

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2015

課題番号：24750012

研究課題名(和文)有機薄膜太陽電池のナノスケール・モルフォロジーによる高効率化

研究課題名(英文) Optimization of power conversion efficiencies of organic photovoltaics by tuning of nanoscale morphology

研究代表者

藤井 幹也 (Fujii, Mikiya)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20582688

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は有機薄膜太陽電池の動作原理を明らかにし、高効率化に向けて新材料分子の設計指針を具体的に得ることを目的とした。特に、電子ドナー分子と電子アクセプター分子の複合系に対して電子状態計算および反応動力学計算を用いて、創電に重要と考えられている分子界面における電荷移動反応を重点的に研究した。その結果、高い短絡電流密度および高い効率を示す有機薄膜太陽電池では光吸収と同時に電荷がアクセプター分子に移動し得ることがわかった。これはドナーとアクセプターの両者に非占有軌道が非局在化しているために生じる界面電荷移動型光励起が本質であり、付随する光誘起双極子が短絡電流を高密度化する指針であると示した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this project is revealing a fine mechanism of organic photovoltaics and proposing an physical indicator to optimize their power conversion efficiencies (PCE). We performed ab initio calculation for the charge transfer reaction at the interface of electronic donor and acceptor molecules. As a result, pairs of donor and acceptor molecules that are used in high PCE photovoltaics exhibit largest photon-absorbing charge-bridging (PACB) states on both molecules, from which charge separation to free carriers should occur easily. Even if the main absorber of photons is the bulk donor, the charge-bridging states can enhance the charge-generation as additive photon-absorbers at the interface or intermediate states of the charge separation started from donor-excitons. PACB, therefore, leads to the highest short circuit current density and PCE. Finally, we also proposed analyzing photo-induced dipole moment which can be used as an indicator of strength of the PACB.

研究分野：理論化学・計算化学

キーワード：有機薄膜太陽電池 電子状態計算 電荷移動反応 非断熱化学反応

1. 研究開始当初の背景

枯渇のない太陽エネルギーは化石燃料と比べ、エネルギー変換過程の低効率といった理由から未だ十分に利活用されていないが、有限かつ偏在した資源や原子力にたよらず持続利用可能なエネルギーを得られる太陽エネルギーは将来かならず必要になるものである。これまで、太陽エネルギーを電気エネルギーに光電変換するデバイスはシリコン系や化合物系を中心に研究開発されており高変換効率のものもあるが高コストゆえ普及に至っていない。一方で、有機高分子を用いることで低コストによる光電変換が可能と考えられる有機系太陽電池が次世代エネルギー源の一つとして期待されて久しいが、その光電変換基礎過程には不明な点が多い。そのため、変換効率が低く、高効率化への指針も得られていない。

有機薄膜太陽電池では有機分子を材料として用いるため、様々な低分子や高分子が提案されているものの、光電変換効率の指標として知られている開放電圧(Voc)、短絡電流密度(Jsc)、フィル・ファクター(FF)を決定する分子論的要因が明らかではない。これまで、電子ドナー分子や電子アクセプター分子の個々の HOMO や LUMO といった代表的な分子軌道のエネルギー準位と、それら分子軌道間の電子遷移が動作原理と考えられていたが、これらでは説明ができないことも多く、より精密な分子論的動作原理の獲得と新規材料分子の設計指針が求められていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、有機薄膜太陽電池の高効率化を達成する新たな動作原理の分子論的な解明と、光電変換効率の指標としていられている開放電圧(Voc)、短絡電流密度(Jsc)、フィル・ファクター(FF)を改善する分子論的指針を獲得することである。

