

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870144

研究課題名(和文) 高効率有機薄膜太陽電池を指向した近赤外光吸収材料の開発

研究課題名(英文) Development of Near-Infrared Absorbing Materials for Efficient Organic Solar Cells

研究代表者

古川 俊輔 (FURUKAWA, Shunsuke)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：70625590

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、次世代の太陽電池として注目されている有機太陽電池の高効率化に資する材料開発を行った。高効率化の鍵は、太陽光エネルギーの約40%を占める近赤外光を効率的に吸収する新規活性層材料を開発することである。本研究では、890 nmの近赤外領域まで吸収出来るキノイド型材料を開発した。これらの材料を活性層とした有機太陽電池が、近赤外領域において光電変換可能であることを明らかにした。

新たな長波長吸収材料の分子デザインとして、従来までの設計指針を拡張したホウ素含有錯体を設計し、その合成に成功した。この錯体の吸収波長は1050 nmに及び、太陽光の効率的な吸収に有効な分子の創製に成功した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to develop new class of near-infrared absorbing materials, which are beneficial for efficient organic solar cells. In this study, new quinoid-type materials have been synthesized, and were found to be efficient near-infrared absorbing materials (absorption wavelength: ~890 nm). By applying these materials to donor layers of organic solar cells, a photocurrent conversion at near-infrared region has been achieved.

As a new class of the longer wavelength absorbing materials, donor-acceptor type boron complexes has been designed and synthesized. These boron complexes showed longer wavelength absorptions up to 1050 nm, which are essential for absorbing the sunlight.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機薄膜太陽電池 近赤外吸収材料 キノイド型分子

### 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、従来型の無機太陽電池と比べ柔軟・軽量で、簡便に大面積素子を作れることから注目され、近年非常に盛んに研究されている。有機薄膜太陽電池の光電変換効率は今や、従来までのアモルファスシリコン太陽電池の変換効率と並ぶ 12% 程まで向上し、次世代の現実的エネルギー源として期待されている。更なる変換効率の向上が有機薄膜太陽電池の普及への鍵であるが、その一つのアプローチとして「タンデム型素子」が提案されている。タンデム型素子の最大変換効率は 24% 程と予測されている (Lunt, Bulović ら, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5712–5727.) が、この最大効率を得るためにはフロントセルでは可視光を、バックセルでは近赤外光をそれぞれ選択的に吸収することが重要となる。有機薄膜太陽電池では、主として電子供与性材料 (ドナー材料) が光吸収の担い手となり、光吸収によって励起されたドナー分子から電子受容性材料 (アクセプタ材料) へと電子移動することで光電変換が起こる。これまで開発されてきたドナー材料は、単セル型の素子を指向した分子設計となっており、可視光領域を中心とした幅広い光吸収特性を有している。このような従来型のドナー材料をタンデム型素子に利用した場合、近赤外光領域の光吸収が不十分であり、また可視光領域においては太陽光の光学損失を引き起こすため、高効率タンデム素子の実現には至らない。すなわち、変換効率の飛躍的向上が予想されるタンデム型素子に適した材料開発は、積極的に行われてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の延長線上にある最終的到達目標は、「高効率タンデム型有機薄膜電池を開発し、実用化する」ことである。この最終到達点に至るためには幾つかの解決すべき課題があるが、本研究期間内は「近赤外光を選択的に吸収するドナー材料の開発」に注力した。本目標達成のための鍵物質として「キノイド型  $\pi$  共役分子」を提案した (図 1)。一般に、多くの  $\pi$  共役系有機化合物は波長領域の短い紫外光から可視光を吸収し、近赤外光は吸収しない。そこで第一段階の目標として、キノイド型  $\pi$  共役分子の長い共役長を活用し、近赤外光 ( $\lambda = 750\text{--}1000\text{ nm}$ ) を選択的に吸収する分子骨格の設計・合成を行う。

