

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 25 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685029

研究課題名(和文)一重項分裂を示す有機半導体材料群の創出と有機太陽電池への応用

研究課題名(英文) Design and synthesis of singlet fission organic semiconductors and their application to organic photovoltaic cells

研究代表者

夫 勇進 (Pu, Yong-Jin)

山形大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00350489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,500,000円

研究成果の概要(和文)：一重項分裂性材料としてピフルオレニリデンBF分子による光電変換効率向上を図っている。X線解析構造とDFT計算により、一重項分裂条件を満たす励起エネルギー準位を明らかにした。5種類のBF誘導体を合成し光吸収の長波長化を達成した。しかし短絡電流密度および曲線因子は低く、光電変換率は1.3%であった。分子中心のねじれが励起子・電荷輸送に不利であると考えられ、平面性向上の分子設計が必要である。光電流の磁場印加に対する負の依存性を明らかにし、一重項分裂による三重項励起子生成・電荷分離が示唆された。分子の構造変化が磁場応答に影響を与え、一重項分裂でのモルフォロジーの寄与を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：There have been a few reports on application of bifulorenylidene (BF) and its derivatives to organic photovoltaic cells (OPVs) as an n-type material. We synthesized 2,7'- or 3,6'-substituted BF compounds. The effects of the substitution position in the compounds on photophysical and OPV properties were investigated. The thermal properties were investigated by DSC and TGA, and the electrochemical properties were determined by UV-vis and photon electron yield spectroscopy. Solution processed bulk heterojunction OPV devices with a structure of [ITO/ PEDOT:PSS (30 nm)/ active layer/ Ca (10 nm)/ Al (100 nm)] were fabricated. The active layers were composed of [BF compounds: PC70BM] where BF compounds were used as p-type material, or [P3HT: BF compounds] where BF compounds were used as n-type materials. The device with the BF compounds used as a p-type material showed better performance than the device with the BF as an n-type material.

研究分野：有機物理化学・物理有機化学

キーワード：一重項分裂 singlet fission 有機薄膜太陽電池 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、安価・軽量・フレキシブルまたは環境負荷金属や希少金属フリーなどの利点により、シリコン等の無機系太陽電池を補完・住み分けるような形で、多くの期待が集まっている。現在、有機薄膜太陽電池の変換効率の最高値は約9~10%程度であり、近年着実な進歩を遂げてはいるが実用レベルには遠いと言わざるを得ず、「効率向上のためのブレークスルー」が待ち望まれている。単接合素子での変換効率の理論的境界は30%程度と考えられており、この壁を打ち破るため、(無機)量子ドットを用いた高エネルギーの一つの光子から、複数の励起子(複数の電子-ホール対)を生成しようとする試み(Multi-Exciton Generation, MEG)が報告され始めている。有機半導体においては、1重項励起子から二つの3重項励起子が生成する「1重項分裂 (singlet fission): $S_1 + S_0 \rightarrow T_1 + T_1$ 」という現象が、1965年に Singh らによってアントラセン単結晶において初めて報告された。しかし、以降の関連研究は長らく有機光化学分野での基礎研究の範疇に留まっていた。しかし2006年に Nozik (NREL)、Michl (コロラド大)らの、1重項分裂を示す有機化合物の分子設計、一重項分裂の太陽電池効率向上への寄与に関する理論計算の報告により、「一重項分裂」はにわかに注目を集め始めている。励起一重項から二つの励起三重項を生成するためにはエネルギー的に、 $E(S_1) > 2 \cdot E(T_1)$ である必要がある。縮合多環系 π 共役系化合物はそのような条件を満たす有用な候補であり、テトラセンやペンタセン単結晶での一重項分裂が報告されている。有機太陽電池への応用を目指したこのような分子の開発例は非常に限られており、途についたばかりである。また、実際の太陽電池素子での効率の向上例は、Baldo らの報告のみである。

2. 研究の目的

本提案では、高い一重項分裂効率を示す材料群の創出と有機薄膜太陽電池での200%に迫る光電変換効率(得られた電子数 / 入射光子数)を目指す。構造を明確に規定できる中・低分子材料を中心に開発を進め、蒸着および塗布型有機薄膜太陽電池に適用する。

3. 研究の方法

共鳴構造の寄与により、小さい基底一重項/三重項エネルギー差が期待できる、ビラジカル性化合物を量子化学計算により予測し新材料を設計する。低い励起三重項準位が期待でき、励起一重項分裂性化合物候補となり得

るキノン誘導体、アリールエテン構造を中心に材料開発を進めていく。ピレン誘導体はサブ μ 秒オーダーの蛍光寿命を有しており、長い励起子拡散長が期待できるため、有機薄膜太陽電池での活性層としても検討する。蒸着型の二層型素子、塗布型バルクヘテロジャンクション型素子を基本素子構造とし、各材料の p, n -特性・溶解性・成膜性に応じて、それぞれの素子に適用し高効率を目指す。素子特性の磁場依存性から励起三重項の関与を明らかにする。過渡吸収測定・(低温)リン光測定により励起三重項準位を算出する。フェムト・ピコ秒過渡吸収測定により、一重項・三重項励起子を時間追跡し、一重項分裂効率を検証する。

4. 研究成果

9,9'-ビフルオレニリデン(BF) (図1)は、1,1'-および8,8'-位水素同士の立体障害により、二つのフルオレン平面は約 33° の二面角を持ち、二重結合部位のねじれによりビラジカル性を有していると考えられ、励起三重項エネルギー $E(T_1)$ の低下が期待される。X線単結晶構造解析より得られた構造をもとにしたTD-DFT計算から、 $S_1 = 2.91$ eV、 $T_1 = 1.20$ eVであり、 $E(S_1) > 2 \cdot E(T_1)$ の関係を満たすことから、BF分子は一重項分裂性材料として有用であると考えられる。BFを主骨格に持つ新規分子を合成し(図2)、 p 型材料としてBF誘導体、 n 型材料としてPC70BMを用いた有機薄膜太陽電池(OPV)を作製した。

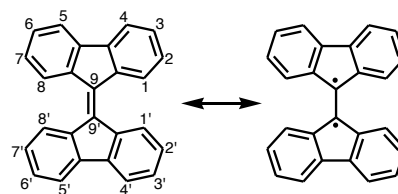
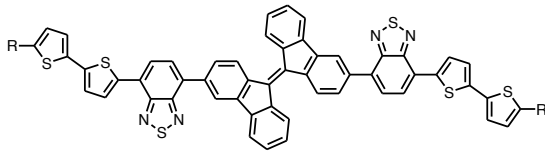


図1. BFの分子構造とビラジカル性

BF分子の π 共役の拡張、光吸収波長の長波長化を目的とし、BF骨格の3,6'位にベンゾチアジアゾールとピチオフェンからなる置換基を導入した36BFを合成した(図2)。クロホルム溶液中でのUV-vis吸収スペクトル(図3)は、無置換BFに比べ置換基の導入によりブロード化・長波長化した。スピコート法により成膜した膜のイオン化ポテンシャルを光電子収量分光法(PYS)により測定し、薄膜のUV-visスペクトルの吸収端からエネルギーギャップを見積もった(表1)。



36BF R=C₆H₁₃
36BF-C18 R=C₁₈H₃₇

図 2. 36BF と 36BF-C18 の化学構造式

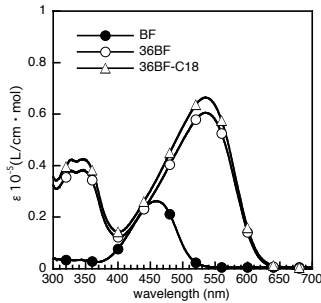


図 3. クロロホルム溶液の UV-vis スペクトル

p 型材料として BF 誘導体、*n* 型材料として PC₇₀BM を用いたバルクヘテロジャンクション型素子 [ITO (130 nm)/ PEDOT: PSS (30 nm)/ Active layer (30~50 nm)/ Ca (10 nm)/ Al (100 nm)] を作製した。短絡電流密度 J_{SC} および曲線因子 FF が低く、PCE は 0.9% 程度であった (図 4、表 2)。IPCE スペクトル (図 5) から、EQE が 30% 程度と低いことから、低い電荷分離、電荷輸送に起因すると考えられる。36BF は溶解性が低く、高温での加熱攪拌により溶解させ光電変換層を塗布成膜しているため、濃度調整などの成膜条件が最適化されていないためであると考えられる。

36BF の難溶性により、素子および材料自体の評価が適切にできなかったため、36BF での可溶化基であるアルキル基を *n*-ヘキシル基から *n*-オクタデシル基に変更し、溶解性の改善を期待した新規 BF 誘導体を合成した。しかし、溶解性の改善は見られず、同素子構造の OPV 素子においても PCE は 1.1% 程度であった。36BF-C18 において溶解性が向上しなかった原因は、直鎖の長鎖アルキル基を導入したことによるパッキング効果であると考えられる。

表 1. BF 誘導体の光電子物性

compound	λ_{onset} [nm]	$\epsilon/\lambda_{\text{max}}$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹ /nm]	$I_p/E_a/E_{\text{gap}}$ [eV]
BF	520	$2.8 \times 10^4/476$	5.95/3.54/2.41
36BF	680	$6.0 \times 10^4/540$	5.38/3.56/1.82
36BF-C18	670	$6.6 \times 10^4/540$	5.35/3.50/1.85

表 2. OPV 特性

Donor	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	Fill Factor	PCE [%]
36BF	3.34	1.05	0.25	0.88
36BF-C18	4.26	0.89	0.29	1.11

