

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22380096

研究課題名（和文）

セルロース系バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の創製に向けての基礎的研究

研究課題名（英文）

Basic studies toward fabrication of the cellulosic bulk hetero-junction solar cells

研究代表者

中坪 文明（NAKATSUBO FUMIAKI）

京都大学・生存圏研究所・研究員

研究者番号：10027170

研究成果の概要（和文）：バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池に用いられている p-および n-型半導体機能官能基担持させたセルロースおよびセルロースナノファイバー（CNF）誘導体からバルクヘテロ接合型光電変換デバイスを作成し、そのエネルギー変換効率を測定した。その結果、CNF-ZnPc から作成したフィルムデバイスは低いエネルギー変換効率（0.0011%）ではあるが光電変換機能を示した。また、CNF-graft-poly-3-alkylthiophene から作成したフィルムデバイスのエネルギー変換効率は 0.025%（約 25 倍）に向上した。すなわち、CNF 担持 p-型官能基の構造を最適化することで、更なるエネルギー変換効率の向上が期待されると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Novel cellulose and cellulose nanofiber (CNF) derivatives with p- or n-type semiconductive functional groups used for the bulk-heterojunction solar cells were newly prepared. The photocurrent generation devices prepared from these cellulose and CNF derivatives were tested. As the results, the devices constructed from the CNF derivatives with Zinc phthalocyanine and poly-3-alkylthiophene showed 0.001% and 0.25% of the energy conversion efficiencies (PCEs), respectively. Thus, we found that there are high possibility drastically improving the PCE by the structural optimization of the p- or n-type semiconductive functional groups on the CNF scaffold.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2011年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2012年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：林産学・木質工学

キーワード：セルロース、p, n-半導体機能セルロース誘導体、セルロースナノファイバー（CNF）、バルクヘテロ接合太陽電池、理想的 pin 接合、エネルギー変換効率

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 高いエネルギー変換効率、安価、軽量、フレキシブル、持ち運びができるなど無機薄膜太陽電池と比較し多くの利点を持つコピキタス有機薄膜太陽電池の開発は、現在抱えている地球規模の問題、特にエネルギー問題解決の一助として極めて重要である。現在、本件は世界規模で盛んに研究されており、昨年世界の三つのグループが漸く10%に近いエネルギー変換効率を達成しているが、その応用には、更なるエネルギー変換効率の向上が必須とされている。そのエネルギー変換効率の向上は理想的な pin 接合を持つデバイスの構築により達成されるが、そのようなデバイスが創製された例は無かった。

(2) 一方、無尽蔵な資源である天然セルロースはグルコースが  $\beta$ -1,4-グルコシド結合で連結した立体規則性高分子であるが、この化学構造に立脚し、セルロースを足場 (scaffold) として表面水酸基を化学修飾すると、その高機能性材料の分子設計には無限の可能性が開ける。そのようなコンセプトをベースに理想的 pin 接合デバイスの設計を考えると、セルロースはその目的達成のための格好の足場となり得るが、そのような研究は我々の研究を除いて報告は無かった。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究の最終目的は高エネルギー変換効率バルクヘテロ接合型太陽電池を開発することである。それには、理想的バルクヘテロ pin 接合構造を構築することがキーとなるが、その目的のために、セルロースの独特の構造特性に着目すると、その他の高分子では決して得られない構造形成が考えられる。その可能性を追求することが本研究の目的である。

(2) 本研究により、セルロースの新たな利用法が確立すると更なる利用法が連鎖的に見いだされる可能性があり、バイオマス利用新産業創世の基礎をなすデータの集積となるが、本研究の目的とするところである。

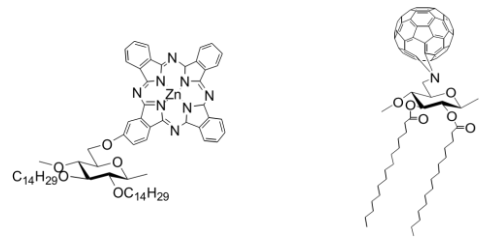
(3) 本研究は、セルロース科学分野では全く報告のない新領域研究であり、新たなセルロース科学への貢献も大きく、それも目的とするところである。

