

ノート

有機薄膜太陽電池用の新規アクセプター材料開発

小汲 佳祐^{*1)}松尾 豊^{*2)}

Development of new acceptor materials for organic solar cells

Keisuke Ogumi^{*1)}, Yutaka Matsuo^{*2)}

キーワード: フラーレン, フラーレンカチオン, 7員環骨格, 有機薄膜太陽電池, 開放電圧

Keywords: Fullerene, Fullerene cation, 7-Membered ring structure, Organic solar cells, V_{oc}

1. はじめに

エネルギー問題や環境問題が深刻な課題となっている昨今において、有機薄膜太陽電池の集める注目度は高い。有機薄膜太陽電池は無機型太陽電池に比べ、軽量性や透明性、柔軟性に優れていることから建築産業や自動車産業など多くの分野へ応用が期待されており、現在も世界中で多くの研究・開発が進められている。その発展速度も目覚ましく、2008年当時3.4%程度だった変換効率が2012年には12%まで達し、アモルファスシリコン太陽電池の値を抜き、実用化の目安といわれる10%を超えるまでに成長した。日本でも産学官の各方面から研究がなされており、2016年には有機薄膜太陽電池の生産も決定している。このように、実用化に到達した有機薄膜太陽電池だが、現状でも変換効率や耐久性は無機型太陽電池のレベルには達しておらず、より一層の研究・開発が望まれている。有機薄膜太陽電池において、電力を発生させる活性層にはドナー（電子供与体）とアクセプター（電子受容体）という2種類の有機化合物が用いられている（図1）。ドナー材料には π 共役系化合物が、アクセプター材料にはフルーレン誘導体が主に用いられる。一般的にドナー材料に比べ、アクセプター材料の研究・開発は未発達とされている。そこで本研究では、新しいアクセプター材料の開発を目的として新規フルーレン誘導体を合成し、デバイスの作製・性能評価に取り組んだ。

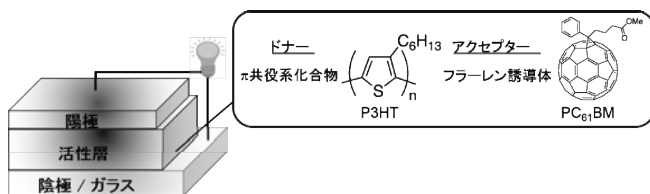


図1. 有機薄膜太陽電池の模式図

2. フラーレン誘導体の合成

フルーレンカチオンは反応性が高く、様々な化合物の前駆体としてふるまうことから注目を集めている^{(1),(2)}。しかし本来フルーレンは電子求引性が高いため、正の電荷に帯電するフルーレンカチオンは生成が困難であり、その報告例も少数であった。我々はこれまでに、フルーレンカチオンを中間体として経由する合成法を確立し、新規化合物を合成した（図2）。得られた化合物を用いて実際にデバイスの作製を試みたが、化合物の溶解性が悪く薄膜を形成することができなかった。

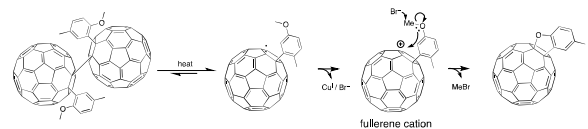


図2. フラーレンカチオンを経由する新規化合物の合成反応

本研究では、この合成法を用いてフルーレン部位に7員環骨格が隣接する構造を持つ新規化合物（SiOF-7）の合成に成功した（図3）。

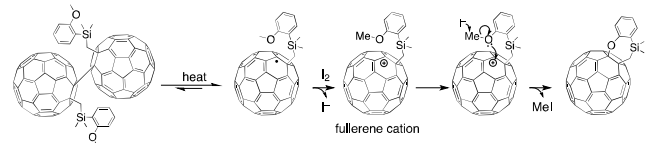


図3. 新規フルーレン誘導体（SiOF-7）の合成反応

SiOF-7は、図2に示す生成物の課題であった溶解性の低さを改善するためにジメチルシリル基を導入した環骨格を持つ。また、SiOF-7のように、フルーレン部位に7員環骨格が隣接した構造をもつフルーレン誘導体は合成が難しくこれまでほとんど合成例がない⁽³⁾。アクセプター材料としても、これまでに3~6員環までの各環状骨格を持ったフルーレン誘導体がデバイス応用された例は報告されているが7員環型が応用された例はない。また、SiOF-7は7員環骨格に伴う歪んだ構造に由来する特徴的なフレキシビリティや配向性が期待できる。

事業名 平成27年度 基盤研究 共同研究

*1) 先端材料開発センター

*2) 東京大学理学系研究科

得られた SiOF-7 について NMR, HRMS, UV, CV 等による化学特性の調査を行った。特筆すべきは SiOF-7 の LUMO 準位が高いということである。現在、アクセプター材料として主流なフラレン誘導体である PC₆₁BM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) の LUMO 準位が -3.74 eV であるのに対して SiOF-7 の LUMO 準位は -3.65 eV となった。これはフラレンに直結する酸素原子の持つ電子求引性がフラレン側にまで作用した結果と考えられる。

3. デバイスへの応用

本研究で作製したデバイスモデルを図 4 に示す。ドナーには一般的な材料として知られる P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) を、バッファ層には PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) 用いた。活性層の構造はドナー材料とアクセプター材料を混ぜた状態で成膜されるバルクヘテロジャンクション構造とした。本研究ではドナーとアクセプターの比率 (D:A 比) およびアニーリング温度の 2 項目における条件検討を行った。

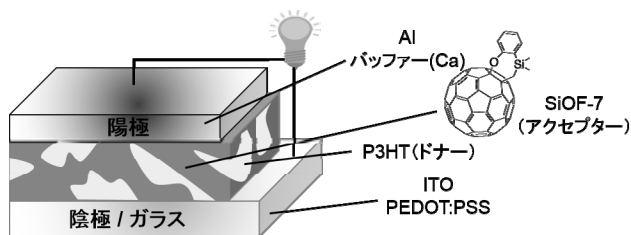


図 4. 本研究で作製したデバイスモデル

D:A 比のデバイス性能への影響を表 1, アニーリング温度のデバイス性能への影響を表 2 に示す。この結果から、D:A = 5:4 の場合に最も性能が良くなった。したがって続くアニーリング温度の検討では D:A 比を 5:4 に固定して行った。最適条件はアニーリング温度 80°C の場合であり、変換効率 PCE は 1.74% を記録した。80°C 以上の高温ではデバイス表面に凝集体が確認された。そのため高温でアニーリング処理をしたデバイスでは性能が極端に低下したと考えられる。

表 1. D:A 比とデバイス性能

D:A ratio	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
5:3	2.89	0.68	0.42	0.82
5:4	3.84	0.71	0.48	1.30
1:1	3.72	0.65	0.49	1.17

表 2. アニーリング温度とデバイス性能

°C	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
rt	3.84	0.71	0.48	1.30
80	4.78	0.71	0.51	1.74
120	1.23	0.68	0.41	0.34

注目すべきは最適条件時の開放電圧 V_{oc} であり、この値は PC₆₁BM を用いた際のデバイス性能と比べて 0.1 V 程度高い値となる。この結果は PC₆₁BM に比べて SiOF-7 の LUMO 準位が高いことと相関がある。一般的に、有機薄膜太陽電池における変換効率 PCE は、短絡電流密度 J_{sc} , 開放電圧 V_{oc} , 曲線因子 FF の積で求められる。それら 3 つの要因のうちのひとつである V_{oc} は、ドナーの HOMO とアクセプターの LUMO のエネルギー差に由来する。したがって SiOF-7 は PC₆₁BM と比較して、ドナー (P3HT) の HOMO とのエネルギー差がより大きくなるため結果的に V_{oc} が高くなったと考察できる (図 5)。

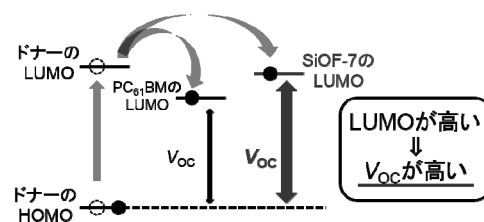


図 5. 活性層におけるエネルギー準位と開放電圧 V_{oc} の関係

4. まとめ

フラレンカチオンを中間体として経由する特殊な合成法により、フラレン部位に含酸素 7 員環骨格が隣接する新規化合物 (SiOF-7) の合成に成功した。

SiOF-7 についてはデバイスの応用まで達成し、現在主流のアクセプター材料である PC₆₁BM を用いたものに比べて高い開放電圧 V_{oc} を示した。7 員環型フラレン誘導体をデバイスへ応用した報告例は本研究が世界初であり、その有機半導体材料としての挙動を解析するとともに有機薄膜太陽電池のさらなる進展に貢献できた。

今後は SiOF-7 に更なる置換基を導入することで溶解性の向上や LUMO 準位の制御などのデバイス应用到に最適な特徴を持たせ、最終的には PC₆₁BM に替わるスタンダードマテリアルの開発を目指す。

(平成 28 年 6 月 28 日受付, 平成 28 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) Y. Zhang, Y. Matuso, C-Z. Li, H. Tanaka and E. Nakamura: "A Scalable Synthesis of Methano[60]fullerene and Congeners by the Oxidative Cyclopropanation Reaction of Silylmethylfullerene", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.133, pp.8086-8089 (2011)
- (2) Y. Zhang, Y. Matuso and E. Nakamura: "Regiocontrolled Synthesis of 1,2-Di(organo)fullerenes via Copper-Assisted 1,4-Aryl Migration from Silicon to Carbon", *Org. Lett.*, Vol.13, No.22, pp.6058-6061 (2011)
- (3) M-R. Cerón, M. Izquierdo, A. Aghabali, J-A. Valdez, K-B. Ghiassi, M-M. Olmstead, A-L. Balch, F. Wudl and L. Echegoyen: "Tethered Bisadducts of C₆₀ and C₇₀ with Addends on a Common Hexagonal Face and a 12-Membered Hole in the Fullerene Cage", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.137, pp.7502-7508 (2015)