

【最終講義】何を志向して「教育及び研究」を実践してきたか

金沢大学名誉教授 高橋 光信

1. はじめに

最終講義(2020年3月24日実施)に際して「主テーマを何にしようか」と思案したとき、将来に亘って科学技術に携わって行く若い皆にとって、何となく栄養(?)になると思える話しを退屈しないで聞いてもらいたいと思った。この目的を達成できるかどうか自信はないが、皆とワイワイ云いながら研究を進めてきたその時々において、何を志向していたか、それがどのように結実したか、を話したいと思った。これらの研究エピソードは、時機を捉えて個別に話した記憶はあるが、大勢の前でまとまった話をするのは初めてである。

金沢大学で教鞭をとった40年間を振り返って最も思い出深いことは、学生や共同研究者と挑んだ「有機薄膜太陽電池(OPV)の研究開発」である。有機薄膜太陽電池(OPV)という言葉は部外者には耳慣れないと思うが、発電材料としてシリコンの代りに有機半導体を用いた太陽電池である。有機物と云えば、多くの方はプラスチックを想起し、「太陽光にさらされると色褪せたり脆くなったりするプラスチックを使った太陽電池ですか?」と意外に思われるだろう。20年程前まではそのように考えている専門家も多くいたが、技術が進歩して、OPVへの期待が少しずつ高まっている。有機太陽電池の研究開発はエネルギー問題や国策と密接に関連して流行り廃りを繰り返してきたが、そういう中で、非力ながらも、1980年代半ばから一貫してOPVの研究開発を継続できたことは誇りである。「有機物で実用に耐え得る太陽電池になりますか?」という懐疑的な外野の目を振り払い、研究資金確保に苦労しながらも、多くの学生の卒論課題、修論課題、そして博論課題として、学生達的能力開発のための題材としながら、実用化を意識して基礎研究を積み重ねてきた。このOPVの研究開発を振り返ってみたい。

2. 光合成明反応に魅せられて

私が「有機物を使って光エネルギーを人類にとって使いやすい電気エネルギーに変換したい」と思って研究を始めてから30年以上になる。植物の営みである光合成、その中でも特にその明反応に魅せられたのが、有機系太陽電池の研究を始めた動機である。光合成では、二酸化炭素と水を原料として、葉緑素が太陽光エネルギーを吸うことによって糖が生成する。意外に思われるかもしれないが、葉緑素が太陽光エネルギーを吸って稼働している部位

は、正に発電所として機能している。つまり、葉緑素の構成物質であるクロロフィルが光励起して、電子と正孔の流れを創り出している。有機系太陽電池は、この自然界の営みを手本にした太陽電池なのである。とは云っても自然界は神秘的で、その発電メカニズムを正確に知ることも模倣することも容易ではない。

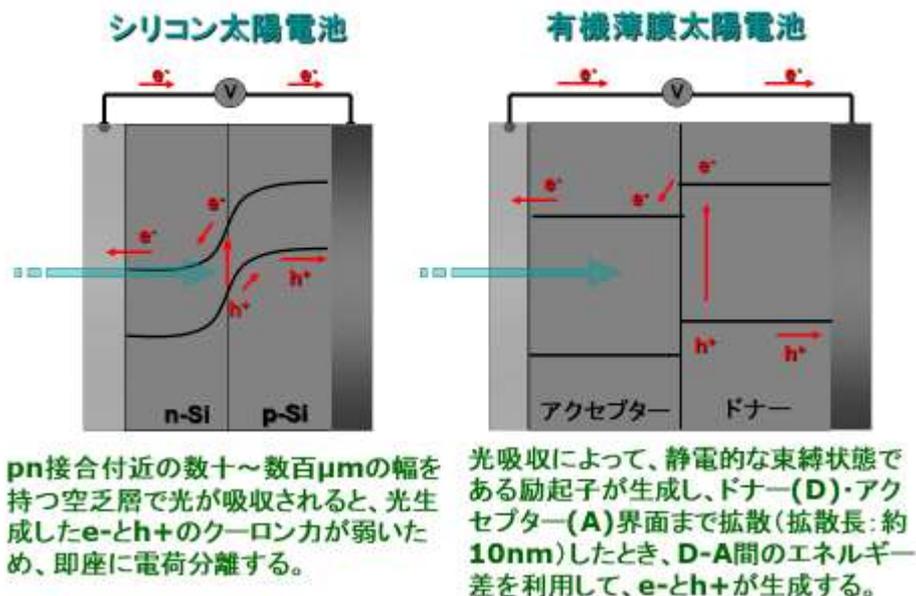
OPV の研究の始まりは、Kearns と Calvin によって、光合成系のモデルとしての学問的興味から始まったとされる。【文献：D. Kearns and M. Calvin, *J. Phys. Chem.*, **29**, 950-951 (1958)】私の目を引いた初期の OPV 論文は、メロシアン色素膜/Ag のショットキー接合を有する素子でのエネルギー変換効率 0.7% の報告であった。【文献：D. L. Morel et al., *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 495-497 (1978)】 私が OPV の研究を始めた当時、最も影響を受けた論文は【F. J. Kampas, K. Yamashita, and J. Fajer, *Nature*, **40**, 284 (1980)】であった。この論文は、クロロフィルモデル化合物であるマグネシウムポルフィリン薄膜を用いたショットキー型素子について扱ったものであり、比較的大きな光起電力効果を報告していた。この論文の共著者である K.Y. 先生の研究の素晴らしさに触発され、彼のグループの研究論文を 1980 年代後半から約 10 年間追いかけ、勉強させて戴いた。一度だけ、素子作製方法について教を乞うために K.Y. 先生に手紙を送ったところ、大変丁寧な返信を戴き感激したことを覚えている。

1988 年と 1992 年の 2 つのノーベル化学賞の業績が、光合成明反応をより深く見つめることを可能にした。前者は、光合成の光反応中心、すなわち発電所として機能している部位で、クロロフィルなどの分子がどのように配置されているかを X 線結晶構造解析の手法を用いて解明した業績に対して授与された。ナノメートルオーダーで分子が精緻に配列されていることが、この研究で明解に示された。後者は、電気の正体である電子と正孔がスムーズに分子間を流れる電子移動理論を解明したマーカス先生の業績に対して授与された。これらの業績は有機系太陽電池の開発に直接的に役立った訳ではないが、「光合成における光反応中心での発電のためのエッセンスを明確にし、有機系太陽電池の技術開発における突っ込みどころを絞り込むことを可能にした」と私は考えている。

