

# 平成26年度 学内研究助成金 研究報告書

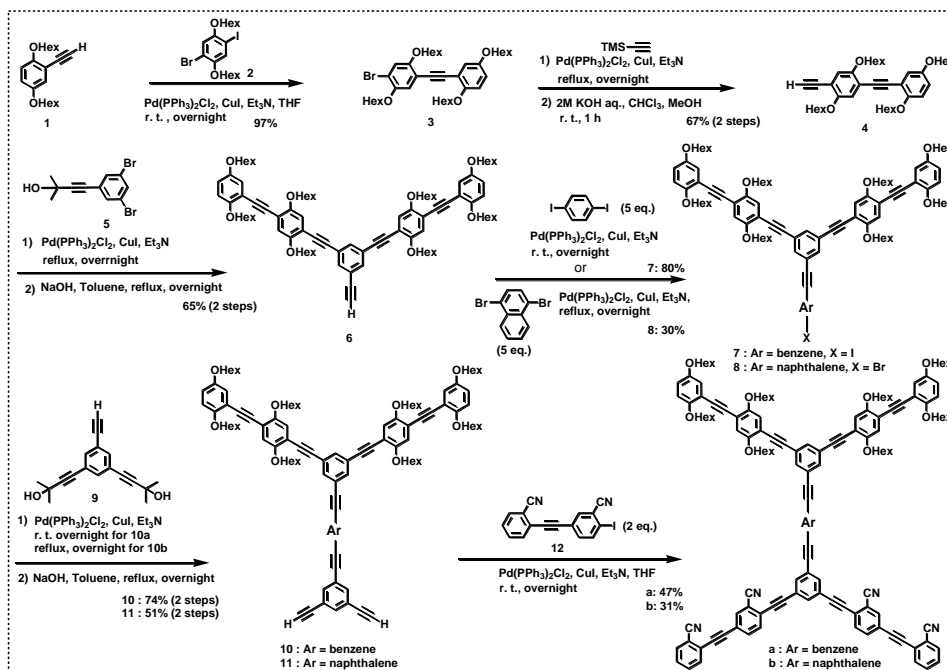
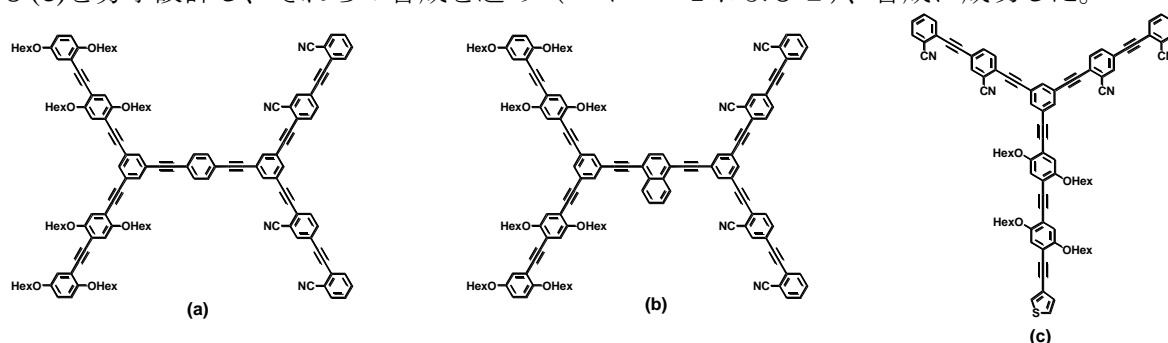
研究種目	<input type="checkbox"/> 奨励研究助成金	<input type="checkbox"/> 研究成果刊行助成金
	<input checked="" type="checkbox"/> 21世紀研究開発奨励金 (共同研究助成金)	<input type="checkbox"/> 21世紀教育開発奨励金 (教育推進研究助成金)
研究課題名	DA型PEデンドリマーを光増感モジュールとした高効率太陽電池の開発	
研究者所属・氏名	研究代表者：理工学部 理学科 教授 山口 仁宏 共同研究者：理工学部 理学科 准教授 大久保 貴志、講師 松本浩一	