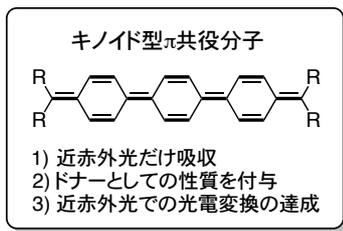


図 1. キノイド型  $\pi$  共役系の基本骨格と達成すべき項目

次の段階の課題は、キノイド型分子にドナー材料として適した性質を付与することである。有機薄膜太陽電池の良好なドナー材料として機能するためには、適切な HOMO 準位 ( $-4.9\text{--}-4.7\text{ eV}$ ), LUMO 準位 ( $-3.5\text{--}-3.4\text{ eV}$ ) と、高い電荷輸送特性を有する必要がある。これらの特性を付与するための分子設計をキノイド型分子に施し、近赤外光吸収特性とドナー分子としての特性を併せ持つ分子の開発を行った。本研究期間内での最終目標は、設計・合成した材料を実際の有機薄膜太陽電池素子に組み込み、近赤外光領域からの光電変換を達成することである。有機薄膜太陽電池のドナー材料として新コンセプトとなるキノイド型分子の有用性を実証し、高効率タンデム型デバイス達成の足掛かりとする。

### 3. 研究の方法

#### 【分子設計 (キノイド主骨格の選定)】

近赤外光を選択的に吸収するドナー材料を開発するための分子設計について述べる。本キノイド材料の設計指針は主に以下の 3 つに集約される。1) 吸収波長が十分に近赤外光 ( $\lambda = 750\text{--}1000\text{ nm}$ ) まで伸長したキノイド分子, 2) 有機半導体として利用可能な十分な安定性を有したキノイド材料, 3) 有機薄膜太陽電池用ドナー材料として適した HOMO 準位 ( $-4.9\text{--}-4.7\text{ eV}$ ), LUMO 準位 ( $-3.5\text{--}-3.4\text{ eV}$ ) を有するキノイド分子, である。これらの性質を満たすためには、既存のキノイド型分子における問題点を解決する必要がある。これまでに知られているキノイド型分子は、分子末端部に電気陰性な置換基を有することが多く、電子不足な  $\pi$  共役系となりドナー分子として機能しない (図 2)。またキノイド型分子は、共役長の伸長と共に開殻性を帯びてくる。特に、中心骨格の芳香族性が大きい場合、両末端に孤立した不對電子 (ピラジカル) として振る舞い、化合物の安定性が著しく低下する。これらの問題点を克服するため、キノイド主骨格にヘテロ原子を導入したキノイド型ドナー分子 (QD) を設計した。窒素、酸素、硫黄といった孤立電子を有するヘテロ元素をキノイド主骨格に導入することで電

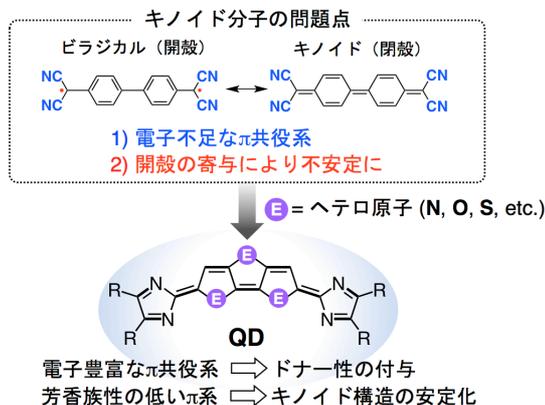


図 2. キノイド分子の問題点と新規キノイド型ドナーの分子設計

子豊富な  $\pi$  共役系とし、分子全体にドナー性を付与できる。また、含ヘテロ元素  $\pi$  共役分子は比較的芳香族性が低く、キノイド構造（閉殻構造）を安定化できることが知られており、**QD** は有機半導体として利用できる十分な安定性を獲得できると予想した。

#### 4. 研究成果

効率的な近赤外光吸収を目指し、新規キノイド型分子 **QD1**、**QD2** および **DQ3** を設計・合成した（図 3）。これらのキノイド型分子は、熱安定性を評価したところ、その熱分解温度はいずれにおいても  $220^\circ\text{C}$  以上であり、ドナー材料への応用に展開可能な十分な熱安定性を有していた。また、これらのキノイド化合物は、長波長領域に選択的な強い光吸収特性を示し、その吸収波長は  $900\text{ nm}$  の近赤外領域にまで及んだ。これらの化合物の有機薄膜を作成し、イオン化ポテンシャルの評価を行ったところ、有機薄膜太陽電池のドナー材料として適切な値 ( $4.70\text{--}4.90\text{ eV}$ ) を有することを明らかにした。

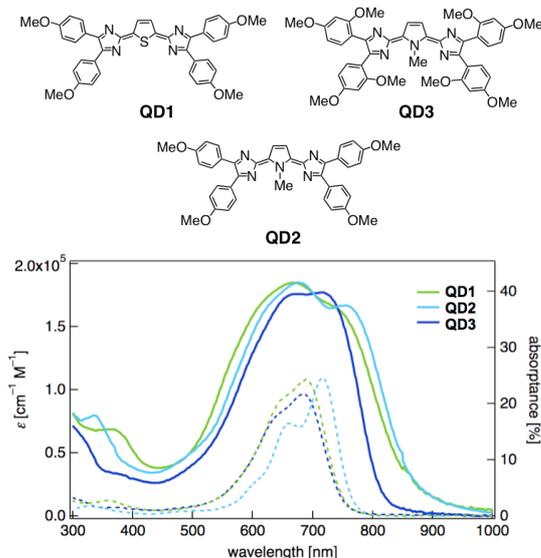


図 3. 合成した新規キノイド型ドナー分子の構造とその吸収スペクトル（実線：フィルム状態，破線：ジクロロメタン中）

新規キノイド型分子を有機薄膜太陽電池のドナー材料として活用すること、近赤外領域の光電変換を達成した（図 4）。キノイド型分子 **QD1-3** をドナー層、フラーレン  $\text{C}_{60}$  をア

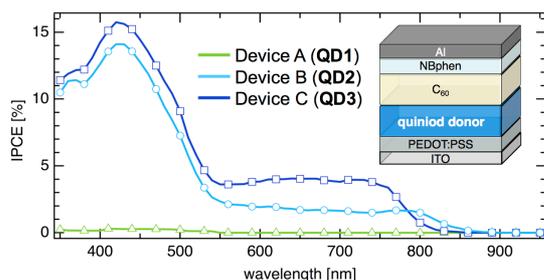


図 4. 新規キノイド型分子をドナー層とした有機薄膜太陽電池(Device A-C)の分光感度特性

クセプター層としたヘテロジャンクション型素子を作成し、その分光感度特性を評価したところ、**QD2** を用いた素子(Device B)において  $890\text{ nm}$  に及ぶ近赤外領域での光電変換特性を示した。

#### 【吸収波長の更なる長波長化】

有機薄膜太陽電池の短絡電流を増大させる手法として、近赤外光の活用が極めて重要である。光電変換効率を最大化させるためには、全可視光領域および  $1000\text{ nm}$  までの近赤外光領域を吸収する活性層材料の開発が必須である。一般的な近赤外光吸収材料の分子設計では、ドナーユニット(D)とアクセプタユニット(A)を連結し、分子内電荷移動遷移を活用することで長波長吸収を達成している。しかし、D-A 連結系分子の LUMO 準位を支配する電子受容性ユニットの種類が限られているため、十分な長波長吸収が達成困難であった。この課題を解決すべく、D-A 型配位子に電気陰性なホウ素原子を導入した D-A 型ホウ素錯体を設計・合成し、その物性評価を行った。ドナーユニットとしては、窒素原子上の化学修飾によってホウ素原子を導入可能なベンゾジピロール骨格を選定した。アクセプタユニットとしては、ホウ素錯体の安定性を向上する配位能をもったキノキサリンを選定した（図 5）。

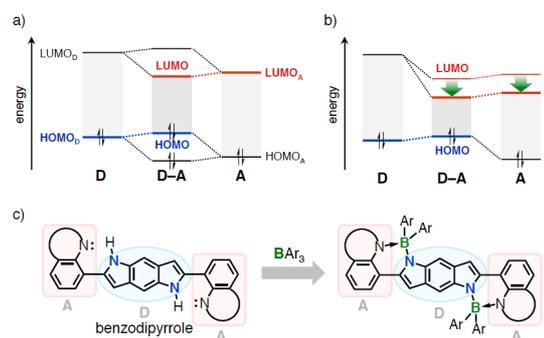


図 5. (a) D-A 型分子のエネルギーダイアグラム、(b) ホウ素置換基導入による LUMO の安定化、(c) 分子設計：D-A 型分子へのホウ素置換基の導入

