

有機薄膜太陽電池用 アクセプター材料の開発

Fullerene Derivatives as Acceptor Materials for Organic Photovoltaic Cells

ダイキン工業株式会社 化学研究開発センター 研究員 永井 隆文

Takabumi Nagai

Chemical R&D Center Daikin Industries, Ltd.

国立大学法人大阪大学 産業科学研究所 助教 辛川 誠

Makoto Karakawa (Assistant Professor)

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

1. はじめに

社会の持続的な発展を可能にするためには、地球温暖化対策-CO₂排出量の削減を達成する技術の開発が必須である。このような社会背景のもとに、次世代エネルギーデバイスとしての太陽電池が注目されている。しかしながら太陽電池の普及に至る最大の課題として、低コスト化が存在する。(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の太陽光発電ロードマップ(PV2030+)によれば、現在の太陽電池の発電コストは46円/kwhであり、火力発電のコスト7円/kwhと比較してかなり高い値となっている¹⁾。これに対して、効率アップおよび製造コスト削減へ向けた検討が行われるなか、化合物半導体などのシリコン以外の材料を用いた太陽電池も開発されている。また、さらなる低コスト化が期待

できる太陽電池として、有機太陽電池が注目されている。そのなかで、近年、効率が大きく向上し、実用化も期待されているのが有機薄膜太陽電池である²⁾。

図1に有機薄膜太陽電池の一般的なデバイス構造を示した。有機化合物のp型半導体(ドナー材料)およびn型半導体(アクセプター材料)から形成された活性層を電極で挟んだ構造であり、基板を除いた全体の厚さが数100nm程度の非常に薄いデバイスである。

このデバイスが発電する機構は以下の様に理解されている。透明電極側から光を受けると主にドナー材料が吸光して、これのHOMOからLUMOへの電子励起が起こる(励起子生成)。励起子が活性層内を拡散して行き、アクセプター材料との界面に到達したときに、電荷分離が起こる。その際には、ドナー材料のLUMOに存在する電子が、アクセプター材料のLUMOへ移動し、

