

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870317

研究課題名(和文)有機薄膜太陽電池の高効率化を指向した固体NMR法によるバルクヘテロ構造解析

研究課題名(英文)Solid-state NMR analysis of bulk-heterojunction structures for organic solar cells with high conversion efficiency

研究代表者

福島 達也 (Fukushima, Tatsuya)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：70705392

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)：有機薄膜太陽電池の特性を理解するにあたり、光電変換プロセスと密接な関係を有する「バルクヘテロ構造」と呼ばれるドナー・アクセプター混合状態を明らかにすることは重要である。本研究では、固体核磁気共鳴法を中心とした分光学的手法を用いて、変換効率の高い混合系のナノオーダーにおけるバルクヘテロ構造を詳細に解析し、その構造と特性の相関解明を行った。素子の変換効率は作製プロセスによって、2%から6%近くまで向上し、その特性向上の要因が有機膜内におけるドナー材料の秩序化と相分離構造の変化により、電荷分離と電荷輸送に最適なバルクヘテロ構造となったことであると考えられる。

研究成果の概要(英文)：For bulk heterojunction-type organic solar cells (BHJ-OSCs), donor-acceptor (D-A) structures in an active layer are considered to have an impact on photoelectric conversion characteristics. In this study, we investigated on the D-A structures consisting of oligomer-type material (DTS(FBTTh2)2) and PC71BM system, which are solution-processible materials and are suitable for the realization of low-cost energy device, to understand the characteristics by spectroscopic techniques such as ultraviolet-visible spectra, photoluminescence emission spectra, and solid-state NMR measurements. The power conversion efficiencies of BHJ-OSCs increase from 1.9% to 6.0% by the investigation of fabrication processes. Structural analyses reveal developments of ordering on DTS(FBTTh2)2 and phase-separated heterojunction structure on the order of several tens of nanometers by adding 1,8-diiodooctane of 0.4 vol% to solvents.

研究分野：材料化学

キーワード：有機太陽電池 固体核磁気共鳴法 ドナー・アクセプター混合状態 バルクヘテロ構造

## 1. 研究開始当初の背景

安定的なエネルギー源の確保、環境負荷の低減を目的とした有機薄膜太陽電池の研究は、国内外、大学・企業を問わず盛んに行われており、材料開発・素子構造の改良が進んだ結果、光電変換効率は10%を超えてきている。この値は、アモルファスシリコン太陽電池に匹敵する値であり、少しずつではあるが実用化に関する研究が進められつつある。しかし、効率向上に関する基礎的研究に関しては、不十分な点も多い。光電変換は、光吸収、励起子拡散、電荷分離、電荷移動、

外部回路への取り出しの順にプロセスが進み、電力として利用される。以上の光電変換過程において、光吸収を担う有機膜内の「バルクヘテロ構造」と呼ばれるドナー・アクセプター混合状態をナノスケールで明らかにすることは太陽電池特性を理解し、効率向上を目指す上で非常に重要であるといえる。

このような状況の中、応募者は固体核磁気共鳴(NMR)法を有機非晶性材料の構造解析に適用すべく研究を行ってきた。近年では同法を有機太陽電池に適用し、その機能発現の原因を明らかにしつつある。また、高効率有機薄膜太陽電池の作製にも注力しており、既知の材料で6%を超える変換効率を示す素子が得られている。しかし、この効率は、溶液調整の違いにより3~6%と大きく変化する。この変化が何に起因するか、現状では明らかとなっていない。このような状況から、本研究では、変換効率の高いドナー・アクセプター混合系に対して、ナノメートルオーダーのバルクヘテロ構造(相分離構造)を固体NMR法により明らかにし、特性向上の要因解明とそれに基づく変換効率の向上を目指すという着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、応募者がこれまで研究を行ってきた固体NMR法を用いて、変換効率の高い混合系のバルクヘテロ構造を詳細に解析し、その構造と特性の相関解明、およびそれに基づく変換効率向上を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1)バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の作製プロセスと変換効率の相関解明

高い変換効率を示すドナー・アクセプター混合系を用いて、その混合比、有機溶媒、添加剤、溶液の攪拌時間、熱処理といった様々な作製条件により塗布型有機薄膜太陽電池を作製し、その特性評価を行う。それらの詳細な検討により、作製プロセスと光電変換特性の相関を明らかにする。

### (2)固体NMR法を中心としたバルクヘテロ構造の解析

素子作製により得られた結果を基に、ドナー・アクセプター混合膜を作製し、光電変換プロセスに関連したナノスケールの構造を固体NMR法等の分光学的手法により明らかにし、どのような複合構造をとっているかを解明する。また、得られた知見と光電変換特性との相関を明らかにする。これらの一連の解析から、有機太陽電池の特性を分子レベルの構造から理解することを目指す。さらには、高効率なバルクヘテロ構造の構築による変換効率向上を目指す。

## 4. 研究成果

### (1)バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の作製

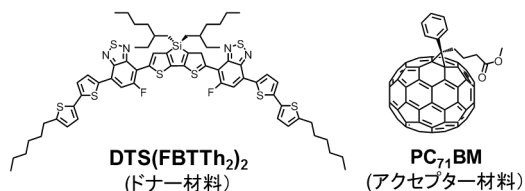


図1 本研究で用いた光電変換材料

作製プロセスと光電変換特性の相関を得るために、素子作製を行った。図1に示すドナー材料としてオリゴマータイプのDTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、アクセプター材料としてフルレネン誘導体のPC<sub>71</sub>BMを用いて研究を進めた。これらの材料は、将来的な低コスト化が期待できる塗布成膜が可能であり、また、変換効率に対する高分子物性(位置規則性、分子量など)や耐久性に関わる材料純度の影響を避けることができる有用性の高い材料であるといえる。作製プロセスに関して、(1)溶液調整、(2)成膜条件、(3)成膜後の有機膜に対する熱処理、(4)バッファ層の検討を行った結果、変換効率6.0%を示す素子が得られた。また、興味深いことに低沸点溶媒(クロロホルム、沸点61度)、高沸点溶媒(クロロベン

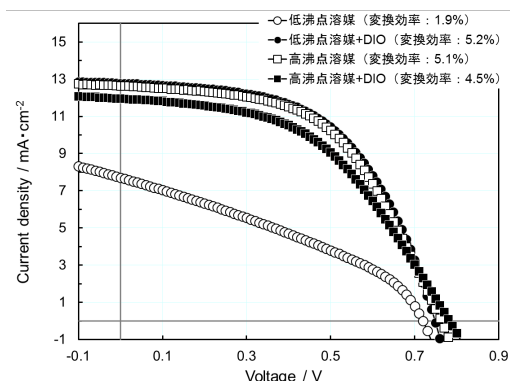


図2 各種溶媒を用いて作製した有機薄膜太陽電池の電流密度 - 電圧特性

表 1 得られた素子の光電変換特性

| 有機溶媒      | $J_{sc}$ | $V_{oc}$ | FF   | PCE  |
|-----------|----------|----------|------|------|
| 低沸点溶媒     | 7.7      | 0.72     | 0.35 | 1.92 |
| 高沸点溶媒     | 12.6     | 0.76     | 0.53 | 5.13 |
| 低沸点溶媒+DIO | 12.8     | 0.75     | 0.55 | 5.21 |
| 高沸点溶媒+DIO | 12.0     | 0.78     | 0.48 | 4.53 |

ゼン、沸点 131 度) それぞれを用いた場合、光電変換特性に大きな違いが見られた。これら結果に関して、図 2 の電流密度 - 電圧特性および表 1 に示す。前者は 1.9% であり、後者は 5.1% であった。さらに上記の有機溶媒に、よく用いられる添加剤 1,8-ジヨードオクタン (DIO) を 0.4 vol% 加えたところ、開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) は大きく変化しなかったが、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) およびフィルファクター (FF) が変化し、変換効率は低沸点溶媒+DIO 系で 5.2%、高沸点溶媒+DIO 系で 4.5% であった。以上の結果から、作製プロセスの検討およびその特性差の起源解明は、光電変換特性の向上を目指す上で非常に重要であるといえる。

## (2) 分光学的手法による特性変化の要因解明

特性変化の大きかった上述の 4 種類の溶媒を用いて作製した DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:PC<sub>71</sub>BM 混合膜の紫外可視吸収スペクトルを図 3 に示す。低沸点溶媒系においては、DIO の有無による吸収スペクトルの大きな変化が見られる一方、高沸点溶媒系ではその変化がほとんど見られなかった。低沸点溶媒+DIO 系における変化は、ドナー材料の吸収帯である 500 - 800 nm の領域で見られ、スペクトルの形状がシャープになっていた。それらのことから、DIO がドナー・アクセプター混合膜内のモルフォロジーの変化、特にドナー材料である DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> が秩序化に寄与している可能性が示唆された。

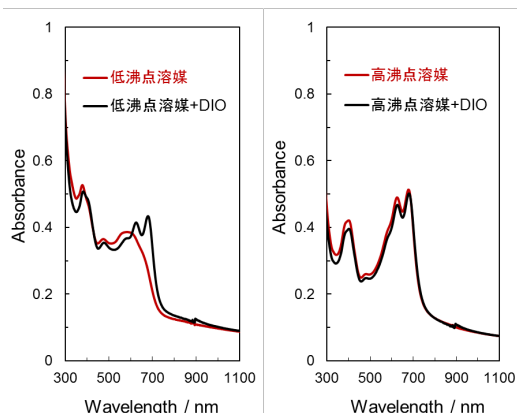


図 3 各種溶媒を用いて作製した DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:PC<sub>71</sub>BM 混合膜の紫外可視吸収スペクトル

次に、蛍光発光 (PL) スペクトル測定も行い、ドナー・アクセプター混合状態に関する検討を行った。その結果を図 4 に示す。低沸点溶媒系においては、DIO 無の場合、PL 発光が観察されず、DIO を加えたことにより、その強度は増加し、ドナー材料由来の発光スペクトルが確認された。一方、高沸点溶媒系においては、DIO の有無に関わらず、発光スペクトルが確認され、DIO を加えたことにより、その強度はさらに増加した。有機系にお

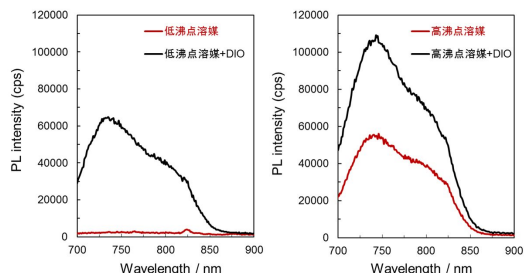


図 4 各種溶媒を用いて作製した DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:PC<sub>71</sub>BM 混合膜の蛍光発光スペクトル

ける励起子拡散長は 10 nm 程度であり、その距離内にドナー・アクセプター界面が存在すれば、電荷分離が起き、蛍光発光が確認されず、それが存在しない場合は励起子が基底状態に戻り、蛍光発光が観察されると予想される。以上のことから、各種溶媒を用いた際の 10 nm 程度のドナー・アクセプター混合状態は、低沸点溶媒が相溶状態、低沸点溶媒+DIO、高沸点溶媒、および高沸点溶媒+DIO が相分離状態と予想される。

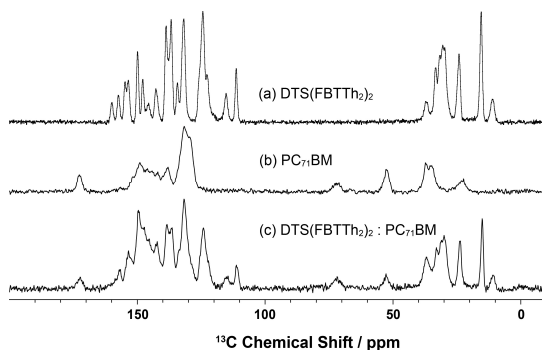


図 5 <sup>13</sup>C CP/MAS NMR スペクトル

さらに、特性変化の大きかった低沸点溶媒系を用いた混合膜内の数十ナノメートルオーダーにおける相分離構造を明らかにすべく、固体 NMR 測定を行った。図 5 に DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、PC<sub>71</sub>BM、および DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:PC<sub>71</sub>BM 混合膜 (低沸点溶媒から作製したもの、DIO の有無による NMR スペクトルに大きな違いは見られず) の <sup>13</sup>C CP/MAS NMR スペクトルを示す。DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:PC<sub>71</sub>BM 混合膜に対して、<sup>1</sup>H スピン - 格子緩和時間 ( $T_{1H}$ ) 測定を行い、DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> および PC<sub>71</sub>BM 由来の重複していない 125 ppm および 170 ppm

付近の共鳴線における  $T_{1H}$  を比較した。その結果を表 2 に示す。低沸点溶媒のみを用いた場合の  $^1H$  スピン - 格子緩和時間 ( $T_{1H}$ ) は、ドナー、アクセプターともに約 1.2 秒とほぼ同じ値であった。上記のオーダーで 2 成分が均一に混合している場合、両者の緩和時間は平均化され同様の値を示すことから、低沸点の単一溶媒から作製した混合膜中のドナーとアクセプターは相溶状態であることがわかった。一方、低沸点溶媒+DIO 系において、ドナーおよびアクセプターの  $T_{1H}$  は、それぞれ 1.0 秒、2.8 秒であった。この結果から、DIO を加えることで相分離が進んだことがわかる。この結果は蛍光発光スペクトルの結果と矛盾しない。

表 2 各種溶媒を用いて作製したドナー・アクセプター混合膜の  $^1H$  スピン - 格子緩和時間 ( $T_{1H}$ )

| 有機溶媒      | DTS(FBTTh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | PC <sub>71</sub> BM |
|-----------|---------------------------------------|---------------------|
| 低沸点溶媒     | 1.23 s                                | 1.25 s              |
| 低沸点溶媒+DIO | 1.00 s                                | 2.79 s              |

以上の結果から、前述の秩序化と合わせて、有機膜内の相分離構造が変化し、電荷分離と電荷輸送に最適なバルクヘテロ構造となったことで変換効率が向上したと予想される。

## 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 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

福島達也・黒田梨紗子・梶弘典、スリットコート法を用いた有機薄膜太陽電池の塗布プロセス検討と特性評価、第 64 回高分子討論会、東北大学、2015 年 9 月 16 日

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

〔その他〕  
 ホームページ等  
<http://molmat.kuicr.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

福島 達也 (FUKUSHIMA, Tatsuya)  
 京都大学・化学研究所・助教  
 研究者番号：70705392

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者