

「高効率に加え高安定性・高再現性を兼ね備えた有機薄膜太陽電池のための材料開発」

1. はじめに

有機薄膜太陽電池 (OPV) は、有機半導体材料を用いるがゆえに、軽量かつフレキシブルにできる、印刷プロセスが適用できる、鉛などの有害物質が不要である、などの特徴をもつ。このような利点を活かして、シリコン太陽電池では困難な用途においての実用化が可能であり、次世代のエネルギーデバイスとして期待されている。しかし、変換効率が比較的低いことに加え、素子作製の低い再現性や、低い安定性などの欠点が OPV の実用化の障害となっている。そのような OPV の欠点の原因として、バンドギャップが小さく太陽光を効率よく吸収できる有機半導体は、一般的に一重項励起子の寿命と拡散長が短くなる (エネルギーギャップ則) ことが挙げられる。本研究では、それらの課題を克服するため、OPV の非フラレンアクセプター (NFA) 分子材料において、中心骨格にナノグラフェン構造であるチエノアザコロネンを導入するというアプローチにより、エネルギーギャップ則から生じるジレンマを克服し、OPV 光活性層中のナノスケール相分離構造を不要にする材料の開発を目指した。

2. 実施した研究の内容と結果

2-1. 多様なナノグラフェン構造の活用：セレンフェンを縮環したチエノアザコロネン含有非フラレンアクセプター

高効率な OPV アクセプター分子の代表例として、アクセプター-ドナー-アクセプター型 (A-D-A) 骨格を有する非フラレンアクセプター ITIC (Figure 1) がある。梅山らは、本研究の開始前に、中心の電子豊富なユニットにチエノアザコロネン (TAC) を導入した S-TACIC (Figure 1) を合成し、薄膜状態で比較的低いバンドギャップ (1.59 eV) と一重項励起子の長寿命化 (1.6 ns) を両立できることを報告した^{1,2}。薄膜状態の S-TACIC に特異な分子間相互作用が働き、振動緩和の抑制に寄与することで、一重項励起子の長寿命化が達成されたと考えられる。そこで本研究では、TAC に結合した縮環チオフェンを異なるセレンフェンに置き換えた Se-TACIC (Figure 1) を設計・合成し、その諸物性および太陽電池特性を比較した。

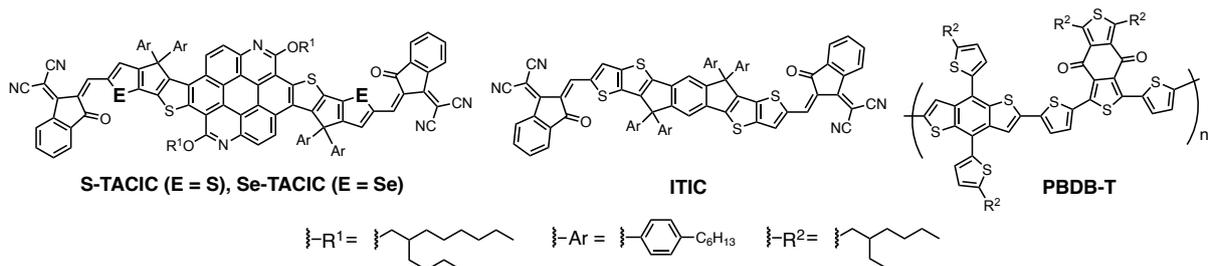


Figure 1. Structures of S-TACIC, Se-TACIC, ITIC, and PBDB-T.

Se-TACIC に対し、クロロホルム溶液中における紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 吸収スペクトル測定 (Figure 2a) を行ったところ、Se-TACIC は 703 nm に吸収極大波長 (λ_{\max}) を示し、S-TACIC の λ_{\max} (686 nm) と比較するとやや長波長シフトした。さらに、吸収極大波長におけるモル吸光係数 (ϵ_{\max}) は $2.3 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となり、S-TACIC ($2.3 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) と同程度の吸収強度を示した。また、Se-TACIC の吸収極大波長 (703 nm) で励起した発光スペクトルを測定したところ、744 nm に極大を有する蛍光 (Figure 2b) が観測された。この結果は、溶液状態では、E-TACIC の S を Se に変換しても、内部重原子効果による項間交差の促進は起こらなかったことを示唆している。また、時間相関単一光子計数 (TCSPC) 法を用いて、Se-TACIC クロロホルム溶液の蛍光寿命を測定したところ、その一重項励起子寿命は 400 ps と見積もられ、S-TACIC 溶液 (220 ps) と比較するとやや長寿命化することがわかった。さらに、極大波長で規格化した吸収スペクトルと発光スペクトルの交点より光学ギャップを見積もると、1.71 eV となり S-TACIC (1.76 eV) と比べ、僅かながら小さい値となった。

