

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25248053

研究課題名(和文)有機薄膜太陽電池の構造と機能 - 特殊形状を有する高分子とその階層構造解析 -

研究課題名(英文)Structure and Function of Organic Solar Cells -Polymers with Specific Shapes and Analysis of their Hierarchical Structures-

研究代表者

梶 弘典(Kaji, Hironori)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：30263148

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、特殊形状(環状、星形)を有する短波長吸収高分子の合成に成功した。特に環状系において、従来よりも高い光電変換効率(PCE)を有する有機太陽電池の作製に成功した。また、新規短波長吸収系高分子に関し、非ハロゲン溶媒でも高いPCEを得ることに成功するとともに、固体NMR解析により膜内構造とPCEの相関も解明できた。これらの短波長吸収系はタンデム型太陽電池のPCE向上に大きく貢献するものである。さらに、スロットダイコーターで素子作製を行い、スピコート法と同等以上のPCEを得ることに成功した。素子劣化解析、多階層電荷輸送計算、有機ELに関する研究も推進できた点、当初の予定以上の進展があった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we carried out the following fundamental researches on organic devices. Cyclic- and star-shaped polymers with short-wavelength absorptions were successfully synthesized. Power conversion efficiencies (PCEs) of organic solar cells (OSCs) using cyclic-shaped polymers were higher than those using conventional linear polymers. On the basis of solid-state NMR analysis, short-wavelength absorption type OSCs with high PCEs were successfully fabricated using a new polymer, especially without using halogenated solvents. These results will contribute greatly for the developments of environmentally-friendly tandem-type OSCs. In addition, we carried out device fabrications by a slot-die coater, whose PCEs were almost the same or slightly higher than those by the conventional spin-coating method. We also carried out studies on device degradation analysis, multiscale charge transport calculations, and organic light-emitting diodes. The progress of this study is beyond the expected.

研究分野：有機デバイス

キーワード：有機太陽電池 有機デバイス 固体NMR 特殊形状高分子 階層構造解析

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、次世代型太陽光発電システムとして期待されており、その特性向上に向けた研究・開発が国内外、大学・企業問わず活発に行われている。その一方で、実用化の礎となる有機太陽電池の基礎科学は、未開拓の部分が多い。特に、有機太陽電池の膜内で、有機分子がどのような相分離構造をとっているのかを知ることは、その太陽電池特性を理解する上で極めて重要である。

このような状況の中、我々はこれまで X 線回折法では解析が困難な非晶質材料の凝集構造およびダイナミクスの精密解析を可能にするいくつかの固体核磁気共鳴 (NMR) 法を確立するとともに、近年、部分的に結晶を含む場合もあるが、基本的に非晶状態にある高分子ドナー/低分子アクセプター混合系からなる有機太陽電池膜内の精密構造解析に同法を適用し、その有用性を示しつつある。本研究で展開する太陽電池の特性を固体 NMR 法で明らかにするという研究はこれから発展していくであろう研究領域であるが、その研究例は極めて限られている。

一方、材料開発に関して、新規ドナー高分子の開発は活発に行われており、光電変換効率は 8-9% にまで到達してきた。しかし、現状、高特性を示す高分子の検討は直鎖状高分子に限られており、本課題のもう一つの目的である、特殊構造を有する高分子の検討は皆無といってよい。これら、特殊形状を有する高分子を用いて特性向上を図るとともに、その膜内構造を詳細に解析し、特性発現の原因を探究する研究は、ものづくり、解析、いずれの観点からも皆無である。

2. 研究の目的

有機薄膜太陽電池の特性向上を目指し、本研究では、これまで応募者が確立してきた固体 NMR 法を用いて基礎科学の構築を行う。また、材料開発にも着手し、星形・環状・ブラシ状等の特殊な構造を有する高分子の合成を行い、材料-デバイス作製プロセス-構造-太陽電池特性の一連の相関解明を目指すとともに、有機薄膜太陽電池特性の向上を目指す。

3. 研究の方法

(1) 高い光電変換効率を示すバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池を作製し、その特性評価を行う。また、数十 nm オーダーにおける構造を固体 NMR により解析し、系中の分子がどのような分子構造・複合構造をとっているのかを解明する。また、得られた特性と構造の相関を明らかにする。下記に示す各種の系を含めた、一連の有機薄膜太陽電池系に関するこのような解析から、高効率デバイス作製の設計指針を得る。すなわち、有機太陽電池の特性を分子レベルの構造から理解することを目指す。

