

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23655116

研究課題名（和文） 化学修飾グラフェンを用いた分子配向制御による有機薄膜太陽電池の高効率化

研究課題名（英文） Fabrication of High-Efficiency Organic Photovoltaic Devices by Control of Molecular Orientation on Chemically-Modified Graphene

研究代表者

原野 幸治 (HARANO KOJI)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：70451515

研究成果の概要（和文）：

次世代エネルギーとしての高効率太陽電池の開発は科学の緊急課題である。我々は、原子1個分の厚さをもつグラフェン化合物を有機薄膜太陽電池に用いることにより、光電変換効率を向上させることに成功した。これは、グラフェン上において有機半導体ドナー分子の柱状結晶が成長し、アクセプター分子との界面面積が増大することで電荷分離が起こりやすくなったことによるものであり、単層のグラフェンがデバイス性能を損なうことなく活性層の構造制御に利用できることが示された。

研究成果の概要（英文）：

Development of high-efficiency solar cells is one of the most important challenges in science as energy source for the next generation. We succeeded in induction of nanocolumnar morphology of tetrabenzoporphyrin, an organic semiconductor, on a polymer substrate coated with a solution-processed graphitic material having one-atom thickness. Dispersed graphitic flakes enabled us to form uniformly dispersed nanocolumnar structure, which can be utilized for increasing current density in organic photovoltaic devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：グラフェン・有機薄膜太陽電池・有機デバイス・分子配向・結晶成長

## 1. 研究開始当初の背景

従来の無機物太陽電池に比べコストや加工性の点で優れる有機薄膜太陽電池は今後のエネルギー社会の担い手としてますます注目を集めている。その素材となる有機材料に求められる性質としては「高機能性分子のデザインと合成」と「デバイスにおける分子配列の制御」の二点に集約される。前者は可視光に対する高い吸光係数およびキャリア輸送能を持つ分子開発による効率化であるが既に頭打ちの傾向にある。一方後者は、電子輸送材と正孔輸送材界面における励起子生成の効率向上、および引き続き正孔、電子

輸送の効率化のため、最もキャリア伝達しやすいように製膜時に輸送材となる分子の配向を制御するアプローチである。例えば正孔輸送を担う化合物はオリゴチオフェンなどの平面共役化合物であり、光の入射方向に対して分子を垂直に並ばせることで、光吸収、正孔移動効率の両面で光電変換効率が向上する。しかし現状の有機薄膜太陽電池の作製法においては、透明電極のバッファ材として使う PEDOT:PSS 自体が非結晶性のポリマーであることから、その上に作製する塗布型の膜においてこのような規則構造を誘起することは難しく、有機分子の持つ光吸収、キャリア輸送能を最大限に発揮できていない。

申請者は有機デバイス研究の隆盛を分野外研究者の視点からみの中で、キャリア輸送材の分子構造以外の外部要因によって分子配向を制御することが性能向上のブレイクスルーに繋がるのではないかと考えた。申請者が代表として推進した H21-22 年度科研費若手研究(B)において、電子顕微鏡による単分子観察のための分子固定化土台としての化学修飾グラフェンの合成を進める中で、化学修飾グラフェンの界面における分子配向制御への応用可能性に着想した。グラフェン一層は配向グラファイトと同じ表面構造であり、これを界面に固定化することで、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用により平面分子の組織配向化を誘起することが可能である。かつ、グラフェン自体原子一層分の厚みしかないためデバイス全体としての電子的性質を損なうことはない。そこで、有機合成化学に基づく末端修飾により成膜性を向上し、有機薄膜の構築プロセスに組み込むことを可能とした修飾グラフェンを有機薄膜太陽電池の分子配向制御に用いるのが本研究の主旨である。

