

研究報告書

「電子スピンコヒーレンスによる有機太陽電池基盤の電子伝達機能の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 小堀康博

1. 研究のねらい

高い効率で光を化学エネルギーに変換する太陽光発電素子の開発は、これからのエネルギー・環境問題の解決において極めて重要である。次世代太陽光発電素子として有機高分子などの半導体材料が期待されている。高い効率で太陽光を化学エネルギーに変換するナノ有機分子システムを合理的に設計するには、光エネルギー変換プロセスに重要な役割を果たす光電荷分離状態の電子構造や立体的配置と電子的相互作用との関係を明らかにすることが極めて重要である。しかしながら、光エネルギー変換効率に極めて重要な電子的相互作用に対する立体構造などの分子論的役割について実験的に明らかになっていない。色素増感型太陽電池や有機半導体を用いた高分子塗布型の有機薄膜型太陽電池において、半導体の表面・界面の環境や色素分子の吸着・接合の状態が著しく不均一であることが知られている。従来の時間分解分光法やX線構造解析法では、このような不均一半導体界面において分子の立体配置や半導体表面準位と色素間の距離がどのように光電荷分離過程によるエネルギー変換効率に寄与するのかを分子レベルで精密に観測することは不可能であった。よって、太陽電池において、初期光電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用の研究は皆無であった。小堀は電子スピン量子コヒーレンスがどのように電荷分離状態の電子スピン共鳴スペクトルや量子ビートに反映されるかを表し、独自に光電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用を同時に決定する基本原理を構築した。

以上の背景を踏まえ、本研究では、有機太陽電池基板や有機薄膜太陽電池の不均一環境において、光誘起電荷分離過程で生成する常磁性活性種の動的スピン状態における量子コヒーレンスを高速時間分解電子スピン共鳴法で観測する。得られた時間分解スペクトルおよび量子ビート信号から、不均一な半導体基板の界面における電子構造、分子立体配置、距離、電子的相互作用、電子移動速度、分子運動を正確に決定する方法論を開発する。電荷再結合過程を抑制しかつ効率よく半導体から電極へと電子・正孔輸送を行う半導体基板上の分子立体配置、距離を正確に求め、基板表面・界面において光照射初期段階で生成する電荷分離状態の立体構造およびその電子軌道がどのように電子伝達過程を制御するのかを電子スピンの量子力学的性質に基づき測定する。以上により光電変換効率の高い太陽電池基板の評価手法を確立する。

2. 研究成果

(1) 概要

共役系高分子とフラーレン誘導体による混合膜を光活性層に用いる有機薄膜太陽電池の

開発が次世代の低コスト太陽電池として大きな注目を浴びている。この材料として poly(3hexylthiophene) (P3HT) などポリアルキルチオフェン(P3AT)を p 型半導体、フラーレン誘導体である[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid (PCBM)を n 型半導体として用いるブレンド膜は、バルクヘテロ接合による特徴的なドメイン層界面を形成する光活性層の代表例として基礎研究が盛んに行われるようになってきた。P3HT:PCBM ブレンド膜の光励起初期過程において P3HT/PCBM ドメイン間の光電荷分離が高速で起こることが知られており、さらにこの初期過程では、界面で生成する電荷移動錯体(P3AT⁺ PCBM⁻)が効率の良い正孔、電子の電極への輸送に重要な役割を果たすことが報告された。これらの結果は、不對電子間距離が近接した電荷移動錯体に生じる静電相互作用のポテンシャル障壁を乗り越えたキャリア拡散が高い量子効率で高速に起こることを意味している。このような誘電率の低い有機化合物による固体環境場で、電荷解離を有為に起こす根源的な仕組みは大きな謎に包まれている。小堀は電子スピン量子コヒーレンスがどのように電荷分離状態の電子スピン共鳴スペクトルや量子ビートに反映されるかを表し、独自に光電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用を同時に決定する基本原理を構築した。この原理により本研究では、時間分解電子スピン共鳴(TREPR)法を用いてブレンド膜の相界面における光誘起電荷分離過程を低温($T = 77$ K)で観測し、電荷分離状態の立体配置や交換相互作用を決定した。短寿命電荷分離状態の立体構造¹⁻⁵、電子的相互作用¹⁻⁵およびスピン緩和速度^{4,5}を特徴付ける方法論を確立し、効率よく電荷解離が起こる分子機構^{4,5}と、界面電子-正孔対の電子状態⁵が初めて詳細に明らかにされた。