(2) 直鎖状、星形、環状等の特殊形状を有する高分子を合成し、それとフラーレン誘導体 (PC₇₁BM) とでバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池作製し、高分子のジオメトリーが光電変換特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、変換効率向上を目指す。

4. 研究成果

(1) ドナー材料に新規高分子材料 PF6QT とアクセプター材料に PC₇₁BM を用い、溶媒に xylene (Xy)、chlorobenzene (CB)、*o*-dichlorobenzene (DCB)、1,2,4-trichlorobenzene (TCB)、および、各種溶媒に 1,8-diodooctane (DIO) を溶媒体積に対して 3 vol% 加えた、Xy + DIO、CB + DIO、DCB + DIO、TCB + DIO の計 8 種類をそれぞれ用いてバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池 (透明電極 / バッファー層 / PF6QT:PC₇₁BM / フッ化リチウム / Al 電極) を作製し、100 mW cm²、AM 1.5G の条件下で光電変換特性を評価した。その結果を表 1 に示す。

表 1 評価した素子の光電変換特性

溶媒	J_{sc} (mA · cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
Xy	0.75	0.94	0.17	0.12
CB	1.99	0.92	0.53	0.97
DCB	10.24	0.88	0.66	5.96
TCB	10.06	0.90	0.58	5.23
Xy+DIO	9.14	0.90	0.69	5.64
CB+DIO	10.56	0.92	0.56	5.40
DCB+DIO	10.28	0.92	0.59	5.56
TCB+DIO	8.26	0.91	0.57	4.23

いずれの溶媒においても開放端電圧 (V_{oc}) に大きな違いが見られないが、それ以外の短絡電流密度 (J_{sc})、フィルファクター (FF)、変換効率 (PCE) に違いが見られた。DIO を加えない単一溶媒の場合、Xy においては J_{sc} と FF が、CB においては J_{sc} の値が低く、その結果、変換効率は 1% 以下であった。一方、DCB および TCB を用いた場合、 J_{sc} と FF とともに高く、5% 以上の変換効率を示した。特に DCB を用いた素子では、5.96% と短波長吸収材料としては高い変換効率を示した。この値は、一般的な短波長吸収材料である P3HT に比べ、約 2 倍高く、長波長吸収材料と組み合わせることで高効率化を狙うタンデム型太陽電池のフロント層に用いることで、さらに高効率な有機薄膜太陽電池の実現が可能になると予想される。また、DIO を各種単一溶媒に加えた場合、Xy および CB を用いた素子は J_{sc} と FF が大幅に向上した結果、5% 以上の変換効率を示し、環境負荷の低いハロゲンフリー太陽電池への展開も可能となった。特性変化の原因を明らかにするため、光電変換特性の変化が最も大きい Xy 系、および変換効率の最も高

いDCB系に対して、各種測定・解析を行った。各種溶媒を用いて作製した薄膜の紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、ドナー材料のPF6QTが主に吸収する450–600 nmの領域において、溶媒による吸光係数の違いは全く見られなかった。これより、光吸収量の違いによる励起子生成量の違いは小さいと考えられる。また、PF6QTとP3HTを比較すると、吸収する光領域は類似しており、P3HTの代替材料の一つとして有望であるといえる。その上、タイム・オブ・フライト法による移動度測定の結果、PF6QTのホール移動度は $\sim 10^{-3}$ cm²/Vsであり、P3HTに比べ、一桁高いことが明らかとなった。