### 3. 研究の方法

本研究は、まず(1)セルロースおよびセルロースナノファイバー誘導体の調製、(2)光電

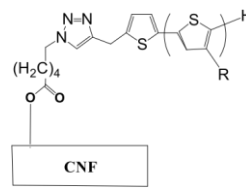
変換デバイスの作成、(3)デバイスの評価、の三段階を経て遂行される。

(1)セルロースおよびセルロースナノファイバー誘導体の調製  
 p-型官能基として亜鉛フタロシアニン (ZnPc) およびポリ 3-アルキルチオフェン (P3AT) を、n-型官能基としてフラーレン (Full) を選択し下記のセルロースおよび CNF 誘導体を調製した。セルロース誘導体は LiCl/DMAc 溶媒を用いる均一系で、また CNF 誘導体はまず 6-bromohexanoic acid chloride でエステル化後、NaN<sub>3</sub>にて処理し 6-azidohexanoic acid エステル CNF 誘導体とし、別途合成した alkynyl ZnPc との Huisgen 反応により調製した。また、ポリ 3-アルキルチオフェン (P3AT) CNF 誘導体は 6-azidohexanoic acid エステル CNF 誘導体と 2-alkynylthiophene との Huisgen 反応により調製した。

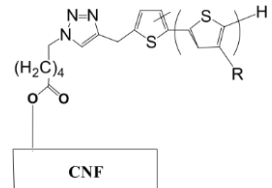


Cell-ZnPc

Cell-Full



CNF-ZnPc

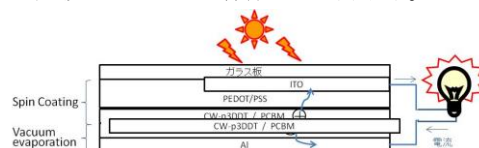


CNF-graft-3-alkylthiophene

R: -CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

### (2) 光電変換デバイスの作成

ITO 塗布ガラス基板に PEDOT/PSS/セルロースまたは CNF 誘導体/Full または PCBM の順にスピコートし、最後に真空アルミを蒸着し光電変換デバイスを作成した(下図)。



(3) デバイスの評価  
作成した光電変換デバイスを太陽光照射装置(ソーラーシミュレーター)にセットし、エネルギー変換効率を測定した。

#### 4. 研究成果

(1) セルロース誘導体 (Cell-ZnPc と Cell-Full) から作成したデバイス (ITO/PEDOT/PSS/Ce11<sup>+</sup>ZnPc/Full/Al および ITO/PEDOT/PSS/P3HT/Ce11-Full/Al) はいずれも光電変換機能を示さなかった。これは、両者のセルロース誘導体は自己凝縮性が高くスピコートによる薄膜形成が困難であることによる、と考えられる。

(2) そこで、足場としてセルロースの代わりに CNF と使い、CNF 誘導体を調製した。その結果 CNF-ZnPc から作成したフィルムデバイスは低いエネルギー変換効率 (0.0011%) ではあるが目的の光電変換機能を示した。また、CNF-graft-poly-3-alkylthiophene から作成したフィルムデバイスのエネルギー変換効率は 0.025% (約 25 倍) に向上した (下表)。

(CNF-ZnPc の場合)

Spin speed rpm	Sample No	Anneal after 150°C 10 min with	PCE %	FF %	Voc V	Jsc mA/cm <sup>2</sup>
800	B1		0.000390	0.449682	0.370597	0.002340
	B2		0.001137	0.517325	0.844782	0.002603
	B3		0.000489	0.434520	0.489956	0.002299
	B4		0.000393	0.416355	0.334581	0.002828

(CNF-graft-poly-3-C12H25-thiophene の場合)

Spin speed rpm		PCE %	FF %	Voc V	Jsc mA/cm <sup>2</sup>
800	F3-1	0.02518	0.306417	0.40549	0.202661
	F3-2	0.025524	0.302125	0.399469	0.211488
	F3-3	0.024616	0.308726	0.357045	0.223323
	F3-4	0.021973	0.304499	0.378656	0.190573

すなわち、CNF 担持 p-型官能基の構造を最適化することで、更なるエネルギー変換効率の向上が期待されると考えられる。これらの結果はセルロース系バスルヘテロ接合太陽電池として最初の例であり、セルロースナノファイバーの得意な高次構造特性に立脚した機能化の例であり、本研究はセルロースの新たな利用の可能性を提唱した。

#### 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)

- ① Saito, S., T.Takano, K. Sakakibara, H.Kamitakahara, F.Nakatsubo;