そうこうしている内に、1996 年、2000 年、そして 2010 年と、有機系太陽電池において有望な構成材料となり得る物質の発見や合成法の開発に関わる研究業績に対して、3 つのノーベル化学賞が授与された。新物質であるフラーレンの発見、電気を通すプラスチックの発明、そして、これらを自在に創り出す化学合成法の開発である。電気を通すプラスチックの発明では白川先生が、新合成法の開発では根岸先生と鈴木先生がノーベル化学賞を受賞されたことは、皆の記憶にも残っているのではないだろうか。これらの研究業績が、2000 年初頭から現在に至る期間における有機系太陽電池の目覚ましい技術開発に繋がった。

ここで、図「無機系と有機系太陽電池の電荷生成原理の違い」を見ながら、簡単にその違いを俯瞰してみる。シリコン太陽電池の発電部分は、*pn* 接合と呼ばれる数十～数百マイクロメートルの比較的広い領域である。この *pn* 接合部分に光が当たって電子と正孔が生成し、さらにそれぞれが反対方向に移動して電子と正孔が取り出されて初めて電気として使えることになる。一方、OPV の発電部分は電子ドナーと電子アクセプターの接触界面である。この界面から、分子サイズの数十倍の長さに相当する 10 ナノメートル程度の範囲に位置するドナー分子とアクセプター分子のみが、光電荷分離に関与する。また、有機薄膜は電気を通しにくい材料のため、極薄膜として用いざるを得ない。つまり、沢山の電荷を有機発電層で発生させるためには、発電部分であるドナーとアクセプターの接触界面をこの極薄膜全体に配置する必要がある。一方、この接触界面で光生成したマイナス電荷を持った電子とプラス電荷を持った正孔は、比誘電率の小さな有機材料中では中和して消滅しやすい性質がある。これらの正負電荷をクーロン引力から引き離して消滅させないためには、膜厚方向に電荷分離のための大きな電場が形成されること、そして正孔および電子が効率良く輸送される経路を設計することが必須となる。技術的に非常に難しい課題である。

無機系と有機系太陽電池の電荷生成原理の違い

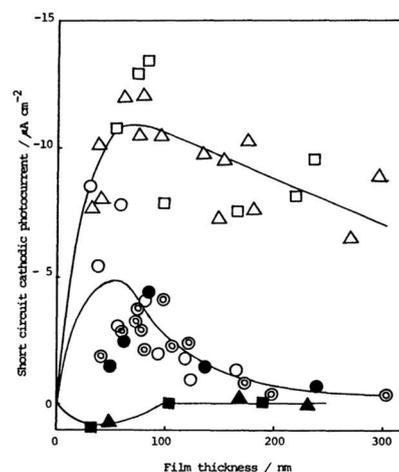
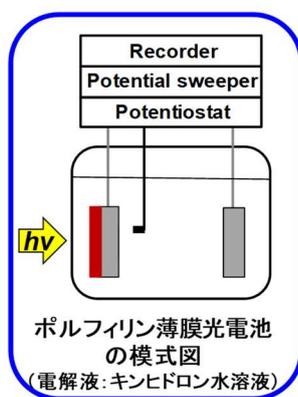
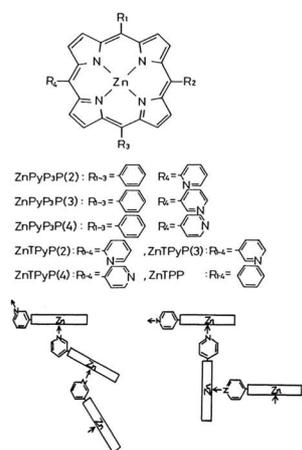


OPV の研究開発を始めた当初から、上記のような明確な問題意識を持って研究を進めてきた訳ではない。もがき苦しみ、その中から見出した特異な現象から突っ込みどころを見出

し、深く掘り下げていったというのが実際の所である。そのような地道な努力の積み重ねの中で、ターニングポイントとなった研究を、以下に幾つか紹介する。

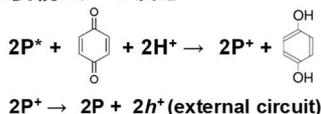
3. ポルフィリン薄膜を用いた湿式光電池：Photoelectrochemical Properties of Thin Films of Zinc Porphyrin Derivatives with Pyridyl Group, K. Takahashi, T. Komura, H. Imanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2, pp. 386-391 (1989).

この研究を始めた時期は、何を研究の主テーマに据えようかと悩んでいた時期であった。数年前から始めていた「有機色素薄膜を用いた湿式光電池に関する研究」と、内地留学制度を使って研究員として10か月お世話になった東工大理学部化学科の小林・海津研で教わった「ポルフィリン化合物の光化学」を単に合体させた安易な発想から研究をスタートさせた。テトラフェニルポルフィリン (H₂TPP)、テトラピリジルポルフィリン (H₂TTPyP)、これらの金属ポルフィリン化合物 (MTPP や MTPyP) を薄膜材料に用いた湿式光電池の研究は既に報告されていた。しかし、ポルフィリン環の4か所のメソ位のうち、3か所にフェニル基、そして1か所だけにピリジル基を持つ希少なポルフィリン化合物 (H₂PyP₃P や MPyP₃P) を使った湿式光電池の研究は世界中で誰もやっておらず、唯々珍しい現象が観測されることを願って、私自身の手で実験を開始した。

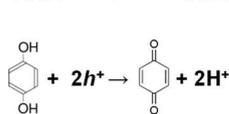


Dependence of short circuit photocurrents of zinc porphyrins on film thickness in 0.01 M quinhydrone aqueous solution containing 0.2 M KCl at pH 5. A white light source was a 500 W xenon lamp.
 ●: ZnTPP, ○: ZnPyP₃P(2), □: ZnPyP₃P(3), △: ZnPyP₃P(4), ●: ZnTPyP(2), ■: ZnTPyP(3), ▲: ZnTPyP(4).

ポルフィリン薄膜上での光化学反応
と後続カソード反応



対極でのアノード反応



ポルフィリン化合物を用いた湿式光電池

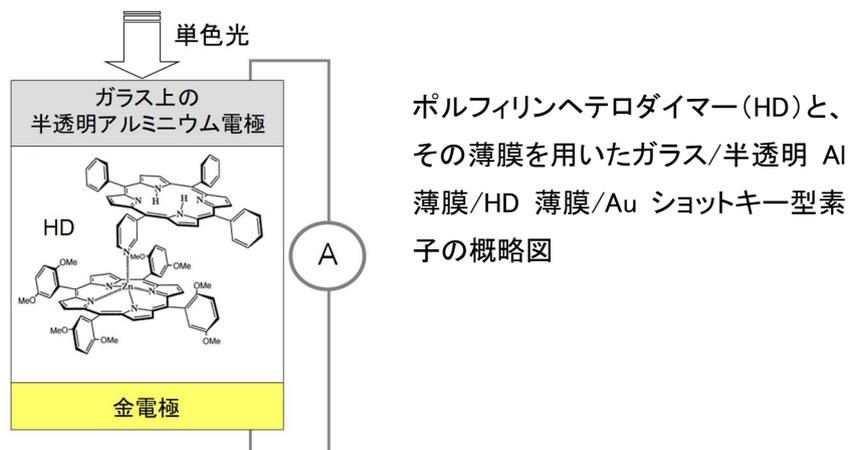
この思いが通じたのか、亜鉛イオンを含む ZnPyP₃P を有機薄膜とした湿式光電池では、ZnTPP などを使った時に比べて短絡電流が数倍大きくなるという現象を見出した。亜鉛ポルフィリン類とピリジンの配位化学を溶液中や固体膜で検証することにより、ZnPyP₃P 中のピリジル基が異なる ZnPyP₃P 分子の中心亜鉛イオンに軸配位して、ZnPyP₃P 分子が幾つか連なった線形オリゴマーを形成することが分かった。これが光電変換特性の改善に繋がった。多分、このような自己組織化によって、電荷キャリアの輸送に好都合な分子配列となったものと推定される。偶然の発見とは云え、配位化学が光電池の性能改善に繋がったことに大きな感動を覚えたことを、今も鮮明に覚えている。この研究成果を発表した 3 年前の 1986 年に、Tang が *pn* 接合を模した積層型 OPV (*p* 型材料：銅フタロシアニン、*n* 型材料：ペリレン誘導体) を発明し、エネルギー変換効率 1% を報告していた。このことも念頭にあり、フタロシアニンと類似の化学構造を持つポルフィリン色素を使った OPV の研究を展開し発展させたいと云う思いが、私の中に芽生えた。

4. 光合成明反応中心のスペシャルペアを模した化合物を用いたショットキー型素子：

Enhanced Quantum Yield in Porphyrin Heterodimer Solar Cells, K. Takahashi, H. Nanbu, T. Komura, K. Murata, *Chem. Lett.*, **4**, 613-616 (1993).

この研究に着手したのは、前述したような湿式素子から脱却して乾式のショットキー型素子をなんとか作製し評価できるようになったものの、研究内容のオリジナリティについて悩んでいた時期であった。この当時、低スペックながら真空蒸着装置を手に入れ、自作のスピコーターや光電流作用スペクトル測定装置などを準備するのに汲汲としていた時期でもあった。思いつくことは何でもやってみようということで、手近にあった私自身で合成したポルフィリン化合物を、実験を担当してくれた H.N.君に片っ端から提供してショットキー型素子の作製・評価をしてもらった。その化合物の一つが、メソ位に 1 つだけピリジル基を有する希少なポルフィリン H₂PyP₃P であった。ZnPyP₃P 固体では、Zn ポルフィリン分子中のピリジル基が別の Zn ポルフィリン分子の Zn²⁺イオンに軸配位して線状オリゴマーを形成しており、これが光電変換に有利に働くことを我々は既に見出していた。このようなポルフィリン化合物の配位化学から、H₂PyP₃P と ZnTPP を非配位性溶媒のクロロホルムにそれぞれ溶かして混合すれば、これらのポルフィリン化合物から成るヘテロダイマー (HD) を形成するのではないかと予想した。この HD 固体膜が光電変換にとって有利に働くのではないかと、漠然とした期待を抱いた。この時期、光合成細菌の光反応中心ではスペシャルペアと呼ばれるマグネシウムクロロフィルから成るホモダイマーが重要な役割を担ってい

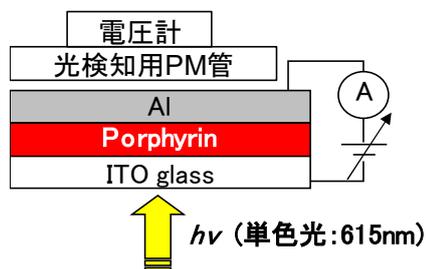
ることが、漸く分かってきた時期であった。



同じようなダイマー構造を持ったこの HD を使って、何か変わったことが起これば良いなと、深く考えることもなく漠然と思っていた。H.N.君から「H₂PyP₃P と ZnTPP を混ぜて素子を作ったら、性能が凄く良くなりました。」との報告を受けたときは、嬉しさよりも驚きが先に立ったように記憶している。性能改善の理由は兎も角、新しい発見をしたことに大いに感動した。この現象の発見は、私の OPV 研究にとって大きなターニングポイントになった。このような HD を用いると光電流が極端に増加するのは何故か、真相は直ぐには正確に解明できなかったが、ワクワク感は格段であった。この光電流増強現象の発見が、30 年間という長きに亘って OPV 研究に深く関わって来られた第 1 の要因ではなかろうか。

5. Al/色素界面を有するショットキー型素子は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子になっていないのでは？ : Photocurrent from photocorrosion of aluminum electrode in porphyrin/Al Schottky-barrier cells, K. Murata, S. Ito, K. Takahashi, B. M. Hoffman, *Applied Physics Letters*, **71** (5), pp. 674-676 (1997).

共同研究者の K.M.博士に「未封止の Al/色素界面を有するショットキー型素子に大気中で光照射すると、時間経過とともに光電流が減衰する。この減衰の程度が湿度の高いときに実験するほど大きいことから考えると、観測される光電流は Al の酸化腐食に起因するものであり、真の太陽電池になっていないのではないかと思っている。」と相談した。K.M.博士は、酸化腐食により酸化アルミニウム Al₂O₃ になると仮説を立てて実験系を組んだ。Al₂O₃ 超薄膜は透明なので、半透明 Al と ITO 電極から成る Al/ポルフィリン/ITO 素子の光電流と光透過率の経時変化を同時測定し、流れた電気量から算出した生成 Al₂O₃ の物質量と、透過率の



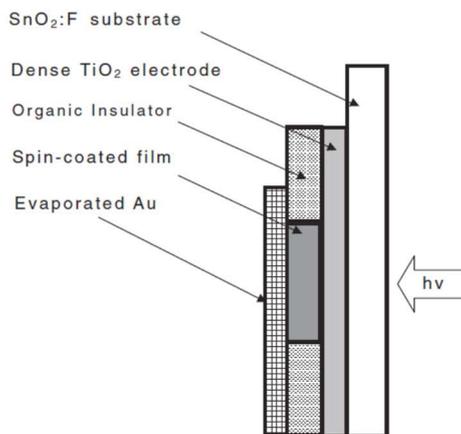
K.M.博士の考案した実験装置の概略

変化量から見積もった生成 Al_2O_3 の物質量を比較した。これがピッタリと合致したのである。ということは、このショットキー型素子で得られた光電流のほぼ 100%が Al の酸化腐食によるものであることが、実験的に証明されたことになる。Al/色素界面を有するショットキー型素子で観測される光電流が真の光電変換によるものではなく、Al の酸化腐食によって駆動する一種の光電池であることを明確にした実験となった。「やっぱりか」と非常に残念な気持ちだったが、実用を目指して OPV を開発するという夢に向かって「ここで Al/色素ショットキー型素子と決別して新たな素子構造および電極材料を見つけ出さねば」と踏ん切りをつける重要な分岐点となった。

6. 真の OPV を作りたい!!! : Merocyanine Dye-Sensitization of Polythiophene in a Conjugated Polymer/ TiO_2 p-n Hetero-Junction Solar Cell, K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, J-I. Nakamura, K. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76** (12), pp. 2277-2283 (2003).

色素増感太陽電池 (DSC) のメソポーラス TiO_2 電極では、透明導電性ガラス (FTO) とメソポーラス TiO_2 の間に緻密な TiO_2 層を挿入して、FTO と I_3^- イオンの接触を避けて逆電子移動を防いでいる。この透明で緻密な TiO_2 層が半透明 Al 電極の代替になるのではないかと考え、このことを博士後期課程に在籍していた K.I.君に伝えて、彼の二つ目の研究テーマとした。発電層にメロシアニン色素 (MC) とポリ 3-ヘキシルチオフェン (P3HT) のブレンド膜を用いた FTO/緻密 TiO_2 /MC+P3HT/Au 型素子を試作し、その光電変換特性を調査した。チタン(IV)イソプロポキッドからなる前駆体溶液を用いたゾルゲル法で製作する緻密 TiO_2 層を再現良く製膜することになり苦労したが、なんとか大気中製造した素子でも光起電力効果を観測することができた。この素子構造では、DSC と同様に、光照射面である透明 FTO 側から電子を取り出し、裏面 Au 電極から正孔を取り出している。この電荷取出し方向が従来の OPV (順型 OPV と呼称) とは逆であったため、このタイプのものは逆型 OPV と呼称された。エネルギー変換効率は大変小さなものだったが、兎も角、酸化腐食されやすい

半透明 Al 電極を化学的に安定な透明 TiO₂ に置き換えることで、光腐食電池からの脱却の第一歩を踏み出すことができた。



逆型 OPV の芽生えとなった素子の概略図

この研究成果は、光エネルギー変換効率が非常に小さかったために、世間からはほとんど注目されなかった。しかし、①大気中作製でも比較的劣化しない OPV となること、②窓材となる *n* 型 TiO₂ 薄膜を再現良く製膜することが逆型素子の発展には欠かせないことなど、この研究を通して世界に先んじて学ぶことができた。このことは、その後の高橋研での実用 OPV 開発に大いに繋がったものと思う。

7. 空气中で再現良く酸化チタン薄膜を製膜したい！！：Inverted bulk-heterojunction organic solar cell using chemical bath deposited titanium oxide as electron collection layer, T. Kuwabara, H. Sugiyama, M. Kuzuba, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *Organic Electronics*, **11** (6), 1136-1140 (2010).

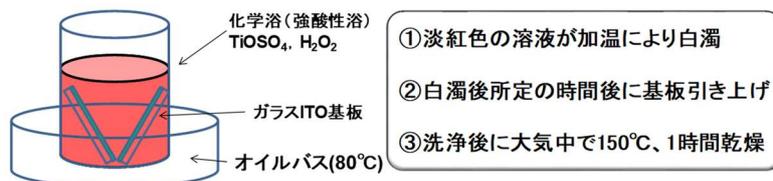
H.S.君には「電着 TiO_x 膜の創製と OPV への応用」という修論テーマを提示していた。ITO 上に TiO_x を電着するためには、チタン(IV)オキシ硫酸 (TiOSO₄) と過酸化水素を水中で反応させて“不安定イオン種 Ti(O)₂²⁺ (チタン(IV)過酸化物イオン)”を生成させることが必要であると、参考にした論文に記載があった。安定して電着 TiO_x 膜を得るためには電解浴を 0°C 付近までに冷やす必要があり、大変苦勞の多い実験であった。しかし、H.S.君の努力で、研究論文 (*Thin Solid Films*, **517**, 3766–3769 (2009)) として発表するまでの成果となった。この時期、H.S.君の横で同級生の M.N.君が、亜鉛を含む無機塩とイオウを含む有機化合物からなる化学浴 (水溶液) を加熱することによって、ITO 上に ZnS 薄膜を堆積させる研究を行っていた。それを横で見っていた H.S.君が、不安定イオン種 Ti(O)₂²⁺を含む化学浴を 80°C

程度に加熱するという行動に出た。なんと、 TiOSO_4 と過酸化水素を含む化学浴（強酸性水溶液）を入れたガラス容器の側壁にピンク色の美しい干渉縞が出現した。H.S.君は、このような簡単な方法で、チタン酸化物を含む美しい薄膜が製膜できることを発見した。この事実は直ぐに私に報告されたが、私はと云えば、不安定化合物を加熱する暴挙に対して、第一声「実験室で遊ぶな、危険ではないか。」と注意をしたように記憶しているが、余りに綺麗な干渉縞ゆえに、注意もそこそこに、次のような感嘆の言葉を発してしまった。「この膜は OPV の電子捕集層として使えるかもしれない！」

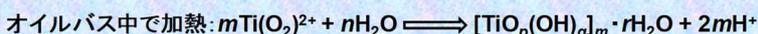
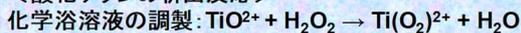
チタン(IV)イソプロポキシドが湿気によって直ぐに加水分解するため、ゾルゲル TiOx の製膜には大変な苦勞をしてきた。それが、いとも簡単な方法で、再現良く、空気中かつ水浴で製膜できてしまったのである。OPV の電子捕集層としても、ゾルゲル TiOx と同等以上のものとして使えることも分かった。実用 OPV を目指す上で、画期的な発見であった。丁度この時期、桑原貴之先生が高橋研に赴任して初めて行った逆型 OPV に関する研究論文 (*Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 1476–1482 (2008)) が世間に知られるようになり、逆型素子が少しずつ注目され始めていた。

2008 年に (株) イdealスターとの運命的な出会いがあった。上述した TiOx 化学浴析出法を発見した翌年の秋頃であったろうか。(株) イdealスターの K.O.博士の命令下、M.S.博士らが逆型素子製法をコピーするために高橋・桑原研にやってきた。化学浴析出 TiOx 膜を発見し、逆型素子にも使えることが実証された直後だった。この好機を捉えて、(株) イdealスターでの OPV 開発が加速した。

大気中作製・大面積化においてキーテクノロジーとなった 化学浴析出法による酸化チタン薄膜(電子捕集層)の作製



<酸化チタンの析出反応>



大気中作製が可能で簡便な酸化チタン製膜法



国内初の実用化 OPV(ガラス基板)
2015 年 4 月に JR 福島駅跨線橋の窓
に設置された。開発:(株)イデアルス
ター, 製造:(株)倉元製作所

8. フィルム OPV が空気中で作製できた!! : Flexible inverted polymer solar cells on polyethylene terephthalate substrate containing zinc oxide electron-collection-layer prepared by novel sol-gel method and low-temperature treatments, T. Kuwabara, T. Nakashima, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *Organic Electronics*, **13** (7), 1136-1140 (2012).

空気中で再現良く酸化チタン薄膜を製膜する方法を見つけたことで、空気中で逆型 OPV を安定的に作製することに成功した。しかし、ガラス ITO 基板を使っている限り OPV の優位性が出せない。一方、フレキシブル ITO 基板上にゾルゲル TiO_x を載せた OPV 開発は、既に S.U.君と I.S.さんの成果によって論文発表 (*Organic Electronics*, **12**, 113-118 (2011)) していた。この研究開発では電子捕集層としてゾルゲル TiO_x 膜を使っており、窒素雰囲気グローブボックスでの作業が必須であった。そこで、空気中製造を目指して化学浴 TiO_x をフレキシブル ITO 基板上に製膜することを試みたが、見事に失敗した。フレキシブル基板上のアモルファス ITO は、強酸性の TiO_x 化学浴に浸して 80°C程度に加熱すると溶けてしまったのである。このような経緯から、T.N.君には、是非とも「フレキシブル ITO 基板上に低温製膜でき、電子捕集層として十分機能する ZnO 前駆体を開発してください。」と伝えて修論テーマとした。

この当時、OPV に使えるようなシート抵抗の小さなフレキシブル ITO 基板を入手することに非常に苦労していた。以前から親交のあった(株)麗光の K.K.氏がタイミングよく来校してくれ、快くフレキシブル ITO 基板の提供を約束してくれた。後は低温処理で機能する ZnO の開発のみとなった。



南三陸町(宮城県)サンサン商店街に、東日本大震災からの復興のシンボルとして設置されたフレキシブル OPV(2018年4月に撮影)開発・製造:(株)イデアルスター、(株)MORESCO

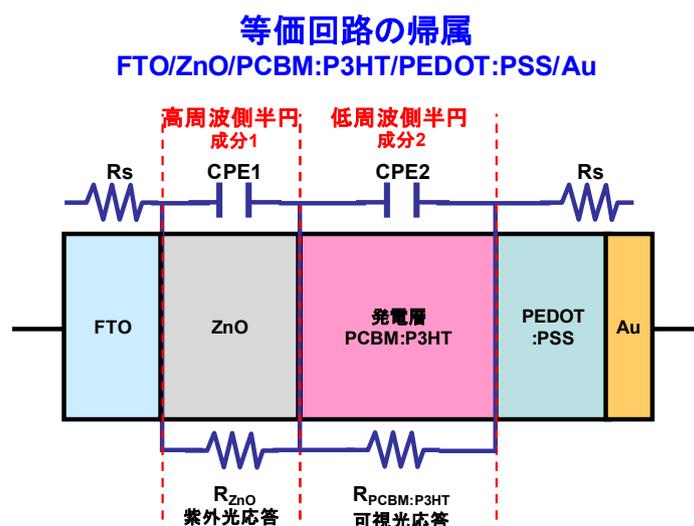
ZnO 前駆体溶液として既に知られていた酢酸亜鉛とエタノールアミンを含む 2-メトキシエタノール溶液を使って、スピコーティングにより ZnO 薄膜を低温製膜したが、OPV 性能がガタ落ちになり、再現性も出なかった。スプレー熱分解法を使って ZnO を低温製膜する前駆体溶液として、 $Zn(acac)_2$ が亜鉛源として使われている文献を見つけたが、スピコーティングで用いる前駆体溶液としては溶解度不足であった。この亜鉛源の溶解度を稼ぐために「アセチルアセトン (acac) を過剰に添加してみても、配位子として亜鉛イオンに付加して $Zn(acac)_3^-$ を形成し、溶解性が良くなるかも。」という私の仮説も不発に終わり、T.N.君の修論テーマを見直さなければと切羽詰まった状況になった。これを救ってくれたのが、桑原先生と T.N.君の忍耐力であった。acac を添加した溶液を一晩攪拌し続けると、なんと $Zn(acac)_2$ が溶けたのである。ビックリであった。この前駆体のスピコート膜を 100°C の低温で乾燥処理することで、OPV の電子捕集層として十分機能する ZnO 薄膜の製膜に成功した。空気中で、塗るフレキシブル太陽電池を作ることに成功したのである。

9. 電流電圧曲線だけでは OPV の中身が理解できない!! : Characterization of inverted-type organic solar cells with a ZnO layer as the electron collection electrode by ac impedance spectroscopy. T. Kuwabara, Y. Kawahara, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**(10), 2107-2110 (2009).