図1に示す固体NMRの¹Hスピン-格子緩和時間測定の結果において、ドナー・アクセプター混合膜中のPF6QTおよびPC₇₁BMの緩和挙

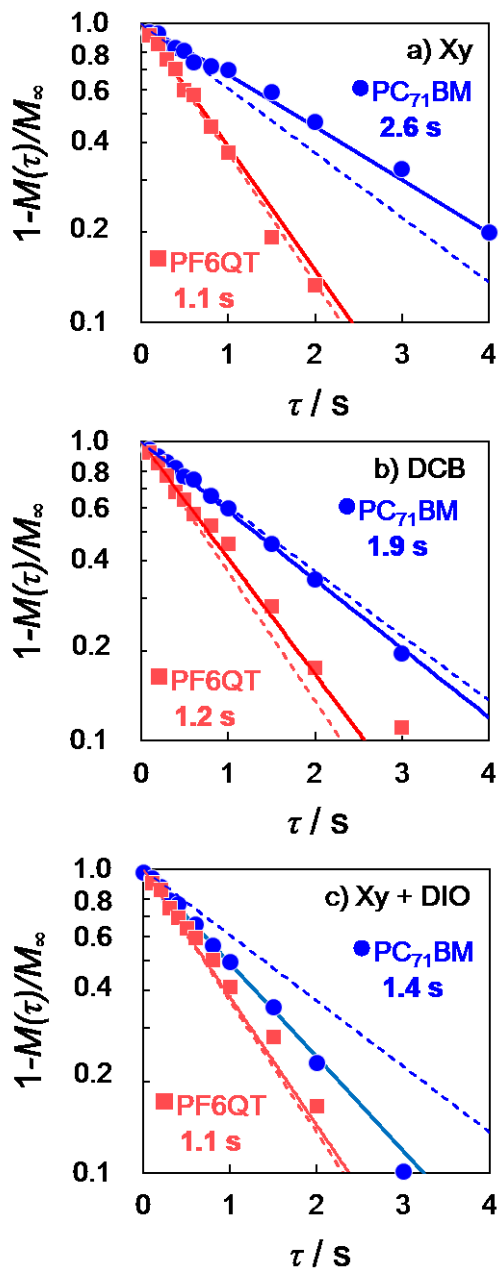


図1 PF6QT:PC₇₁BM混合膜の¹Hスピン-格子緩和時間測定の結果

動を、それぞれ赤四角と赤実線、および青丸と青実線で示す。また、PF6QT単膜、およびPC₇₁BM単膜の緩和挙動は、赤点線と青点線で示す。PF6QT単膜の緩和時間は1.0 s、PC₇₁BM単膜の緩和時間は2.2 sであった。光電変換特性が低いXy溶媒と5%以上と高いDCB、Xy + DIO溶媒を用いて作製した混合膜中のドナーおよびアクセプターの緩和挙動に違いがあることがわかった。Xy溶媒では、PF6QTとPC₇₁BMが数十ナノメートルオーダーで相分離していることがわかった。一方、DCB、Xy + DIO溶媒ではPF6QTとPC₇₁BMが同オーダーで完全に相分離しておらず、一部混合した電荷分離と電荷輸送を両立できるような最適なバルクヘテロ構造を取っていると考えられる。以上のように、短波長吸収のドナー高分子の中では高い光電変換特性を得ることに成功し、その特性変化の要因の一つが相分離構造にあること、またそれを固体NMR法により明らかにしたことが主な成果といえる。

(2) 合成に成功した種々の直鎖状、環状、および星形高分子を用いて、PC₇₁BMとのバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池を作製し、光電変換特性を評価した。それぞれの変換効率は、直鎖状で3.2%、環状で4.1%、星形で3.0%であった。特に、環状高分子(c-P3HT-17k)においては、市販されている直鎖状高分子(P3HT-ref)に比べ、変換効率が3割程度向上していた。さらに、c-P3HT-17kのホール移動度をタイム・オブ・フライト法により測定したところ、図2に示すようにP3HT-refに比べ、移動度が一桁高く、特殊形状の有用性が示された結果となった。

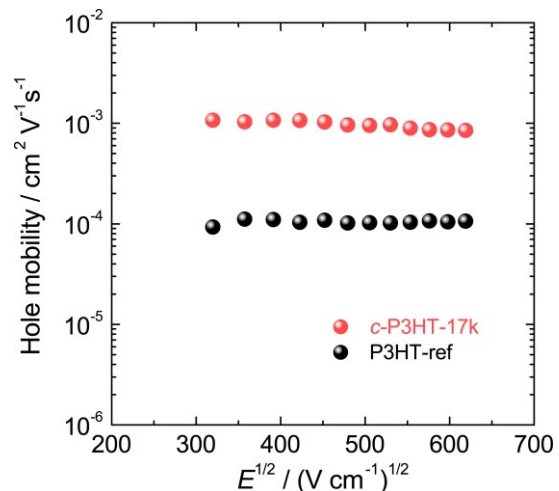


図2 c-P3HT-17kおよびP3HT-refのホール移動度

(3) 以上の研究に加え、実用化に関して重要なバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の固体NMRによる劣化解析も進めた。JIS規格に基づくA5試験により、ドナー高分子の側鎖が主鎖骨格から脱離するという実験的証拠が得られた。また、電荷輸送計算、有機エレクトロルミネッセンスにおいても大きな