3. 研究の方法

有機薄膜太陽電池の動作原理を明らかにするにあたって、電子ドナー分子と電子アクセプター分子の個々の分子論的性質は従来から知られているように第一義的な物性として重要である。これらは、第一原理電子状態計算を用いて、各分子の構造および分子軌道を明らかにすることとした。しかし、現実の太陽電池内では電子ドナーや電子アクセプターは凝集体であり、かつ電子ドナー分子と電子アクセプター分子の界面で電子と正孔が分離することによって創電している。そのため、本研究では、材料分子が凝集していることによる構造および電子状態への変化を考察することにした。そのために周期境界条件によって凝集構造を作成し、大自由度系の電子状態計算においては半経験的分子軌道法を用いることで実在の凝集系の解析を可能とした。また、界面においては、電子ドナー分子と電子アクセプター分子が複合体

を形成している界面構造を第一原理電子状態計算や半経験的分子軌道法によって明らかし、界面における電子の光励起状態を時間依存密度汎関数理論によって解析した。ここでは、光吸収によって電子と正孔が容易に解離する条件を解明するため、電子正孔距離や光誘起双極子変化を解析した。特に、分子論的理解を得るために、材料分子の置換基を変化させて上記の解析を行うことで系統的理解を目指した。

4. 研究成果

(1) 電荷再結合におけるエネルギー準位アライメント

有機薄膜太陽電池において光電変換効率は自由電荷生成と電荷再結合の競合でおきることが知られている。これまで電子ドナー分子には P3HT などの様々な有機高分子が使われており、電子アクセプターとしてフルレネ誘導体である PCBM が一般に使用されてきた。導電性の観点から PCBM をカーボンナノチューブに置き換えることでより高効率な有機薄膜太陽電池が可能になると期待されているもののカーボンナノチューブでは電荷再結合が非常に強く起きるため光電変換が有意に起きなかった。そこで、本研究ではカーボンナノチューブと P3HT の分子界面をの構造を同定し、界面における P3HT とバルク相における P3HT の占有軌道のエネルギー準位差が自由電荷生成を増進し得ることを示した。これは、従来から考えられていたように材料分子単体の分子軌道のエネルギー準位のみでは有機薄膜太陽電池の動作原理を考察することが不可能であり、界面、バルク層といった分子複合系における分子軌道やバンドを考察する必要があることを示すものである。

(2) 界面電荷移動型光励起と光誘起双極子

有機薄膜太陽電池では主に有機高分子ポリマーを用いる事が多いが、Diketopyrrolopyrrole (DPP) といった有機低分子の利用が最近始まっている。低分子はその分子構造が実際の太陽電池内で高分子よりも安定して存在することが期待されており利用しやすい分子材料として期待されている。本研究では置換基の異なる 8 つの DPP 誘導体を解析し系統的な解析を行った。まずは、これら 8 つの DPP 誘導体それぞれと電子アクセプターである PCBM との複合体の安定構造を密度汎関数法によって同定した。その後、電荷再結合および正孔移動度を評価して低変換効率の原因となるボトルネックを解明した。さらに、電荷移動反応の開始因子である光吸収に着目すると、これら比較した DPP 誘導体のなかで高い短絡電流密度および高い変換効率を示す有機薄膜太陽電池では光吸収と同時に電荷がアクセプター分子に移動し得ることがわかった。これはドナー分子とアクセプター分子の両者に非占有軌道

が非局在化しているために生じる界面電荷移動型光励起が本質であり、付随する光誘起双極子変化が短絡電流を高密度化する指針であると実証した。

(3)非断熱経路積分法の発展

有機薄膜太陽電池における創電や光触媒水分解などは光吸収によって電子が励起した状態における電子移動反応による機能発現である。電子励起状態における反応動力学には非断熱遷移と呼ばれる電子状態の変化をとまなう反応動力学がおきるために、解析が難しいものとされており、少分子系における解析ではサーフィス・ホッピング法やエーレンフェスト法などが使用されてきたが、これらは方法論として恣意的な部分があり信頼性にかける部分があった。本研究では、時間依存 Schrödinger 方程式を第一原理として出発点にして、半古典力学的に電子励起状態ダイナミクスを解析する手法を開発することに成功した。これは、電子状態変化を追跡するにたる手法であり特に量子位相までを正確に解析することが可能である。残念ながら、有機薄膜太陽電池への適用は本研究期間中には達成できなかったが、将来の研究で具体的に応用を行う予定である。

