

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成24年 4月10日現在

機関番号：32641

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23656507

研究課題名（和文）石炭改質混合物を用いた太陽電池デバイスの新規作成法の探索

研究課題名（英文）Searching a new preparative method for photovoltaic cells using a coal-pitch mixture

研究代表者

山下 誠 (YAMASHITA MAKOTO)

研究者番号：10376486

研究成果の概要（和文）：

石炭の改質混合物(石炭ピッチ)を有機 EL デバイスの発光層として利用可能なことが明らかになった。透明電極である ITO 基盤に PEDOT/PSS を塗布、その後スピコート法により石炭ピッチの溶液を塗布、電極を蒸着してデバイスを作成して、素子の EL 特性を評価した。用いる有機溶媒により、EL 特性が変化することを明らかにしたとともに、有機化学の分離技術である PTLC 法を用いても同様に EL 特性の制御が可能であった。

研究成果の概要（英文）：

It was found that coal-pitch, a mixture of coal tar, could be utilized as an emissive layer for organic light emitting diode. On the PEDOT/PSS-coated ITO electrode, a solution of coal-pitch was spin-coated, and LiF/Al electrode was deposited onto it. The obtained OLED properties depended on the used solvent and it could also be controlled by PTLC method, which is a conventional method for separation in organic chemistry.

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	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：有機材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：石炭ピッチ・有機 EL・クロマトグラフィー

1. 研究開始当初の背景

人類の抱えるエネルギー問題において、無機太陽電池に比べて製造や軽量化が容易な有機太陽電池にかかる期待は大きい。光電変換効率という観点から更なる性能向上が求められている。有機太陽電池は有機薄膜型と色素増感型の2種に大きく分類される。有

機薄膜型は有機半導体のPN接合を基本とした素子構造を有しているのに対し、色素増感型は酸化チタン電極に光捕集色素を結合させて電解液に接触させる構造を持つ。現状ではどちらの場合も太陽電池の効率は使用するπ電子系化合物の特性により大きく影響される。そのため、世界中でいろいろなπ電子

系化合物が精密に設計・合成され、高純度にすることで性能の向上が図られてきた。

一方、19世紀初頭から勃興してきた石油化学により、最近では石炭は既に古い材料と見なされている。現代社会における石炭の最も大きな需要は鉄鋼製造に使用するコークスとしての利用である。コークスは石炭を強熱して軟化点が 100~数百°C の液体成分を取り除くことで高純度炭素として鉄鋼製造に使用される。ここで取り除かれる液体成分は石炭ピッチと呼ばれ、国内だけでも年間約 100 万トンがコークスの副生成物として得られる。この石炭ピッチは非常に多種多様な縮合多環式芳香族分子の集合体であり、上述した有機太陽電池の材料として有望なものが含まれている可能性がある。しかしいろいろな分子の集合体ということが災いして、石炭ピッチを直接有機太陽電池に応用するのは非常に難しいと考えるのが自然であろう。

そこで申請者は、高分子化学において非常に重要な概念である「多種の分子の混合物を集合として扱う」ことを有機太陽電池の作成に適用し、新しい素子構造概念を提案すると共に、石炭ピッチを有機太陽電池の材料として使用することで、将来へ向けた太陽電池の破格のコストダウンへつなげることができないのではないかという発想に至った。

2. 研究の目的

本研究は石炭を乾留した際にコークスの副生成物として得られる「石炭ピッチ」を原料に用いて、新しい有機太陽電池を作り出すことを最終目的としている。この研究提案においては、石炭ピッチの取り扱いを確立すると共に、太陽電池デバイスの作製を行い、石炭ピッチを π 共役化合物の混合物として理解しながら、安価な太陽電池製造の可能性を探る。

有機化学的な視点でこの分野を眺めると、有機太陽電池の発展は有機半導体または有機色素の発展の歴史と重なる。これはすなわち、性能の良い分子を精密に合成して数種の有機分子から太陽電池素子を組み上げてい

くアプローチである。これに対して本研究提案は石炭ピッチという膨大な数の化合物を含んだ混合物を直接用いるというところが従来の精密有機化学的方法とは全く逆方向のアプローチである。この方法にて有機太陽電池が作成できるとなれば、原料が安い石炭であることに加えて、分子の合成が必要ないため素子作成コストが大幅に下がり、太陽電池の大面积化が容易となり、人類の抱えるエネルギー問題に対する貢献は絶大である。

3. 研究の方法

本研究では、(1) π 共役化合物の混合物である石炭ピッチの電極上への接合の可否の判定、(2) 石炭ピッチを電極上で並べる試み、(3) 石炭ピッチの各種物性と太陽電池性能の比較、を目標に研究を行う。(1)では石炭ピッチと電極の接合における相性を判断すると共に、うまく行かない場合は既存太陽電池デバイス作製の知識を用いて接合方法を確立する。(2)では石炭ピッチを用いた実際の太陽電池作製において必須である「分子を軌道準位に沿って並べる」ことを目的に「静電塗布法」および「加熱再配列法」の二つを用いて分子配列の制御を検討する。また、これらの手法により作製できたデバイスに関しては実際の太陽電池特性の評価を行う。(3)では石炭ピッチの分子量分布を GPC 分離によって制御しながら、これとピッチの酸化還元電位および作製した太陽電池の特性の関係を明らかにすることを目指す。