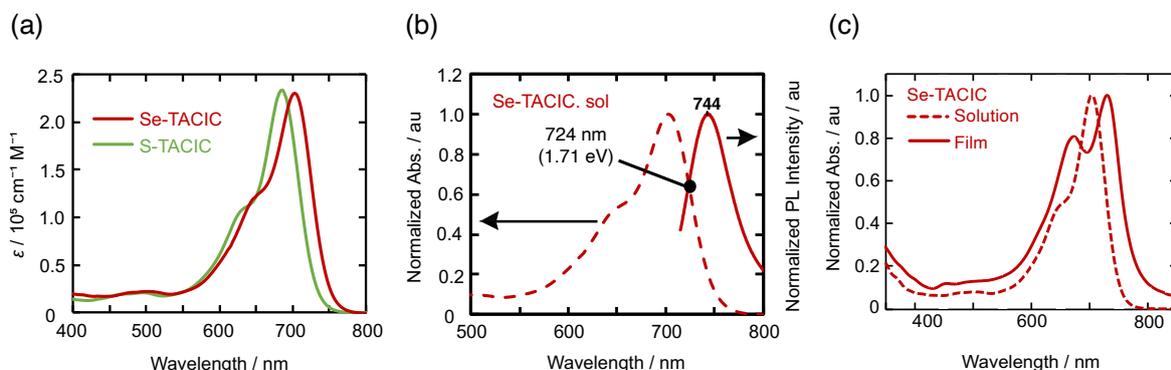


Figure 2. (a) UV-vis-NIR absorption spectra of Se-TACIC and S-TACIC in chloroform. (b) Normalized UV-vis-NIR absorption and photoluminescence (PL) spectra of Se-TACIC in chloroform. The excitation wavelength for the PL measurement is the absorption maximum. The wavelength and energy at the intersection points are shown in the figures. (c) UV-vis-NIR absorption spectra of Se-TACIC in film state and in chloroform. Se-TACIC neat film is prepared by spin-coating from chloroform solution.

続いて、Se-TACIC クロロホルム溶液をスピコート法にて製膜を行い、その吸収スペクトルを測定した (Figure 2c)。赤色点線がクロロホルム溶液中、赤色実線が薄膜の吸収スペクトルに対応する。まず、薄膜化により吸収極大波長が 730 nm へと長波長シフトし、吸収スペクトルが波長全体にかけてブロード化した。また溶液中と異なり、薄膜では 673 nm に明確なピークが現れた。これは薄膜化により振動準位がより明確に現れたことに由来すると考えられ、Se-TACIC は薄膜状態において強い分子間相互作用が働いていることを示唆している。また、Se-TACIC 薄膜を吸収極大波長で励起したところ、蛍光はほとんど観測されなかった。これは、S-TACIC 薄膜が近赤外領域に強い蛍光を示すこと^{1,2}とは対照的である。Se-TACIC 薄膜における蛍光クエンチの原因は現段階で明らかでは無いが、一重項励起状態の短寿命化が示唆され、OPV 素子応用において高い励起子拡散効率を実現することが困難になると予想される。

次に、フェロセンを基準物質に用い、塩化メチレン中で Se-TACIC のサイクリックボルタンメトリー (CV) および微分パルスボルタンメトリー (DPV) 測定 (Figure 3a) を行った。