最後に波及効果について述べる。理論化学は電子状態理論と化学反応動力学理論を両軸に大きい進歩を遂げてきた。少分子系ではまさに実験の再現のみでなく、実験を事前に予測する精度を獲得していると言える。近年は、光電変換デバイス、生体分子、不均一触媒といった大自由度かつ複雑な系の原理解明に主眼が置かれている。そのために、分子動力学法を中心とする解析が盛んに行われているが、信頼できる古典力場の作成の難しさなどから、電子基底状態における解析がほとんどであり、光電変換といった電子励起状態における解析はまだ方法論の開発から応用まで課題が多い。本研究は、電子励起状態における反応論の基礎となる方法論の開発を行い、大自由度系の電子励起状態における反応論がいかに重要性であるかを、有機薄膜太陽電池を具体例に研究したものである。特に、光電変換効率の指標となる物理量を電子状態計算と実験結果を比較することにより実証してきた。ここで開発された手法、応用計算例、解析手法は今後の光触媒、太陽電池、光応答性生体分子といった光によって機能を発現する物質を分子レベルで解明するための、有用な手法の1つになることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

[1] Shohei Koda, Mikiya Fujii, Shintaro

Hatamiya, Koichi Yamashita, "Dipole Analyses for Short-Circuit Current in Organic Photovoltaic Devices of Diketopyrrolopyrrole-Based Donor and PCBM", *Theor. Chem. Acc.*, 135, 115-124, (2016), 査読有, DOI: /10.1007/s00214-016-1875-z

[2] Mikiya Fujii, Woong Shin, Takuma Yasuda, and Koichi Yamashita, "Photon-absorbing charge-bridging states in organic bulk heterojunctions consisting of diketopyrrolopyrrole derivatives and PCBM", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 9514 - 9523, (2016), 査読有, DOI: /10.1039/C5CP06183K

[3] Katsuhiko Nishimura, Mikiya Fujii, Ryota Jono, and Koichi Yamashita, "Energy Alignment of Frontier Orbitals and Suppression of Charge Recombinations in P3HT/SWNT", *J. Phys. Chem. C*, 119, 26258 - 26265 (2015), 査読有, DOI: /10.1021/acs.jpcc.5b06876

[4] Mikiya Fujii and Koichi Yamashita, "Semiclassical quantization of nonadiabatic systems with hopping periodic orbits", *J. Chem. Phys.* 142, 074104-1 - 074104-10 (2015), 査読有, DOI: /10.1063/1.4907910, arXiv:1406.3769

[5] Mikiya Fujii and Koichi Yamashita, "Quantum-classical correspondence in steady states of nonadiabatic systems", *AIP Conf. Proc.* 1702, 090051 (2015), 査読有

[6] 藤井幹也, 山下晃一, 「有機系太陽電池の電荷分離ダイナミクス」, 化学, Vol. 68, P72-73, 化学同人, 2013年2月号, 査読無し, DOI: /10.1063/1.4938859

[学会発表](計28件)

[1] 藤井幹也, 「有機薄膜太陽電池の創電機構に関する理論化学的研究」, 文部科学省「エネルギーの高効率な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」第2回公開シンポジウム, 分子科学研究所(愛知県、岡崎市), 2016年3月7日

[2] 藤井幹也, 「解離反応: クラスターの蒸発解離と有機薄膜太陽電池における電子正孔解離」, 研究交流会「理論分子科学・分子非線形科学のこれまでとこれから」, 東京大学駒場キャンパス(東京都、目黒区) 2016年3月5日(土)~6日(日)

