

「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」
平成 20 年度採択研究代表者

H23 年度
実績報告

吉川 暹

京都大学エネルギー理工学研究所・特任教授

有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究

§ 1. 研究実施体制

(1) 「吉川」グループ

① 研究代表者: 吉川 暹 (京都大学エネルギー理工学研究所、特任教授)

② 研究項目

・高分子・低分子ハイブリッドセルの開発

(2) 「大野」グループ

① 主たる共同研究者: 大野 敏信 (大阪市立工業研究所、有機材料研究部長)

② 研究項目

・有機半導体の創製

(3) 「高橋」グループ

① 主たる共同研究者: 高橋 孝志 (東京工業大学大学院理工学研究科、教授)

② 研究項目

・コンビナトリアルライブラリー用モノマーの作製

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(2-1) 高分子・低分子ハイブリッドセルの開発

a. ドナー／アクセプター複合体の開発

ドナー/アクセプター複合体を活性層に使用する有機薄膜太陽電池を作成し、素子の光電変換効率向上に直結する因子を検討してきた。その一環として、これまでの有機薄膜太陽電池の領域の全ての材料に関する研究をサーベイしているが、5%の効率を超える報告を選んでも、昨年度ま

で、基本骨格としても、少なくとも 30 種類の材料が既に提案されているところである。その中から、LUMO/MOMO バンドギャップと V_{oc} との一次相関、HOMO の広がりとキャリア移動性との相関など DA 交互共重合材料の設計に関わるいくつかのルールの抽出に成功している。

京大グループでは、有機薄膜太陽電池のドナー材料としてポリ(3-アルキルチオフェン) (P3AT) をこれまで主として用い、他グループに先駆けて 4.1% の効率を実現した。しかし、あらゆる努力にもかかわらず、5% を超えることが難しいため、これに代わる材料として、[5,5,5] [5,6,5] の縮合環を中心に可能な分子設計を行い、フルオレン、カルバゾール、ベンゾシロール、ジチエノピロール等のドナーユニットとともに、エノチオフェン、ベンゾチアジアゾール等、図に示した多くのアクセプターユニットを選別し、新規設計ユニットとともにアクセプターユニットとの D-A 共重合体を多数検討し調製してきた。

これらのドナー材料を使って高い短絡電流密度と開放端電圧向上を目指しドナー材料の合成を進めてきたが、これまでに PSBTBT を用いてバルクヘテロ接合セル ITO/PEDOT:PSS/PSBTBT-PCBM/TiO_x/Al を作製し、 J_{sc} 12.5 mA cm⁻², V_{oc} 0.66 V, FF 0.57, PCE 4.8% を達成した。また、PCDTBT を新たに調製して C70 フラーレン PC₇₁BM と組み合わせることにより 5.6% の効率を実現した (J_{sc} 12.3 mA cm⁻², V_{oc} 0.88 V, FF 0.52, PCE 5.6%)。さらに、高純度 C70PCBN との組み合わせにより、ITO/PEDOT:PSS/Polymer-A:PCBM/TiO_x/Al バルクヘテロ接合セルを作成し、効率 7.68% を実現した (J_{sc} 16.7 mA cm⁻², V_{oc} 0.718 V, FF 0.640, PCE 7.68%)。この系は、まだまだ至適化が可能であり、今後は、大野グループと高橋グループとの 3 者連携により、ドナーのみならず、アクセプターとの組み合わせをかえ、理想的なキャリアパス構造の形成を図り、早期に 10% 実現を目指す。

The table displays a grid of data for different polymer units. The columns represent various polymer structures, and the rows represent different units. Each cell contains numerical values, likely representing energy levels or other properties. Some cells contain small chemical structures. The table is organized into several sections, with some rows highlighted in green and others in yellow. The chemical structures shown are various fused ring systems and heterocycles.

