界面での高分子と低分子の混合相、低分子凝集相の三つの相が存在する。したがって、正孔と電子はエネルギー的に安定な結晶相と凝集相にそれぞれ移動し、再結合が起こる界面から遠ざけられることにより再結合が抑制されたと考えられる。</p> <p>第3章では、ドナー性結晶性共役高分子としてベンゾチアジアゾールと Si 置換シクロペンタジチオフェンを主鎖骨格に有する PSBTBT を、アクセプター分子としてフラーレン誘導體 (PC<sub>71</sub>BM) を用いたブレンド膜における再結合ダイナミクスを検討している。このブレンド膜では結晶性共役高分子を用いているにもかかわらず FF が厚膜では大幅に低下することが特徴である。過渡分光測定により再結合速度パラメータを解析した結果、開放状態では再結合が抑制されているものの短絡状態では電荷の蓄積により再結合が促進され、FF を低下させていることを明らかにした。この系では、正孔移動度が電子移動度と比較して4分の1程度しかないため、正孔が活性層中に蓄積することにより二分子再結合による損失が増加し、FF の低下をまねいていると結論づけた。厚膜で高い FF を実現するためには、開放状態における再結合の抑制だけでなく、短絡状態における高効率な電荷輸送が必要であると考えられる。</p> <p>第4章では、ドナー性結晶性共役高分子としてナフトビスチアジアゾール (NTz) とチオフェンを主鎖骨格に有する PNTz4T を、アクセプター分子としてフラーレン誘導體 (PC<sub>71</sub>BM) を用いたブ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	福原 友裕
------	--------	----	-------

ブレンド膜における再結合ダイナミクスを検討している。高分子主鎖の異なる位置にフッ素を導入して FF の膜厚依存性を検討した結果、フッ素を導入していない F0-F0 および NTz 部位にフッ素を導入した F2-F0 では厚膜でも高い FF を維持するもののチオフェン部位にフッ素を導入した F0-F2 および両方の部位にフッ素を導入した F2-F2 では厚膜では FF が大幅に低下することを明らかにした。過渡分光測定により再結合ダイナミクスを解析した結果、厚膜において FF が低い F0-F2 および F2-F2 では再結合損失が大きいことが分かった。そこでこれらの膜の GIWAXS 測定を行い高分子の結晶性および配向性を評価したところ、F0-F2 および F2-F2 では結晶性の低下とともに電荷輸送に不利な配向状態であることが分かった。結晶性および配向性が悪化した原因としては、チオフェン部位に導入したフッ素による局所的な双極子モーメントの影響が考えられる。双極子モーメントの反発により  $\pi$  スタックの形成が阻害され結晶性が低下した可能性が考えられる。したがって、高い結晶性を維持し二分子再結合を抑制するにはフッ素導入位置を適切に選択することが重要であるといえる。

第 2 部は、第 5 章と第 6 章の 2 章から構成されている。第 2 部では、再結合ダイナミクスがデバイス特性に与える影響に着目し、各パラメータを向上させるための材料設計指針を提案している。各章の内容は次のように要約される。

第 5 章では、ドナー性結晶性共役高分子としてベンゾジチオフェンとフルオロチエノチオフェンを主鎖骨格に有する PTB7-Th、アクセプター分子としてフラーレン誘導体 (PC<sub>61</sub>BM) を用いた二元ブレンドに、第二のドナーとしてポリチオフェン誘導体である PDCBT を導入した三元ブレンド膜における電荷輸送特性を検討している。この三元系は二元系に比べて短絡電流密度ならびに FF がともに向上することが特徴である。これら系の過渡吸収測定を行ったところ、正孔は三元ブレンド膜においても PTB7-Th に存在していることが分かった。次に電荷移動度を評価したところ、三元ブレンド膜の正孔移動度は PTB7-Th および PDCBT のいずれのニート膜よりも高い値を示し、PTB7-Th の電荷輸送特性が三元ブレンド膜において向上していることを明らかにした。吸収スペクトルを比較すると、0-1 振動バンド遷移に対する 0-0 振動バンド遷移の吸収強度比が三元ブレンド膜において増加しており、PTB7-Th 主鎖の秩序性向上により電荷移動度が向上したと結論づけた。適切な組合せの材料をブレンドすることは電荷輸送特性を向上させる手法として有用であるといえる。

第 6 章では、ドナー性結晶性共役高分子としてチアゾロチアゾールとチオフェンを主鎖骨格に有する PTzBT、アクセプター分子としてフラーレン誘導体 (PC<sub>61</sub>BM) を用いた高分子太陽電池の開放電圧 ( $V_{oc}$ ) の決定要因について検討している。枝分かれ構造の側鎖のみを有する PTzBT-BOHD と枝分かれ側鎖と直鎖を有する PTzBT-12OD では  $V_{oc}$  に有意な差が見られ、前者の  $V_{oc}$  が 80 mV 大きい。各種測定により、ブレンド膜においては、結晶相の HOMO 準位は同じであるが界面混合相の HOMO 準位は PTzBT-BOHD の方が深く、界面に形成する電荷移動 (CT) 状態の準位も PTzBT-BOHD の方が高いことが分かった。モデル化合物について密度汎関数計算を行ったところ、HOMO 準位の違いは、側鎖の立体障害による主鎖のねじれの違いと側鎖と主鎖の電子的相互作用の違いに起因することを見出した。以上のことから、浅い HOMO の結晶相と深い HOMO の界面混合相を両立したエネルギーカスケード構造を界面に構築するには側鎖構造の制御が有効であるという材料設計指針が得られた。

最後に、結晶性高分子太陽電池における電荷輸送と再結合の解析から得られた高効率化のための材料設計指針について研究した本論文全体の成果を要約している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、結晶性共役高分子太陽電池における電荷輸送と再結合を各種分光法により素過程の観点から研究した成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め 6 章からなっており、得られた主な成果は以下のように要約される。

- (1) ドナー性結晶性共役高分子として poly(3-hexylthiophene) (P3HT)、ジケトピロロピロールを主鎖骨格に有する DT-PDPP2T-TT、Si 置換シクロペンタジチオフェンを主鎖骨格に有する PSBTBT を用い、アクセプター分子であるフラーレン誘導體 (PC<sub>61</sub>BM あるいは PC<sub>71</sub>BM) とのブレンド膜における電荷再結合ダイナミクスを解析した。その結果、結晶相が発達した P3HT と DT-PDPP2T-TT を用いたブレンド膜では再結合速度が Langevin モデルと比較して 3 桁近く抑制されるのに対して、結晶サイズが小さな PSBTBT では短絡条件下において再結合がほとんど抑制されていないことを明らかにした。
- (2) ナフトビスチアゾールとチオフェンを主鎖骨格に有する結晶性共役高分子 PNTz4T の主鎖上の異なる位置にフッ素を導入した四種類の高分子を用いて PC<sub>71</sub>BM とのブレンド膜における電荷再結合ダイナミクスと結晶構造の関係を検討した。その結果、フッ素導入位置による局所的な双極子モーメントの違いを反映して結晶性や配向性が変化し、高結晶性を維持したブレンド膜において最も効果的に二分子再結合が抑制されることを明らかにした。
- (3) ドナー共役高分子としてベンゾジチオフェンとフルオロチエノチオフェンを主鎖骨格に有する PTB7-Th とポリチオフェン誘導體 PDCBT を、アクセプター分子に PC<sub>61</sub>BM を用いて PTB7-Th/PDCBT/PC<sub>61</sub>BM 三元ブレンド膜と PTB7-Th/PC<sub>61</sub>BM 二元ブレンド膜における電荷輸送を比較検討した。その結果、三元ブレンド膜の正孔移動度が二元ブレンド膜よりも向上することを見出した。これは PTB7-Th の主鎖の秩序性が二元ブレンド膜中よりも向上したためであると考えられる。
- (4) チアゾロチアゾールとチオフェンを主鎖骨格に有する結晶性共役高分子に異なる側鎖を導入した PTzBT-BOHD および PTzBT-12OD と PC<sub>61</sub>BM を用いた高分子太陽電池の開放電圧を検討した。その結果、結晶相の HOMO 準位は同じであるものの側鎖の違いを反映して界面混合相の HOMO 準位が異なることが開放電圧の違いの起源であることを明らかにした。

以上要するに、本論文は、結晶性共役高分子を用いた高分子太陽電池の電荷輸送ならびに電荷再結合を各種分光測定により解明し、太陽電池特性の各種パラメータとの関係を明らかにするとともに高効率化のための材料設計指針を提案するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 3 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 1 4 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。