

平成 30 年 5 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26708023

研究課題名(和文) ナノカーボンを土台とした構造-光物性相関解明と高効率光電変換特性の実現

研究課題名(英文) Nanocarbon Scaffolds for Elucidation of Structure-Property Relationships and Construction of Efficient Photovoltaic Devices

研究代表者

梅山 有和 (Umeyama, Tomokazu)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30378806

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、グラフェンや単層カーボンナノチューブ(SWNT)などのナノカーボン材料を電子アクセプター(A)とし、ポルフィリンやピレンなどの電子供与性光機能性分子(D)を共有結合により連結し、その光物性の解明を行った。連結架橋子の系統的な長さ調節や、Dユニットのダイマー化などを施した試料に対し、時間分解分光測定を行うことで、それらの連結複合体では、エキシプレックス状態の挙動が重要であることを初めて見出した。また、グラフェンやフラーレンなどのナノカーボン材料を電子輸送層として用いることで、ペロブスカイト太陽電池を高効率化できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this project, nanocarbon materials such as graphene and single-walled carbon nanotube (SWNT) were utilized as electron-acceptors (A), which were covalently linked with electron-donating photoactive molecules (D) such as porphyrin and pyrene. Photophysical properties of the D-A linked systems were investigated in detail. Time-resolved spectroscopic measurements of the D-A linked systems with systematically tuned linker lengths or dimerized D units revealed that the exciplex state plays a pivotal role in determining the photodynamics of these composites. In addition, we found that the incorporation of nanocarbon materials such as graphene and fullerene into an electron-transporting layer of perovskite solar cells improved the device performance.

研究分野：材料化学

キーワード：ナノカーボン、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレン、ポルフィリン、ピレン、ペロブスカイト、太陽電池

1. 研究開始当初の背景

(1) 光誘起電荷分離および電荷再結合は、光電変換素子等の物理的挙動を理解するための最も基礎的な過程と言える。本研究開始当初までに、その原理を解明するため、電子供与体-電子受容体(D-A)連結系を構築し、その光ダイナミクスを理解する多くの研究が行われてきた。しかしながら、フラーレンのような優れた電子受容体を用いたD-A連結系と比べ、単層カーボンナノチューブ(SWNT)およびグラフェンを電子受容体として用いたD-A連結系に関する研究は、はるかにその報告例が少なかった。一方、ナノカーボン材料を用いた系では光誘起電荷分離状態と並んでしばしばエキシプレックス生成が観測されていた(*J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11484; *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 741; *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4250; *J. Phys. Chem. C (Feature Article)* **2013**, *117*, 3195 など)。したがって、エキシプレックス生成と減衰過程を正しく理解することは光電荷分離状態の有効利用のために極めて重要である。しかしながら、エキシプレックスに関する適切なモデル系を構築することが困難なために、系統的な研究はこれまでに行われていないのが現状であった。

(2) 本研究開始当初において、光吸収層としてペロブスカイトを用いた高効率無機・有機ハイブリッドプリンタブル太陽電池が、新たな次世代型太陽電池の有力候補として急速に注目を集めていた。公認値で14%を超える光電変換効率が報告されたところであり、世界中で開発研究が急速に活発化していた。そのペロブスカイト太陽電池では、多孔質であり、かつ電子輸送能を有する酸化チタン上にペロブスカイトを形成させる系で高いエネルギー変換効率が達成されていた。簡便な塗布法ではペロブスカイト結晶をロングレンジで成長させることは困難であり、多孔質金属酸化物の土台を用いた結晶の形成が高効率化には必要であると考えられていた。

2. 研究の目的

(1) ナノカーボン材料を、光機能性分子を担持する土台として用い、その構造-光物性相関の解明と高効率光電変換系の構築を行うことを目的とした。

(2) ナノカーボン材料を、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層材料に活用し、その光ダイナミクスを解明した上で、14%を超える高効率太陽電池素子を作製することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 図1に示すように、まず、化学変換グラフェン(CCG)へのジアズニウム塩を用いたアリール付加反応により、ボロン酸エステルを有するフェニル基を連結し、次にプロモ