図1 検討中の新規ポリマー用ドナー/アクセプターユニットの組み合わせ

b. バルクヘテロ構造の最適化

スピコート法に代わる簡便かつロスの少ない塗布法として、付加的スプレー塗布法を開発し(文献[9])、ポリチオフェンとフラーレン誘導体からなるバルクヘテロ接合の薄膜をガラス透明電極表面に種々の膜厚で新たに作製し、薄膜の形態と有機薄膜太陽電池としての光電変換特性を、従来のスピコート法で作製したセルの特性と対比しながら評価した結果、スピコート法の場合よりも活性層を相対的に厚めに成膜した場合(220 nm)に最大のセル特性を示すことを明らかにした。付加的スプレー塗布法では活性層を730 nm以上にしても膜内のピンホール形成は効果的に抑制され、その結果、開放電圧はほぼ一定で低下せず、短絡電流密度と曲線因子においても低下の度合いが低いので、変換効率の低減が抑えられることも判明した。

さらに、新たに超音波噴霧による非真空下での気相薄膜形成手法(ミスト法)を開発した。ミスト法は、超音波噴霧ミストを利用するもので、超音波振動により霧化された原料溶液をキャリアガスで輸送し、特殊な構造をしたノズル部分で均一な流れとし、基板上に導き、成膜する。この方法は複合組成膜、傾斜機能膜を nm サイズで自由に制御でき、今後、あらゆる有機エレクトロニクスデバイス創製に応用可能な画期的な手法と自負している。本方法の開発により、多元セルでの大面積有機薄膜調製が可能となることから、新たに、化合物ライブラリー調製によりコンビケム評価法の実現に向け検討を開始した。平成23年度は、二重噴霧装置(図2左)を新たに設計・開発し、これを用いることにより、活性層となるドナーポリマー(P3HT)とアクセプターフラーレン(PCBM)の二成分についての傾斜薄膜作成に成功した(図2右)。

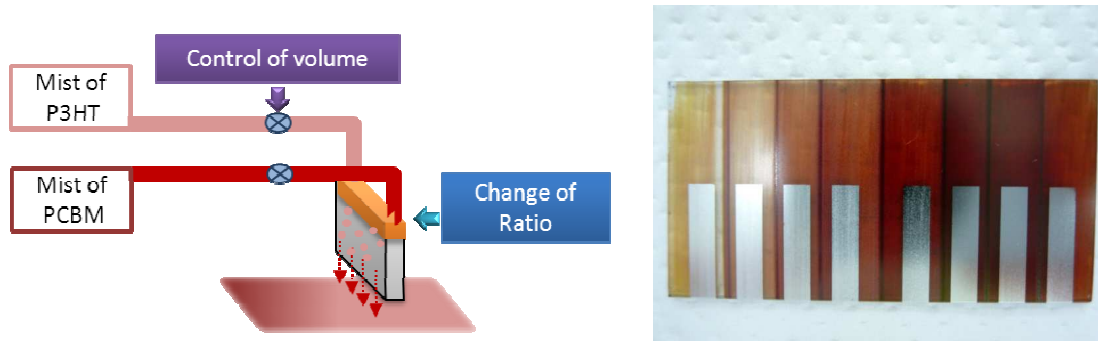


図2 二重噴霧装置(左)とP3HT/PCBM 傾斜薄膜(右)

c. 超階層ナノ構造セルの開発

P3HTとPCBMを混合したナノファイバーにPCBMのみをスピコート法で積層させたバルクヘテロ接合の活性層をもつ有機薄膜太陽電池 glass-ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM

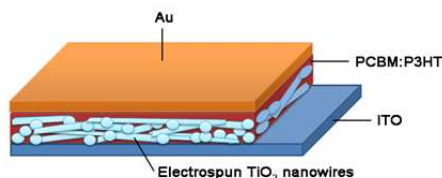


図3 1次元ナノ構造素子

fiber/PCBM/TiO_x/Al(図3)を作製すると、これまでのところ変換効率 0.29%しか得られていない。しかしながら、TiO₂ ナノファイバーを ITO 電極表面に被覆した場合には、スピコート法でバルク TiO₂ の薄膜を ITO 電極表面に被覆した場合よりも短絡電流密度が 2 桁以上増大することが見出

