

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620203

研究課題名(和文)有機分子の合金化による有機太陽電池の高効率化

研究課題名(英文)Organic molecular alloy for organic solar cells

研究代表者

田中 秀幸(Hideyuki, Tanaka)

東京大学・新領域創成科学研究科・特任講師

研究者番号：10585821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、異種分子間での分子軌道を電子的にカップリングさせることで、分子の合金化を実現し、それによる効率的な光捕集効果をもって有機太陽電池の効率を向上させる事を目的とした。二種の結晶性ポルフィリン材料は、二成分混合系においては分離結晶化する傾向にあるが、高粘性フルーレンをマトリクスとして加えた三成分混合系とする事で、ポルフィリン分子の拡散が制御され、合金化を誘起できる事を見出した。合金化したポルフィリンが、単一のポルフィリンよりも優れた光電変換特性を示す事を見出し、太陽電池の高効率化に向けた指針となることを実証した。

研究成果の概要(英文)：A molecular alloy forms when two porphyrins are generated in a matrix of fullerene. This molecular alloy provides structural and optoelectronic properties entirely different from those of either pristine compounds or a mixture at other blending ratios. The use of this molecular alloy for organic solar cell devices resulted in a power conversion efficiency value higher by 300% than the PCE values obtained for the devices using the single donor porphyrins, in a planar-heterojunction architecture. This increase originates largely from the increase in short circuit current density, and hence by enhanced charge carrier separation at the donor/acceptor interface, which was probably caused by suitable energy level for the solid solution state, where electronic coupling between the two porphyrins occurred. The results suggest that physical and chemical modulation in solid solution is beneficial as an operationally simple method to enhance solar cell performance.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機エレクトロニクス 有機太陽電池 分子合金 ポルフィリン 固溶体 フルーレン ペロブスカイト

1. 研究開始当初の背景

有機太陽電池における光捕集の手法として、異なる吸収をもつ有機分子で構成されるいくつかの素子を直列に接続する手法や増感剤を用いる手法が知られている。最近では、単純に光吸収ポリマー材料をブレンドする手法が国内外で活発に行なわれている。しかしながら、このような異種分子を組み込む素子では、二種の類似化合物の僅かに異なるエネルギー準位が問題（キャリアトラップサイト）となり、大幅な効率低下を引き起こすことがある。本研究では、異種接合間での損失の問題を解決するため、異種分子間における分子軌道を電子的にカップリングする手法に着目した。すなわち、異種化合物を分子レベルで合金化させるという発想であり、有機固相の状態制御とデバイス化により、合金化による新規物質の創出を通して太陽電池の高効率化を目指そうとするものである。

2. 研究の目的

本研究は、異種分子間での分子軌道を電子的にカップリングさせることで、分子の合金化を実現し、それによる効率な光捕集効果をもって有機太陽電池の効率を向上させる事を目的とした。

3. 研究の方法

二種のポルフィリン分子、BP と CABP (図1) をモデル化合物とし、二種のポルフィリン分子の合金化に必要な作製条件の追求と物性調査を行った。また、得られた分子合金薄膜を用いた有機太陽電池を作製および評価を行った。

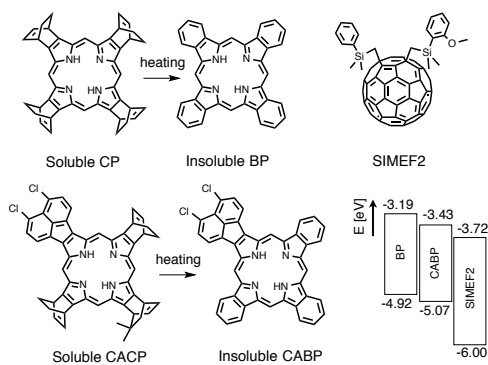


図 1 本研究で用いたモデル化合物

(1) 分子合金薄膜の作製

分子合金化およびその高品質化を目指し、様々な作製条件のもとで溶液塗布成膜を行なった。混合比率と下地基板、加熱プロセス、圧力、溶媒効果に着目し、高品質な合金薄膜の作製を試みた。

(2) 合金薄膜の物性調査と電子顕微鏡観察
分子合金化と単純な混合化を判別するために、光吸収スペクトルの測定、光電子収量分光法 (PYS) によるイオン化ポテンシャル測定および電子顕微鏡観察 (SEM 観察) を行な