逆型素子の開発によって、漸く実用に耐えうる OPV 開発のスタートラインに立つことができた。しかし、冷静に考えると、今後の進展に欠かせない「逆型 OPV の中身を探る手法」を持ち合わせていないことに気づいて愕然とした。そのような時期、自称「DSC の伝道師」と名乗っておられた S.Y.先生の講演を聞く機会があり、色素増感太陽電池 (DSC) の中身を

知る上で交流インピーダンス (IS) 解析が有用であることを知った。IS 測定について全くの門外漢であったが、桑原先生に S.Y.先生の講演の話をしたところ、出身研究室である八木研 (新潟大学) で電気化学 IS を少し触っていたとのこと、IS をやってみようという気になった。研究室の片隅に埃を被った PC 制御システムを付属していない IS 測定装置があった。運よく、プログラミングに幾らかの興味を持っていた Y.K.君が、PC 制御システム構築を含めて、OPV の IS 解析に関するテーマを修論テーマとして引き受けてくれた。この研究を始めたとき、OPV 研究に IS 解析を使っている論文の有無を調査したが、順型素子の IS 測定を暗闇で行った論文が散見されるのみであった。私には、ただ「IS 測定を OPV 素子でやってみました」というアリバイ工作的な論文にしか見えず、OPV 動作機構を解明する上での IS 測定の有用性を何も示してくれていないように見えた。一方、我々の開発した逆型 OPV は耐久性に優れているため、光照射下での IS 測定も全く問題なく出来る。したがって、この光 IS 測定によって、光 $J-V$ 曲線以外にも OPV 稼働時の情報を得られるのではないかと、大いに期待してこの研究を開始した。

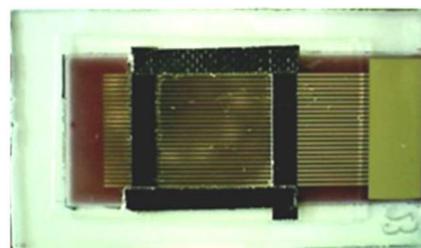
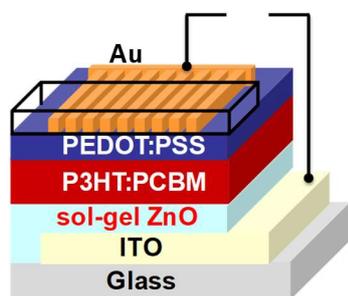
ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au 型の逆型素子の IS 測定によって得られた Nyquist プロットには 2 つの半円成分が出現し、高周波数側の成分が ZnO 由来、低周波数側の成分が P3HT:PCBM ブレンド膜由来に帰属でき、多くの新しい情報を得ることができた。この研究成果は、高橋・桑原研オリジナルな OPV 解析手法として、世の中に認知されたと思っている。また、素子構造に関する問題点を探るための初動測定法として、今後も活用され続けると考える。



10. ずっと気になっていた電荷分離ゾーン (発電層の膜厚方向に横切る電場プロファイル) :

Factors affecting the performance of bifacial inverted polymer solar cells with a thick photoactive layer, T. Kuwabara, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, K. Higashimine, V. Vohra, H. Murata, *Journal of Physical Chemistry C*, **118** (8), pp. 4050-4055 (2014).

Al/色素ショットキー型素子の光電荷分離は、Al/色素界面の色素側に形成したせいぜい20nm程度と非常に狭い幅の空乏層で起こっていることを、20年以上前に報告していた (K. Takahashi, J-I. Nakamura, et al., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 991-997 (1997) など)。この空乏層幅の解析は、色素膜厚を変化させて表裏両面から光照射した際に観測される短絡光電流の比 (正確には量子収率の比) を求めることにより行われた。バルクヘテロ接合型 OPV の電荷分離ゾーンの特定に関しても興味があったが、裏面から光照射できる素子が準備できなかったため、長い間、構想を温めていた。両面受光素子が完成したとき (T. Kuwabara, K. Takahashi, S. Katori et al., *JJAP*, **53**, 02BE07 (2014).)、 「逆型 OPV の光電荷分離ゾーンについて解明する時機が到来した」 と思い、Y.O.君の修論テーマとした。



Au電極側からの写真
スリット幅: 約0.18mm
開口率: 45%
黒枠の大きさ: 1 cm x 1cm

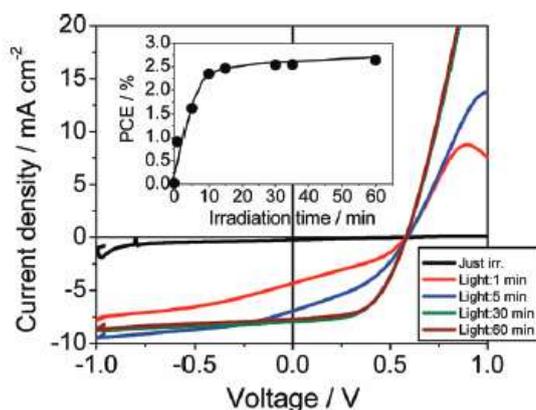
両面受光素子の概略図と Au スリット電極側から撮影した写真

両面受光型 OPV (ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au ストライプ電極) に ITO 側と Au ストライプ電極側からそれぞれ光照射したとき、それらの光電流作用スペクトル (IPCE スペクトル) 形状の P3HT:PCBM ブレンド膜厚に対する依存性は、僅かではあるが異なっていた。これは、発電層である P3HT:PCBM ブレンド膜の膜厚方向に形成された電場が完全に直線的ではなく、ZnO/P3HT:PCBM 界面側で多少急勾配になっていることを示唆するものであった。しかしこの結論は、ブレンド膜中の P3HT と PCBM が均一に分散していて初めて言い切れる。この問題点を H.M.先生に相談したところ、「断面 TEM 撮影に付随した元素分析マッピングをすると良いのでは」との助言を得た。この測定によって、P3HT 由来の S 原子

が発電層断面にほぼ均一に分散していることが観て取れ、ブレンド膜中の P3HT と PCBM がほぼ均一に分散していることが明らかとなった。このブレンド膜が暗闇では絶縁体であることを踏まえ、これまでは「直線的に変化する電場が発電層断面に掛っている」と思われていた。しかし、この研究を通して「OPV 発電層断面に掛かる電場はほぼ直線的であるが、ZnO/P3HT:PCBM 界面側で若干ではあるが急勾配になっている」ことを実験的に示すことができた。OPV の実用化に向けて、このような基礎的知見は重要であり、今後の発展と展開を考える上での肥しとなるものと確信している。

11-1. ずっと気になっていた Light-soaking 現象 (その1), 光電流が光照射とともに増加するケース : Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer, T. Kuwabara, K. Takahashi et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92** (11), 1476-1482 (2008), Mechanistic insights into UV-induced electron transfer from PCBM to titanium oxide in inverted-type organic thin film solar cells using AC impedance spectroscopy, T. Kuwabara, C. Iwata, K. Takahashi et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (8), 2254-2260 (2010), Mechanistic investigation into the light soaking effect observed in inverted polymer solar cells containing chemical bath deposited titanium oxide, T. Kuwabara, K. Yano, K. Takahashi et al., *J. Phys. Chem. C*, **119** (10), 5274-5280 (2015), Direct Observation of UV-Induced Charge Accumulation in Inverted-type Polymer Solar Cells with a TiO_x Layer: Microscopic Elucidation of the Light-Soaking Phenomenon, D. Son, K. Marumoto, T. Kuwabara, K. Takahashi et al., *Appl Phys. Lett.*, **109** (13), 133301 (2016).

ITO/TiO_x/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au 逆型素子において、光電流とフィルファクターが疑似太陽光の照射を続けると徐々に改善する、いわゆる Light-soaking 現象を、桑原先生が金沢大でのポストク時代に見出した。それ以来、この現象は多くの研究者の興味の対象になり、TiO_x/P3HT:PCBM 界面近傍の TiO_x 側に形成したキャリアのトラップサイトが原因であろうと考えられるようになった。

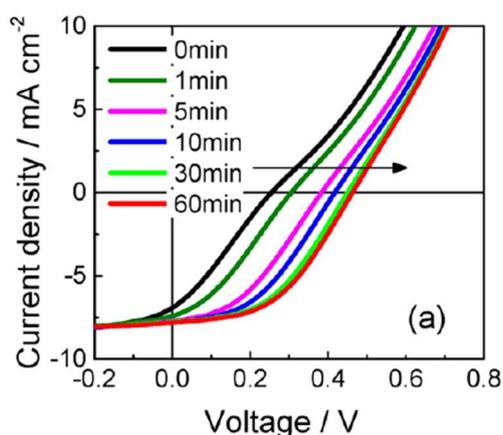


Light-soaking 現象 (その1)

光電流が光照射とともに増加するケース

しかし、このトラップサイトが実験的に直接捉えられた訳ではなく、私の中では、まだすっきりした解決に至っていなかった。何とかしたいと考えて K.Y.君の修論テーマとしたが、高橋・桑原研で行える実験は限られていた。そんな状況の中、2012 年秋に松山市で開催された応用物理学会で、ESR のエキスパートである K.M.先生を當摩哲也先生に紹介してもらった。共同研究の形態は、金沢大学で ESR 測定用の「細長い石英ガラス/ITO/TiO_x/P3HT:PCBM 基質」や「細長い石英ガラス/ITO/TiO_x/P3HT:PCBM/Au 素子」を作り、K.M.研究室で ESR 評価するというものである。高橋・桑原研での知見と K.M.研究室での知見を絡み合わせて、Light-soaking 現象を合理的に説明しようと、K.M.先生とは大いに議論させて戴いた。この ESR 解析を通して、TiO_x/P3HT:PCBM 界面近傍の TiO_x 側に形成した電子トラップサイトの実態を直接検出することはできなかった。しかし、電子トラップサイトの対電荷である P3HT カチオンラジカルの蓄積挙動が観測され、光電流の Light-soaking 現象を合理的に説明できた。私の頭の中ではかなりすっきりしたが、K.M.先生は ESR の専門家としてさらに突っ込んだ研究をされ、その成果を APL に発表された。

11-2. ずっと気になっていた Light-soaking 現象 (その 2), 光開放電圧が光照射とともに増加するケース : Factors affecting the photovoltaic behavior of inverted polymer solar cells using various indium tin oxide electrodes modified by amines with simple chemical structures, T. Kusumi, T. Kuwabara, K. Takahashi et al., *Thin Solid Films*, **591**, 49-54 (2015), Mechanism of Light-Soaking Effect in Inverted Polymer Solar Cells with Open-Circuit Voltage Increase, T. Kusumi, T. Kuwabara, K. Takahashi et al., *ACS Omega*, **2** (4), 1617–1624 (2017).



Light-soaking 現象(その2)
光開放電圧が光照射とともに増加するケース

Kippelen らは、2012 年に“A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics.”という論文を *Science*, **336** (6079), 327–332 (2012)に発表した。TiO_x や ZnO

などの無機酸化物を使わなくても、アミノ基を多数含む高分子化合物である polyethylenimine 80% ethoxylated solution (PEIE) を ITO 上に極薄で塗布するだけで、イオン化ポテンシャル (I_p) が飛躍的に低下するという画期的なものであった。また、逆型 OPV の電子捕集層としても使えることを実証した。この I_p 減少のエッセンスがアミノ基の作用であると考察されていたので、単純なアミノ化合物を PEIE の代りに使ったらどうなるかなという素朴な疑問が湧き、T.K.君の修論テーマとなった。この研究が進展する中で、開放光電圧 (V_{oc}) が光照射を継続すると改善されるという、前述の TiO_x 使用時に経験した Light-soaking 現象と全く異なる現象がみられた。この現象の解明に興味を抱いてくれたことも一因となり、T.K.君が博士後期課程に進学した。

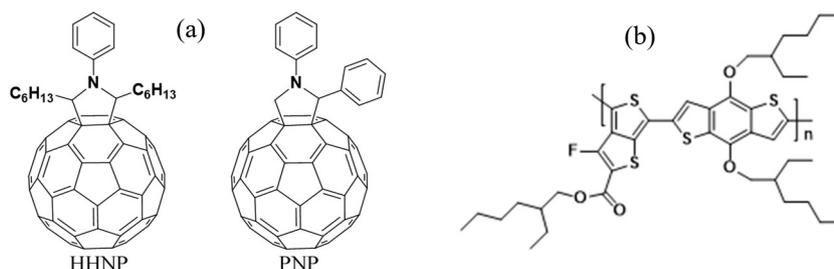
ITO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au 逆型素子の光照射に伴う V_{oc} の経時変化 (増加) と、ESR 解析によって見積もった ITO/P3HT:PCBM 界面の電気容量の経時変化 (減少) が見事に対応した。また、 I_p 値の変化から定性的に評価できる ITO 上のアミノ基の被覆度合と、 V_{oc} が飽和値に達するまでの所要時間も関連した。この見事なまでの相関は、ITO 上に化学吸着している酸素分子がアミノ基によって置換されて脱着したことに由来すると推定されたが、直接的証拠がなく、この Light-soaking 現象の核心に近づけなかった。この時も「脱着酸素分子が P3HT の光ドーパントになるのでは」という大胆な仮説を立て K.M.先生に ESR 解析をお願いし、この問題の解決に至った。

以上のように、光電流が改善される Light-soaking 現象 (1) と開放光電圧が改善される Light-soaking 現象 (2) の両方に対して、ESR 解析のエキスパートである K.M.先生との共同研究を通して、その本質に迫ることができた。

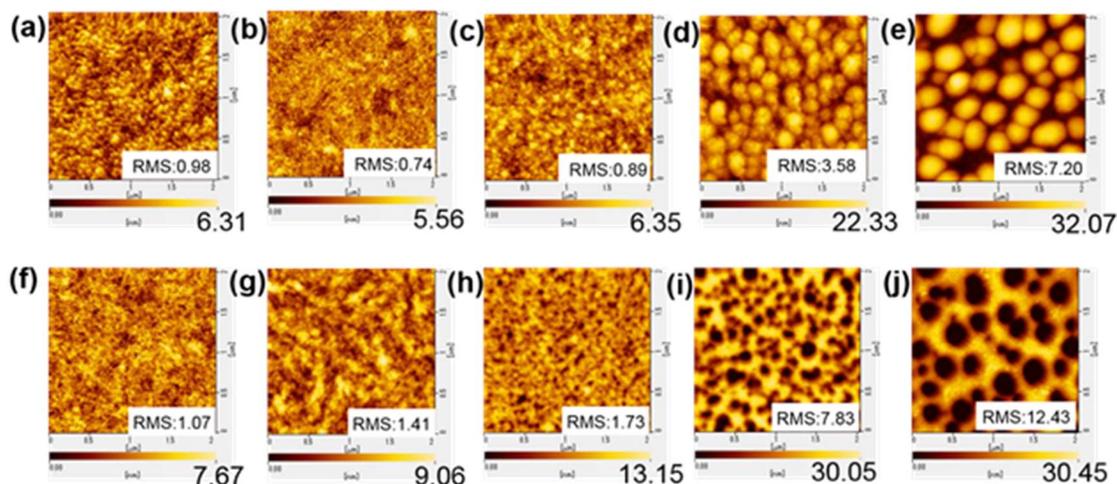
12. ミクロ層分離構造の真の姿を見てみたい!! : Nanopore analysis of blended organic semiconducting films to clarify photovoltaic performance, M. Karakawa, N. Ohmae, K. Takahashi, et al., *Organic Electronics*, **66**, 76–80 (2019).

バルクヘテロ接合型 OPV では、発電層のドナー (D)・アクセプター (A) 間のミクロ相分離構造を最適化してエネルギー変換効率 (PCE) を向上させるために、製膜時に 1,8-ジヨードオクタンなどの高沸点溶媒を添加しているケースが多く見受けられる。この場合、初期性能は高くなるものの、発電層に残存した添加剤が悪影響を及ぼして耐久性を低下させることが予想される。そこで、長期安定性を見据え、これらの添加剤を使用することなく、最適なミクロ相分離構造を構築する手法を模索していた。運良く、同じ思いを持っておられた辛川誠先生が金沢大学に赴任された時期と重なり、共同研究となった。辛川先生は「ミクロ相分離構造はブレンド膜を構成するそれぞれの材料の凝集力に左右される」と

考えておられた。この仮説を出発点として、電子ドナーとして PTB7、電子アクセプターとして凝集力の大きく異なる 2 種類のプロピロリジン誘導体 (HHNP と PNP) を用いた PTB7:HHNP:PNP 三元系ブレンド膜において、最適なマイクロ相分離構造を有する薄膜の開発と、そのネットワークを原子間力顕微鏡 (AFM) で観察することに、N.O.君が修論テーマとして果敢に挑戦した。



プロピロリジン誘導体(a)と PTB7(b)の化学構造



PTB7:HHNP:PNP 三元系薄膜 (重量比 66:(100-x): x) の AFM 表面写真 (面積: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$)

(a) $x = 0\%$, (b) 25%, (c) 50%, (d) 75%, 及び (e) 100%

(a)~(e)の数値は、HHNP:PNP における PNP の重量割合

(f)~(j) は、PTB7:HHNP:PNP 薄膜から HHNP と PNP を溶解除去した薄膜の AFM 表面写真

実際に、HHNP と PNP の割合を変えた PTB7:HHNP:PNP 三元系薄膜の AFM 像から、その表面形状が変化したことが観察された。しかし、マイクロ相分離構造のキャリア輸送ネットワークの実態は、必ずしもはっきりしなかった。一方、我々は、PTB7:HHNP:PNP 三元系薄膜から HHNP と PNP のみを選択的に溶解除去する方法を見出していたので、その技術と組み合わせて AFM 像を観察した。その結果、除去前の凸の部分が除去後では空孔と

なっていることが分かった。すなわち、溶解除去後の AFM 像は、ドナー材料 PTB7 により形成されたネットワークを示している。世界で初めて、AFM 表面観察によって、マイクロ相分離構造の詳細を観察する技術を得たと云える。

13. まとめ

特に印象に残っている研究について、脈絡もなく、思うに任せて話題を提供したが、要約すると次の 2 点に尽きる。

- (1) 植物の光合成明反応における一方通行の電子移動を理想モデルと仰ぎ、30 年余を有機薄膜太陽電池 (OPV) の研究開発に情熱を注ぎ込んだ。
- (2) 何時の頃からか、研究ポリシーとして「モノの性質やモノづくりのキーポイントを深く理解し、特別な製造環境がなくても人類の役に立つ有機デバイスを創る基礎技術を構築すること」を掲げ、教育及び研究の柱としてきた。

最終講義として適切な内容かどうかは兎も角、私の人生を掛けた「教育・研究に携わった 40 年間」を振り返る良い機会を戴いたことに感謝する。皆さん、本当に長い間、お世話になりました。ありがとうございました。今後ともどうぞよろしくお願いいたします。