[3] 藤井幹也, (招待講演)「ホッピング周期軌道による非断熱系の半古典量子化」, 数学協働プログラム, 大自由度分子系における化学反応機序の理解と制御, 北海道大学(北海道、札幌市), 2015年10月30日(土)~11月1日(日)

- [4] 藤井幹也, (依頼講演)「非断熱量子準位の古典的軌道による理解」, 第38回ケムインフォマティクス討論会, 東京大学本郷キャンパス(東京都、文京区), 2015年10月8日(木)~9日(金)
- [5] 藤井幹也, 「非断熱経路積分入門とサーフィスホッピング軌道に関する考察」, 研究会「非断熱量子動力学とその周辺」, 東京大学駒場キャンパス(東京大学、目黒区) 2015年9月20日(土)
- [6] 星野聖良, 藤井幹也, 山下晃一, 「有機薄膜太陽電池の電荷再結合に分子軌道の非局在化が与える影響」, 第9回分子科学討論会 2015、東京工業大学(東京都、目黒区) 2015年9月16日~2015年9月19日
- [7] 川嶋英佑, 藤井幹也, 山下晃一, 「有機薄膜太陽電池のモルフォロジーと変換効率に関する理論的研究」, 第9回分子科学討論会 2015、東京工業大学(東京都、目黒区) 2015年9月16日~2014年9月19日
- [8] 村岡 梓, 藤井 幹也, 三嶋 謙二, 城野 亮太, 山下 晃一, 「有機系太陽電池PTB/PCBM 界面での電荷移動型励起子」, 第9回分子科学討論会 2015、東京工業大学(東京都、目黒区) 2015年9月16日~2015年9月19日
- [9] Mikiya Fujii "Nonadiabatic Path Integral and Semiclassical Quantization with Periodic Hopping Orbits", Quantum Reactive Scattering 2015 (QRS 13th edition), July 6-10, 2015, Salamanca (Spain)
- [10] Mikiya Fujii (INVITED)"Theoretical analyses of electronic coupling in recombination dynamics at interfaces of organic solar cells", EMN Summer | Energy Materials Nanotechnology 2015, June 14-16, 2015, Qingdao (China)
- [11] 藤井幹也, 山下晃一, 「非断熱経路積分のエーレンフェスト法への発展」第18回理論化学討論会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府、豊中市), 2015年5月20~22日
- [12] 幡宮慎太郎, 藤井幹也, 山下晃一, 「有機薄膜太陽電池(PCBM/DPP 誘導体)界面分子の理論的研究」日本化学会 第95春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県、船橋市), 2015年3月26日(木)~29日(日)
- [13] Mikiya Fujii and Koichi Yamashita, "Quantum-classical correspondence in steady states of nonadiabatic systems", Computational Chemistry in ICCMSE, March 23-25, 2015, Athene, (Greece)
- [14] Katsuhiko Nishimra, Ryota Jono, Mikiya Fujii, and Koichi Yamashita, "Interface structure of P3HT/SWNT blend and charge separation process on it", 2015 American Physical Society (APS) March Meeting, Henry B. Gonzalez Convention Center, San Antonio, Texas (USA), March 2-6, 2015
- [15] 藤井幹也, 「1自由度非断熱系における量子古典対応」, 量子論の理論および実験に関する研究会(QUATUO研究会), 高知工科大学(高知県、香美市), 2015年1月11日(日)~12(月)
- [16] 星野聖良, 藤井幹也, 山下晃一, 「有機薄膜太陽電池の界面における電荷移動の理論的研究」, 電気化学秋季大会, 北海道大学(北海道、札幌市), 2014年9月27日(土)~28日(日)
- [17] Mikiya Fujii, "Semiclassical nonadiabatic dynamics based on overlap integrals: "rigorous" surface hopping and geometrical quantization", High Dimensional Quantum Dynamics: Challenges and Opportunities (HDQD 2014), September 2-6, 2014, Mittelwihr (France)
- [18] 藤井幹也, Woong Shin, 安田琢磨, 山下晃一, 「PCBM/diketopyrrolopyrrole誘導体界面における電荷移動機構に関する理論的研究」, 第8回分子科学討論会 2014, 広島大学(広島県、広島市), 2014年9月21日~2014年9月24日
- [19] 村岡梓, 藤井幹也, 山下晃一, 有機系太陽電池ドナー/アクセプター界面での電荷移動型励起子, 第8回分子科学討論会 2014, 広島大学(広島県、広島市), 2014年9月21日~2014年9月24日
- [20] 西村亮彦, 藤井 幹也, 山下 晃一, 「カーボンナノチューブ・ポリチオフェン誘導体界面における電荷分離過程」, 第8回分子科学討論会 2014, 広島大学(広島県、広島市), 2014年9月21日~2014年9月24日
- [21] Mikiya Fujii (INVITED)"A role of photon absorbing exciplex at organic bulk heterojunctions consisting of diketopyrrolopyrrole derivatives and PCBM", EMN Summer | Energy Materials Nanotechnology 2014, June 9-12, 2014, Cancun (Mexico)
- [22] 藤井幹也, 山下晃一, 「1自由度非断熱系の幾何学的量子化」第17回理論化学討論会, 名古屋大学(愛知県、名古屋市), 2014年5月22~24日, 優秀講演賞受賞
- [23] Mikiya Fujii, (INVITED)"Quantum and semiclassical formulations based on overlap integrals for nonadiabatic dynamics: "Rigorous" surface hopping", 5th JCS (Japan, Czech, Slovakia) International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013, Dec 2-6, Todai-ji (Nara prefecture, Nara city),