Synthesis of

(zinc(II)phthalocyanine)-containing cellulose derivative using

phthalocyanine-ring formation reaction,

*Cellulose*, 査読有 19, 2012, 2105-2114

DOI: 10.1007/s10570-012-9772-7

- ② Sakakibara, K., F.Nakatsubo, AS.D.French,

T. Rosenau ; Chiroptical Properties of an alternately functionalized cellotriase

bearing two porphyrin groups,

*Chem. Commun.*, 査読有 48, 2012,

7672-7674 DOI: 10.1039/c2cc30805c

- ③ Ichihara, N., T.Takano, K. Sakakibara, H.Kamitakahara, F.Nakatsubo; Preparation of

6-azafulleroid-6-deoxy-2,3-di-O-

myristoylcellulose, *Carbohydr. Res.*,

査読有., 346, 2012,

2515-2518 DOI:

10.1016/j.carres.2011.08.013

[学会発表] [計 7 件]

- ① 中坪文明 “セルロースナノファイバーの化学変成戦略” Nanocellulose Symposium 2013 “生物が創り出すナノ繊維—セルロースナノファイバー広がる用途開発— (京都) (2013) 2013/02/27
- ② 齊藤靖子、上高原浩、高野俊幸、中坪文明 “光増感色素導入セルロース誘導体の合成とその光電変換能評価” セルロース学会第 18 回年次大会 (名古屋) (2012) 2012/07/14
- ③ Toshiyuki Takano, Nobuhiko Ichihara, Takuya Shibano, Hiroshi Kamitakahara, Fumiaki Nakatsubo “Synthesis of new

- cellulose derivatives from  
6-azido-6-deoxycellulose” 3<sup>rd</sup>  
International Cellulose Conference  
(Sapporo) (2012) 2012/10/11
- ④ Yasuko Saito, Hiroshi  
Kamitakahara, Toshiyuki Takano,  
Fumiaki Nakatsubo “Preparation  
and their photoelectric conversion  
property of phthalocyanine  
-containing cellulose derivatives”  
3<sup>rd</sup> International Cellulose  
Conference (Sapporo) (2012)  
2012/10/11
- ⑤ 一原信彦、上高原浩、高野俊幸、榊  
原圭太、中坪文明 “フラーレン化  
セルロース誘導体の調製とその性  
質” 第 61 回日本木材学会大会 (京都)  
(2011) 2011/03/18
- ⑥ 斎藤靖子、上高原浩、高野俊幸、中  
坪文明 “光増感色素導入セルロー  
ス誘導体の合成とその性質” セル  
ロース学会第 18 回年次大会 (長野)  
(2011) 2011/07/14
- ⑦ Fumiaki Nakatsubo, Naoki Yoshida,  
Kentaro Abe, Hiroyuki Yano  
“Chemical surface-modification of  
cellulose nanofibers in  
cellulose-compatible solvents” 239<sup>th</sup>  
ACS Annual meeting (San Francisco)  
(2010) 2010/03/24

[図書] [計 0 件]

[産業財産権]

出願状況 [計 2 件]

- ① 名称：変成ナノセルロース及びその製  
造方法  
発明者：中坪 文明、矢野 浩之  
権利者：中坪 文明、矢野 浩之  
種類：特許  
番号：特願 2013-53709  
出願年月日：平成 25 年 3 月 9 日

- 国内外の別：国内  
② 名称：新規フタロシアニンセルロース  
とその製造法  
発明者：伊達 隆、中坪 文明、矢野  
浩之、阿部 賢太郎、佐川 尚  
権利者：伊達 隆、中坪 文明、矢野  
浩之、阿部 賢太郎、佐川 尚  
種類：特許  
番号：特願 2012-196372  
出願年月日：平成 24 年 9 月 6 日  
国内外の別：国内

取得状況 [計 0 件]

[その他]

ホームページ等  
なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中坪 文明 (NAKATSUBO FUMIAKI)  
京都大学・生存圏研究所・研究員  
研究者番号：10027170

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

矢野 浩之 (YANO HIROYUKI)  
京都大学・生存圏研究所・教授  
研究者番号：80192392

高野 俊幸 (TAKANO TOSHIYUKI)  
京都大学・農学研究科・教授  
研究者番号：50335303

佐川 尚 (SAGAWA TAKASHI)  
京都大学・エネルギー科学研究科・教授  
研究者番号：20225832

##### (3) 研究協力者

伊達 隆 (DATE TAKASHI)  
日本製紙株式会社・中央研究・主席研究員