基を有するポルフィリンとのカップリング反応を行った。これにより、CCGに長さの異なる直線状で剛直なオリゴフェニレンスペーサーを介してポルフィリンを共有結合させた複合体(ZnP-ph_n-CCG, n = 1-5, 図1)を得た。

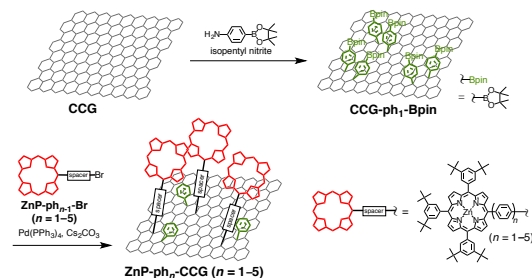


図1. ZnP-ph_n-CCG の合成

(2) 図1と同様な二段階修飾法により、SWNTにオリゴフェニレンスペーサーを介してポルフィリンを共有結合させた複合体(ZnP-ph_n-SWNT, n = 1-5, 図2)を合成した。さらに、オリゴキシレンスペーサーを用いた複合体(ZnP-xy_{n-1}-ph₁-SWNT, n = 1-5, 図2)を合成した。

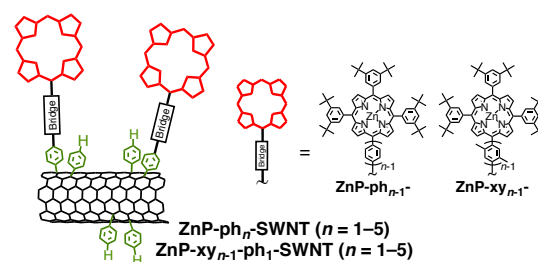


図2. ZnP-ph_n-SWNT および ZnP-xy_{n-1}-ph₁-SWNT の構造

(3) 図3に示すように、ジアズニウム塩を用いた一段階でのアリール付加反応を用いてピレンダイマーを、ヨードフェニル修飾SWNTを介した二段階での修飾反応によりピレンモノマーを、選択的にSWNT上に共有結合連結させた。

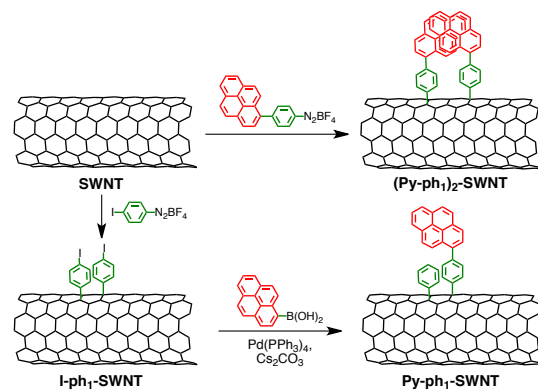


図3. SWNTへのピレンダイマーおよびピレンモノマーの選択的共有結合修飾

さらに、同様なピレンダイマーおよびピレンモノマーの選択的共有結合修飾を、CCG に対しても行い、 $(\text{Py-ph}_1)_2\text{-CCG}$ および $\text{Py-ph}_1\text{-CCG}$ を得た。また、ピレンの代わりにポルフィリンを用いることにより、 $(\text{ZnP-ph}_1)_2\text{-SWNT}$ および $\text{ZnP-ph}_1\text{-SWNT}$ を得た。

(4) 電子輸送層である緻密酸化チタン層 (cTiO_2) と多孔質酸化チタン層 (mTiO_2) の両層に、酸化グラフェン (GO) を導入して製膜し、その後還元処理を施す事により還元された酸化グラフェン (RGO) とした。さらにペロブスカイト層 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)、ホール輸送層 (HTM、spiro-OMeTAD)、金電極を積層し、太陽電池素子を作製した (図 4)。

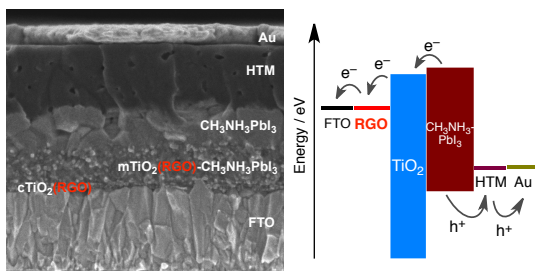


図 4. 作製したペロブスカイト太陽電池の断面 SEM 像 (左) とエネルギー図 (右)