分子設計に基づき、D-A 型配位子 **L-H**、ホウ素単核錯体 **L-B1**、および二核錯体 **L-B2** を

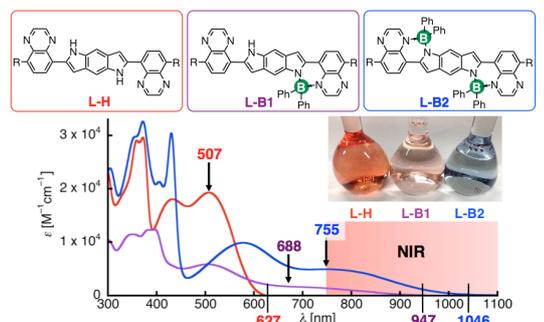


図 6. ベンゾジピロールを基盤とした D-A 型リガンドとそのホウ素錯体の構造および紫外可視近赤外吸収スペクトル

合成し、これらのLUMO準位を電気化学的手法で算出した。ホウ素錯体 **L-B1** と **L-B2** のLUMO準位はそれぞれ-3.41 eV, -3.39 eVであり、配位子 **L-H** のLUMO準位 (-2.68 eV)と比較し著しく低下していること明らかとなった。また、紫外可視近赤外吸収スペクトルにおいて、ホウ素錯体 **L-B2** は 1046 nm に至る幅広い光吸収特性を示した (図 6)。この結果は、これらのホウ素錯体が有機薄膜太陽電池の光吸収活性層材料として有望であることを示している。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Nakamura, T.; Furukawa, S.; Nakamura, E., Benzodipyrrole-Based Donor-Acceptor-Type Boron Complexes as Tunable Near-Infrared-Absorbing Materials, *Chem. Asian J.* DOI: 10.1002/asia.201600673R1. 査読有り
- ② Saito, M.; Furukawa, S.; Kobayashi, J.; Kawashima, T., The Chemistry of Heterasumanenes, *Chem. Res.* **2016**, *16*, 64-72. 査読有り  
DOI: 10.1002/tcr.201500211
- ③ Ay, E.; Furukawa, S.; Nakamura, E., Near-Infrared Absorbing Heterocyclic Quinoid Donors for Organic Solar Cell Devices, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 988-991. 査読有り  
DOI: 10.1039/c4qo00182f

[学会発表] (計 5 件)

- ① 中村智也, 古川俊輔, 中村栄一, ベンゾジピロール骨格を有するドナー・アクセプター型ホウ素錯体の近赤外吸収特性とその電子構造, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日, 同志社大学 (京都府, 京田辺市)
- ② 西岡拓紀, 古川俊輔, 中村栄一, ベンゾジピロール低分子陽極バッファ材料の塗布型薄膜太陽電池への応用, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 24 日, 愛媛大学・松山大学 (愛媛県, 松山市)
- ③ 西岡拓紀, 古川俊輔, 中村栄一, 新規ベンゾジピロール陽極バッファ材料の酸添加効果と有機薄膜太陽電池への応用, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7 日, 東北大学 (宮城県, 仙台市)
- ④ 中村智也, 古川俊輔, 中村栄一, ベンゾジピロール骨格を有するドナー・アクセプター型ホウ素錯体の近赤外吸収特性, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7 日, 東北大学 (宮城県, 仙台市)
- ⑤ 古川俊輔, 中村智也, 中村栄一, Benzodipyrrole-Based Boron Complexes for Near-Infrared Absorption, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, 2014 年 7 月 18 日, ロイトン札幌 (北海道, 札幌市)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 新規縮環ピロールホウ素錯体化合物およびその製造方法  
発明者: 中村栄一, 古川俊輔, 中村智也  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-183457  
出願年月日: 2014 年 10 月 9 日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/index.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 俊輔 (FURUKAWA, Shunsuke)  
埼玉大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 70625590