進展があったことから、その研究も進めることができた点、当初の予定以上の進展があった。

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7件)

①Kengo Saito, Takuya Isono, Han-Sheng Sun, Toyoji Kakuchi, Wen-Chang Chen and Toshifumi Satoh, Rod-Coil Type Miktoarm Star Copolymers Consisting of Polyfluorene and Polylactide: Precise Synthesis and Structure-Morphology Relationship, *Polym. Chem.* 査読有, 6, 6959–6972,

DOI: 10.1039/C5PY01031D

② Jau-Tzeng Wang, Shoichi Takashima, Hung-Chin Wu, Yu-Cheng Chiu, Yougen Chen, Takuya Isono, Toyoji Kakuchi, Toshifumi Satoh and Wen-Chang Chen, Donor-Acceptor Poly(3-hexylthiophene)-block-Pendent Poly(isoindigo) with Dual Roles of Charge Transporting and Storage Layer for High-Performance Transistor-Type Memory Applications, *Adv. Funct. Mater.* 査読有, 26, 1–11,

DOI: 10.1002/adfm.201504957

③Yoshimasa Wada, Katsuyuki Shizu, Shosei Kubo, Tatsuya Fukushima, Takuya Miwa, Hiroyuki Tanaka, Chihaya Adachi and Hironori Kaji, Highly efficient solution-processed host-free organic light-emitting diodes showing an external quantum efficiency of nearly 18% with a thermally activated delayed fluorescence emitter, *Appl. Phys. Exp.* 査読有, 9, [032102-1]–[032102-3],

DOI: 10.7567/APEX.9.032102

④Katsuaki Suzuki, Shosei Kubo, Katsuyuki Shizu, Tatsuya Fukushima, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata, Chihaya Adachi, Hironori Kaji, Triarylboron-based Fluorescent Organic Light-emitting Diodes with External Quantum Efficiencies Exceeding 20%, *Angew. Chem., Int. Ed.* 査読有, 54, 15231–15235, 2015,

DOI: 10.1002/anie.201508270

⑤Yoshimasa Wada, Katsuyuki Shizu, Shosei Kubo, Katsuaki Suzuki, Hiroyuki Tanaka, Chihaya Adachi and Hironori Kaji, Highly Efficient Electroluminescence from a Solution-Processable Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter, *Appl. Phys. Lett.* 査読有, 107, [183303-1]–[183303-4], 2015,

DOI: 110.1063/1.4935237

⑥Hironori Kaji, Hajime Suzuki, Tatsuya Fukushima, Katsuyuki Shizu, Katsuaki

Suzuki, Shosei Kubo, Takeshi Komino, Hajime Oiwa, Furitsu Suzuki, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata, and Chihaya Adachi, Purely organic electroluminescent material realizing 100% conversion from electricity to light, *Nat. Commun.* 査読有, 6, [8476-1]–[8476-8], 2015,

DOI: 10.1038/ncomms9476

⑦ Furitsu Suzuki, Katsuyuki Shizu, Hisafumi Kawaguchi, Shinya Furukawa, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka and Hironori Kaji, Multiscale simulation of charge transport in a host material, N,N'-dicarbazole-3,5-benzene (mCP), for organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C.* 査読有, 3, 5549–5555, 2015,

DOI: 10.1039/c5tc00543d

[学会発表] (計37件)

① Hironori Kaji, Tatsuya Fukushima, Katsuaki Suzuki, Katsuyuki Shizu, Organic light-emitting diodes and organic solar cells: NMR analysis toward higher performance, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii Convention Center, 2015年12月15日～2015年12月20日 (招待講演)

② 梶弘典、有機 EL および有機太陽電池の創製と解析：計算、合成、固体 NMR 解析、高分子同友会、薬業年金会館、2015年10月20日 (招待講演)

③ 蓬田昌伸、高島象一、磯野拓也、田島健次、梶弘典、佐藤敏文、大環状ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の合成と特性評価、第5回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船橋、2015年10月13日～2015年10月15日