い、分子の合金化によって変化する薄膜物性を多角的に検証した。

(3) 合金薄膜のナノ構造解析および元素分析
分子合金薄膜におけるナノ構造やモルフォロジー、内部での組成を調べるために、X線回折 (XRD) および X線光電子分光法 (XPS) による解析を行なった。モデル化合物 CABP 分子のナフタレン部位には予め塩素を付加しているから、XPS による CABP と BP との判別が可能である。これらの解析を、上記の薄膜作製、物性調査と並行して行ない、高品質な合金薄膜の創出を目指した。

(4) 合金薄膜を用いた有機太陽電池の作製

合金薄膜を用いた高効率な有機太陽電池を得るため、種々の有機半導体材料をライブラリとした合理的な素子設計および作製を行なった。具体的には、①効率的な光電変換を行なうための電子受容体の選定と、②オーミック接触を得るための電極および陽極バッファ材料の選定である。①については、種々の電子受容体材料・フラーレンを用い、②については、代表的なバッファ材料である PEDOT:PSS や MoO_x を用いた。これら広範な範囲でエネルギー準位が異なる材料を巧みに組み合わせることで合金化によって生じる予測不可能なエネルギー準位に対応可能であり、合理的な素子設計が可能である。合金薄膜の物性との関連を明らかにするため、太陽電池特性評価、移動度評価および内部量子効率評価を行った。

4. 研究成果

二種のポルフィリン前駆体の混合物において、特定の混合比で調製、加熱することで合金化することを見出し、太陽電池の高効率化に繋がる事を明らかにした。

(1) 分子合金薄膜の作製方法の確立

二種の結晶性ポルフィリン材料は、二成分混合系においては分離結晶化する傾向にあるが、高粘性フラーレンをマトリクスとして加えた三成分混合系とする事で、ポルフィリン分子の拡散が制御され、合金化を誘起できる事を見出した (図2, 図3)。

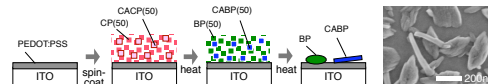


図 2 二成分混合系における分離結晶化

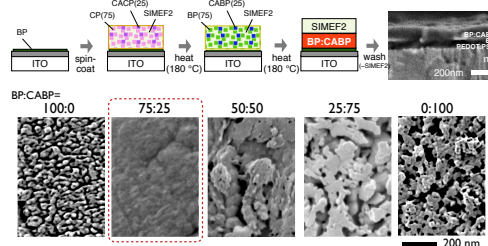


図 3 三成分系における分子合金化

(2) 電子カップリング状態の観測
合金化によってイオン化ポテンシャルおよび吸収スペクトルが変化し、個々の分子とは有意に異なるエネルギー準位を示すことから、電子的にカップリングした状態へと遷移する事を明らかにした(図4)。

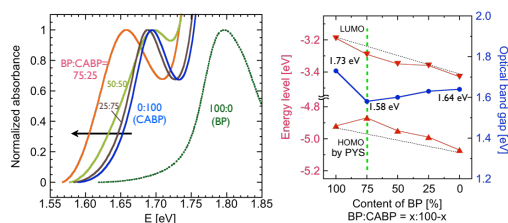


図 4 合金化による光・電子物性変化

(3) 結晶構造, 組成分析による分子的理解
X線回折および紫外可視分光分析から、母体となるポルフィリン結晶格子(BP)に新規ポルフィリン分子(CABP)が溶解込み、有機固溶体を形成していることを明らかにした。また、SEM像観察からは、なだらかなモルフォロジーを形成することが分かった。

(4) 合金薄膜による太陽電池の高効率化
ポルフィリン固溶体が、単一のポルフィリンよりも優れた光電変換特性を示す事を明らかにした。一般に、短絡電流密度 J_{sc} と開放端電圧 V_{oc} は、エネルギー準位の観点からトレードオフの関係になりやすいが、本研究で得られたポルフィリン固溶体は、両パラメータを向上させる事で太陽電池の特性向上に寄与できることがわかった(図5)。

