

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
大阪大学 大学院工学研究科	准教授	鈴木 充朗

研究テーマ

塗布積層プロセスを駆使した励起子増幅型太陽電池の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

有機太陽電池 (Organic Solar Cell, OSC) は、柔軟性や軽量性などの機能的特長に加えて簡便な塗布プロセスで大面積素子が生産できる可能性なども期待され、次世代太陽電池の有望な選択肢として活発な研究の対象となっている。特に近年は光電変換層を構成する有機半導体の改良に伴って急速な性能向上が進んでおり、これまで報告された光電変換効率 (Power Conversion Efficiency, PCE) の最高値は 17% を超える。しかし、OSC を有用なエネルギー源として社会に広く実装するためには、さらなる性能向上が求められる。

では、太陽電池の効率はどこまで向上させることができるのだろうか。古典的な太陽電池における PCE の理論限界は、Shockley と Queisser が提示した 34% とされている。これは、一つの光子が光電変換層で吸収されて一つの励起子が形成し、それが一組の電荷キャリア (電子・正孔) ペアに変換されるという前提のもとづくものである。一方、一つの励起子が複数に分裂する「励起子増幅」を光電変換プロセスに組み込むことができれば、Shockley-Queisser 限界に制限されない超高効率の太陽電池が実現できる可能性がある。これに関連して、特定の構造要件を満たす有機半導体では、一つの一重項励起子から二つの三重項励起子が生成する「一重項分裂 (Singlet Fission, SF)」が、効率的に進行することが知られている。また SF を活用した OSC の検討も進められており、励起子増幅によって 100% を超える光電変換量子収率を得られることが、比較的単純なモデル系で実証された。しかしながら、SF を効果的に活用した高効率 OSC を実現した例は、いまだ報告されていない。

SF-OPV の高性能化に向けて解決すべき重要な課題の一つに、材料選択自由度の向上が挙げられる。SF で増幅された励起子を効率良く電荷キャリアとして抽出するためには、SF 材料を p 型および n 型半導体で挟み込んだサンドイッチ型の光電変換層を構築するのが好ましい。しかし、そのような積層構造の作製は蒸着法で行われるのが一般的であり、過去に太陽電池への応用が検討された有機 SF 材料も、蒸着可能な低分子量の化合物に限られる。一方で、比較的分子量の大きいダイマー型分子やポリマー材料などで効率的な SF が観測されているにも関わらず、それらを太陽電池に適用した例は報告されていない。すなわち、現状では有望な SF 材料を適切な構造の光電変換層に組み込み、OSC の性能向上につなげることができていない。本研究ではこの課題の解決に向け、SF 材料を含む積層型光電変換層を塗布プロセスで構築するための検討を行なった。

2. 研究成果および考察

我々は現在、「光前駆体法」と呼ぶ独自の塗布成膜プロセスを駆使した高効率 OSC の開発に取り組んでいる。光前駆体法では、可溶性の β -ジケトン (DK) 型前駆体を塗布した後、薄膜状態で光反応を行なって対応するアセン化合物を成膜する (図 1)。この際、生成するアセン化合物の溶解度が十分に下げれば、その上に別の材料を塗布すること、すなわち塗布積層が可能になる。実際にこれまでの検討で、p-n 混合膜 (i 層) を p 型材料と n 型材料でサンドイッチした p-i-n 積層型の薄膜を光前駆体法で作製し、対応する i 膜のみからなる薄膜 (バルクヘテロジャンクション型と呼ばれ、現在 OSC で最も広く用いられている構造) に比べて高い PCE を得ることに成功している。アセン類は代表的な SF 活性物質であることから、多様なアセン化合物に適用可能な光前駆体法は、SF-OPV の開発に適した成膜手法と考えられる。

そこで本研究では、光前駆体法で成膜可能な難溶性 SF 活性分子としてペンタセン二量体である m -(P-EN)₂ を検討対象に選択し、対応する DK 型前駆体 m -(PDK)₂ の合成検討に取り組んだ (図 2)。なお、

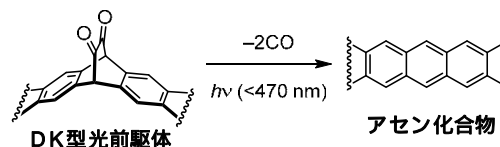


図 1. DK型前駆体の光反応によるアセン化合物の生成。

m -(PEN)₂の可溶性誘導体は、溶液中で高効率な分子内 SF を示すことが報告されている。一般に、分子内 SF は分子間 SF とは異なりその効率が分子パッキングに大きく依存しないことから、 m -(PEN)₂ は光前駆体法で作製した結晶性の低い薄膜中でも、良好な SF 効率を示すと期待される。合成検討の結果、1,4-ジヒドロキシアントラキノンを出発原料として、鈴木-宮浦カップリング反応を経る計 7ステップのスキームで目的とする m -(PDK)₂ を得ることに成功した。

得られた DK 型前駆体から m -(PEN)₂ への光反応が進行することを確認するため、照射前後の分光分析データを比較した。高感度反射法で測定した薄膜赤外吸収スペクトルでは、光反応前に観測されていた DK ユニットの C=O 伸縮振動吸収 ($\approx 1750\text{ cm}^{-1}$) が照射後に消失した。また、薄膜の紫外-可視吸収スペクトルでは、照射後に吸収端波長が長波長シフト (520 → 640 nm) した。これらの結果は、 m -(PDK)₂ から m -(PEN)₂ への反応に伴って DK ユニットが脱離し、共役系が拡張することと一致する。さらに、溶液中における反応をプロトン核磁気共鳴スペクトルの変化により追跡したところ、 m -(PDK)₂ のピークが照射開始から徐々に減少して最終的には消失した。この際、生成物はほぼ全量が析出し、それに由来するピークはほとんど認められなかった。したがって光反応で生成する m -(PEN)₂ は溶解度が極めて低く、塗布積層に適用できることが示唆された。

以上の結果を受け、 m -(PEN)₂ を p 型および n 型の有機半導体で挟み込んだ積層型薄膜を実際に光前駆体法で作製した。p 型および n 型有機半導体には、フロンティア軌道エネルギー準位を考慮して、それぞれアントラジチオフェン (ADT) と [6,6]-フェニル-C₇₁-酪酸メチル (PC₇₁BM) を採用した (図 3)。ここで、ADT は対応する DK 型誘導体 ADT DK から光前駆体法により成膜でき、溶解度が極めて低いことから塗布積層に適用することも可能である。また比較のため m -(PEN)₂ の代わりにペンタセン (PEN) を成膜した素子も作製した。

作製した OSC の光電変換特性を評価したところ、 m -(PEN)₂ を用いたデバイスでは PEN を用いた場合に比べて高い光電流密度が得られた (表 1)。この違いは、二つの化合物における SF 効率の違いに由来する可能性が考えられる。すなわち、PEN の SF は分子間で進行するため分子パッキングの影響を強く受け、光前駆体法で作製した結晶性の低い薄膜では効率が低いと予想される。それに対して m -(PEN)₂ では SF が分子内で進行するためパッキングの影響を受けにくく、結晶性の低い薄膜中でもそれほど効率が低下しない。したがって今回検討した塗布積層膜においては、 m -(PEN)₂ のほうが SF の効果を発現しやすいことが予想される。今後、より詳細な実験を行なってこの仮説を検証する予定である。

表 1. 光前駆体法により作製した OSC の光電変換特性*

活性層	電流密度 [mA cm ⁻²]	解放電圧 [V]	曲線因子	PCE [%]
ADT/ m -(PEN) ₂ /PC ₇₁ BM	2.53	0.63	0.54	0.86
ADT/PEN/PC ₇₁ BM	2.39	0.56	0.49	0.66

*100 mW cm⁻² の AM1.5G 疑似太陽光照射下で測定。

3. 将来展望

以上の結果は、分子内 SF が可能な分子を光前駆体法により塗布積層型活性層に組み込むアプローチが、OSC の性能向上に有効であることを示唆するものである。今後は、SF の効果を定量的に検証するため詳細な分光測定と解析に取り組むとともに、分子構造や薄膜構造の最適化による性能向上についても検討する予定である。今回の成果を基盤にさらに研究を進めることで、SF を活用した超高効率 OSC の実現につながる有効な知見の獲得が期待される。

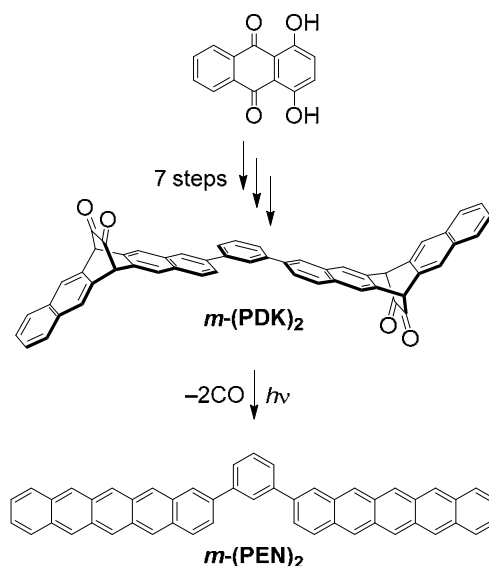


図 2. ペンタセン二量体 m -(PEN)₂ およびその DK 型前駆体 m -(PDK)₂ の化学構造。

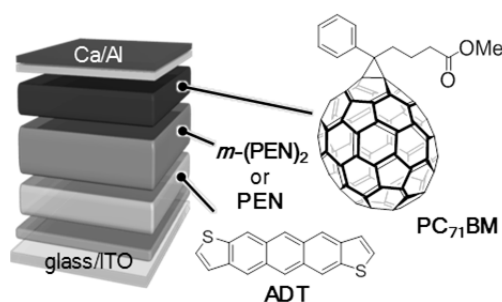


図 3. 本研究で検討した塗布積層型 OSC の構造。

4 . 研究発表

【論文発表】Suzuki, M.; Yamaguchi, Y.; Uchinaga, K.; Takahira, K.; Quinton, C.; Yamamoto, S.; Nagami, N.; Furukawa, M.; Nakayama, K.; Yamada, H. A photochemical layer-by-layer solution process for preparing organic semiconducting thin films having the right material at the right place. *Chem. Sci.* **9**, 6614–6621 (2018).

【学会発表】Suzuki, M.; Nakayama, K.; Yamada, H. Photoprecursor approach for preparing organic photovoltaic active layers having the right material in the right place. Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP-19), Kyoto, Japan (January 27–29, 2019).