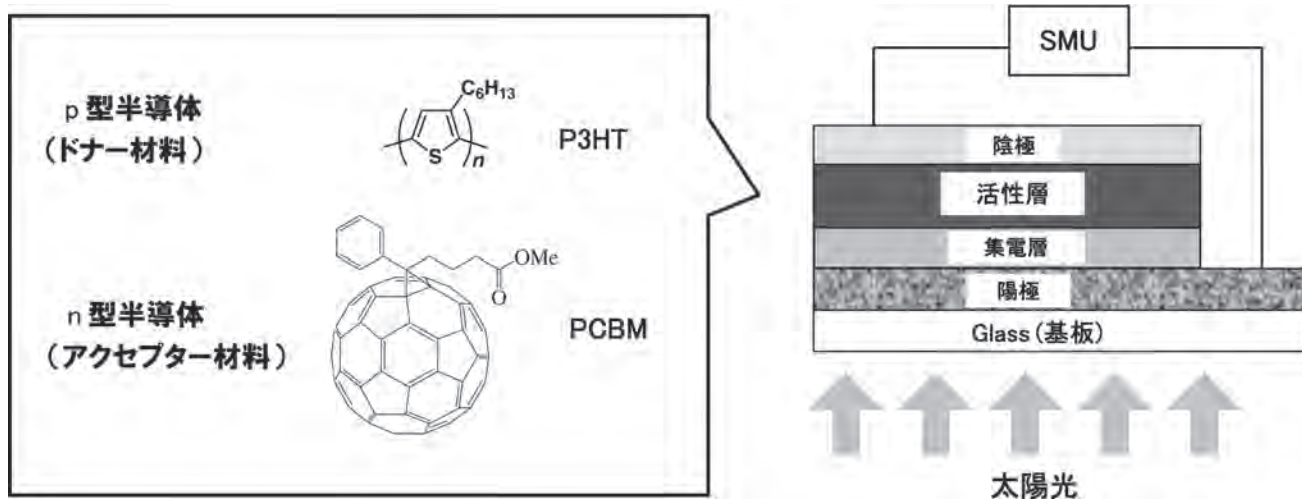


図1 有機薄膜太陽電池デバイス構造と代表的な有機半導体材料

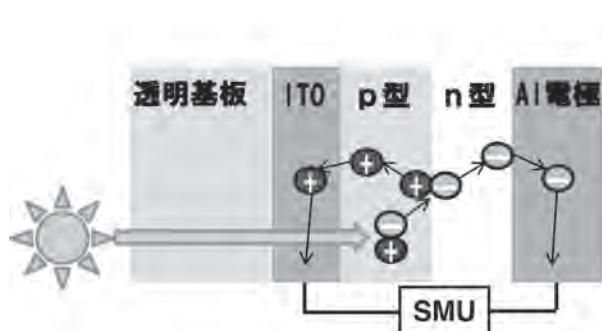
電子を提供したドナー材料分子にはホールが発生する。その後、電子はアクセプター材料分子間を、ホールはドナー材料分子間を移動して、それぞれ陰極および陽極に到達して電気エネルギーとして利用することができる(図2)。また、ここで発生する電圧は、ドナー材料のHOMOとアクセプター材料のLUMO間のエネルギー差に大きく影響されることが知られており、一般的にはこのエネルギー差が大きいほど、高い電圧が得られる。

このデバイスから得られる典型的な電流-電圧特性を図3に示した。素子のエネルギー変換効率(PCE)は、最大出力点での電流と電圧から成る出力電力で決まり、式で示したように、開放端電圧(V_{oc})、短絡電流密度(J_{sc})、曲線因子(FF)から算出される。

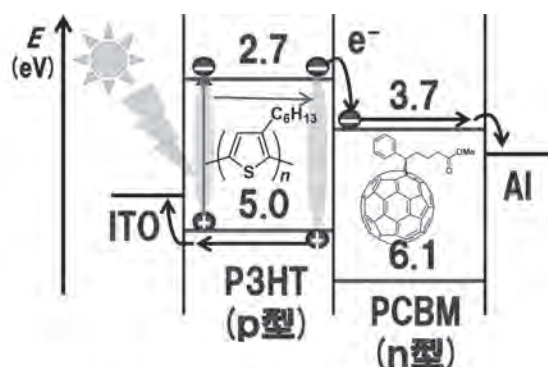
活性層を形成する材料(有機半導体)としては、低分子、高分子両方が検討されているが、現在実用化が見込まれているのは、高分子ドナー材料と、有機溶媒に可溶なフラーレン誘導体の組み合わせである。こ

のような有機溶媒に可溶性材料を用いることで、印刷プロセスで素子が作製できる。既存のシリコン製太陽電池とは異なり、高真空や高温の条件を用いない印刷プロセスを用いることで、非常に低コストで太陽電池が製造できると期待されている。さらには、樹脂製の基板を用いることで、薄くて軽いフレキシブルな大面積のデバイスが得られる可能性も見いだせる。このようなデバイスの特徴はシリコンなどの無機材料では形成できないものであり、有機デバイスならではの商品が提案されている。

一方で、実用にあたってエネルギー変換効率と耐久性の向上が強く求められている。エネルギー変換効率の向上に対しては、デバイス構成要素に関する多くの検討がなされ、最近では複数の企業および研究機関で10%を超える値が報告されている。このような目覚ましい変換効率向上には、デバイスの構成および構成材料の改良が大きく貢献している。具体的には、活性層