された(文献[7])ので、ナノレベルで形態制御した一次元電子キャリアパスの構築と、表面修飾により界面の接合状態を改良することによるセル特性のさらなる向上が期待される。また、電界紡糸法による ITO ナノファイバーの開発に成功し、市販の ITO 被覆ガラス透明電極の代わりに、独自の ITO ナノファイバーマットを電極として利用できるようになったので、同時に開発を進めている新規塗布法(付加的溶媒スプレー塗布法およびミスト法)とあわせて、フレキシブルデバイスを作製できる可能性が広がった(特許準備中)。

d. 高分子ハイブリッドセルの創製

ITO 基板上に作製した ZnO ナノロッドアレイの表面に、低分子有機色素[Ru 錯体 N719, インドリン系色素 D205,クマリン系色素 NKX-2677, または Squaraine]を図4のように吸着させて表面の濡れ性を改質すると、界面抵抗が改善される。この ZnO を用いて、ITO/ZnO/P3HT/V₂O₅/Ag という構成の逆型有機無機ハイブリッド太陽電池を作製すると、色素未修飾の場合と対比してその変換効率が向上する。このとき、低分子有機色素の双極子モーメントの向きと大きさは、デバイスの開放電圧の大小に影響を及ぼすことと、色素の吸収極大波長と吸光係数が外部量子収率や短絡電流密度の増大に関わることを平成 23 年度に明らかにしており、色素未修飾の場合と対比して開放電圧が倍増し(D205)、短絡電流密度が 4 倍増大する(Squaraine)ことがわかった(文献[12])。

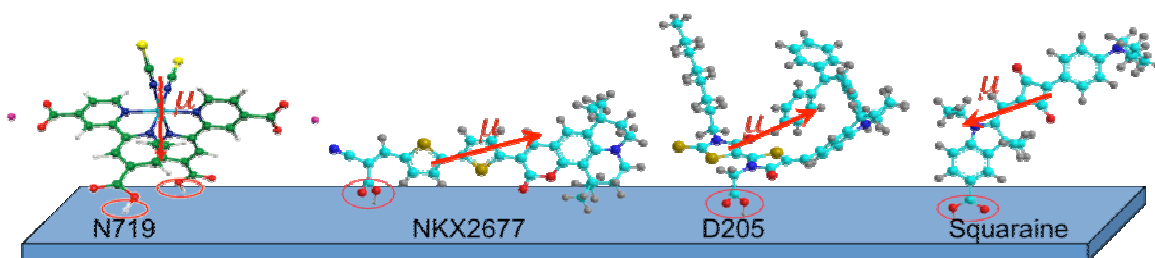


図4 ZnO ナノロッドアレイの表面に修飾した低分子色素

(2-2) 有機半導体の創製

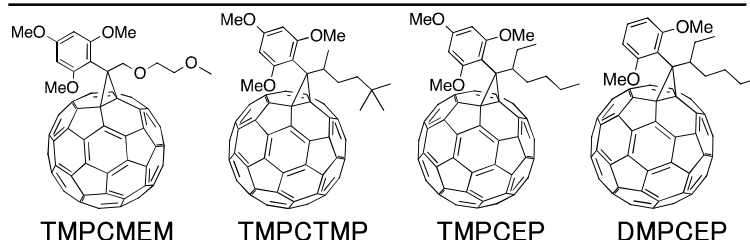
a. アクセプター分子の開発

i) 開放端電圧の増大を意識し、高 LUMO エネルギーを有するフラレン誘導体を設計・合成しているが、その一方法としてメキシ基を導入したフラレン誘導体の検討を行っている。本研究において合成したフラレン誘導体では、メキシ基をフェニル基に導入し、可溶性基として分岐アルキル基を持つ TMPCEP の表面自由エネルギーが PCBM に最も近く、薄膜の形態も比較的 PCBM に近いものが得られた。したがって TMPCEP では PCBM と同様のデバイス作成条件が適用でき、十分な光電変換特性を示すと期待できる。そこで類似構造の TMPCTMP、DMPCEP を加え太陽電池素子を作成し、ソーラーシミュレーターを用いてデバイス性能を評価した。太陽電池デバイスは以下のように作製した。ITO 基板に成膜した PEDOT:PSS の上に、P3HT とフラレン誘導体のクロロベンゼン溶液から薄膜を作製し、150°C で加熱処理を行った。更にバッファー層として TiO_x 層を成膜し、真空蒸着によってアルミ電極を作製した。デバイス評価の結果を表1に示