(2) 詳細

研究テーマ A「有機薄膜太陽電池基板の作成および時間分解電子スピン共鳴による解析」

ここでは、有機薄膜太陽電池において、光電変換効率の高い太陽電池基板状態を分子設計するために、不均一な半導体薄膜内部における界面の電子構造、分子立体配置、距離、電子的相互作用、電子移動速度、分子運動を正確に決定した。

まず、高感度空洞共振器を有する電子スピン共鳴装置(EMX plus premium)を導入し、様々な温度範囲でナノ秒時間分解電子スピン共鳴計測を効率的に行うための装備、および計測プログラムの立ち上げを行った。有機薄膜太陽電池の光活性層を形成するポリチオフェン(P3HT)-フラーレン誘導体(PCBM)混合膜試料を作成し、その光照射によって生成する初期電荷分離状態の時間分解電子スピン共鳴スペクトルを77K の条件下で観測することに成功した。さらに、光誘起電荷分離過程で生成する常磁性活性種の動的スピン状態における高速量子コヒーレンスを考慮に入れた電子スピン共鳴信号解析の理論的枠組みを完成させた。この量子論モデルを用い、得られた時間分解スペクトルの解析を行った結果、不均一な半導体基板の P3HT-PCBM 界面において生成する初期電荷分離状態の電子構造、分子立体配置、反応距離、電子的相互作用、電荷解離速度に関する正確な情報を得ることに世界で初めて成功した。さらにスピンコート法を用いて、有機薄膜太陽電池の光活性層を形成するポリチオフェン(P3AT)-フラーレン(PCBM)混合膜試料を作成し、時間分解電子スピン共鳴スペクトルおよび、量子ビートを様々な温度条件で観測し電荷分離状態における分子立体配置・電子的相互作用ならびに電荷解離ダイナミクスを特徴づけた^{4,5}。得られた電荷分離状態のナノ構造

(Figure 1)から、相界面において、PCBM 底部の五員環や六員環が P3AT 表面のチオフェン環と平行に向き合った錯体(Figure 1b)を形成していることが分かった。これは電荷移動吸収帯が現れ、かつ高速な電荷分離過程が起こることを合理的に説明している。さらに、P3AT 励起状態から PCBM への電子注入直後、電子-格子結合による高速なホールの解離により非局在化したポーラロンと

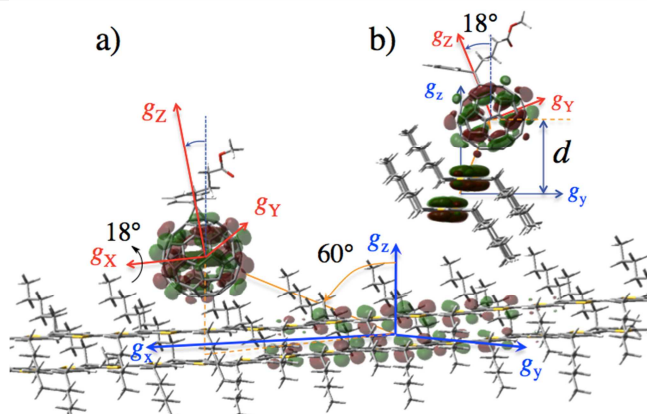


Figure 1. P3HT:PCBM ブレンド膜の界面で生成した光電荷分離状態の立体構造

PCBM アニオンラジカルによる長距離電荷分離状態が生成することが明らかになった。(Figure 1a) また、得られたスピン格子緩和は低温固体環境下で知られている長距離電荷分離状態の緩和よりも高速($\tau_1 = 0.5 \mu\text{s}$)であることから、この電子-正孔対は高い分子運動性を有していることが分かった。以上の結果より、P3AT:PCBM 界面において生成する P3AT 結晶相の格子運動(フォノン)による電子-格子結合が、電荷移動錯体に生じる静電引力を振り切る電荷解離に重要な役割を果たすことが明らかになった⁴。