太陽電池の発電する仕組み



エネルギーダイヤグラム

図2 有機薄膜太陽電池の発電メカニズム

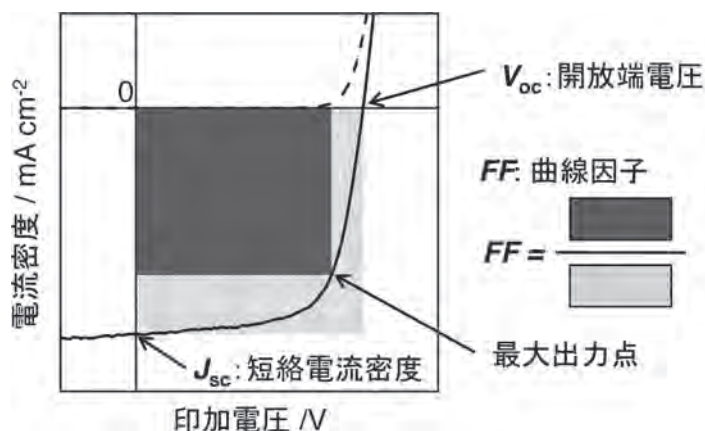


図3 デバイスの電流電圧曲線とエネルギー変換効率値算出

PCE: 変換効率 (%)

$$PCE = FF \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \times 100$$

P_{in} : 入射光エネルギー

の構成におけるバルクヘテロ接合構造(BHJ 図4)の採用やアニール方法の検討、またドナー材料として、利用波長域の拡大などの高機能を発現するナローバンドギャップポリマー(図5.PTB7で例示)³⁾の採用などが挙げられる。

ドナー材料において多くの材料が開発されている中で、アクセプター材料は初期よりフラーレン誘導体であるPCBM([6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester: 図1参照、或いは[6,6]-phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester)がほとんど唯一の候補材料として、有機薄膜太陽電池

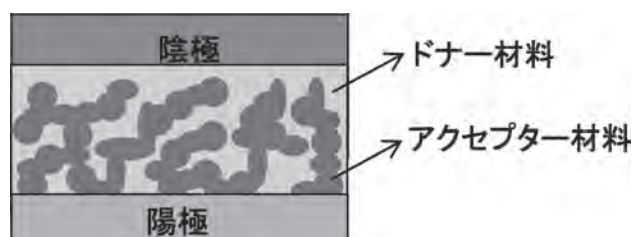


図4 バルクヘテロ接合(BHJ)

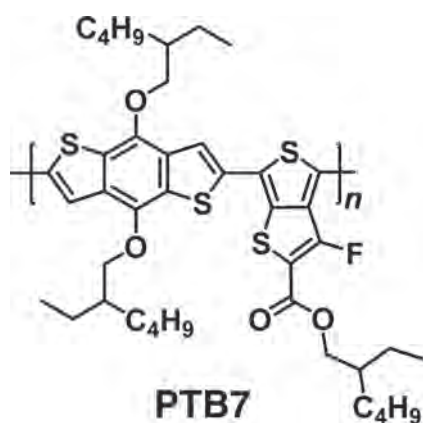


図5 ナローバンドギャップポリマー

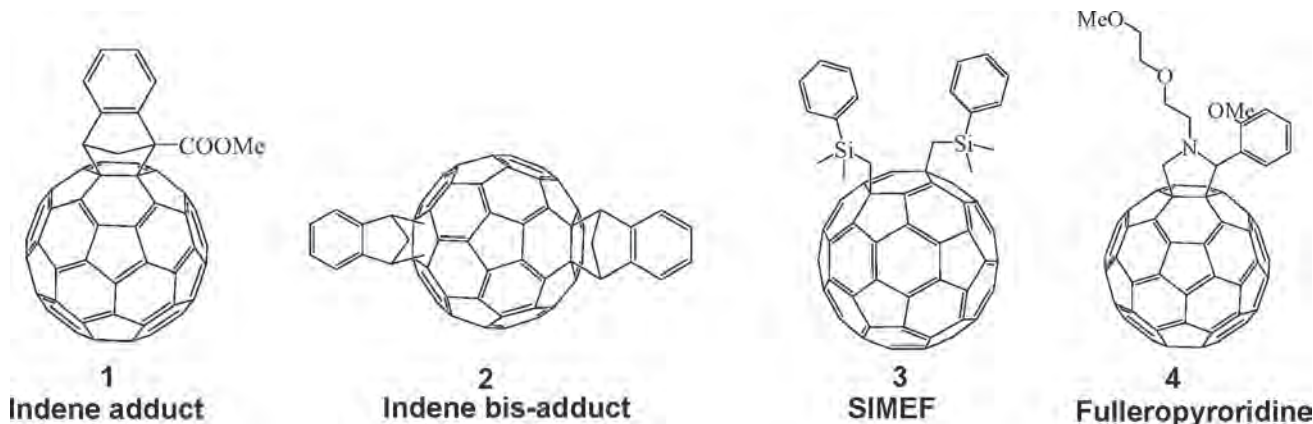


図6 非PCBMフラーレン誘導体

の開発をリードしてきた⁴⁾。

このようなアクセプター材料候補の寡占状態に対して、製造方法、低出力電圧などのPCBMの課題点も指摘されている^{5),6)}。特に製造に関しては、フラーレン二重結合へのカルベン付加とその後の熱異性化まで含めて多段階工程となり、今後の太陽電池普及を見越した、低コスト化に対応できる別途合成法の検討もあまり見受けられない⁷⁾。

PCBMの特性を超える新規アクセプター材料の開発検討も行われている⁸⁻¹⁰⁾。しかしながら、変換効率向上に有効なフラーレン誘導体のLUMOレベルに関する考察がなされているものの¹¹⁾、これを実現できる有効な化合物構造に関する情報は発信されておらず、PCBMを変換効率で超えたという報告例は非常に限られている。近年の報告例を挙げれば、インデン付加フラーレン誘導体(1)¹¹⁾、インデビス付加体(2)¹²⁾、SIMEF(3)⁹⁾、*N*-ポリエーテル-2-フェニルフレロピロリジン誘導体(4)¹³⁾などである(図6)。ビス付加体(2)はフラーレン構造の共役系の変更により高いV_{oc}が発現でき、これによる変換効率の向上が期待されている¹²⁾。しかしながら、ナローバンドギャップポリマーを用いた素子では高い性能が得られないと報告されている¹⁴⁾。さらには、ビス付加体を選択的に合成する方法が確立できておらず、一方で異性体混合物を単一に分離することは容易ではない。ナローバンドギャップポリマーを用いた高性能な素子の報告は、(1)のC70フラーレン誘導体のみである¹¹⁾。

溶媒塗布が可能なフラーレン誘導体の合成法に目を向けて観たときに、多段階を必要とするPCBM等のメタ

ノフラーレン誘導体に対して、プラトール反応条件でアミノ酸とアルデヒドから1工程で合成可能なフレロピロリジン類は、合成が容易であるため多くの誘導体が合成され、また様々な応用検討がなされてきた¹⁵⁾。しかしながら、太陽電池用途での良好な性能の報告例は、*N*-ポリエーテル-2-フェニルフレロピロリジン誘導体(4)¹³⁾に限られていた。

2. 含フルオロアルキル基フラーレン誘導体

我々は、このようなアクセプター材料の状況に対して、自社事業であるフッ素化合物の新規用途探索を前提に新規材料開発に着手した。

含フッ素フラーレン誘導体に関しては、多フッ素化フラーレン誘導体およびパーフルオロアルキル基含有フラーレン誘導体が知られている。このうち、パーフルオロ

アルキル基含有フラーレン誘導体(図7)は、産業技術総合研究所近松博士らから有機トランジスタへの応用において、高い電子移動度と耐酸素安定性を有することが報告されている(5)¹⁶⁾。また東京大学橋本教授らから、有機薄膜太陽電池のバッファー材料としての応用により、エネルギー変換効率が向上することが報告されている(6)¹⁷⁾。これらの機能発現に対して、分子内に長鎖のパーフルオロアルキル基を有することによる、分子の高い自己組織化能力が論じられている。

有機薄膜太陽電池においても、半導体材料が高い電荷移動度を有することは重要である。そこで、有機薄膜太陽電池のアクセプター材料として用いた時に、パーフルオロアルキル基の上記特性が有効に活用できる化合物の開発を検討した^{18),19)}。