すが、表面自由エネルギーの大きな TMPCMEM では曲線因子の低下が見られ、相分離の拡大による性能低下が示唆される。一方、適切な分子極性を持つ他のフラーレン誘導体では曲線因子や短絡電流の低下は見られず、高い LUMO エネルギー準位による開放端電圧の増大が確認できた。更に成膜条件の最適化を行った DMPCEP においては、本条件において PCBM を大きく上回る 3.3% の変換効率が得られた。

表1 フラーレン誘導体の構造と太陽電池特性 (AM1.5)

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
PCBM	7.86	0.61	0.57	2.77
TMPCMEM	3.71	0.52	0.48	0.94
TMPCTMP	4.59	0.75	0.60	2.08
TMPCEP	6.86	0.68	0.61	2.83
DMPCEP	7.99	0.68	0.62	3.31



C₇₀ 誘導体の開発

本年度はこれまで P3HT/ETHCN 系で変換効率 3.5% をあげた ETHCN の C₇₀ 誘導体化 (図 5 右) を試みこれを合成した。さらに、種々の C₇₀ 誘導体の合成に成功した。

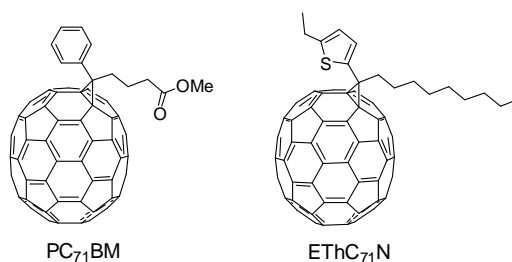


図5 C₇₀メタンフラーレンの構造

ii) アクセプターの簡便な低価格製造の開発: 有機薄膜太陽電池用アクセプターとしては代表的なものに PCBM があげられるが、PCBM を大量・安価に製造する方法を開発することは有機薄膜太陽電池を実用化するうえで重要である。

トシルヒドラゾンを用いる水の影響を受けない合成法の開発

本研究は PCBM を安価・選択的に合成する方法を開発することを目的にしている。通常、PCBM の合成は、溶媒を絶対乾燥し禁水条件において行う。しかしながら、塩基の状態や脱水条

件によって反応速度は大きく影響を受け、ビスアダクトなどのマルチアダクトが多く生成したり、逆に原料の C_{60} が多く残ってしまったりと安定して選択的に PCBM を得るのが難しい。そこで、本研究では逆転の発想を用い ODCB/ H_2O の二層系による反応を新規に開発し微妙な水の影響力を排除した水系二層系反応を用いたメタノフラーレン誘導体新規合成法を開発した。また、この合成法により PCBM のみならず我々によって開発されたチオフェン系メタノフラーレン誘導体の合成に適用できることを確認した。

b. 低分子ドナー分子の開発 (バンドギャップコントロールを意図したドナー分子設計・合成)

有機薄膜太陽電池におけるドナーとしては、ポリ 3-ヘキシルチオフェン (P3HT) のようなポリマーと銅フタロシアニンのような低分子の 2 種類がある。新たなドナー分子の開発にあたって要求される要素としては、(i)近赤外吸収におよぶ長波長化、(ii)HOMO を深くすることによる開放端電圧 (V_{oc}) の増大が挙げられる。本研究では、低分子ドナーに着目し、(i)、(ii)を満たす分子の開発に取り組んでいる。

これまで低分子ドナーの代表としては、銅フタロシアニンがあげられるが、アクセプターとしてのフラーレン (C_{60}) との組み合わせにより 0.43 V 程度の開放端電圧しか発生しないのに対し Mutolo らはサブフタロシアニン SubPC をドナーとすることで 0.98 V の開放端電圧を取り出すことに成功した (K. L. Mutolo *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 8108-8109.) このサブフタロシアニンは、波長がフタロシアニンより短波長にあり、長波長化が期待されておりサブフタロシアニンの替わりにサブナフタロシアニン SubNc が検討されたが、低バンドギャップ化に伴い HOMO が上昇したため開放端電圧の減少を伴ってしまった。

そこで本研究では、サブナフタロシアニン SubNc にフッ素原子を導入し、低バンドギャップを維持したまま HOMO を深くし C_{60} の LUMO エネルギーとのエネルギーギャップ (E_g) を大きくし高開放端電圧 (V_{oc}) かつ高短絡電流密度 (J_{sc}) が期待される F_{12} -SubNc の合成に成功した。また、UV ならびにイオン化ポテンシャル測定によりこの材料が C_{60} との間で、深い HOMO エネルギーとドナーとして寄与する LUMO エネルギー準位を有していることを確認した。

c. 超分子集合体の形成

上述の、「2-1b. バルクヘテロ構造の最適化」および「2-1c. 超階層ナノ構造セルの開発」と併せて、フタロシアニンやサブフタロシアニン、あるいはスクアリリウムなどの最適色素とフラーレンやフラーレン代替アクセプターの組合せに関する高スループットのスクリーニング用のセル構造を考案し、色素ライブラリー太陽電池を調製し、ハイスループットスクリーンを実現すると共に、ミスト法などの印刷法・塗布法による大面積薄膜形成が可能な手法を検討し、将来のロールトゥロールプロセスに用いる行程を決定し、高速・大面積化モジュール化装置についての検討を進めている。

(2-3) コンビナトリアルライブラリーの開発

a. コンビナトリアルライブラリー用モノマーの作製

i) D- π -A 構造低分子ドナーライブラリー合成法開発

本プロジェクトで目的とする高機能低分子ドナー分子の創出にあたり、ライブラリー合成とその評価は極めて有用である。これを可能にするには、迅速かつ効率的に目的の D- π -A 構造低分子ドナーを合成できる手法を開発することが必須である。我々は、実際に下記図6に示すように二つの臭素を反応点として持つ π -ブロックに対して、ドナーブロックと、もう一つの π -ブロックをワンポットでカップリングし、連続的にクネベナーゲル縮合を行うことにより A-ブロックを導入できる新規な迅速合成法の開発に成功した。合成法の実用性を検証するため、上記のトリアリールアミンドナーブロック、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジチエノピロール π -ブロック、アルデヒド、マロノニトリル、シアノアクリルアミドアクセプターブロックを用いて、9 化合物の小ライブラリー構築を行った。その結果、全化合物の合成に成功し、確立した合成手法の有用性を実証した。

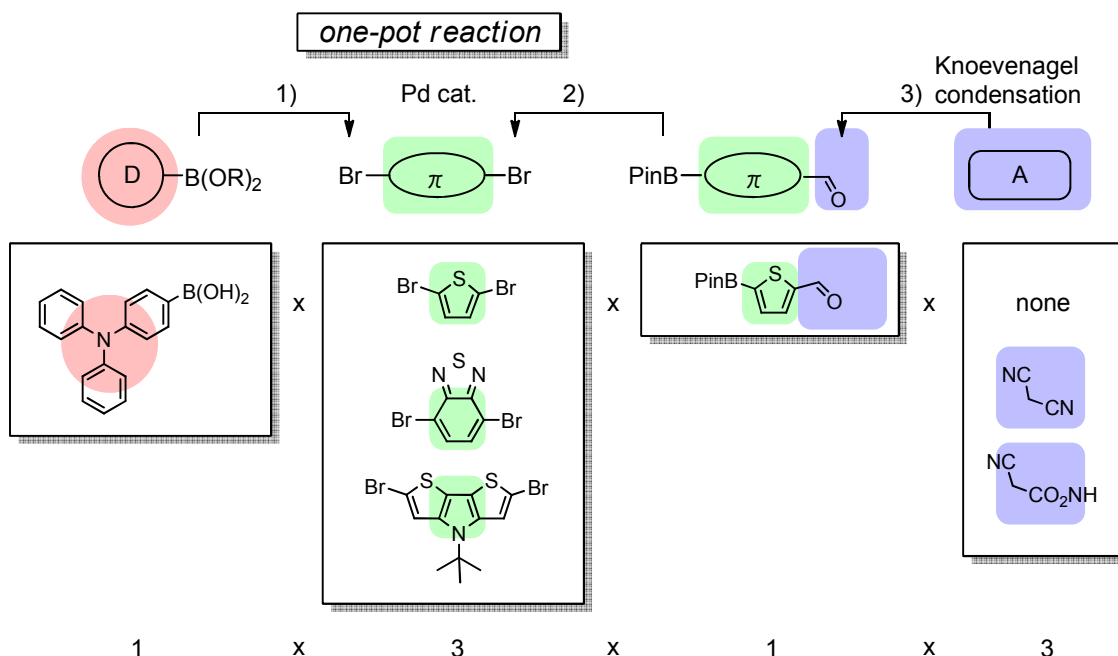


図6

ii) 高分子ドナー用モノマーの迅速合成に向けた基盤技術開発

H24 年度に計画している高分子ドナー用モノマーのライブラリー合成法開発には、図7に示すように、臭素を持つ二つのビルディングブロックのうち、アクセプターブロック側の臭素のみを選択的に活性化させて、ドナーブロックとクロスカップリングする手法の開発が必須である。鍵となるのは、競合すると考えられるドナーブロック同士の間でのホモカップリングを抑制できるか否かという点である。

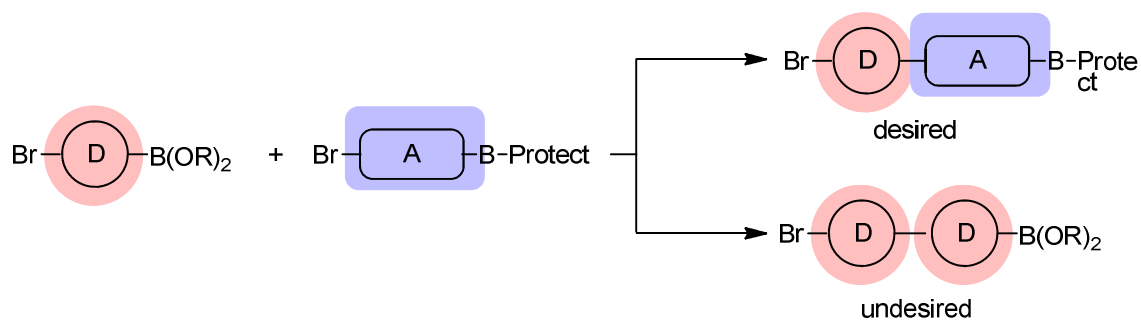


図7

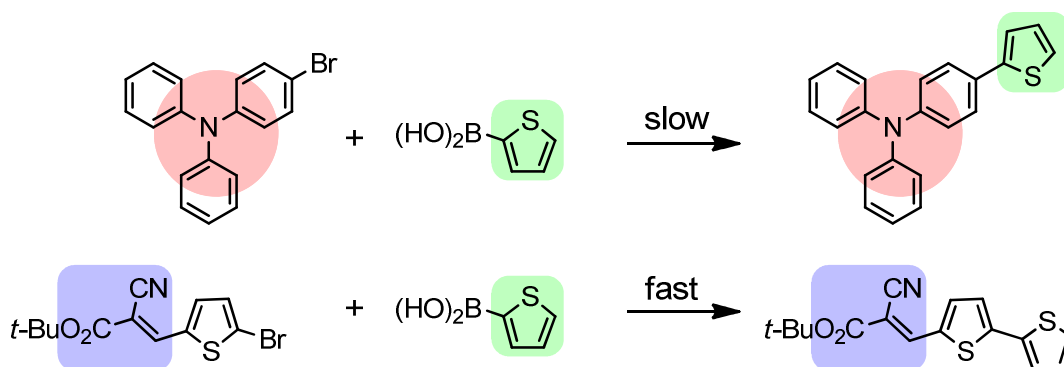


図8

この点について検証するため、図8に示すシンプルなドナー、アクセプターブロックをそれぞれ用意し、ボロン酸を有するチオフェンとのカップリング反応を検討した。検討の結果、期待通り、アクセプターブロックの臭素は反応性が高く、室温付近でも速やかにカップリング反応が進行したのに対し、ドナーブロックの臭素は反応性が低く、加熱条件下で長時間反応させない限り、反応が進行しないことが明らかになった。本知見から、H24 年度に計画しているライブラリー合成の実現性は極めて高いと考えられる。

b. マテリアルライブラリーの調製

上述の、「2-1b. バルクヘテロ構造の最適化」と併せて、多元セルでの大面積有機薄膜調製が可能となることから、新たに、化合物ライブラリー調製によりコンビケム評価法の実現に向け検討を進めている。具体的には、二重噴霧装置を用いることにより、活性層となるドナーポリマーとアクセプターフラレンの二成分についての傾斜薄膜作成に成功した。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