(5) 図 5 に示すように、 C_{60} と 9-メチルアントラセン (9-MA) の Diels-Alder 反応により合成した $\text{C}_{60}(9\text{-MA})$ を、FTO ガラス上にスピコートすることにより成膜した。さらに、窒素雰囲気において加熱処理を行うことで逆 Diels-Alder 反応を進行させ、無修飾の C_{60} 単膜を作製した。さらにペロブスカイト層 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)、ホール輸送層 (HTM、spiro-OMeTAD)、金電極を積層し、太陽電池素子を作製した。

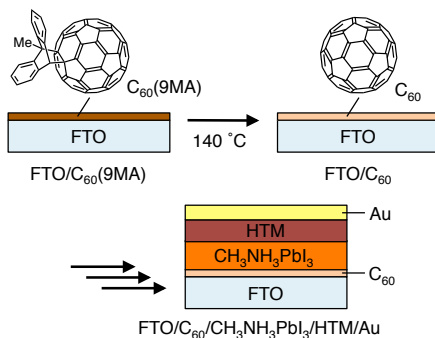


図 5. 熱変換 C_{60} 層を電子輸送層としたペロブスカイト太陽電池の作製

4. 研究成果

(1) $\text{ZnP-ph}_n\text{-CCG}$ ($n = 1-5$) の過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、架橋子長に関わらず、光励起によりエキシプレックスが形成され、電荷分離状態を生じることなく基底

状態に急速に失活することがわかった (図 6)。また、原子間力顕微鏡 (AFM) 測定によりポルフィリンが架橋子長に応じて平面構造のグラフェン上に傾くことを見出した。その結果、ポルフィリン-グラフェン間で生じたエキシプレックス状態の基底状態への失活は、結合を介してではなく、空間を介して起こっていることが示された。

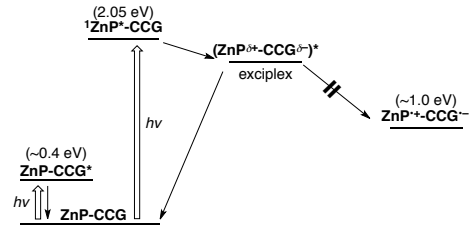


図 6. $\text{ZnP-ph}_n\text{-CCG}$ の緩和過程

(2) $\text{ZnP-ph}_n\text{-SWNT}$ ($n = 1-5$) の過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、 $\text{ZnP-ph}_n\text{-CCG}$ の場合と同様に、架橋子長にかかわらず、エキシプレックス状態の生成および基底状態への直接失活が観測された。また、そのエキシプレックス生成および減衰の距離依存性は、同じ架橋子を有する既報の D-A 系の電荷分離および電荷再結合と比較して大幅に小さくなることを初めて見出した。さらに、 $\text{ZnP-xy}_{n-1}\text{-ph}_1\text{-SWNT}$ ではより大きな距離依存性が見られた。本研究では、エキシプレックスの生成と減衰に関する距離および架橋子構造依存性を初めて解明したと言える。

(3) $(\text{Py-ph}_1)_2\text{-SWNT}$ および $\text{Py-ph}_1\text{-SWNT}$ の過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、前者において後者では見られない光誘起電荷分離状態の生成が確認された。これは、ピレン二量化によりピレン部位の酸化準位が上昇し、励起された SWNT の還元準位への電子移動が可能となるためと考えられる (図 7)。