## 2. 研究の目的

有機薄膜太陽電池開発の流れにおける本申請研究の独創性は以下の二点に集約される。

(1)既存のキャリア輸送材を用い、これらの分子配向制御による光電変換効率の向上を目指すこと

(2)グラフェンの電子輸送能ではなく、超分子的相互作用を介した配向制御能を利用すること

有機デバイスの創製研究は、電気、機械、化学、応用物理など多岐にわたる科学分野の知恵を集結させねば成功には結びつかない、それ自身大変複雑かつ挑戦的な研究テーマといえる。その中で化学の果たす役割は新しい材料のデザインと合成であり、望みの分子を自在につくりだせる有機合成化学の力に基づいて、様々なデザインコンセプトのもと新規材料開発が盛んに行われている。また、一部の材料ではアルキル基の導入などにより電子特性だけでなくモルフォロジーが変化して効率が向上するという例もある（但しこのような置換基導入がデバイス性能向上を妨げているという議論もある）。しかし、その性能は材料をデバイス化して評価するまでわからないというのが実際のところであり、現状として、例えば電子輸送材料としては [60]PCBM のような第一世代の化合物がほとんど用いられているということ、そして新しい材料の合成およびデバイス使用にかなうだけの精製にかかる手間を考えると、ブレイクスルーへと導く為の経路としてはあまりに遠回りである。

申請者は、化学者によるデバイス創製のブレイクスルーは「真に効率的な材料を“宝探しの”見つけ出す”ことにはなく、「デバイス構造における分子の並び方をコントロールすることでもたらされる確信しており、それを受けて本研究では、合成化学に立脚した上で、超分子化学、ナノサイエンスの知識を融合し、分子配向制御要素を分子そのものに持たせるのではなく、非常に少量の添加物によって制御しようという試みを実践する。

その鍵として注目するのが化学修飾グラフェンによる配向制御である。グラフェンをデバイスに組み込むという発想自体は、ノーベル賞受賞対象になった報告がそのキャリア輸送能の高さについてであったことを考えても斬新なことではない。事実、化学修飾グラフェンを電極や電子輸送材（アクセプター）としてデバイスに組み込んだ報告例もここ数年で現れているが、良い成果は得られていない。グラフェンそのものをグラファイトから切り出してデバイス創製プロセスに用いることはできないので、化学修飾を施して分散性を高めたのちにグラフェンへと転換させる過程が必要となるが、この化学修飾がグラフェンの共役構造を切り崩してしまうため、キャリア輸送材として本来望まれるパフォーマンスを発揮できないことに問題がある。本研究ではあえてこの特異電子機能には着目せず、超分子化学および構造有機化学的観点から「種々の芳香族分子と相互作用可能な広い $\pi$ 共役系」としてのグラフェンの性質に期待する。配向制御にグラフェンを用いるのであれば、原理的に一層のグラフェンが界面に存在すれば十分であるため、それ自身が電子的性能に与える影響はほとんどない。「縁の下の力持ち」の如く、全体にその影響をあたえることなく、密やかに構造を制御するという寄与が期待できる。

現状の有機薄膜太陽電池の最大の問題点は、シリコン材料等に比した際の光電変換効率であり、その記録更新ペースはかなり遅いという現状がある。配向制御のアプローチでこの状況を打破できれば、一産業の流れを変えることができる。特に、本研究は基礎研究の範疇にあるものの、塗布型のプロセスで現実に使用可能な条件下での材料創製に焦点を絞っており、「プロセス可能な新技術」としてすぐに応用できるものである。化学修飾グラフェンは安価なグラファイトから大量生産可能、かつ塗布法によるデバイス構築での応用が可能であることから、大幅なコストダウンにも直結する。またデバイス創製における研究指針として本研究が橋頭堡となり、超分子的なアプローチに光が当てられることになれば、有機デバイス材料開発全般における新概念の創出にもつながる。