CV では明確な可逆シグナルが観測されず、DPV のピーク位置から第一酸化還元電位を見積もると、 $+0.62 / -1.08$ V (vs. Fc/Fc^+) であった。これを真空準位に換算すると、Se-TACIC の HOMO / LUMO のエネルギー準位は、それぞれ $-5.42 / -3.72$ eV であった。S-TACIC (Figure 2b) と比較すると、LUMO 準位が同等で HOMO-LUMO ギャップがやや小さくなった。これは上記の DFT 計算の結果とよく一致している。また、エネルギー準位の関係性から、PBDB-T を電子供与体として用いた場合に Se-TACIC は電子受容体として機能することがわかる (Figure 3b)。

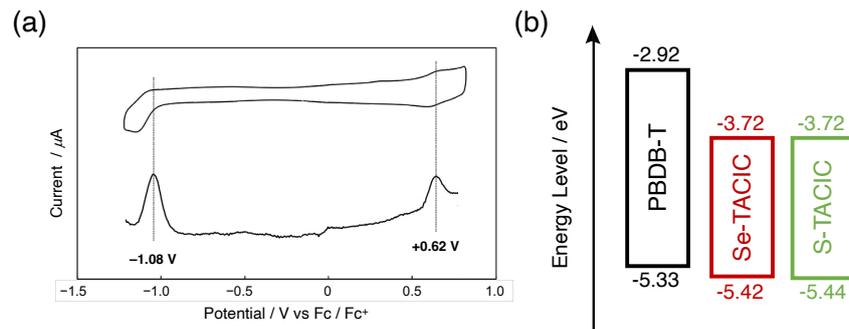


Figure 3. (a) Cyclic voltammogram (CV) and differential pulse voltammogram (DPV) of Se-TACIC in dichloromethane containing 0.1 M Bu_4NPF_6 as an electrolyte. Sweep rate: 0.1 V s^{-1} ; working electrode: glassy carbon (3 mm in diameter); counter electrode: Pt wire; reference electrode: Ag/AgNO_3 (0.01 M AgNO_3 , 0.09 M Bu_4PF_6 in acetonitrile). Ferrocene (Fc) was used as an external standard. (b) Energy levels of PBDB-T and E-TACICs estimated by the DPV measurements. HOMO (eV) = $-(4.80 + E_{\text{ox}1})$, LUMO (eV) = $-(4.80 + E_{\text{red}1})$, in which $E_{\text{ox}1}$ and $E_{\text{red}1}$ represent the first oxidation and reduction potentials vs ferrocene / ferrocenium ion (Fc/Fc^+), respectively.

E-TACIC の縮環ヘテロ芳香部位が太陽電池特性に与える影響を調べるため、OPV 素子の作製と評価を行った。デバイス構造は ITO/ZnO/Active Layer/MoO₃/Ag (Figure 4a) であり、電子供与体には代表的な共役系高分子ドナーである PBDB-T を用いた。しかしながら、デバイス作製条件の最適化ができていないため、S-TACIC の変換効率 (PCE) は最高値で 2.21% となり、同じ材料を用いてデバイス作製を行った既報値 (9.92%)^{1,2} と比べ PCE が大幅に低下した。特に、短絡電流密度 (J_{sc}) および曲線因子 (FF) が下がっており、スピンコートによる光活性層の製膜時に均一な膜が形成されなかったことなどが原因として考えられる。一方、S-TACIC 素子と比較して Se-TACIC の素子 (PCE = 1.31%) では J_{sc} が大きく減少し、結果的

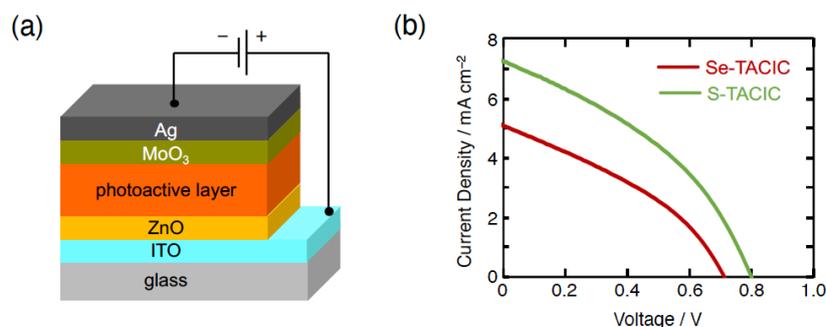


Figure 4. (a) The structures of OPV devices were employed, an inverted device configuration of ITO/ZnO/Active Layer/MoO₃/Ag. (b) Current density-voltage curves of the best-performing OPV devices.

に PCE が S-TACIC より低下した。これは、S-TACIC 薄膜と比較して、Se-TACIC 薄膜における励起子寿命が短いため、励起子拡散効率が低くなったことが関与していると考えられる。

今後は、E=O の O-TACIC の合成および Se-TACIC の太陽電池素子作製の条件最適化に取り組む。さらに、S-TACIC の一重項励起子の長寿命化と Se-TACIC での短寿命化の原因を探るために、E-TACIC の単結晶作製の条件を検討する。

2-2. ハロゲン原子の活用：位置選択的にブロモ化された TACIC

梅山らは最近、末端 A ユニットである 1,1-ジシアノメチレン-3-インダノン (IC) の δ あるいは γ 位が位置選択的にブロモ化された ITIC を合成し、その OPV 特性を報告した³。本研究では、TACIC の末端 IC が位置選択的にブロモ化された TACICBr- δ および TACICBr- γ (Figure 5) を合成し、その諸物性および OPV 性能評価を行った。

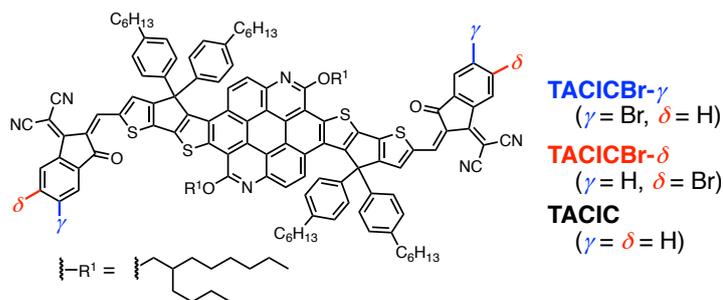


Figure 5. Structures of TACIC- γ , TACIC- δ , and TACIC.

TACIC、TACICBr- δ 、TACICBr- γ のクロロホルム溶液中での紫外-可視-近赤外吸収スペクトルを Figure 6a に示した。TACICBr- δ ($\lambda_{\max} = 704 \text{ nm}$ 、 $\epsilon_{\max} = 2.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) と TACICBr- γ ($\lambda_{\max} = 701 \text{ nm}$ 、 $\epsilon_{\max} = 2.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) は、Br の導入位置に関わらず同様の吸収波形および吸収強度を示し、TACIC ($\lambda_{\max} = 687 \text{ nm}$ 、 $\epsilon_{\max} = 3.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) に比べて吸収強度がやや弱く、極大吸収波長が長波長シフトしていた。さらに DPV 測定により、TACICBr- δ と TACICBr- γ の HOMO および LUMO のエネルギー準位を見積もったところ、それぞれ -5.53 、 -5.53 eV および -3.76 、 -3.74 eV であった。電子求引性の Br を導入した効果により、TACIC (HOMO: -5.44 eV 、LUMO: -3.72 eV) と比較して若干準位が低下した。

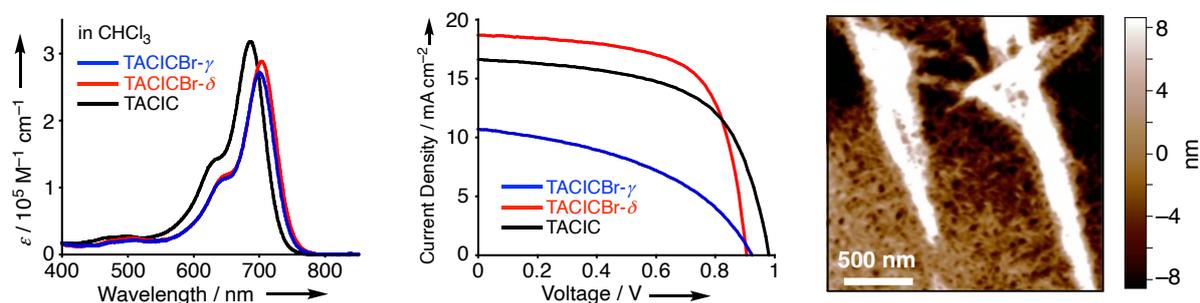


Figure 6. (a) UV-vis-NIR absorption spectra of TACICBr- δ , TACICBr- γ , and TACIC in CHCl_3 . (b) Current density-voltage curves of OPVs based on PBDB-T:TACICs. (c) AFM image of the PBDB-T:TACICBr- γ film spin-coated on the ITO/ZnO substrate.

TACICBr- δ 、TACICBr- γ あるいは TACIC を電子受容体、PBDB-T を電子供与体として用いて OPV 素子 (ITO/ZnO/PBDB-T:acceptor/MoO₃/Ag) を作製し、擬似太陽光照射下での電流-電圧測定による素子性能評価を行った (Figure 6b)。TACICBr- δ を用いた場合には、TACIC を用

いた場合と比較して、LUMO 準位の低下により開放電圧 (V_{oc}) が低下したものの、 J_{sc} および FF が上昇したことにより、高い PCE が達成された (11.4%)。光電流発生の作用スペクトルを測定したところ、TACICBr- δ は TACIC よりも 750 nm 以上の波長領域で高い外部量子収率を示しており、Br の導入による吸収の長波長化が、 J_{sc} の向上に寄与したと言える。また、空間電荷制限電流 (SCLC) 法により PBDB-T:TACICBr- δ および PBDB-T:TACIC の電荷移動度評価を行ったところ、PBDB-T:TACICBr- δ はより高い電子移動度 (μ_e) を示し、電荷移動度のバランス (μ_e/μ_h , μ_h : 正孔移動度) が向上していた。このことが、FF の向上をもたらしたと考えられる。一方、TACICBr- γ を用いた素子では、PCE が大きく低下した (4.34%)。PBDB-T:TACICBr- γ 薄膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 測定を行ったところ (Figure 6c)、PBDB-T:TACICBr- δ や PBDB-T:TACIC では見られないマイクロメートルサイズの凝集体が確認された。TACICBr- γ の溶解性が低いために、PBDB-T との複合薄膜中に TACICBr- γ の凝集体が形成され、電荷の輸送が妨げられたことにより、 J_{sc} や FF の低下が引き起こされたと考えられる。このように、Br 導入位置による TACIC の凝集性の変化が OPV 素子性能に大きな影響を与えることがわかった。

3. まとめ

TACIC は nm スケールのバルクヘテロ接合構造を不要にする可能性を秘めている。本研究により、その TACIC の構造を変化させることで、OPV 特性に大きな影響が及ぼされることがわかった。引き続き、最適な分子構造の探索を行うとともに、膜構造解析や理論計算を駆使し、薄膜中で一重項励起子長寿命化を実現する学理基盤を得ることで、OPV 実用化のブレイクスルーとなり得ると考えている。

4. 参考文献

1. “Efficient Light-harvesting, Energy Migration, and Charge Transfer by Nanographene-Based Nonfullerene Acceptor Small-Molecule Exhibiting Unusually Long Excited-state Lifetime in Film State” T. Umeyama, K. Igarashi, D. Sasada, Y. Tamai, K. Ishida, T. Koganezawa, S. Ohtani, K. Tanaka, H. Ohkita, and H. Imahori, *Chem. Sci.*, **11**, 3250-3257 (2020).
2. “Efficient Exciton Diffusion in Micrometer-Sized Domains of Nanographene-Based Non-Fullerene Acceptors with Long Exciton Lifetimes in Blend Films with Conjugated Polymer” T. Umeyama, K. Igarashi, D. Sasada, K. Ishida, T. Koganezawa, S. Ohtani, K. Tanaka, and H. Imahori, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 39236-39244 (2020).
3. “Unraveling Complex Performance-Limiting Factors of Brominated ITIC Derivative: PM6 Organic Solar Cells by Using Time-Resolved Measurements” S. Li, R. Nishikubo, T. Wada, T. Umeyama, H. Imahori, and A. Saeki, *Polymer J.*, **55**, 463-476 (2023).