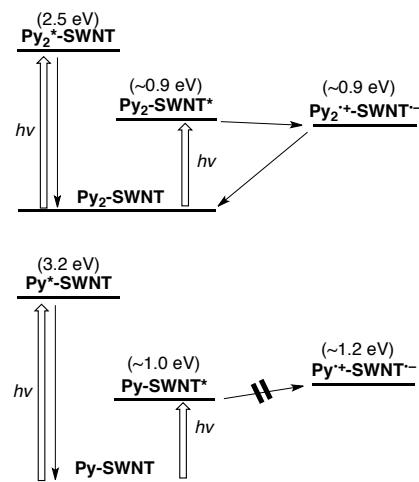


図 7. $(\text{Py-ph}_1)_2\text{-SWNT}$ と $\text{Py-ph}_1\text{-SWNT}$ の緩和過程

さらに、高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) 測定により、SWNT 上に形成されたピレン二量体及び単量体構造を直接可視化することに成功した (図 8)。すなわち、SWNT をピレン二量体および単量体を固定する堅固な足場として用いることで、側壁のピレン分子が HR-TEM 観察時の電子線照射下においても十分な安定性を持ち、直接観察が可能となった。これは、有機分子会合体を原子レベルの解像度で可視化することに成功した初めての例である。二量体構造と物性の相関に関しては、HR-TEM で観察された構造を基に、密度汎関数法による構造シミュレーションおよび時間依存密度汎関数法計算による励起エネルギーの見積もりを行い、実験結果と一致することを見出した。有機分子会合体の形成と HR-TEM による精密な構造同定を行い、その構造を保ったまま光物性などの諸物性の解明を可能にする本手法は、ピレン以外の有機分子にも適用できる汎用性の高いものであると言える。

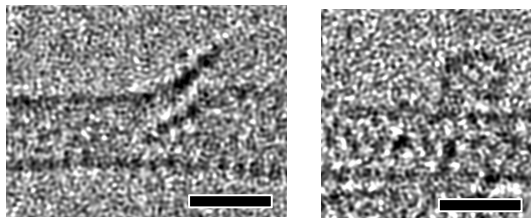


図 8. ピレン二量体-SWNT (左) とピレン単量体-SWNT (右) の HR-TEM 図 (スケールバーは 1 nm)

(Py-ph₁)₂-CCG および Py-ph₁-CCG の過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、前者では

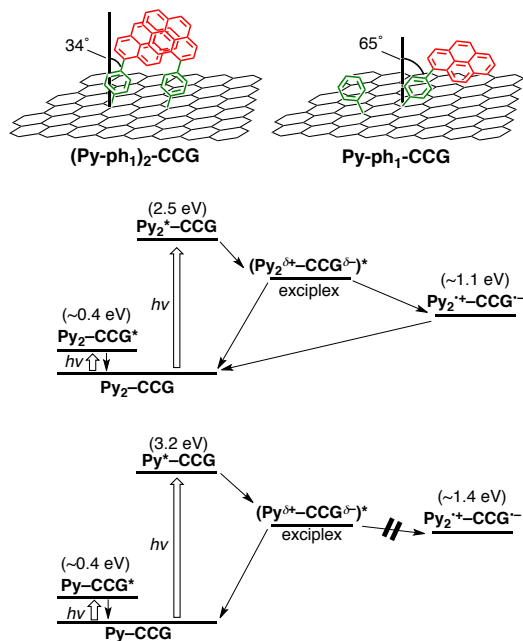


図 9. (Py-ph₁)₂-CCG (上段左および中段) と Py-ph₁-CCG (上段右および下段) の構造および緩和過程

エキシプレックス状態を経て数ナノ秒以上の寿命を有する電荷分離状態を生成するのに対し、後者ではエキシプレックス状態のみを生成することがわかった (図 9)。AFM 等による構造解析から、ピレン単量体と比較してグラフェン上のピレン二量体は、より直立した構造を取っていることが見出された (図 9)。したがって、ピレン単量体-グラフェン連結系と比較して、ピレン二量体-グラフェン連結系では D-A 間の電子カップリングが小さくなることで、エキシプレックス状態から電荷分離状態への変換が可能となることが示唆された。

また、(ZnP-ph₁)₂-SWNT では、定常状態吸収スペクトルにおいて、ポルフィリン同士の相互作用に由来する吸収帯が 450 nm 付近に観察された。(ZnP-ph₁)₂-SWNT の過渡吸収スペクトル測定により、ポルフィリン-SWNT 間にエキシプレックス形成が確認され、その寿命は (ZnP-ph₁)₂-SWNT の方が ZnP-ph₁-SWNT より長いことがわかった。