## 1. 研究目的・内容

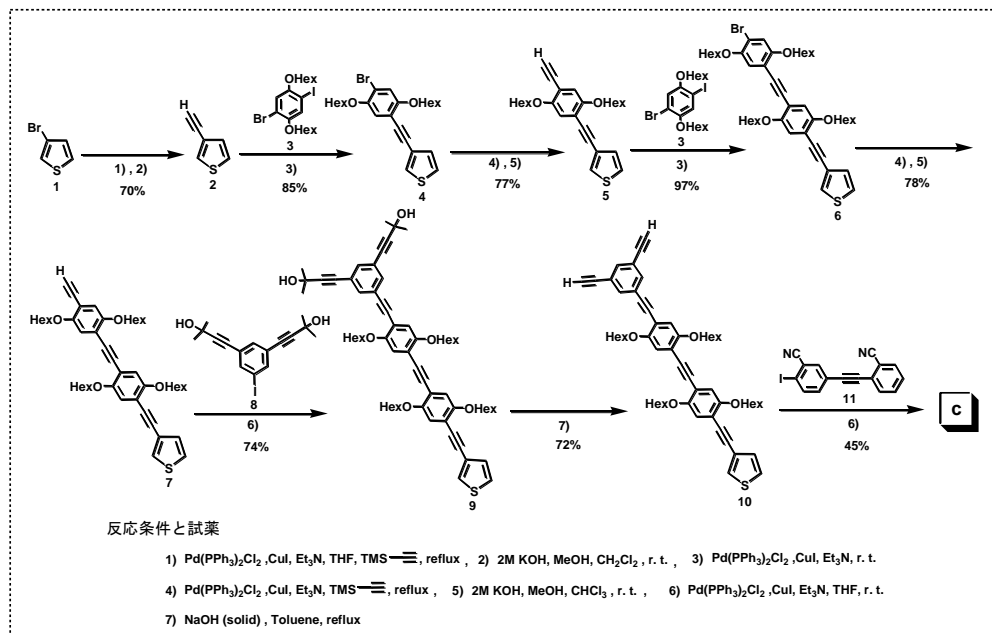
本研究では、有機合成を専門とする研究代表者の山口が光増感特性を有するデンドリマーの開発を、共同研究者の大久保が実際の太陽電池の作成と光電変換特性の評価およびそれぞれのデンドリマーユニットの物性評価を、そして共同研究者の松本がデンドリマーを電極基板上に規則的に配列させるための置換基の導入やポリマー鎖への導入を、それぞれ担当し、デンドリマーを光増感モジュールとした高効率太陽電池という新たな分野を開拓することを目的とする。

## 2. 研究経過及び成果

研究代表者の山口は、ドナー・アクセプター(DA)型増感材料としてデンドリマー型化合物(a), (b), および(c)を分子設計し、それらの合成を進め(スキーム1および2)、合成に成功した。



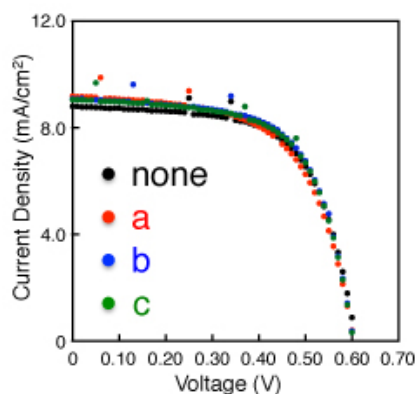
スキーム1 デンドリマー型化合物 (a) および (b) の合成経路



スキーム 2 デンドリマー型化合物 (c) の合成経路

大久保は、山口らによって合成された DA 型増感材料(a), (b), および(c)を添加剤とすることでバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。太陽電池素子の作製は以下の手順で行った。まず、チオフェンポリマーP3HTを20 mgとフラーレン誘導体PCBMを15 mgをクロロベンゼン1 mLに溶解した。そこにDA型増感材料a, b, cをそれぞれ1.0 mg添加した。これらの溶液を酸化亜鉛ZnOをコートしたITO基板上にスピコートで成膜し、更に酸化モリブデン、銀Agを真空蒸着することで素子を作製した。

作製した太陽電池の光電変換特性を図2に示す。添加剤を加えていない太陽電池 (none) に対してDA型増感材料を添加した太陽電池では何れも短絡電流密度  $J_{\text{SC}}$  が僅かに上昇した。それに伴いエネルギー変換効率PCEも向上している。また内部量子効率IQEはDA型増感材料aが最も高いことが明らかになった。それぞれの素子においてUV-Vis-NIR吸収スペクトルを測定したところ、添加剤を加えた素子では何れも400 nm付近の吸収が増大しており、これが吸収が光電変換特性の向上に寄与しているものと考えている。



Sample	none	a	b	c
$J_{\text{SC}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	8.814	9.188	9.093	9.060
$V_{\text{OC}}$ (V)	0.609	0.604	0.603	0.603
FF	0.635	0.618	0.638	0.669
PCE (%)	3.409	3.431	3.502	3.655
IQE (%)	86.811	88.889	88.666	87.261

図1 DA型増感材料を添加した薄膜太陽電池の光電変換特性

山口らによって合成された新規ホール輸送材料トリインドロカルバズール (ticz) をホール輸送層としたバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池ITO/ZnO/P3HT:PCBM/ticz/Agを作製した。また比較のために一般的なバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池で用いられる酸化モリブデン  $\text{MoO}_x$  をホール輸送層とした素子ITO/ZnO/P3HT:PCBM/ $\text{MoO}_x$ /Agも作製した。その結果を図3に示す。ticzをホール輸送層とすることで、開放電圧が極端に減少することが明らかになった。これはホール輸送層と活性層の界面にキャリアがトラップさせている可能性があることを示唆している。ただし、短絡電流密度はほとんど変化していないことから、ticzがホール輸送材料として機能していることがわかる。以上の事から、ticzの成膜条件の検討や、熱アニール、もしくはticzの誘導体を用い

て成膜性を向上させることで、新しいホール輸送材料として利用できる可能性が見出された。

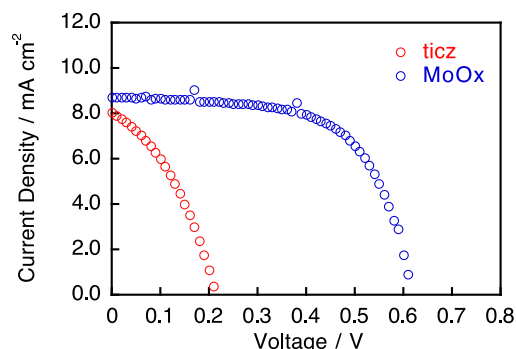
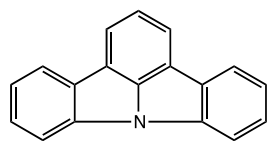
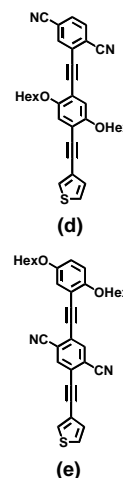


図2 トリインドロカルバゾールの分子構造とホール輸送層として利用した太陽電池の特性

松本は、前年度から引き続き行っているチオフェン側鎖上に、ドナー部位とアクセプター部位を有するベンゼン環が炭素-炭素三重結合により連結されている化合物(d)と(e)の合成について、研究代表者の山口らの指導も受けながら合成を完了することが出来た。化合物の構造は各種の分析機器により構造を確認した。cyclic voltammetry による測定により、チオフェン部位に帰属される酸化波が確認され、本化合物は確かに酸化を受けることが示唆された。ここまでの合成に関する研究成果は現在、論文原稿作成段階にある。

上記の結果をもとに、塩化鉄や電解法を用いた重合条件の検討を行い、ポリチオフェンの重合物を得るとともに、MALDI-TOFMS による解析を行った。溶解性が低いため、太陽電池材料への応用はまだ検討段階である。

また、ITO 電極上へのポリマーのコーティングの検討も行った。モデル反応として側鎖に置換基を有するチオフェン誘導体を用いて電解法による ITO 電極への重合膜の作成を行い、吸収波長の測定を共同研究者らとともにを行い、太陽電池材料への材料設計の基礎データを得た。



### 3. 本研究と関連した今後の研究計画

これまでの研究で合成した DA 型増感材料は HOMO-LUMO エネルギーギャップが大きく、近赤外領域の光吸収が困難なことがわかった。ただし、今回活性層として利用した P3HT/PCBM の吸収強度の小さな 400 nm 付近の光を吸収することで、僅かに増感効果が観測された。しかしながら、より高効率な太陽電池を実現するためには、近赤外領域の光を効率的に吸収する新たな DA 型増感材料を合成する必要がある。また、トリインドロカルバゾールがホール輸送材料として機能することが明らかになったが、酸化モリブデンに比べるとその特性は低い。現在、このリインドロカルバゾールを骨格に含む新たな DA 型増感材料の合成を検討しており、有機薄膜太陽電池の更なる高効率化を目指す。

また、本研究で合成したチオフェン誘導体(c), (d)および(e)を用いて、ITO 電極上に電解法を用いて重合を行い、吸収波長の測定を行う予定である。また、チオフェンのコア骨格を、異なるものに変えたドナー部位とアクセプター部位を有する誘導体の合成を試みる予定である。

### 4. 成果の発表等

発表機関名	種類(著書・雑誌・口頭)	発表年月日(予定を含む)
出版社 米国化学会 (J. Phys. Chem. A)	学術雑誌 (英文)	2015 年 7 月
出版社 MDPI (Crystals)	学術雑誌 (英文)	2015 年 4 月 29 日
日本化学会 第 95 春季年会 (2015)	ポスター	2015 年 3 月
The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)	ポスター	2015 年 12 月