④ 高島象一、中村亮介、蓬田昌伸、磯野拓也、田島健次、梶弘典、佐藤敏文、触媒移動型縮合重合を介したポリ(3-ヘキシルチオフェン)の定量的末端官能基化、第5回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船橋、2015年10月13日～2015年10月15日

⑤ 梶弘典、鈴木不律、志津功将、川口久文、古川晋也、佐藤徹、田中一義、有機 EL における電荷輸送解析：多階層シミュレーションによる取り組み、第64回高分子討論会、東北大学、2015年09月15日～2015年09月17日 (招待講演)

⑥ Shoichi Takashima, Ryosuke Nakanura, Masanobu Yomogida, Takuya Isono, Kenji Tajima, Hironori Kaji, and Toshifumi Satoh, Synthesis of highly pure ethynyl end-functionalized poly(3-hexyl thiophene) via Kumada catalyst transfer polycondensation, Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium, Hokkaido University, 2015年09月03日

⑦ Hironori Kaji, Katsuyuki Shizu, Furitsu Suzuki, Tatsuya Fukushima, Katsuaki Suzuki, Chihaya Adachi, Organic

light-emitting diodes: multiscale charge transport simulation and fabrication of new thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials, SPIE, San Diego, 2015年08月08日~2015年08月15日(招待講演)

⑧蓬田昌伸、中村亮介、磯野拓也、田島健次、梶弘典、佐藤敏文、分子内菌頭反応による大環状ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の合成、2014年度高分子学会北海道支部研究発表会、北海道大学学術交流会館、2015年01月26日

⑨ Hironori Kaji, NMR of Organic Semiconductors, ICRIS-NMR '14: Technological Frontiers in Solid-State NMR -A French-Japanese Workshop-, Institute for Chemical Research, 2014年10月04日~2014年10月05日(招待講演)

⑩ Toshifumi Satoh, Daichi Suemasa, Ryosuke Nakamura, Hirotaka Ishibashi, Tatsuya Fukushima, Hironori Kaji, Synthesis and characteristics of cyclic- and star-shaped poly(3-hexylthiophene), Institute for Chemical Research International Symposium 2014, Institute for Chemical Research, 2014年03月10日~2014年03月12日

⑪末政大地、齋藤憲吾、中村亮介、田島健次、梶弘典、佐藤敏文、大環状ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の精密合成、化学系学協会北海道支部 2014年 冬季研究発表会、北海道大学学術交流会館、2014年01月28日~2014年01月29日

⑫Hironori KAJI, Solid-State NMR Analysis of Organic LEDs and Organic Solar Cells, ESPCI-KiPS 2013 Meeting, ESPCI, Paris, 2013年11月28日~2013年11月30日(招待講演)

⑬Hironori KAJI, Solid-State NMR Analysis of Organic LEDs and Organic Solar Cells, Swiss-Kyoto Symposium 2013, ZURICH, 2013年11月21日~2013年11月22日(招待講演)

⑭ Tatsuya Fukushima, Subaru Fujimura, Hironori Kaji, Solid-state NMR Analysis of Donor/Acceptor Structures in Organic Solar Cells, The 11th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Changchun, 2013年09月01日~2013年09月03日(招待講演)

⑮齋藤憲吾、末政大地、中村亮介、田島健次、佐藤敏文、末端エチニル化ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の精密合成、2013年度北海道高分子若手研究会、札幌市アイヌ文化交流センター、2013年08月30日~2013年08月31日

[産業財産権]

○出願状況(計2件)

名称: 組成物およびそれを用いた有機半導体

素子

発明者: 梶弘典、石橋寛隆、福島達也、吉村研、上谷保則

権利者: 住友化学株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2014-254823

出願年月日: 2014年12月17日

国内外の別: 国内

名称: 半導体材料、有機太陽電池、環状共役高分子化合物およびその製造方法

発明者: 梶弘典、石橋寛隆、福島達也、佐藤敏文

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2014-109558

出願年月日: 2014年05月27日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://molmat.kuicr.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶 弘典 (KAJI, Hironori)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号: 30263148

(2) 研究分担者

佐藤 敏文 (SATO, Toshifumi)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 80291235

福島 達也 (FUKUSHIMA, Tatsuya)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号: 70705392