(4) RGO を cTiO₂ 層のみに添加した場合のペロブスカイト太陽電池の性能評価を行った。添加した RGO 濃度と PCE 値の関係を図 10 に示す (丸プロット)。RGO 無しの場合と比べて、cTiO₂ 層への RGO 添加により変換効率 (PCE) が向上し、0.15 wt% の RGO を添加した場合に最大値をとることがわかった。次に 0.15 wt% の RGO を添加した cTiO₂ 層を用いて mTiO₂ 層にも RGO を添加したところ、cTiO₂ 層のみの場合と比べて更なる PCE の向上が見られた (図 10、四角プロット)。ここで、mTiO₂ 層に添加する RGO の濃度を 0.0038 wt% から 0.015 wt% に変化させたが、PCE 値は同程度であり、0.018 wt% 以上の濃度の RGO を添加させた場合には、mTiO₂ 層に亀裂が生じる結果となった。

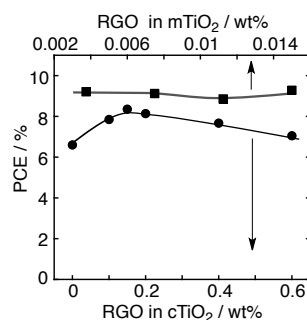


図 10. PCE の RGO 濃度依存性

インピーダンス測定等から、RGO 存在下では、TiO₂ 層の電子輸送特性が向上するのに加え、ペロブスカイトと mTiO₂ および cTiO₂ との界面の抵抗が減少したことが示された。また、TiO₂ 層中に埋め込まれた RGO に電子が局在することにより、ペロブスカイトと接触した TiO₂ 表面への電子注入の効率が向上することがわかった。

(5) 膜厚およそ 5-20 nm の C₆₀ 単膜を電子

輸送層として用いたペロブスカイト太陽電池の電流-電圧測定を行ったところ、膜厚が7 nm のときに最大の PCE 値 (14.2%) を示し、研究開始当初の目的であった高効率素子の作製に成功した。参照系として、 cTiO_2 を電子輸送層として用いた素子と、電子輸送層無しの素子を作製した。電子輸送層を用いない系では PCE が 1.17% と低くなったが、これは FTO/ペロブスカイト界面での電荷の再結合が起こることが原因である。また、 C_{60} と cTiO_2 を比較すると、開放電圧は同程度であるが、短絡電流密度、曲線因子において C_{60} を用いた場合に値が向上している。 C_{60} 単膜の優れた正孔ブロッキング効果により再結合が抑制されたため、これらの値が向上したと考えられる。

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 33 件)

- ① T. Umeyama and H. Imahori, "Photodynamics of Functionalized Nanocarbons: Effect of Electronic Coupling and Donor Dimerization", *Nanoscale Horiz.*, in press. DOI: 10.1039/C8NH00024G.
- ② J. Baek, T. Umeyama, S. Mizuno, N. V. Tkachenko, and H. Imahori, "Photophysical Properties of Porphyrin Dimer-Single-Walled Carbon Nanotube Linked Systems", *J. Phys. Chem. C*, in press. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08594.
- ③ J. Baek, T. Umeyama, W. Choi, Y. Tsutsui, H. Yamada, S. Seki, and H. Imahori, "Formation and Photodynamic Behavior of Transition Metal Dichalcogenide Nanosheet-Fullerene Inorganic-Organic Nanohybrids on Semiconducting Electrodes", *Chem. Eur. J.*, **24**, 1561-1572 (2018). DOI: 10.1002/chem.201703699.
- ④ T. Umeyama and H. Imahori, "A Chemical Approach for Perovskite Solar Cells: Control of Electron-Transporting Mesoporous TiO_2 and Utilization of Nanocarbon Materials", *Dalton Trans.*, **46**, 15615-15627 (2017). DOI: 10.1039/C7DT02421E.
- ⑤ J. Baek, T. Umeyama, K. Stranius, H. Yamada, N. V. Tkachenko, and H. Imahori, "Long-Range Observation of Exciplex Formation and Decay Mediated by One-Dimensional Bridges", *J. Phys. Chem. C*, **121**, 13952-13961 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04483.
- ⑥ T. Umeyama, D. Matano, S. Shibata, J. Baek, S. Ito, and H. Imahori, "Thermal Precursor Approach to Pristine Fullerene Film as Electron Selective Layer in Perovskite Solar Cells", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **6**, M3078-M3083 (2017). DOI:

10.1149/2.0161706jss.

