

研究報告書

「高効率化に向けた有機薄膜太陽電池の長波長光吸収層材料の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 22 年 10 月～平成 26 年 3 月

研究者: 梅山 有和

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池は、資源的制約の少なさや加工の容易さといった有機物の特徴を活かすことでコストの大幅な低減が可能であり、次世代のエネルギーデバイスとして注目を集めている。本研究では、有機薄膜太陽電池の光活性層に用いる有機半導体材料の開発や、それらの複合薄膜中での相分離構造の最適化を行うことで、実用化に向けたエネルギー変換効率の向上を目的とした。

有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率を向上させるには、光活性層中での共役系高分子(p 型半導体)とフラレン誘導体(n 型半導体)の相分離構造の最適化を行うことが重要となる。励起子の拡散長や、接合界面の面積の増大、電極への電荷の輸送経路の確立などを考えると、数 nm から 10 nm 程度のドメインサイズで相互に入り組んだ連続構造をとることが理想的であるが、このような構造の形成は、アニーリングなどの従来の手法では困難である。本研究では、カーボンナノチューブやグラフェンといった一次元および二次元のナノカーボン材料を足場として活用することにより、ポルフィリンやフラレンなどの光機能性分子の配列構造を 1~10 nm 程度のレベルで制御し、高効率な電荷分離および電荷輸送の実現を目指した。

一方、共役系高分子は、分子設計の自由度が高く、材料改質により太陽電池性能の大幅な向上が見込まれる。本研究申請時点で、チエノ[3,4-*b*]チオフェンとベンゾジチオフェンが交互につながった共役系高分子(PTB7)が報告され、現在に至るまで最も高い変換効率を実現する p 型半導体材料の一つとして広く用いられている。チエノ[3,4-*b*]チオフェンユニットにより、主鎖のキノイド構造が共鳴安定化されて共役系が拡張したことにより、長波長領域での光捕集能や正孔輸送能が向上したと考えられている。本研究では、共役系高分子の設計指針の一つとして、キノイド構造を主鎖に積極的に組み込み、より主鎖骨格の剛直性が高く、共役系の拡張した構造の高分子を開発することを目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

n 型半導体材料として広く用いられているフラレンと同じく炭素同素体である単層カーボンナノチューブ(SWNT)やグラフェンは、それ自身がナノレベルで制御された一次元および二次元構造を有しているため、光活性層中で電荷輸送経路を容易に確立できると期待される。しかしながら、SWNT やグラフェンをフラレンの代替物として共役系高分子と複合化した系では、フラレンを用いた場合と比べて変換効率は低くなった。その理由を探るため、SWNT およびグラフェンに電子ドナー性を有するポルフィリンを共有結合修飾により連結した。それらの複合体の光ダイナミクスを検討したところ、フラレンを用いた系とは対照的に、エキシプレックス状態を経て、電荷分離状態

を形成せずに失活することがわかり、電荷分離効率が低いために光電流発生効率が低くなることを見出された。また、SWNTの内部空間にフラーレンを導入したフラーレンパイプドにポルフィリンを連結した系では、長寿命電荷分離状態の形成が確認され、ポルフィリン吸収に由来する光電流の発生が見られた。一方、結晶性の高いドナー・アクセプター連結分子などを光電変換素子の光活性層に用いる場合、結晶粒子内に対して粒子間での電荷輸送効率が劣るために、膜全体としての光電変換効率の低下を引き起こすことが知られている。そこでドナー-アクセプター連結分子の微結晶をSWNTで架橋した薄膜を作製し、SWNTが結晶粒間の電荷輸送を促進する導電性ワイヤとして機能することを見出した。

p型半導体材料である共役系高分子は、太陽光に適合した光捕集能およびフラーレン誘導体との電子授受に適したエネルギー準位を有することが、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の向上のために必須である。そのような低バンドギャップ共役系高分子の分子設計指針として、1) 電子豊富なユニット(ドナー; D)と電子不足なユニット(アクセプター; A)を交互につなぐ、いわゆるD-A型構造の構築、2) キノイド型共鳴構造の安定化、などがある。本研究では、1と2の両方の指針を取り込んだ共役系高分子の開発を行った。具体的には、基底状態でキノイド構造を有するチエノキノジメタンユニットや、チオフェン環にベンゼン環が縮環したイソチアナフテンユニットを有する新規共役系高分子を合成し、可視から近赤外にわたる広い波長域で光電流を発生することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A 「光電変換機能を指向したナノカーボン複合材料の開発」