- 1 Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, “Vertically aligned ZnO nanorods doped with Li for polymer solar cell: Defect related photovoltaic properties”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **21**, 9710-9715, 2011 (DOI: 10.1039/c0jm04452k).
- 2 Michihisa Murata, Yuta Morinaka, Yasujiro Murata, Osamu Yoshikawa, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Modification of σ -Framework of [60]Fullerene for Bulk-Heterojunction Solar Cells”, *Chemical Communications*, Vol. **47**, Issue 26, pp. 7335-7337, 2011 (DOI: 10.1039/c1cc12406d).
- 3 Surawut Chuangchote, Michiyasu Fujita, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Electrospun polythiophene nanofibers and their applications for organic solar cells”, *Materials Research Society Symposium Proceedings* (2011), Volume Date 2010, 1303(Nanomaterials Integration for Electronics, Energy and Sensing)
- 4 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Electrospun TiO₂ nanofibers for organic-inorganic hybrid photovoltaic cellsElectrospun TiO₂ nanofibers for organic-inorganic hybrid photovoltaic cells”, *Materials Research Society Symposium Proceedings* (2011), 1359 (Electronic Organic and Inorganic Hybrid Nanomaterials), Publisher: Cambridge University Press.
- 5 Tomokazu Umeyama, Masaaki Odoi, Osamu Yoshikawa, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Douvogianni Evgenia, Noriyasu Tezuka, Yoshihiro Matano, Kati Stranius, Nikolai V. Tkachencko, Helge Lemmetyinen, Hiroshi Imahori, “Synthesis and Photovoltaic Properties of Thiophene-Imide-Fused Thiophene Alternating Copolymers with Different Alkyl Side Chains”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **21**, 12454-12461, 2011 (DOI: 10.1039/c1jm11531f).
- 6 A. Satake, S. Azuma, Y. Kuramochi, S. Hirota, Y. Kobuke, “Supramolecular Organization of Light-Harvesting Porphyrin Macrorings”, *Chem. Eur. J.* **17**(3), 855–865, 2011 (DOI: 10.1002/chem.201001529).
- 7 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Electrospun TiO₂

Nanowires for Hybrid Photovoltaic Cells”, *Journal of Materials Research*, Vol. **26**, No.17, 2316-2321, 2011(DOI: 10.1557/jmr.2011.167).

- 8 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Indium Tin Oxide Nanofibers and Their Applications for Dye-Sensitized Solar Cells”, *ECS Transactions*, Vol. **41**, No. 6, pp. 223-229, 2011 (DOI: 10.1149/1.3629970).
- 9 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Morphological and Topographical Characterizations in Spray Coated Organic Solar Cells Using an Additional Solvent Spray Deposition”, *Organic Electronics*, Vol. **12** (12), pp. 2165-2173, 2011 (DOI: 10.1016/j.orgel.2011.09.009).
- 10 Lea Macaraig, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Self-Assembly Monolayer Molecules for the Improvement of the Anodic Interface in Bulk Heterojunction Solar Cells”, *Energy Procedia*, Vol. **9**, pp. 283-291, 2011 (DOI: 10.1016/j.egypro.2011.09.030).
- 11 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Design of Metal Wires-Based Organic Photovoltaic Cells”, *Energy Procedia*, Vol. **9**, pp. 553-558, 2011 (DOI: 10.1016/j.egypro.2011.09.064).
- 12 Pipat Ruankham, Lea Macaraig, Takashi Sagawa, Hiroyuki Nakazumi, Susumu Yoshikawa, “Surface Modification of ZnO Nanorods with Small Organic Molecular Dyes for Polymer-Inorganic Hybrid Solar Cells”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **115** (48), pp. 23809-23816, 2011 (DOI: 10.1021/jp204325y).
- 13 K. Ogawa, Y. Nagatsuka and Y. Kobuke, “Synthesis and photophysical properties of doubly porphyrin-substituted cyanine dye”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, Vol. **15** (7-8), pp. 678-685, 2011 (DOI: 10.1142/S1088424611003616).

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 7 件)