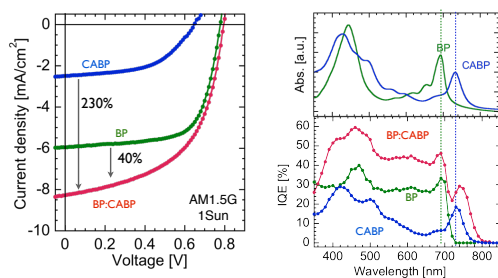


図 5 分子合金薄膜を用いた素子の特性

(5) 有機無機ハイブリッド固溶体の新展開
有機材料系での合金化に関する知見を基にして、有機無機ハイブリッド固溶体の開発および太陽電池への応用を試みた。鉛、ヨウ素、メチルアンモニウムで構成されるペロブスカイト固溶体の太陽電池作製に取り組み、モルフォロジー制御による高効率化が可能である事を見出した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① Y. Guo, K. Shoyama, W. Sato, Y. Matsuo, K. Inoue, K. Harano, C. Liu, H. Tanaka,

E. Nakamura: Chemical Pathways Connecting Lead(II) Iodide and Perovskite via Polymeric Plumbate(II) Fiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **137**, 15907-15914 (2015), DOI: 10.1021/jacs.5b10599

- ② Y. Zhen, H. Tanaka, K. Harano, S. Okada, Y. Matsuo, E. Nakamura: Organic Solid Solution Composed of Two Structurally Similar Porphyrins for Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **137**, 2247 (2015). DOI: 10.1021/ja513045a
- ③ Y. Guo, C. Liu, H. Tanaka, E. Nakamura: Air-Stable and Solution-Processable Perovskite Photodetectors for Solar-Blind UV and Visible Light, *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, **6**, 535 (2015). DOI: 10.1021/jz502717g
- ④ Y. Guo, C. Liu, K. Inoue, K. Harano, H. Tanaka, E. Nakamura: Enhancement in the Efficiency of an Organic-Inorganic Hybrid Solar Cell with a Doped P3HT Hole-Transporting Layer on a Void-Free Perovskite Active Layer, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, **2**, 13827, (2014). DOI: 10.1039/C4TA02976C

[学会発表] (計7件)

- ① S. Okada, M. Oiki, S. Furukawa, H. Tanaka, K. Harano, E. Nakamura: Morphological control of organic semiconductor crystals by surface design and matrix rheology, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, (USA)
- ② S. A Weber, V. W Bergmann, Y. Guo, H. Tanaka, I. Hermes, D. Li, S. A Bretschneider E. Nakamura, R. Berger: Charge Distribution in Operating Perovskite Solar Cell Devices, 2015 MRS Fall meeting (査読有), November 30, 2015, Hynes Convention Center, Boston (USA)
- ③ H. Tanaka, E. Nakamura: Morphology control for efficient and stable small molecule organic solar cells, SPIE Optics + Photonics 2015 (査読有), August 13, 2015, San Diego Convention Center, San Diego, California (USA)
- ④ H. Tanaka, E. Nakamura: Morphology control for efficient and stable organic solar cells, the 9th Aseanian Conference on Dye-Sensitised and Organic Solar Cells (査読有), December 10, 2014, University of New South Wales, Sydney (Australia)

- ⑤ H. Tanaka, Y. Zhen, K. Harano, S. Okada, Y. Matsuo, E. Nakamura: Enhanced Performance of Solution-processed Ternary Blend Organic Solar Cells Using Porphyrin Solid Solution, 2014 MRS Fall meeting (査読有), December 3, 2014, Hynes Convention Center, Boston (USA)
- ⑥ H. Tanaka, M. Oiki, E. Nakamura: Solution-processable crystalline tetrabenzoporphyrin for small molecules photovoltaic cells, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (査読有), November 7, 2014, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka (Japan)
- ⑦ 田中秀幸, Yunlong Guo, Chao Liu, 井上 健仁, 原野 幸治, 中村 栄一: ホール輸送性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を用いたペロブスカイト太陽電池, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月19日, 北海道大学(札幌)

[図書] (計1件)

- ① 田中秀幸 他, オーム社, 先端有機半導体デバイスー基礎からデバイス物性までー, 3. 2節: 自己組織化, 159-167 (2015)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 秀幸 (TANAKA, Hideyuki)

東京大学・新領域創成科学研究科・特任講師

研究者番号: 10585821