- ⑦ T. Umeyama, J. Baek, J. Mihara, N. V. Tkachenko, and H. Imahori, "Occurrence of Photoinduced Charge Separation by the Modulation of the Electronic Coupling between Pyrene Dimers and Chemically Converted Graphenes", *Chem. Commun.*, **53**, 1025-1028 (2017). DOI: 10.1039/C6CC07985G.
- ⑧ T. Umeyama, T. Hanaoka, J. Baek, T. Higashino, F. Abou-Chahine, N. V. Tkachenko, and H. Imahori, "Remarkable Dependence of Exciplex Decay Rate on Through-Space Separation Distance between Porphyrin and Chemically Converted Graphene", *J. Phys. Chem. C*, **120**, 28337-28344 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10325.
- ⑨ T. Umeyama, D. Matano, J. Baek, S. Gupta, S. Ito, V. Subramanian, and H. Imahori, "Boosting of the Performance of Perovskite Solar Cells through Systematic Introduction of Reduced Graphene Oxide in TiO_2 Layers", *Chem. Lett.*, **44**, 1410-1412 (2015). DOI: 10.1246/cl.150651.
- ⑩ T. Umeyama, J. Baek, Y. Sato, K. Suenaga, F. Abou-Chahine, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, and H. Imahori, "Molecular Interactions on Single-Walled Carbon Nanotubes Revealed by High-Resolution Transmission Microscopy", *Nat. Commun.*, **6**, 7732 (2015). DOI: 10.1038/ncomms8732.

[学会発表] (計 32 件)

- ① T. Umeyama and Hiroshi Imahori, "Isomer Separation Effects of [70]PCBM on Photovoltaic Properties", 11th Aseanian Conference on Nano-Hybrid Solar Cells (NHSC11), 2017.
- ② 梅山有和・白鎮碩・今堀博、「ナノ炭素元素ブロック-オリゴフェニレン-ポルフィリン連結系の光物性」、第 66 回高分子討論会、2017 年
- ③ T. Umeyama, "Photochemistry of Nanocarbon Hybrid Materials", 9th Asian and Oceanian Photochemistry Conference (9th APC), 2016.
- ④ T. Umeyama, "Single-Walled Carbon Nanotubes as Scaffold of Photofunctional Molecules", Global Congress & Expo on Materials Science & Nanoscience, 2016.
- ⑤ 梅山有和・白鎮碩・今堀博、「二次元ナノ元素ブロック材料の複合化と光機能」、第 65 回高分子討論会、2016 年
- ⑥ 梅山有和・白鎮碩・今堀博、「カーボンナノチューブ上での二分子会合体形成」、第 65 回高分子討論会、2016 年
- ⑦ T. Umeyama, "Photofunctional Nanocarbon Composites", 1st International Caparica Christmas Congress on Translational

Chemistry (IC3TC), 2015.

- ⑧ T. Umeyama, “Nanocarbon Element Blocks for Light Energy Conversion”, EMN Bangkok Meeting, 2015.
- ⑨ 梅山有和・小原雄貴・今堀博、「ポリマー添加ゾルーゲル法による多孔質酸化チタンの作製とペロブスカイト型太陽電池への応用」、第64回高分子討論会、2015年
- ⑩ T. Umeyama, “Nanocarbon Materials for Light Energy Conversion”, International Conference on Frontiers in Materials Processing, Applications Research & Technology (FiMPART’15), 2015.

〔図書〕（計2件）

- ① 梅山有和、「炭素で構成された一次元および二次元ナノ元素ブロックの化学修飾と光機能」、元素ブロック材料の創出と応用展開、シーエムシー出版、pp 65-85 (2016)
- ② 梅山有和、「高効率化に向けた有機薄膜太陽電池用の長波長光吸収層材料の開発」、太陽光と光電変換機能—異分野融合から生まれる次世代太陽電池—、シーエムシー出版、pp 80-86 (2016).

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_05/umeyama.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅山 有和 (Umeyama Tomokazu)

京都大学大学院工学研究科 准教授

研究者番号：30378806