- [24] Katsuhiko Nishimra, Mikiya Fujii, Ryota Jono, and Koichi Yamashita, "Nanomorphology of the interface between P3HT and SWNT", American Physical Society March Meeting 2013, March 18-22, 2013, Baltimore, Maryland (USA)
- [25] Mikiya Fujii (INVITED) "Quantum and semiclassical formulations based on overlap integrals for nonadiabatic dynamics: "Rigorous" surface hopping" Quantum Reactive Scattering 2013 (QRS 12th edition), June 10-14, 2013, Bordeaux (France)
- [26] 星野聖良, 藤井幹也, 山下晃一, 「有機薄膜太陽電池(PCBM/P3HT)の共役長と分子配向に関する理論的研究」, 日本化学会第93春季年会(2013) 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(BKC) (滋賀県、草津市), 2013年3月22日(金)~25日(月)
- [27] 永野智也, 藤井幹也, 城野亮太, 山下晃一, 「ポルフィリン/C60誘導体界面における電荷分離速度過程の配向依存性」, 第6回分子科学討論会 東京大学本郷キャンパス(東京都、目黒区), 2012年9月18日(火)~21日(金)
- [28] 西村 亮彦, 城野 亮太, 藤井幹也, 山下晃一, 「カーボンナノチューブ・ポリチオフェン界面構造の半経験的分子軌道法による分析」, 第6回分子科学討論会, 東京大学本郷キャンパス(東京都、目黒区) 2012年9月18日(火)~9月21日(金)

〔図書〕(計2件)

- [1] Mikiya Fujii, Ryota Jono, and Koichi Yamashita, "Physical Model for Interfacial Carrier Dynamics" in Solar to Chemical Energy Conversion; Theory and Application (Eds. Masakazu Sugiyama, Katsushi Fujii and Shinichiro Nakamura), Springer International Publishing, ISBN:978-3-319-25398-5, 24 pages (67 - 91) (2016)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ

<https://sites.google.com/site/mikiyafujii/home/achievement>

受賞

第17回理論化学討論会, 優秀講演賞, 「1自由度非断熱系の幾何学的量子化」, 名古屋

大学, 2014年5月22-24日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 幹也 (FUJII, Mikiya)
東京大学大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 20582688

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし