

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790015

研究課題名(和文) 超臨界流体の極限場開拓と薄膜太陽電池への応用

研究課題名(英文) Investigation of supercritical fluids and its application for photovoltaic material

研究代表者

加治屋 大介 (Kajiya, Daisuke)

広島大学・自然科学研究支援開発センター・助教

研究者番号：80448258

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界流体中の溶質-溶媒間相互作用を振動ラマン分光測定と理論解析で研究し、複数の系で引力・斥力エネルギーを定量的に解明した。超臨界流体にエステルやアルコールを混合すると溶質-溶媒間に強い引力相互作用が働き、サイト選択的な溶媒和が大きな引力エネルギーの発現の鍵であることを示した。超臨界流体を用いた、薄膜太陽電池の導電性高分子フィルムの作製法を検討した。高圧条件で導電性高分子フィルムの結晶性が増加し、太陽電池の電荷輸送方向に電荷移動度と電荷密度が増加することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Attractive and repulsive energies between solute and solvent molecules in supercritical fluids were quantified by vibrational Raman spectroscopy and theoretical analyses, based on the perturbed hard-sphere theory, in a wide range of density or pressure. Great attractive energy was observed for the system of ester or alcohol dissolved in supercritical carbon dioxide. Using the supercritical carbon dioxide, the photovoltaic polymer thin film was prepared to improve the carrier transport property as well as the film structure. As a result, carrier mobility and carrier density were enhanced significantly by increasing the polymer crystallinity and polymer alignment in the carrier-migration direction of photovoltaics.

研究分野：物理化学、光物性、ナノサイエンス

キーワード：高圧力 振動分光 溶媒和 ナノ構造 導電性高分子 配向 電荷輸送

#### 1. 研究開始当初の背景

超臨界流体は、圧力を加えると密度を幅広く且つ連続的に気体状から液体状まで変えることができる。臨界点付近では僅かな密度変化で物性値が数桁変化し、相境界がないため表面張力フリーな洗浄溶媒としてダメージレスの超 LSI 洗浄にも用いられる。従って、超臨界流体は圧力で比熱、誘電率、熱伝導率など溶媒特性が調整できるユニークな媒体である。一方、振動分光法は、帰属の確かな振動モードで流体中の振動運動をプローブし、凝縮相中の局所構造や分子間力を評価できる方法である。超臨界流体の振動スペクトル測定より、分子間相互作用を広範な密度、圧力、温度で議論できる。申請者らは、超臨界流体の振動ラマンスペクトル測定とその理論解析による「溶質・溶媒間の引力・斥力エネルギー」の定量法を構築し、超臨界流体中での引力・斥力エネルギーの理解増進に取り組んできた。

日米仏の 5 研究グループが、超臨界流体中の引力・斥力エネルギーを振動分光のミクロな視点から定量化する論文発表しており、そのうち 7 割が申請者らの論文である。従って超臨界流体中の引力・斥力エネルギーについて密度依存性や極性の影響など系統的な知見が得られつつある。しかし、基礎研究に未解明のことが残されており、また応用展開に向けて検討することも多い。

#### 2. 研究の目的

本研究では、未だ解明されていない超臨界流体系の引力・斥力エネルギーを定量化し、大きな引力・斥力エネルギーを示す系を探索する。また超臨界流体を反応場とする太陽電池用フィルム作製法を開発し、フィルムの機能性と膜構造の関係を示す。

#### 3. 研究の方法

超臨界流体の基礎研究から応用研究へ展開するため、本研究では以下の方法に沿って研究を遂行した。

低密度～高密度・低圧力～高圧力・臨界点付近での超臨界流体中の溶質・溶媒間相互作用を解析した。溶質分子の振動ラマンスペクトルを測定し、スペクトルのピーク位置を Perturbed hard-sphere 理論を用いて解析し、引力・斥力エネルギー項を算出した。溶質分子の置換基効果の議論を目的とし溶質分子を複数選定し、それぞれの溶質分子で引力・斥力エネルギーを求めた。量子化学計算を別途行い、理論的な安定構造や部分電荷を得た。以上、実験・理論の両面のアプローチより、有機薄膜太陽電池の材料に特徴的な分子骨格であるエステル、アルコール、芳香族、ハロゲンの超臨界流体中における分子科学的描像を評価した。

有機薄膜太陽電池・有機無機ハイブリッド太陽電池に用いる導電性高分子フィルムを超臨界流体中で作製し、膜構造と物性を評

価した。有機無機ハイブリッドフィルムの作製は、パルスレーザーアブレーション法を用いて生成したシリコンナノ粒子を導電性高分子フィルムに混合して行った。種々の加圧条件でフィルム処理し、結晶性、配列、光物性、電荷輸送特性を解析した。膜構造は、偏光吸収スペクトル・振動ラマンスペクトル・二次元微小角入射 X 線回折 (2D-GIXD)・電子顕微鏡・原子間力顕微鏡・偏光顕微鏡・フォトルミネッセンス (PL) スペクトル・PL 寿命等を測定し評価した。電荷輸送特性は、過渡光伝導と空間電荷制限電流を測定し評価した。特に太陽電池内の電荷輸送方向である面外方向の電荷移動度を重点的に調べ、面外方向の膜構造との相関を議論した。

以上の研究実施に必要な試薬や物品を購入し、装置作製、評価法の立ち上げ、実験・解析を行った。

#### 4. 研究成果

超臨界流体の実験用試薬を購入し、超臨界溶液の振動ラマンスペクトルの圧力、密度、温度依存性が測定できた。高圧配管、高圧継手、圧力計測器を購入し、超臨界流体中で 2 cm 角の導電性高分子フィルムを処理・保持する装置を製作した。高純度アルゴンガスを購入し、高圧アルゴン中と超臨界流体中の処理の比較も可能となった。

偏光顕微鏡部品を購入し偏光顕微画像撮影システムを構築し、導電性高分子フィルムの結晶性の不均一性や空間分布を可視化できるようになった。成膜過程をリアルタイム観察できる。ナノ秒パルスレーザーの部品を購入し、導電性高分子に混合するシリコンナノ粒子をパルスレーザーアブレーション法で作製できるようになった。レーザー照射条件や反応場を変え、サイズ制御したナノ粒子を選択的に生成できた。n 型・p 型それぞれのナノ粒子でサイズ微調整にも成功した。

塗布法で導電性フィルムを作製する実験器具を揃え、膜厚 100nm ~ 10 $\mu$ m の範囲で膜厚制御しフィルム作製できるようになった。シリコンナノ粒子と導電性高分子が均一に混合したハイブリッドフィルムの成膜法を研究過程で見出した。このハイブリッドフィルムは従来のハイブリッドフィルムより表面平坦性が 9 倍高い。ソースメーターと電流・電圧測定用インターフェイスを導入し、フィルムの電流・電圧曲線測定システムを立ち上げた。得られた曲線から空間電荷制限電流を解析するため、正孔輸送層材料の高分子や添加剤を購入し素子作製を行った。その結果、空間電荷制限電流の電圧依存性から面外方向の電荷移動度が解析できるシステムが構築された。移動度の論文報告が無い導電性高分子の移動度測定にも成功した。走査電子顕微鏡部品を購入し、フィルム形状が高分解能で観察できるようになった。主鎖が同じで側鎖が異なる導電性高分子を購入し、側鎖の乱れが加圧による構造変化とどのように

関係するか調べることができた。高分子の結晶性や分子配列を X 線回折実験で精密解析するため、バックグラウンドシグナルの小さい基板を購入し、SPRing-8 での微小角入射 X 線回折実験でフィルム of の 3 次元構造が解析できた。

ポリ-3-アルキルチオフェン(P3AT)など太陽電池用の導電性高分子を種々購入しフィルムを作製し、構造(結晶性・配列・向き)と物性(光物性・電荷輸送特性)の相関を、分子骨格にもとづき系統的に調べた。微小角入射 X 線回折実験、空間電荷制限電流実験、過渡パルス光伝導実験の組み合わせで膜厚 100 nm から数  $\mu\text{m}$  までのフィルムの面外方向の構造と移動度が評価できた。量子化学計算や分子動力学計算を行う計算システムを構築し、実験で得られたエネルギーや配列を、計算で得られた理論的構造を用いて考察できるようになった。

超臨界流体中の引力・斥力エネルギーの実験・解析結果より、臨界点付近の超臨界二酸化炭素にエステルやアルコールを混合すると強い引力相互作用が働くことがわかった。また密度増加により斥力と引力が共に増加する現象が、幅広い密度範囲で解明された。エステルの研究では、置換基の異なる 6 種類のカルボニル化合物で引力や溶媒和構造が体系的に解釈でき、ケトンとエステルの引力の違いが明瞭に観測された。高い置換基を持たないエステルで大きな引力エネルギーが観測され、サイト選択的な溶媒和がカルボニル化合物の大きな引力エネルギーの発現の鍵であった。アルコールの研究では、アルコールを微量添加すると炭化水素の添加と比べ大きな引力を示すことが、同一の振動モードをプローブした実験結果より明らかとなった。クロロ基・芳香環・カルボニル基等を有する溶質分子間での引力エネルギーの差異が示された。

超臨界二酸化炭素中にて高圧力でフィルムを作製すると、従来の作製法より結晶性が高いフィルムが得られた。フィルムの加圧により  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが面外方向に形成し、面外移動度が増加することが加圧条件を変えた実験結果よりわかった。レーザーアブレーション法で作製した Si ナノ粒子をフィルムに混合すると更に 50 倍に増加した。乱れた側鎖を有する導電性高分子を用いると、加圧による膜構造変化と移動度増加が顕著であった。側鎖の乱れが、フィルム中の構造変化と電荷輸送向上に重要な因子であることがわかり、柔らかいフィルムを用いたフレキシブル有機エレクトロニクス of の更なる高性能化への素子設計指針が得られた。超臨界流体は環境調和型のグリーンな溶媒として使用でき、取り扱いが簡便で回収でき、圧力で密度を調整できる。超臨界流体を用いた機能向上の成果はプロセス創出につながり、グリーンイノベーションの推進への寄与が期待される。

得られた研究成果は、2015 年 10 月に開催された超臨界流体の国際シンポジウムで学会発表し、雑誌論文でも発表した。また 2016 年 3 月に開催された MRS 国際会議など、材料科学分野の学会で太陽電池用フィルムについて学会発表した。今後も得られた成果をまとめ順次発表していく。

#### 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 4 件)

1. D. Kajiya, M. Imanishi, K. Saitow, "Solvation of Esters and Ketones in Supercritical  $\text{CO}_2$ ", *The Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, **120**, 2016, 785–792. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11740

2. D. Kajiya, T. Koganezawa, K. Saitow, "Hole mobility enhancement of MEH-PPV film by heat treatment at  $T_g$ ", *AIP Advances*, 査読有, **5**, 2015, 127130/1–127130/7. DOI: 10.1063/1.4939135

3. D. Kajiya, K. Saitow, "Si-Nanocrystal/P3HT Hybrid Films with 50- and 12-Fold Enhancement of Hole Mobility and Density: Films Prepared by Successive Drop Casting", *Nanoscale*, 査読有, **7**, 2015, 15780–15788. DOI: 10.1039/C5NR02361K

4. D. Kajiya, S. Ozawa, T. Koganezawa, K. Saitow, "Enhancement of Out-of-plane Mobility in P3HT Film by Rubbing: Aggregation and Planarity Enhanced with Low Regioregularity", *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, **119**, 2015, 7987–7995. DOI: 10.1021/jp510675r

〔学会発表〕(計 19 件)

1. D. Kajiya, T. Koganezawa, K. Saitow, "Effect of Annealing Temperature on Out-of-Plane Mobility and Structure of MEH-PPV Film", MRS Spring Meeting, March 28-April 1, 2016, Phoenix, Arizona, USA.

2. 池田なつみ, 加治屋大介, 小金澤智之, 齋藤健一, "PEDOT:PSS 薄膜の構造とハイブリッド太陽電池の光電変換特性", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 3月 19–22 日, 2016, 東工大, 大岡山キャンパス(東京都・目黒区).

3. 池田なつみ, 加治屋大介, 小金澤智之, 齋藤健一, "PEDOT:PSS/Si 太陽電池への 5 種類の添加物の効果", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 3月 19–22 日, 2016, 東工大, 大岡山キャンパス(東京都・目黒区).

4. Y. Xin, R. Wakimoto, D. Kajiya, K. Saitow, "Synthesis of blue-light emitting alkyl-passivated silicon nanocrystals via  $(\text{HSiO}_{1.5})_n$  sol-gel polymer", PACIFICHEM, December 15–20,

2015, Honolulu, USA.

5. 加治屋大介, 齋藤健一, "P3HT/Si ナノ結晶ハイブリッドフィルムの光伝導ダイナミクス", 第24回有機結晶シンポジウム, 11月1-3日, 2015, 広島大学, 霞キャンパス(広島県・広島市).