石炭ピッチの有機太陽電池への応用を多数検討したが、現段階までに太陽電池への直接の応用は達成できていない。その代わりに石炭ピッチの物性がいくつか明らかになって来たため、それらの結果を研究成果として示す。

4. 研究成果

石炭ピッチを各種有機溶媒に溶解させて紫外光を照射した所、青白く発光することを確認した。この際の溶液を蒸発乾固させ、固体とした石炭ピッチ抽出物に対して紫外光

を照射した時も固体状態での発光が観測された。この結果に基づき、石炭ピッチを有機 EL 素子の発光層として利用できるのではないかとこの発想に至り、いくつかの検討を行った。

石炭ピッチを THF、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、ピリジン、シクロヘキサン、シクロペンチルメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、クロロホルム、ジクロロメタンに溶解させて、それぞれの溶液の蛍光スペクトルを測定したところ、溶媒の極性が高くなるほど、発光波長が長波長シフトすることが明らかになった。これは石炭ピッチを溶解させる溶媒を変えることにより、溶存してくる発光成分が異なるため発光波長も変わったと理解することができる。この結果は、通常の有機合成化学を用いることなく π 共役分子の蛍光発光波長を制御できるということに他ならない。また、これらの溶液を発光層として用いた有機 EL 素子を作製した。ITO 基板に対して PEDOT/PSS をスピコートし、さらに石炭ピッチの溶液をスピコートにて塗布、ここに LiF および Al を電極として蒸着した。この素子を用いて EL 特性を解析した所、THF 溶液を用いた時に最高で 22.4 cd/m^2 というオレンジ色の発光を観測した。他の溶媒で抽出した際は輝度がそれほど高くなかった。この結果も先の発光スペクトルと同様に、使用する溶媒によって EL 素子の輝度をコントロールできる結果として興味深い。

一方、THF に溶解させた石炭ピッチ溶液を、高分子化合物の分離に使用されるゲルろ過クロマトグラフィーにより分離し、これらの発光発光を分析した。カラム中での保持時間により、流出してきた溶液の発光特性が変わるという現象を観測し、保持時間が短い成分ほど、すなわち分子量が大きい成分ほど長波長側に発光発光を有することが明らかになった。これは分子が大きくなることで有効 π 共役長が伸びることにより発光発光波長が長波長側へシフトしたと考えることができ、多数の縮合多環式芳香族の混合物である石

炭ピッチの性質が色濃く出たものであると理解できる。なお、ゲルろ過クロマトグラフィーにより得られる溶液の量が少ないことから、これらの溶液を用いた有機 EL 素子の作製は行っていない。

次に有機化学の精製手段として広く知られる薄層クロマトグラフィー法で石炭ピッチ溶液を分離した。分取スケールの薄層クロマトグラフィーにおいて、エーテルとヘキサンの混合溶媒系を展開溶媒として石炭ピッチの THF 溶液を分離した。石炭ピッチは多数の分子の混合物であるため、薄層クロマトグラフィー全体にバンドが広がる結果となったが、これら多数の成分を Rf 値で 1.0-0.75, 0.75-0.50, 0.50-0.25, 0.25-0 の 4 つの画分に分離し、それぞれの画分から得られた石炭ピッチ成分の溶液を調製した。これらの溶液を用いて先と同様の有機 EL 素子を作製し、発光特性を解析したところ、Rf 値 0.75-0.50 の画分が最も高い輝度 19.7 cd/m^2 を示した。また、この画分をさらに THF に溶解させた後に、展開溶媒としてジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒を用いて再度分離を行った。この二度目の分離における Rf 値 0.75-0.50 の画分を用いて EL 素子作製を行った所、青緑の発光が観測され、輝度は 176 cd/m^2 に達した。すなわち、当初の単純な THF 溶液を用いて作製した EL 素子にくらべて発光輝度が一桁上昇することが明らかになった。これらの結果は、石炭ピッチを適切に分離することで EL 素子の発光波長および輝度を制御することが可能になることを示している。

ここまでの結果をまとめると、これらの成果は超低コスト有機 EL デバイス作成に対して非常に意義の高い成果である。研究成果は特許として出願後、学会発表 2 件として発表した。現在は論文として投稿する準備に着手している。

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)

〔学会発表〕（計2件）

石炭ピッチを用いた有機 EL 素子の作成と性能評価 浅見 俊介・山下 誠・山岡 美貴・木村 翔・福田 武司 日本化学会第92 春季年会 慶応大学日吉キャンパス 神奈川 2012 年 3 月 25-28 日 1G3-33

石炭ピッチを発光層に用いた有機 EL, 木村翔, 山岡美貴, 福田武司, 本多善太郎, 鎌田憲彦, 浅見俊介, 山下 誠, 2012 年春季 第59 回 応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 東京 2012 年 3 月 17 日 17a-GP8-1

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：有機EL素子およびその製造方法

発明者：山下 誠・福田 武司

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2012-039202

出願年月日：平成 24 年 2 月 24 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~element/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山下 誠 (YAMASHITA MAKOTO)

研究者番号：10376486