### 3. 研究の方法

この研究で用いる化学修飾グラフェンとしては(1)塗布による基板上,特にPEDOT:PSS層上への単層製膜が可能であること,および(2)塗布後の処理によりグラフェン平面への転換,不溶化が可能であること,が求められる。前者については,グラフェン分散液塗布時に水溶性のPEDOT:PSS層の構造が乱されないように有機溶媒に分散性を有するような化学修飾を必要とする。後者については,デバイス構築のプロセスにおける処理の簡便さおよびスケールアップ時にも対応できる処理法という観点から熱による転換が可能な化学修飾グラフェンが理想的である。イソシアネートとの反応により酸化グラフェン上のカルボキシ基,およびヒドロキシ基をそれぞれアミド,カルバメートへと変換することで得られるイソシアネート修飾酸化グラフェン(iGO)は,熱もしくはヒドラジンなどの還元剤処理による還元型酸化グラフェン(rGO)への転換が可能である(図1)。加えて,イソシアネートの置換基を変えることで,分散性をコントロールすることができると考えられ,本研究で用いるグラフェン誘導体として最適である。

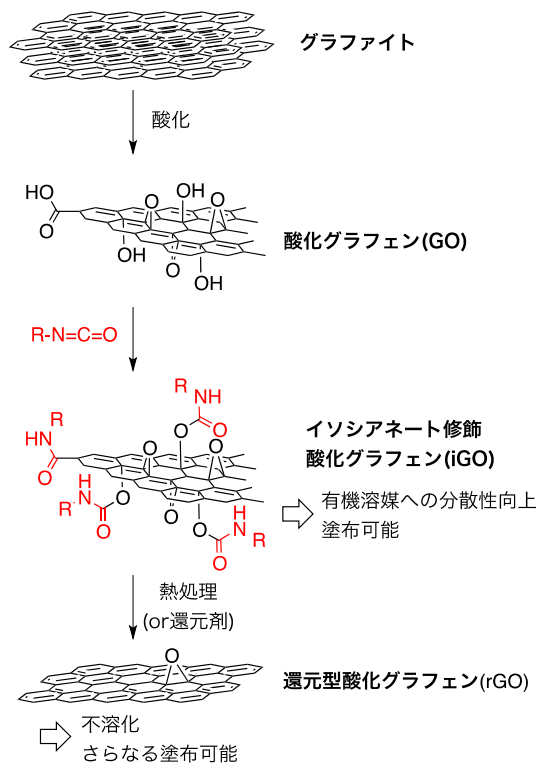


図1. イソシアネート修飾グラフェン(iGO)の還元による還元型酸化グラフェン(rGO)への転換

### 4. 研究成果

まず文献既知の方法に従い,酸化グラフェン誘導体 Ph-iGO の合成を行った。合成後の超音波処理によりマイクロメートルサイズの Ph-iGO を得ることに成功し,得られた試料は,有機溶媒に良好な分散性(0.1 wt%以上)を示した。また,AFM 測定により,単層への剥離を確認した。次にこの Ph-iGO についてバルク状態での熱重量分析,および赤外分光法により熱還元挙動を追跡することにより,250 °C での加熱により脱官能基化に伴う還元が進行することを明らかにした。

Ph-iGO の DMF 分散液を,電極のバッファ層として用いる導電性ポリマーPEDOT:PSS 上にスピンコート法による塗布後熱還元することにより還元型酸化グラフェン rGO で修飾された表面を得た。表面の SEM 観察により,数百ナノメートルから数マイクロメートルのサイズをもった単層の rGO シートが PEDOT:PSS 表面上で均一に分散していることが確認された。被覆率はおよそ 30%であり,この値は DMF 溶液の塗布回数によって制御できることも明らかにした。DMF 溶液塗布による PEDOT:PSS 層へのダメージが懸念されたが,今回用いた条件下では PEDOT:PSS 層の膜厚は減少せずに塗布できることが確認された。