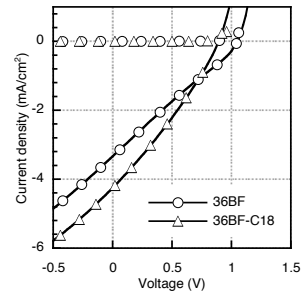


図 4. 電流密度-電圧曲線

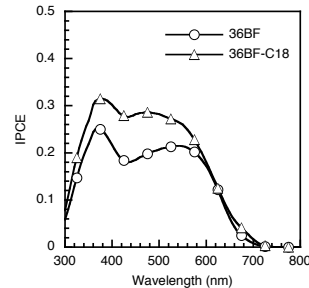


図 5. IPCE スペクトル

次に 36BF からベンゾチアジアゾールユニットを除き分子量を低下させ可溶化を期待した、36TThBF、36THOPBF、36DHOPBF を合成した。Mass スペクトル、¹H-NMR により構造を同定した。

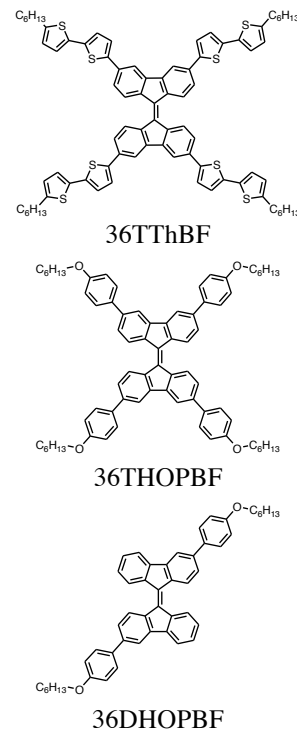


図 6. BF 誘導体の化学構造式

6-311+G(d,p)/6-31G(d))によりそれぞれの化合物の励起エネルギー準位を算出し、一重項分裂に関して考察した。アルキル基は全てメチル基に置換して計算した。 T_1 の値は、基底状態 S_0 と励起状態 T_1 での最安定構造の生成エネルギー値の差(Δ SCF)から求めた値と、TD-TDF から求めた値の2種類を採用した。合成した4種のBF誘導体の T_1 において、 Δ SCF法とTD-TDFで0.2-0.3 eVの差が生じ、 Δ SCF法では $S_1/2 > T_1$ を満たしているが、TD-DFTでは満たしていないという計算結果が得られた。一方で、イオン化ポテンシャル I_p と n 型材料PC₇₀BMのLUMO(-4.30eV)の差を E_{CT} とすると、36BF誘導体では $E(T_1) < E_{CT}$ となるため一重項分裂により生成した T_1 からの電荷分離は、エネルギー的に不利であると予想される。他の材料についても解析を進めている。一重項分裂は、エネルギー的な条件に加え、二分子間の距離や位置が大きく影響するため、実デバイスでの検証が必要である。今後、PDIF-CN2などLUMOの深い n 型材料を用いた素子を作製し、磁場中光電流測定による詳細な検証を行う。

BF誘導体を合成し光電子物性を評価、OPV素子を作製し、量子化学計算から一重項分裂特性を考察した。BFの3,6'位への置換基の導入により、吸収は長波長化し、安定な薄膜が得られた。しかし、難溶性のため素子構成を最適化することができなかった。36TThBF、36THOPBF、36DHOPBFにおいては溶解性が向上し、OPV素子構成の最適化および磁場下での光電流挙動の観測による一重項分裂特性の発現が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計5件)

(1) 河田総, 夫勇進, 齊藤彩華, 羽田真毅, 笹部久宏, 城戸淳二, 「一重項分裂特性を示す非縮合多環系分子の合成と有機薄膜太陽電池への応用」, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 日本大学(千葉県船橋市).

(2) 木村拓也, 夫勇進, 古館準樹, 河田総, 齊藤彩華, 羽田真毅, 笹部久宏, 城戸淳二, 「ビフルオレニリデン誘導体の合成と有機薄膜太陽電池での一重項分裂挙動の検証」, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 日本大学(千葉県船橋市).

(3) 河田総, 夫勇進, 齊藤彩華, 羽田真毅, 笹部久宏, 城戸淳二, 「一重項分裂を示す非縮合多環系分子の合成と有機薄膜太陽電池への応用」, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日, 東海大学(神奈川県平塚市).

(4) 古館準樹, 夫勇進, 木村拓也, 河田総, 齊藤彩華, 羽田真毅, 笹部久宏, 城戸淳二, 「ビフルオレニリデン誘導体の合成と有機薄膜太陽電池での一重項分裂挙動の検証」, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日, 東海大学(神奈川県平塚市).

(5) J. Furudate, Y.-J. Pu, H. Sasabe, J. Kido, "Application of 9,9'-bifluorenylidene to molecular design of organic photovoltaic materials", 6th Asian Conference on Organic Electronics, 2014年11月13日, 台南(台湾).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 9,9'-ビフルオレニリデンを骨格に含む重合体及びこれを用いた有機薄膜太陽電池

発明者: 夫勇進, 城戸淳二, 古館準樹, 木村拓也

権利者: 国立大学法人 山形大学

種類: 特願

番号: 2014-025662

出願年月日: 2014年2月13日

国内外の別: 国内

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

夫勇進 (Yong-Jin Pu)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 00350489

(2)研究分担者

(3)連携研究者