1. ナノカーボン-ポルフィリン連結系の光物性および光電変換機能

本研究では、SWNTやグラフェンを光電変換素子材料として応用することを目指し、様々なナノカーボン複合材料を化学修飾法により創出した。中でも、電子ドナー性分子であるポルフィリンとナノカーボン材料との光ダイナミクスを系統的に解明するため、ポルフィリンとナノカーボンとをフェニレンスパーサーでつないだ一連の複合体を創出した(図1)。その中で、SWNT(Chem. Comm., 2011, 47, 11781)やグラフェン(Chem. Eur. J., 2012, 18, 4250)に連結した系では、光誘起電荷分離が起こらないことを見出し、時間分解分光法による解析から、これはナノカーボンとポルフィリンのエキシプレックส์形成を経由した失活であることがわかった。また、そのような光ダイナミクスを反映

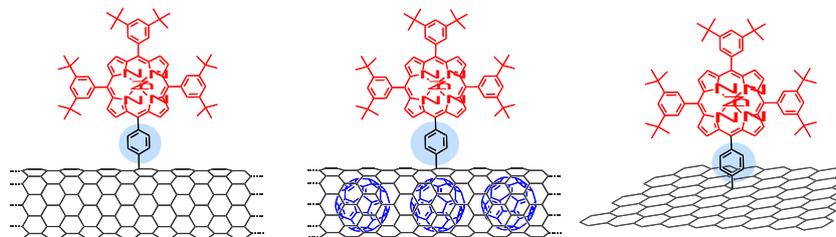


図1 ポルフィリン-SWNT、ポルフィリン-フラーレンパイプド、ポルフィリン-グラフェン連結系の構造

し、ポルフィリン-SWNT 連結系やポルフィリン-グラフェン連結系を光活性層とした光電変換デバイスでは、ポルフィリン吸収による光電流の発生は見られなかった。これは、ポルフィリン-フラレン連結系が効率の良い光誘起電荷分離および光電変換特性を示すのと対照的である。つまり、SWNT やグラフェンでは、電荷分離により生成したキャリアを効率よく輸送する能力を有するものの、フラレンと比べて電荷分離の効率が低いために、光電流発生効率が低くなることがわかった (J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 3195)。

さらに、SWNT 側壁の内部に優れた電子アクセプターであるフラレンを内包し、外部に電子ドナーであるポルフィリンをフェニレン架橋子で連結することをを行った (図 1) (Chem. Commun. 2011, 47, 11781)。すると、チューブ構造を足場として配列されたポルフィリンと C₆₀ の間での光誘起電荷分離が生じることが証明された。さらに、ポルフィリン吸収に由来する光電流の増強が小さいながら見られた。これは、空の SWNT をポルフィリンで修飾した場合に電子移動が起こらないことと対照的であり、光電変換素子において SWNT の内部空間を活用した初めての例である。この結果は、SWNT がドナーおよびアクセプター分子を配列するナノサイズの場合として有効であることを示している。

2. 導電性ワイヤとしての SWNT

貧溶媒注入法によりドナー・アクセプター双連続構造を有する微結晶を構築するポルフィリン連結フラレンを開発し、さらに微結晶化の際に可溶化 SWNT を共存させることで、SWNT が連結分子の微結晶を架橋することを見出した (Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 4615)。これらの修飾電極の光電変換特性の評価を行うと、SWNT と複合化させた系では光電流発生率の外部量子収率が最大で 22% となり、SWNT 不在の系 (最大 11%) と比べて 2 倍に向上した。これは SWNT を微結晶間の電荷輸送ワイヤとして活用した初めての例である。

研究テーマ B 「キノイド型低バンドギャップ共役系高分子の開発」

基底状態でキノイド構造を有する非縮環型のユニットを、ドナー (D) -アクセプター (A) 型ポリマーのモノマーユニットとして初めて活用した。つまり、チエノキノジメタンユニット (D) とジケトピロロピロールユニット (A) を主鎖に交互に有する、新規 D-A 型共役系高分子 PQD (図 2) を合成した (J. Mater. Chem., 2012, 22, 24394)。PCBM をアクセプターとしたデバイスでは、1000 nm にまで及ぶ広範囲での光電流発生や 1.4% 程度のエネルギー変換効率を示し、“真に”キノイド型を有する構造がモノマーユニットとして機能することが示された。

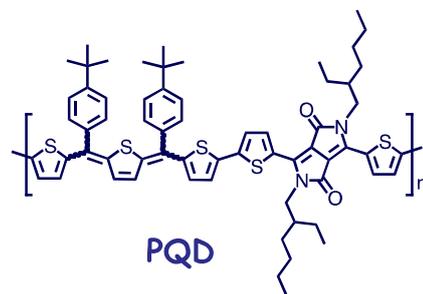


図 2 PQD の構造

一方、イソチアナフテン (ITN) はベンゼン環がチオフェン環の C₃-C₄ 結合に縮環した構造を有しており、キノイド型共鳴構造を安定化することが知られているが、そのモノマーの不安定性等から D-A 型ポリマーへの組み込みは困難であった。本さきがけで

は、前駆体高分子の加熱による逆 Diels-Alder 反応を用いることでイソチアナフテン骨格を主鎖を含む新規共役系高分子 PBITT (図 3) を合成した (J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 1256; J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 17414)。ITN 二量体骨格を導入することで吸収スペクトルがブロード化し、PBITT のバンドギャップは 1.3 eV と小さくなった。PCBM をアクセプターとしたデバイスでは、エネルギー変換効率は 0.3% 程度であったが、可視から近赤外に及ぶ広範囲で光電流の発生を示した。

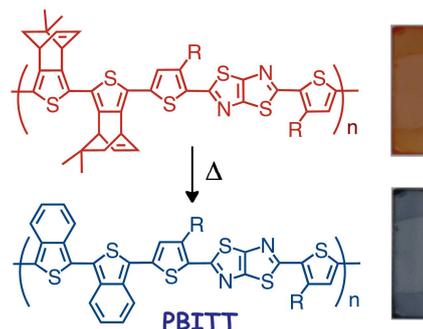


図 3 熱変換による PBITT の合成

3. 今後の展開

(a) ナノカーボン-ポルフィリン連結系における高効率光誘起電荷分離状態形成の実現

SWNT、フラーレンピーポッド、グラフェンなどのナノカーボン材料とポルフィリンなどの電子ドナーユニットとの連結系において、スペーサーの構造(長さ、剛直性)等を検討し、効率の良い電荷分離・電荷輸送、ひいては高効率な光電流発生の実現を目指す。すなわち、スペーサーの長さを最適化することで、エキシプレックス状態からの電荷再結合を抑制し、電荷が解離する効率を最大化できると期待される。

(b) 二分子会合体形成とその光物性解明

有機半導体性材料は、分子構造のみではなく、その会合構造によって、その物理的性質を大きく変化させることが知られている。詳細に有機分子集合体の構造—物性相関を解明するには、二分子系などのより小さな集合体に対して精密に構造評価を行い、物性を明らかにすることが重要な手がかりとなる。本研究では、上述の SWNT の光機能化のための化学修飾を行う中で、SWNT やグラフェン上に連結された有機分子同士が、強い相互作用を示す隣接した位置に存在する系と、相互作用しない離れた位置に存在する系を作り分ける手法の開発に成功した。さらに、その SWNT 上の会合状態に由来する光吸収が観測され、その光励起による過渡種は SWNT 上の単量体のもものと比較して寿命が短いことがわかった。本手法は、ピレンのみならずポルフィリンなどの種々の光機能性有機化合物や、共役系オリゴマーにも適用可能であり、今後種々の有機分子集合体の構造—物性相関を解明すれば、バルク薄膜としての物性を制御する基礎的知見が得られ、有機薄膜太陽電池デバイスの高性能化などに学術的側面から寄与できる。

(c) ペロブスカイト型太陽電池への展開

最近、光吸収層としてペロブスカイトを用いた高効率無機・有機ハイブリッド太陽電池が発表され、新たな次世代型太陽電池の有効候補として急速に注目を集めている。今後は、ナノカーボン材料や低バンドギャップ共役系高分子とペロブスカイトとを複合化することで、高効率太陽電池素子を作製することを目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究では、カーボンナノチューブやグラフェンを活用した相分離構造のナノレベルでの制

御や、キノイド構造の積極的活用による低バンドギャップ高分子の開発により、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の向上を目指した。カーボンナノチューブ・グラフェンの系では、フラレンを用いた系と比べて変換効率は向上されなかったが、化学修飾や時間分解分光測定等を行うことにより、エキシプレックスが形成し、電荷分離状態を経ない失活が起こることを見出した。これはカーボンナノチューブ・グラフェン系でエキシプレックス生成を明確に検出した初めての例であり、光電変換機能を指向したナノカーボン複合材料の光誘起電荷分離挙動に重要な知見を与えるものである。また、低バンドギャップ共役系高分子の開発では、世界最高レベルの変換効率(～10%)は未達であるが、独自のコンセプトによるユニット開発に成功し、キノイド骨格をキーワードとした分子設計指針に対する知見が得られたと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、有機薄膜太陽電池の光活性層に用いるナノカーボン複合体・共役系高分子などの材料開発や、それらの複合薄膜中での相分離構造のナノレベルでの最適化により、実用化に向けたエネルギー変換効率の向上を目指している。有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、光電変換層の相分離構造制御と低バンドギャップ・ポリマーの開発が非常に重要であり、ナノカーボン材料を用いた相分離構造の制御、および低バンドギャップ・ポリマーの合成計画は非常に挑戦的な内容で興味深い。

これまでに、ナノチューブからキノイド構造まで幅広い材料系について検討を行い、カーボンナノチューブ、グラフェンなど炭素材料とポルフィリンとの連結体の合成により、電荷分離プロセスの解明を進めた。有機薄膜太陽電池に適用が期待されるキノイド型低バンドギャップ共役系高分子の設計と合成検討を行った。具体的には、チエノキノジメタン・ジケトピロロピロール共重合体やイソチアナフテン・ユニット含有共重合体の合成に成功し、近赤外領域の波長まで光電変換が起こることを実証できた。ナノカーボン-ポルフィリン連結系、フラレン内包ナノカーボン-ポルフィリンでは、後者の電荷分離効率が良くなり、22%の外部量子収率が得られる基礎的に面白い結果が得られている。また、長波長化ではD-A構造連結とキノイド構造利用で可視-近赤外の範囲で光電流を発生することに成功している。新しい電荷分離の基礎原理をフラレン内包カーボンナノチューブ-ポルフィリン系で提出し、長波長感度も初期的結果が得られている。キノイド構造による共役高分子光吸収の長波長化、ならびにナノカーボンによる相分離構造の安定化を試み、長波長化に成功し、ナノカーボンでのエキシプレックスによる失活を見出している。さきがけ研究期間を通して着実な成果を挙げており、5報の原著論文、2件の特許、1件の受賞は、十分な研究成果であるとする。

一方、変換効率としては、期待通りの結果は得られておらず、キノイド型低バンドギャップ共役系高分子を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。有機薄膜太陽電池の実用化には新しいアイデアによる材料開発は不可欠である。これまでに得られた材料知見を生かして、オリジナルな有機薄膜太陽電池の研究展開を進め、実用化につながる材料を目指して、引き続き研究を進めてほしい。不均一系での電荷分離のメカニズム解明のための良いモデル系であり、今後ともバルクヘテロ型の有機薄膜太陽電池のモデル系として、効率向上につながるメカニズム解明に寄与していくことが予想される。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、低バンドギャップ共役系高分子を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化

を達成してもらいたい。そして、ナノカーボン-ポルフィリン連結系でのスペーサーの最適化、ならびに会合体形成と光物性の解明を通して、今後、分子設計のファインチューニングによる膜特性・変換効率を大きく改善できることを期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. T. Umeyama, N. Tezuka, F. Kawashima, S. Seki, Y. Matano, Y. Nakao, T. Shishido, M. Nishi, K. Hirao, H. Lehtivuori, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, and H. Imahori, "Carbon Nanotube Wiring of Donor-Acceptor Nanograins by Self-Assembly and Efficient Charge Transport", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 4615-4619.
2. T. Umeyama, J. Mihara, H. Hayashi, N. Kadota, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, K. Yoshida, S. Isoda, M. Takano, and H. Imahori, "Effects of Fullerene Encapsulation on Structure and Photophysical Properties of Porphyrin-Linked Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chem. Comm.*, 2011, 47, 11781-11783.
3. T. Umeyama, J. Mihara, N. Tezuka, Y. Matano, K. Stranius, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, K. Noda, K. Matsushige, T. Shishido, Z. Liu, K. Hirose-Takai, K. Suenaga, and H. Imahori, "Preparation and Photophysical and Photoelectrochemical Properties of Covalently Fixed Porphyrin-Chemically Converted Graphene Composite", *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 4250-4257.
4. T. Umeyama, K. Hirose, K. Noda, K. Matsushige, T. Shishido, H. Saarenpää, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, N. Ono, and H. Imahori, "Donor-Acceptor Alternating Copolymer Based on Thermally-Converted Isothianaphthene Dimer and Thiazolothiazole Subunits", *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 17414-17423.
5. T. Umeyama, Y. Watanabe, M. Odoi, D. Evgenia, T. Shishido, and H. Imahori, "Synthesis of Low Bandgap Polymers Based on Thienoquinodimethane Units and Their Applications to Bulk Heterojunction Solar Cells", *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 24394-24402.

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件

1.

発明者:梅山 有和、今堀 博、小野 昇、三宅邦仁

発明の名称:化合物および該化合物を用いてなる薄膜

出願人:京都大学、住友化学株式会社

出願日:2011/3/10

出願番号:特願 2011-052689

2.

発明者:梅山 有和、今堀 博、三宅邦仁

発明の名称:光電変換素子

出 願 人：京都大学、住友化学株式会社

出 願 日：2011/9/30

出 願 番 号：特願 2011-216631

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. T. Umeyama, “Nanocarbon Materials for Solar Energy Conversion” The 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and Their Synthesis (NMS-VI) & the 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XX), Wuhan, China, Oct. 13, 2010 (invited).
2. T. Umeyama, “Photocurrent Generation by Semiconducting Electrodes Modified with Nanocarbon Materials and Porphyrins” The 14th Asian Chemical Congress (14ACC), Bangkok, Thailand, Sep. 7, 2011 (invited).
3. T. Umeyama, “Composite Materials of Nanocarbons with Conjugated Polymers and Chromophores for Photoelectrochemical Device” International Symposium on Advanced Polymeric Materials 2012 (ISAPM 2012), Sunway Resort Hotel & Spa, Selangor, Malaysia, July 10, 2012 (invited).
4. T. Umeyama, “Development of Nanocarbon Materials for Solar Energy Conversion” The Second International Conference on Photocatalysis and Solar Energy Conversion: Development of Materials and Nanomaterials (PASEC-2), Kyoto University, Kyoto, Japan, July 10, 2013 (invited).

受賞

1. 2010年10月 フラーレン・ナノチューブ学会 第7回大澤奨励賞