このようにして得られた rGO 修飾 ITO/PEDOT:PSS 表面の上に正孔輸送層,電子輸送層となる有機半導体分子を順次塗布し,有機薄膜太陽電池の作製を試みた。今回,ベンゾポルフィリン(BP)/C<sub>60</sub>をそれぞれ正孔・電子輸送層として用いた p-n 構造を土台として,性能評価を行うこととした。BP 層の形成は有機溶媒に可溶性前駆体である CP の塗布後熱処理による不溶性 BP への変換,結晶化によって行われており,この結晶化の核として PEDOT:PSS 層上に組み入れたグラフェンが機能することを期待した。ITO 透明電極表面に PEDOT:PSS を数十ナノメートルの厚さで塗布したのち,ベンゾポルフィリン前駆体 CP を塗布後熱転換することでテトラベンゾポルフィリン BP を結晶化させた。AFM および SEM 観察を行ったところ,50-150 nm の高さを持つ BP のナノ結晶が平面上に成長することが明らかとなった(図2)。一方で,rGO 層非存在下では平坦な結晶性薄膜が得られることがわかっており,分子配向を GIXD 測定により求めたところ,rGO の存在は分子配向には影響を与えないことが明らかとなった。これらの結果から,BP 結晶の核形成は PEDOT:PSS 上で起こり,rGO 層を挿入することでナノカラム構造が得られたのは PEDOT:PSS 上における均一な核形成が抑制されたため,すなわち rGO によるマスキング効果によることが示唆された。これらの推論は HOPG 上での BP 結晶成長においてナノカラム構造ではなく高さの低い結晶が得られたことから支持される。

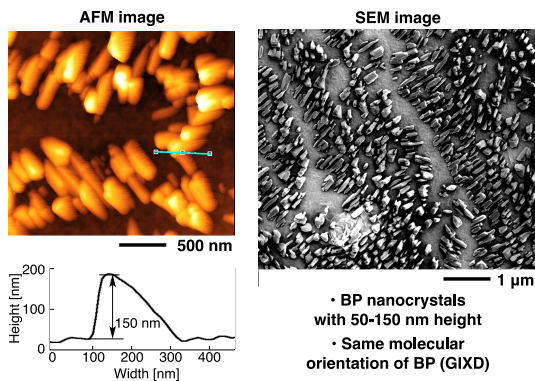


図2. ITO/PEDOT:PSS/rGO上に成長したBPのナノカラム構造。

BP/C<sub>60</sub>からなる有機薄膜太陽電池を作製し、その光電変換効率を比較した。その結果、rGOの挿入によって短絡電流( $J_{sc}$ )が18%上昇し、結果として光電変換効率が8%上昇した。一方で開放電圧やfill factorにはほとんど影響を及ぼさなかった。以上のことから、rGOは単層から数層の厚さしか持たないために電荷輸送の障壁にはならず、また得られたBPナノカラム構造はより広いアクセプターとの接触表面積を持つことから、界面におけるキャリア生成が高効率化し結果として光電変換効率が上昇したと結論づけられる。

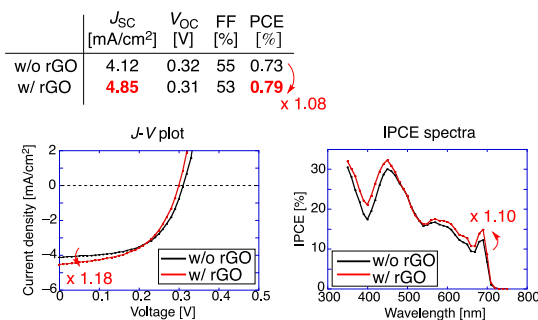


図3. BP/C<sub>60</sub>からなるp-nデバイスにおけるrGO挿入による光電変換効率の向上

以上の結果から、塗布熱還元によって得られるrGOが有機薄膜太陽電池における活性層の構造制御に大きな役割を果たすことを明らかにした。太陽電池の高効率化に寄与する新しいアプローチとして、ポリマーや蒸着デバイスにも応用可能であると考えている。

## 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0件)

[学会発表] (計1件)

(1) 岡田賢, 田中秀幸, 古川俊輔, 原野幸治, 中村栄一

「塗布熱変換によるポリマー表面のグラフェン修飾および表面上における $\pi$ 共役有機分子の結晶化制御」

日本化学会第92春季年会, 横浜, 2012年3月26日

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/commom/NakamuraLab.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

原野 幸治 (HARANO KOJI)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号: 70451515

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし