

整理番号	H28-J-069	報告者氏名	込山 英秋
------	-----------	-------	-------

研究課題名

有機薄膜太陽電池の開放電圧の増大を目指した低分子系有機半導体材料側鎖の精密設計

<代表研究者> 機関名：東北大学 職名：助手 氏名：込山英秋

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

近年、蛍光灯・LED等の室内照明光といった身の回りに存在する微小なエネルギーから電気エネルギーを得るエナジーハーベスティング技術が注目されている。有機薄膜太陽電池は軽量、フレキシブル、色彩に富むなどのシリコン太陽電池とは異なる特徴があるため、室内は活用場所として非常に魅力的である。太陽電池の性能パラメーターである短絡電流密度( $J_{sc}$ )と開放電圧( $V_{oc}$ )は、入射光強度の対数に比例するので、これらパラメーターを改善することは、室内の低照度下利用において極めて重要である。 $J_{sc}$ はこれまでの太陽光利用に向けた研究で大幅に向上したが、 $V_{oc}$ は改善の余地が大いに残されている。有機薄膜太陽電池の $V_{oc}$ は、p型半導体材料の最高被占軌道(HOMO)準位とn型半導体材料の最低空軌道(LUMO)準位のエネルギー差によって主に規定される。n型半導体材料としてフラレン誘導体が用いられるので、 $V_{oc}$ を向上させるためには、p型半導体材料のHOMO準位を深くする必要がある。有機半導体材料のエネルギー準位は分子設計によって制御することが可能である。本研究では、p型半導体材料の分子設計を精密に行うことによりHOMO準位を深化させ、 $V_{oc}$ の増大を図り、高機能性の有機半導体材料を開発することを目的とした。

分子設計の多様性や合成材料の再現性などの観点から、本研究では高分子系材料ではなく、低分子系の材料を用いた。可視光を有効利用するために、電子供与性のドナー(D)ユニットを中心骨格とし、電子求引性のアクセプター(A)ユニットが末端に連結されたA-D-A電子構造を有する分子を設計した。中心Dユニットには比較的弱い電子供与性を有するbenzodithiophene (BDT)および、naphthodithiophene (NDT)を採用した。Dユニットの側鎖には、アルキルチエニル(T)基、アルキルチオチエニル(TS)基、アルキルチオフエニル(PS)基を採用した。合計5つの材料を設計・合成し、光電子物性および光電変換特性を評価した。中心Dユニットとその側鎖を精密に設計することにより、HOMO準位を制御することに成功し、その結果、全ての材料において、約1Vという非常に大きな $V_{oc}$ を得ることができた。また、擬似太陽光の1/1000の入射光強度において10%を超える変換効率を示すことがわかり、室内光利用へ大きな期待を持てる結果を得た。

研究期間内に成果を国際学会ポスター発表二件、投稿論文二件という形で発表することができた。加えて、論文を投稿準備中である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【ポスター発表】

1. Hideaki Komiyama, Takahiro To, Seiichi Furukawa, Satoshi Uwagawa, and Takuma Yasuda, “ $\pi$ -Extended Acenedithiophene-Based Small Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells” 9<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2017), Singapore, June 20, 2017.
2. Hideaki Komiyama, Seiichi Furukawa, and Takuma Yasuda, “Naphthodithiophene-Based Small Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells” 9<sup>th</sup> International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9), Kanazawa, Japan, June 26, 2017.

【投稿論文】

1. *Chemistry Letters* **2017**, *46*, 29-31, Hideaki Komiyama,\* Chihaya Adachi, Takuma Yasuda\* “Tetrathienoanthracene-Based  $\pi$ -Extended Molecules: Synthesis, Physicochemical, and Photovoltaic Properties”
2. *Polymer Journal* **2017**, *49*, 729-734, Hideaki Komiyama,\* Tatsuya Oyama, Takuma Yasuda\* “ $\pi$ -Conjugated Naphthodithiophene Homopolymers Bearing Alkyl/Alkylthio-Thienyl Substituents: Facile Synthesis Using Hexamethylditin and Their Charge-Transport and Photovoltaic Properties”