種々の方法で作製された P3AT:PCBM ブレンド膜から得られた光電荷分離状態について、立体配置、電子的相互作用に対する熱アニール処理効果(Figure 2 右)および、P3AT アルキル基の鎖長効果を TREPR 法により調べた⁵。特にアルキル鎖の延伸により、界面電子-正孔対の正孔部位が P3AT ドメイン領域のチオフェン環が積層する方向へとより解離した立体配置が得られた。この結果は鎖長の拡張に伴うポリマー振動モードの増加によって、P3AT 積層方向へと電荷解離が促進されたことを示しており、既に述べたフォノンによる解離機構を強く支持している。

スピン双極子間相互作用により決定された電子-正孔間距離を横軸にとり、得られた電子的相互作用の値をプロットした結果、電子的相互作用が単一指数関数で減衰することが明らかとなった(Figure 2 左)。さらにその指数の減衰因子として $\beta_e = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ が得られた。この値は、DNA 二重らせん鎖の T 塩基を介した長距離電荷分離状態($G^+-(T)_m-S^-$ ここで、G = guanine, T = thymine, S = *trans*-stilbene)で報告されたもの³よりもはるかに緩やかな電子的相互作用の減衰を示した。この結果は、長距離電荷分離状態の電子的相互作用が、 π スタッキングで隣接しているブリッジ部位間の相互作用により生成すると考えること(超交換機構)で合理的に説明することができる。すなわち、DNA 二重らせん鎖のブリッジ部位である T 塩基を介した相互作用では、 G^+ の不对電子軌道は T 塩基の HOMO 準位に比べて十分高いトラップとなって

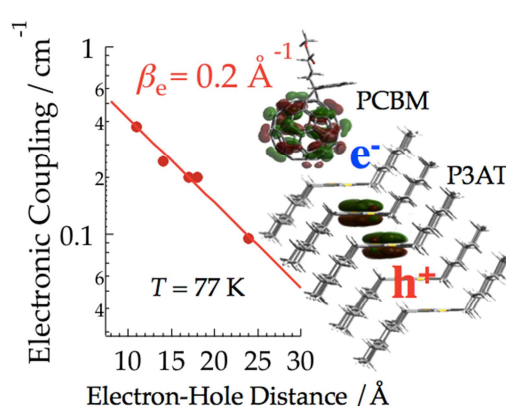


Figure 2. P3AT:PCBM の界面光誘起電荷分離過程で生成した電子-正孔対の電子的相互作用に対する解離距離依存性

いる。一方、Figure 2 の系では、ポリマー分子の自己集合による結晶性で生成した正孔による不対電子軌道はブリッジ部位に相当する P3AT の HOMO 準位とエネルギー的に近い位置にあるため、より離れた距離への電荷のトンネリングが可能となり電荷は空間的に大きく広がっている⁵。以上の結果から、本測定で得られた電子-正孔対の正孔準位は P3AT 結晶層の価電子帯に極めて近接した非局在化状態にあり、界面電荷分離による光電流の高効率生成に極めて重要な役割を果たしていることが初めて明らかになった。

研究テーマ B「色素増感太陽電池基板の作成および時間分解電子スピン共鳴による解析」

色素増感太陽電池において、光電変換効率の高い太陽電池基板状態を分子設計するために、不均一な半導体基板の表面・界面における電子構造、分子立体配置、距離、電子的相互作用、電子移動速度、分子運動を正確に決定することを目的として電子スピン共鳴研究を行った。亜鉛ポルフィリン類を色素として酸化チタンナノ粒子に吸着したナノ粒子を作成した。得られたナノ粒子において、時間分解電子スピン共鳴システムによって、77K から室温の範囲で光電荷分離状態の測定を試みたが、電荷分離状態に帰属される信号が得られなかった。

平成 25 年度には、九州工業大の早瀬修二教授および尾込裕平助教との共同研究により、酸化チタン多孔質に鉛ペロブスカイトをスピンコート法により展開したガラス基板について、時間分解電子スピン共鳴測定を行う方向に向かった。77K および 150K の各温度について、電荷分離状態による信号を確認した。得られた g 因子の値から、ペロブスカイト太陽電池におけるキャリア生成初期過程と不対電子軌道を形成するキャリア中心を初めて実験的に特徴付けた。