6. 池田なつみ, 加治屋大介, 小金澤智之, 齋藤健一, "PEDOT:PSS 薄膜の膜構造とハイブリッド太陽電池の光電変換特性", 第24回有機結晶シンポジウム, 11月1-3日, 2015, 広島大学, 霞キャンパス(広島県・広島市).

7. 今西正義, 加治屋大介, 小金澤智之, 齋藤健一, "ソフト摩擦転写法で作製した P3HT 配向膜の面内・面外構造", 第24回有機結晶シンポジウム, 11月1-3日, 2015, 広島大学, 霞キャンパス(広島県・広島市).

8. D. Kajiya, K. Saitow, "Site-selective solvation in supercritical CO<sub>2</sub>: Attractive and repulsive energies quantified by vibrational Raman spectroscopy", 11th International Symposium on Supercritical Fluids, October 11-14, 2015, Seoul, Korea.

9. D. Kajiya, T. Koganezawa, K. Saitow, "Enhancements of Out-of-plane Mobility and Face-on Orientation in P3AT Films by Rubbing Process", E-MRS Spring Meeting, May 11-15, 2015, Lille, France.

10. 脇本遼, 辛韻子, 加治屋大介, 齋藤健一, "HSQ の合成と熱処理法で作製した発光性 Si ナノ粒子", ナノ学会第13回大会, 5月11-13日, 2015, 東北大学, 片平さくらホール(宮城県・仙台市).

11. 池田なつみ, 加治屋大介, 小金澤智之, 齋藤健一, "Si/PEDOT:PSS ハイブリッド太陽電池の作製と PEDOT:PSS 膜の GIXD 測定", 第62回応用物理学会春季学術講演会, 3月11-14日, 2015, 東海大学, 湘南キャンパス(神奈川県・平塚市).

12. D. Kajiya, T. Koganezawa, K. Saitow, "Enhancement of Out-of-Plane Mobility of P3HT Thin Film Prepared by Rubbing: Relation between Structure and Charge Transport", MRS Fall Meeting, Nov 30-Dec 5, 2014, Boston, USA.

13. Y. Xin, T. Kitasako, D. Kajiya, K. Saitow, "Study on Photoluminescence of Silicon Quantum Dots Synthesized by Pulsed Laser Ablation and Effect of Aging in Organic Solvent", MRS Fall Meeting, Nov 30-Dec 5, 2014, Boston, USA.

14. 加治屋大介, 齋藤健一, "Si ナノ結晶/P3HT 薄膜における光伝導特性の著しい増加", 第6回薄膜太陽電池セミナー, 10月15-16日, 2014, 広島大学, 霞キャンパス(広島県・広島市).

15. 今西正義, 加治屋大介, 小金澤智之, 齋藤健一, "ソフト摩擦転写法による P3HT 配向膜の作製", 第6回薄膜太陽電池セミナー, 10月15-16日, 2014, 広島大学, 霞キャンパス(広島県・広島市).

16. 加治屋大介, 小金澤智之, 齋藤健一, "P3HT 薄膜への Si ナノ結晶の混合による光伝導特性の著しい増加: 成膜法と界面の効果", 第8回分子科学討論会, 9月21-24日, 2014, 広島大学, 東広島キャンパス(広島県・東広島市).

17. Y. Xin, D. Kajiya, K. Saitow, "Effect of the optical properties of poly-TPD on the performance of organic LED", 第8回分子科学討論会, 9月21-24日, 2014, 広島大学, 東広島キャンパス(広島県・東広島市).

18. 今西正義, 加治屋大介, 小金澤智之, 齋藤健一, "ソフト摩擦転写法による P3HT の一軸配向膜の作製", 第8回分子科学討論会, 9月21-24日, 2014, 広島大学, 東広島キャンパス(広島県・東広島市).

19. 池田なつみ, 徳田一真, 加治屋大介, 齋藤健一, "シリコン/PEDOT:PSS ハイブリッド太陽電池の作製とその光電変換特性の評価", 第8回分子科学討論会, 9月21-24日, 2014, 広島大学, 東広島キャンパス(広島県・東広島市).

〔その他〕

ホームページ等:

広島大学 研究者総覧

<http://seeds.office.hiroshima-u.ac.jp/profile/ja.ba5ed92abf46dcc2520e17560c007669.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

加治屋 大介 (KAJIYA DAISUKE)

広島大学・自然科学研究支援開発センター・助教

研究者番号: 80448258