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

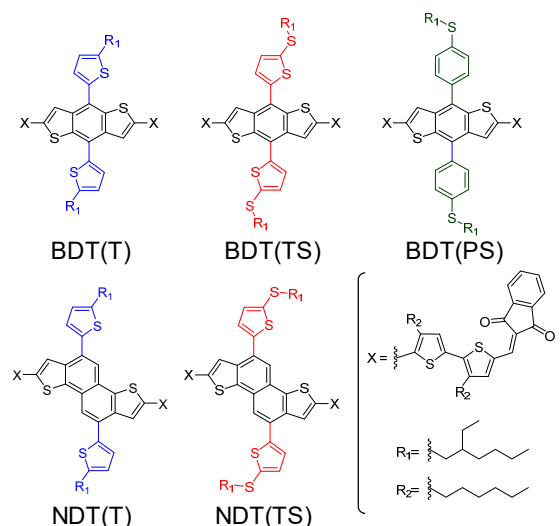
### 【研究の目的】

近年、振動や廃熱、電波、照明光といった身の回りに存在する微小なエネルギーから電気エネルギーを得るエナジーハーベスティング技術が注目されている。特に、蛍光灯・LED 等の室内照明からの光エネルギーを電気エネルギーに変換するための発電デバイスの開発が望まれている。有機薄膜太陽電池は屋外利用で主流のシリコン太陽電池に比べて、軽量、フレキシブル、色彩に富むなどの特徴があり、室内は活用場所として適当である。太陽電池の性能パラメーターの一つである開放電圧( $V_{oc}$ )は、入射光強度の対数に比例するので、 $V_{oc}$ を向上させ、有機薄膜太陽電池を高機能化することは、室内の低照度下利用において極めて重要である。有機薄膜太陽電池の  $V_{oc}$  は、p 型半導体材料の最高被占軌道(HOMO)準位と n 型半導体材料の最低空軌道(LUMO)準位のエネルギー差によって主に規定される。n 型半導体材料としてフラーレン誘導体が用いられるので、 $V_{oc}$  を向上させるためには、p 型半導体材料の HOMO 準位を深くする必要がある。本申請研究では、HOMO 準位を深化するために、p 型有機半導体分子を精密に設計し、高い  $V_{oc}$  を実現する高機能性有機半導体材料を開発することを目的とした。

### 【経過、結果、考察】

Figure 1 に本研究で検討を行った p 型有機半導体分子の化学構造式を示す。可視光を有効利用するために、電子供与性のドナー(D)ユニットを中心骨格とし、アルキルチオフェンユニットを介して電子求引性のアクセプター(A)ユニットが連結した A-D-A 電子構造を有する分子を設計した。本研究では、メロシアン系色素である indandione を A ユニットとして用いた。HOMO 準位の深化を目的として、D ユニットおよびその側鎖の分子設計について検討を行った。D ユニットとして比較的弱い電子供与性を有し、平面性の大きな benzodithiophene (BDT) および, naphthodithiophene (NDT) を採用した。また、D ユニットの側鎖には、アルキルチエニル(T)基、アルキルチオチエニル(TS)基、アルキルチオフェニル(PS)基を採用した。アルキルチオ基はアルキル基に比べて、 $\pi$  共役骨格の  $\pi$  軌道から炭素-硫黄結合の  $\sigma^*$  軌道への電子密度の供与による  $\pi$  軌道の安定化されるために HOMO 準位の深化が期待できる。

5 種の目的化合物 [BDT(T), BDT(TS), BDT(PS), NDT(T), NDT(TS)] の汎密度関数理論 (DFT) 計算の結果を Table 1 にまとめた。BDT ユニットと NDT ユニットの比較すると、NDT ユニットの導入した分子の方が深い HOMO 準位を有するので、大きな  $V_{oc}$  が期待できる。側鎖を比較すると TS 基を導入した分子が深い HOMO 準位を示すことがわかった。これら 5 種の分子の内、NDT(TS) が最も大きな  $V_{oc}$  を示すことが期待できる。



**Figure 1.** Chemical structures of acenedithiophene-based small molecules for solution-processed organic solar cells.

**Table 1.** DFT calculation for acenedithiophene-based small molecules

donor	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$S_1$ (eV)	$f$ (-)
BDT(T)	-4.99	-2.79	2.20	2.13
BDT(TS)	-5.10	-2.85	1.98	2.37
BDT(PS)	-5.00	-2.78	1.96	2.13
NDT(T)	-5.09	-2.76	2.07	2.55
NDT(TS)	-5.19	-2.81	2.11	2.61

The calculation was performed at B3LYP/6-31G(d) level. The alkyl chains were replaced by methyl groups to minimize the calculation cost.  $S_1$  and  $f$  indicate the transition to the first singlet excited state and oscillator strength, respectively.

**Table 2.** Characteristics for acenedithiophene-based small molecules

donor	solution <sup>a</sup>		thin film <sup>b</sup>		HOMO (eV) <sup>c</sup>	LUMO (eV) <sup>d</sup>	$E_g$ (eV) <sup>e</sup>
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )			
BDT(T)	545	$10.9 \times 10^4$	600, 650	$13.3 \times 10^4$	-5.13	-3.41	1.72
BDT(TS)	538	$9.54 \times 10^4$	601, 652	$13.9 \times 10^4$	-5.17	-3.49	1.68
BDTI(PS)	540	$5.21 \times 10^4$	602, 648	$9.8 \times 10^4$	-5.20	-3.48	1.72
NDT(T)	531	$11.7 \times 10^4$	581, 621	$16.8 \times 10^4$	-5.07	-3.27	1.80
NDT(TS)	526	$12.7 \times 10^4$	577, 618	$18.1 \times 10^4$	-5.33	-3.55	1.78

a) Solution UV-vis spectra measured in chloroform solutions ( $10^{-5}$  M) at room temperature; b) Thin films (ca. 100 nm) spin-coated from chloroform solution onto quartz substrates; c) Determined by photoelectron yield spectroscopy in thin films; d) Determined according to the HOMO and optical energy gap ( $E_g$ ) using LUMO = HOMO +  $E_g$ ; e) Derived from the absorption onset of the thin films.

BDT(T), BDT(TS), BDT(PS), NDT(T), NDT(TS) は、各種の重要化合物を合成した後、パラジウム触媒を用いた Stille カップリング反応により合成した。リサイクル分取 GPC により精製した後、光学特性評価および光電変換特性評価を行った。

光学特性の評価を UV-vis 吸収スペクトルおよび光電子収量スペクトル測定により行った。その結果を Table 2 と Figure 2 にまとめた。光電子収量スペクトルより得られる HOMO 準位は、NDT(T): -5.07 eV > BDT(T): -5.13 eV > BDT(TS): -5.17 eV > BDT(PS): >

-5.20 eV > NDT(TS): -5.33 eV の順で深くなった。実験値においても NDT(TS) が最も深い HOMO 準位を有することがわかった。A-D-A 電子構造を有する低分子系有機半導体において、D ユニットおよびその側鎖を精密に設計することにより、そのエネルギー準位を制御できることが明らかとなった。

いずれの分子も大きな吸収係数( $\epsilon$ ,  $\alpha$ )を有することに加えて、狭いバンドギャップ( $E_g$ )を有することがわかったので、可視光領域における光エネルギーを有効利用できることが期待できる。薄膜状態において、NDT ユニットの有する分子は BDT ユニットの有する分子よりも大きな吸収係数( $\alpha$ )を示した。この結果は、NDT ユニットの有する分子が BDT ユニットの有する分子に比べて、高い共平面性を有することに由来するものと考えている。

LUMO 準位はフラーレン誘導体 PC<sub>71</sub>BM の LUMO 準位(-4.0 eV)よりも十分に大きいので、バルクヘテロジャンクション構造のドナー・アクセプター界面において効率的な電荷分離が可能である。

合成した分子をドナーとして、PC<sub>71</sub>BM をアクセプターとして光電変換層に用いたバルクヘテロジャンクション型有機薄膜太陽電池を作製し、擬似太陽光(AM 1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup>)の照射下において光電変換特性の評価を行った。本研究では、逆型構造の有機薄膜太陽電池(ITO/ZnO/光電変換層/MoO<sub>3</sub>/Ag)を作製した(Figure 3a)。特性パラメーターである開放電圧( $V_{oc}$ ), 短絡電流密度( $J_{sc}$ ), フィルファクター(FF), 光電変換効率(PCE)は、ドナーと PC<sub>71</sub>BM の混合比や、添加剤の有無、熱処理などの光電変換層の作製プロセスに大きく依存する。まず最大の PCE を得られるように光電変換層の最適化を行った。その結果、全ての分子においてドナーと PC<sub>71</sub>BM の混合比 3:1 で最大の PCE を達成できることが分かった。添加剤や熱処理など余計なプロセスが不要であるという点は、デバイス作製の単純化において非常にメリットである。

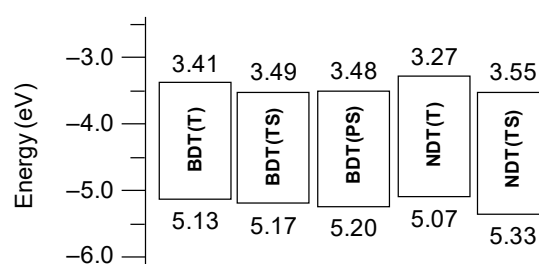
**Figure 2.** Energy diagram for acenedithiophene-based small molecules.

Figure 3b に最適化した有機薄膜太陽電池の電流密度-電圧( $J$ - $V$ )曲線を示す。Table 3 には、 $J$ - $V$  曲線から得られる特性パラメーター( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF, PCE)をまとめた。 $V_{oc}$ の大きさの序列は Table 2 および Figure 2 で示した HOMO 準位の深さの序列とは一部一致しなかったものの、全てのドナー分子において約 1 V であり、これまでの有機薄膜太陽電池と比べても大きな  $V_{oc}$  を示した。5 種類のドナー材料の内、最も大きな  $V_{oc}$  を示したのは、最も深い HOMO 準位を有する NDT(TS)であった。1 V を超える  $V_{oc}$  は、これまで報告されているドナー材料の中でもトップクラスである。しかし、高共平面性を有する NDT ユニットの BDT ユニットの溶解性が劣るために、BDT ユニットの導入分子に比べて小さな FF となった。最も高い PCE を示した分子は BDT(T)であり、その値は 6.9% であった。有機薄膜太陽電池において高効率化を狙う場合、ドナー分子と PC<sub>71</sub>BM の相分離構造も重要な要素である。放射光を利用した斜入射広角 X 線散乱(GIWAXS)測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、原子間力顕微鏡(AFM)観察により、多角的に相分離構造を検討したところ、BDT(T)が最も電荷分離および電荷輸送過程に有利な構造を形成していることがわかった。さらに、空間電荷制限電流(SCLC)法により、光電変換層のホール移動度を測定したところ、BDT(T)が最も大きかった。これら結果は、BDT(T)が大きな  $J_{sc}$ , FF を与えたことを良く反映している。以上の結果を踏まえて、今後大きな  $V_{oc}$  を維持しながら高い PCE を示すドナー材料を設計していきたいと考えている。

有機薄膜太陽電池を室内で利用することを考え、光電変換特性の入射光強度依存性を検討した。室内で使われる蛍光灯や LED ライトは、太陽光と比べて光のスペクトルは異なり、光強度も格段に小さくなる。本検討では、ソーラーシミュレーターにおける入射光強度を変調し、太陽光の 1/1000 の入射光強度まで検討した。上記の擬似太陽光(AM 1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup>)で最も性能の良かった BDT(T)と高分子系ドナー材料で最も一般的な P3HT を用いた光電変換層の光電変換特性の入射光強度依存性を評価した。Figure 4 は、PCE の光強度依存性を示すグラフである。BDT(T)では、入射光強度が小さくなるにつれて PCE は増大した。これは、入射光強度が小さくなるにつれて FF が増大したためである。一方 P3HT では、入射光強度が小さくなるにつれて FF も小さくなり、結果として PCE も低下した。BDT(T)における FF の増大に関して、原因を検討中であるが、低照度下における光エネルギー変換材料として BDT(T)が期待できると考えている。今後、室内を想定して蛍光灯や LED ライト照射下で光電変換特性を評価し、得られる結果から室内光電変換用の有機半導体分子の分子設計に活かしたいと考えている。

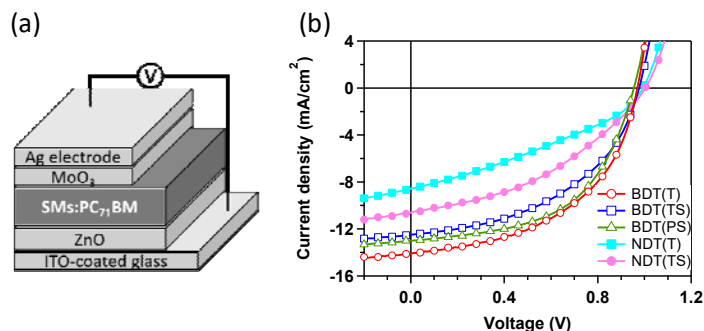


Figure 3. (a) Inverted device structure for organic solar cells. (b)  $J$ - $V$  characteristics at 100 mW/cm<sup>2</sup> for BHJ solar cells.

Table 3. Photovoltaic parameters for devices

donor	thickness (nm)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
BDT(T)	93	14.1	0.97	50	6.9
BDT(TS)	75	12.5	0.98	47	5.8
BDT(PS)	78	13.0	0.96	54	6.7
NDT(T)	71	8.57	0.99	34	2.9
NDT(TS)	77	10.6	1.01	40	4.3

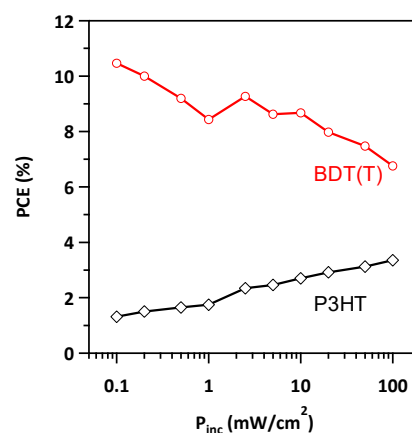


Figure 4. Relationship between PCE and incident light intensity for BDT(T)- and P3HT-based devices.