研究テーマ C「有機薄膜太陽電池の時間分解電子スピン共鳴測定による動作解析」

筑波大の丸本准教授と共同研究を行い、ポリチオフェン-フラーレン混合膜を光活性層に持ち、ホール輸送層を透明電極にコーティングした有機薄膜太陽電池 (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Pd/LiF/Al) について、光照射による時間分解電子スピン共鳴スペクトルを観測した (Figure 3)。電子スピン共鳴測定用に開発された有機薄膜太陽電池をマイクロ波空洞共振器に導入後、レーザー照射を行い、スペクトルの経時変化を観測した。電池において初期に生成する電荷分離状態の立体構造構造が決定 (Figure 1) され、解析から不対電子間が 1.3 nm 離れた電荷分離状態を特徴付けることに成功した。

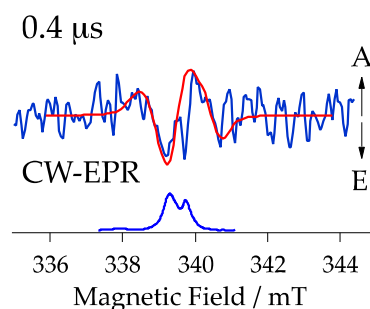


Figure 3. P3HT:PCBM を光活性層に持つ有機薄膜太陽電池で観測された時間分解電子スピン共鳴スペクトル

3. 今後の展開

有機太陽電池が動作する条件下において時間分解電子スピン共鳴測定を行う。電荷分離したフリーポラロンの生成および電荷ホッピングダイナミクス、およびキャリアがホール輸送層に到達し、電極までに至る過程、のすべてを時系列で追跡し、各過程において、光電変換の分子機構を明らかにする。さらに初期電荷分離構造に対する短絡効果や電場効果を観測することによ

って、光電流生成に直接的に貢献する界面電荷分離状態の構造や電子状態をより具体的に明らかにする。

近年急速に開発が進展し世界的な注目を集めているペロブスカイト型太陽電池について、初期電荷分離構造やキャリア生成過程および、不對電子軌道による電子構造を時間分解電子スピン共鳴法によって明らかにし、効率よく光電変換をおこす根源的機構の解明に結びつける。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本成果は、世界で初めて有機太陽電池で初期に生成する電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用を精密決定することに成功し、界面電荷解離機構と電子状態の両者を詳細に明らかにしたものである。申請時に計画した研究のねらいをほぼ計画通りに実行し達成することができた。本成果は今後の有機系太陽電池をはじめとした有機太陽電池デバイス開発に不可欠な半導体分子の制御や設計・合成に明確な指針を与えるもので、さらなる高効率化実現の加速に貢献することができる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、光照射初期に生成する電荷分離状態において、電子スピン関数の干渉で生じる量子コヒーレンスの効果を時間分解電子スピン共鳴法により計測して、不均一な各分子の立体配置に対して、電子軌道の重なりを表す相互作用を決定し、光電変換効率の高い基板状態を評価する。この手法によって、色素増感型太陽電池や有機薄膜太陽電池の不均一系基板において効率よく電子・正孔輸送を行う表面・界面状態をナノメートルスケールで鑑定する方法論を確立することを目指している。

本計測装置システム立ち上げからスタートし、オリジナルな高速時間分解電子スピン共鳴法により有機薄膜太陽電池の作動機構の解析を行い、光電変換の初期過程で興味深い知見を得ることができた。具体的には、P3HT-PCBM系太陽電池において、初期の電荷分離状態からP3HTとPCBMの立体配置を決定するとともに、P3HT結晶層のフォノンによる電子-格子結合が、電荷移動錯体に生じる静電引力を振り切る電荷解離に重要な役割を果たすことを明らかにした。本評価手法の適用により、電子スピンコヒーレンスにより不均一な有機薄膜太陽電池の光電荷分離状態の立体構造と電子的相互作用を決定できること、また、ポリアルキルチオフェン(P3AT)とPCBMの界面での光電荷分離へのアルキル鎖長の効果等を明らかにするなど、基礎研究として重要な結果が得られ、当初予定していた課題を概ね達成した。また、他のさきがけ研究者との積極的な共同研究により、時間分解ESR法の太陽電池への適用を進めたことは評価に値する。さきがけ研究期間中に、原著論文5報、プレスリリース2件等、十分な研究成果を発信している

一方、本評価方法で得られた成果により、どのようにすれば有機薄膜太陽電池の高効率化を達成できるのかについて、明確な提案が示されていない。例えば、フォノンにより電子-正孔対の解裂が起こることは、レーザー分光法によっても既に示されているように、他の解析法で

得られている知見と比較して何が新しいのか、明確に示せていない。

本研究で得られた成果をどのようにすれば高効率系につなげることができるのか指針を示して欲しい。また、他の研究機関との共同研究へ発展させ、材料研究者の分子設計の助けとなる研究に展開させ、多数の系で系統的な研究を進める必要があり、引き続き研究を進めてほしい。太陽電池が動作する条件下において測定し、電荷分離過程から電極による電荷補足に至る光電変換の分子機構を明らかにすることや種々の共役高分子やペロブスカイト太陽電池の動作原理を分子構造論的に明らかにし、高効率な光電変換を起こす根源的な機構の解明に結びつけることを期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Kobori Y., Fuki M., Murai H. "Electron Spin Polarization Transfer to the Charge-Separated State from Locally Excited Triplet Configuration: Theory and Its Application to Characterization of Geometry and Electronic Coupling in the Electron Donor-Acceptor System" *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114 (45), 14621-14630.
2. Kobori Y., Fuki M., "Protein-Ligand Structure and Electronic Coupling of Photoinduced Charge-Separated State: 9,10-Anthraquinone-1-Sulfonate Bound to Human Serum Albumin" *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16770-16773..
3. Carmieli, R.; Smeigh, A.; Conron, S. M.; Thazhathveetil, A.; Fuki, M.; Kobori, Y.; Lewis, F.; Wasielewski, M. "Structure and Dynamics of Photogenerated Triplet Radical Ion Pairs in DNA Hairpin Conjugates with Anthraquinone End Caps" *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 11251.
4. Kobori Y., Noji R., Tsuganezawa S. "Initial Molecular Photocurrent: Nanostructure and Motion of Weakly Bound Charge-Separated State in Organic Photovoltaic Interface" *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (4), 1589-1599.
5. Miura T., Aikawa M., Kobori Y. "Time-Resolved EPR Study of Electron-Hole Dissociations Influenced by Alkyl Side Chains at the Photovoltaic Polyalkylthiophene:PCBM Interface" *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 30-35.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. Yasuhiro Kobori "Time-Resolved EPR Characterizations of Geometries and Electronic Couplings in the Photoinduced Charge-Separated States of Porphyrin-Fullerene Dyads Bridged by Oligosilanes" (招待講演) 7th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 大韓民国 済州島 2010/10/14.

2. Yasuhiro Kobori “Orientational Structures and Electronic Couplings of Photoinduced Charge-Separated States in Human Proteins” (招待講演) International Conference “Spin physics, spin chemistry, and spin technology” ロシア共和国 Kazan 2010/11/3.

3. Yasuhiro Kobori, Masaaki Fuki “Orientational Structures and Electronic Couplings of the Photoinduced Charge-Separated States in Proteins” (招待講演) International Workshop “Advanced ESR Studies for New Frontiers in Biofunctional Spin Science and Technology” (AEBST 2011) 神戸大学 2011/11/13.

4. Yasuhiro Kobori “Connection between Protein Nanostructures and Electronic Couplings in Photoinduced Charge-Separated States” (招待講演) 2012 年光化学討論会国際シンポジウム “Photo-induced Electron and Spin Dynamics in Nanoscale Materials and Systems” 東京工業大学 2012/9/13.

5. Yasuhiro Kobori “Connection between Protein Nanostructures and Electronic Couplings in Photoinduced Charge-Separated States” (招待講演) 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2012) Beijing, China 2012/10/12.

他 48 件

著作物

1. 小堀康博、婦木正明「最新のトピックス:タンパク質によるエネルギー変換のしくみー人工光合成に向けて」化学, 化学同人, 京都, Vol.67, No. 2, 70-71, (2012).

2. 小堀康博「総説:タンパク質の光エネルギー変換機構:光電荷分離のダイナミクスと構造解析の最前線」光化学, 43, 134-141 (2012).

3. 小堀康博「分子光化学の原理」(翻訳) 山内清語・小堀康博(分担:2.22 から 2.40 節)小堀康博(分担:3.12 から 3.27 節) 丸善出版 2013/7/30.

プレスリリース

1. 「たんぱく質の光エネルギー変換の仕組みを解明」(2011 年 10 月)
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20111006-1/index.html>

2. 「有機薄膜太陽電池で電流を効率よく発生させる仕組みを実験的に解明」(2013 年 12 月)
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20131225/index.html>