検討したパーフルオロアルキル基を有するフラーレン誘導体の構造および合成法を図8に示した。太陽電池

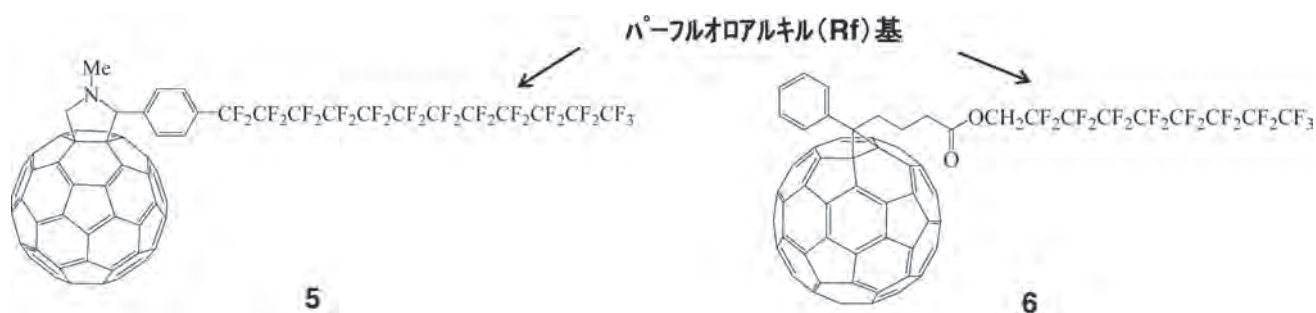


図7 含フッ素フラーレン誘導体

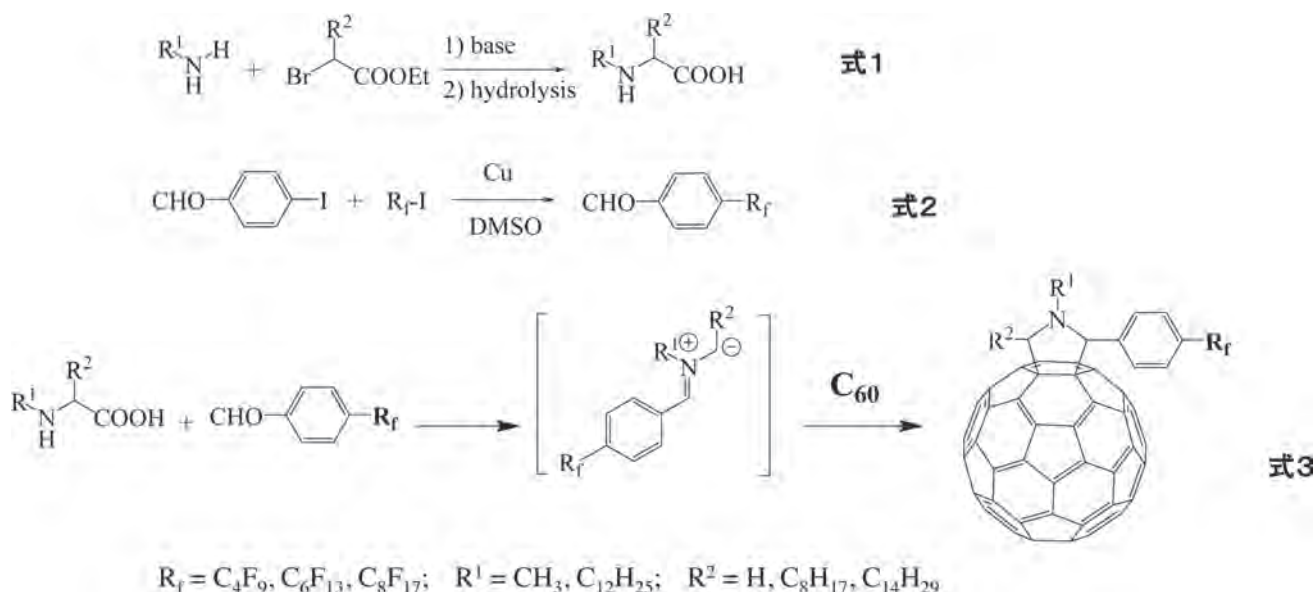


図8 パーフルオロアルキル(Rf)基含有フラーレン誘導体合成

での使用にあたっては、ドナー材料とバルクヘテロ構造を形成できる適度な親和性が必要であるので、これを達成するために、パーフルオロアルキル基に加えて長鎖のアルキル基を導入した。また機能と構造の相関を明確にしながら、性能を調節することを狙って、導入するパーフルオロアルキル基は種々の鎖長(C₄, C₆, C₈)のものを選択した。

原料となる長鎖のアルキル基を有するアミノ酸は、ハロゲン化カルボン酸エステルへのアルキルアミンによるアミノ化と加水分解により行った(図8 式1)。一方で、パーフルオロアルキル基を有するベンズアルデヒドは、パーフ

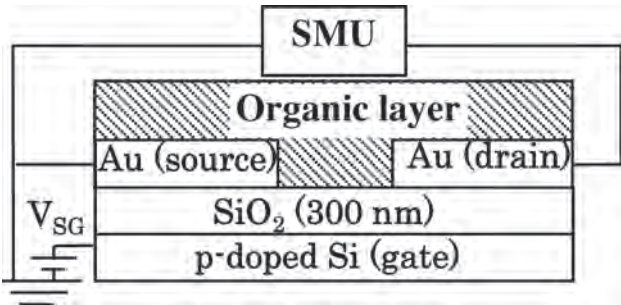


図9 有機トランジスタ構造

ルオロアルキルヨージドとヨードベンズアルデヒドとのウルマンカップリング(マクローリン法)により合成した(式2)。得られたフラーレン誘導体は、導入されたアルキル基に応じて有機溶媒への溶解度に差があるものの、どれも良好な溶解度が認められた。

これらフラーレン誘導体を、太陽電池評価の前に、有機電界効果トランジスタ(FET)に応用して基礎物性評価を行った(図9)。炭素数4のパーフルオロアルキル基でも良好な電子移動度(研究実施2009年当時、塗布型FETでの電子移動度の最高値は0.1cm²/Vsオーダーであり、10⁻³cm²/Vsオーダーであれば良好な値とされていた。)を発現した¹⁸⁾。さらには大気下駆動も確認でき、パーフルオロアルキル基由来の分子の自己組織化能力の高さが顕著に観られた(表1)¹⁹⁾。

次に、太陽電池性能を評価した(ドナー材料にはP3HTを用いた。)。これらパーフルオロアルキル基の自己組織化能力は太陽電池においては、良い効果には繋がらなかった。有効なBHJ構造を形成できないためか、その変換効率は最高でも1%に届かなかった。またパーフルオロアルキル基が長いほど変換効率は低下した(表2)^{19),20)}。

表1 パーフルオロアルキル(Rf)基含有フラーレン誘導体のトランジスタ性能

Compound	R ¹	R ²	R _f	vacuum		air	
				μ (cm ² /Vs)	V _T (V)	μ (cm ² /Vs)	V _T (V)
7	C ₁₂ H ₂₅	H	C ₄ F ₉	4x10 ⁻³	43	7x10 ⁻⁵	41
9	C ₁₂ H ₂₅	H	C ₈ F ₁₇	3x10 ⁻³	31	3x10 ⁻⁵	43

表2 Rf基鎖長の有機薄膜太陽電池素子への影響(ドナー材料:P3HT)

Compounds	R ¹	R ²	R _f	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
7	C ₁₂ H ₂₅	H	C ₄ F ₉	3.18	0.49	0.34	0.53
8	C ₁₂ H ₂₅	H	C ₆ F ₁₃	2.27	0.33	0.31	0.23
9	C ₁₂ H ₂₅	H	C ₈ F ₁₇	1.82	0.42	0.19	0.14
PC ₆₁ BM	—	—	—	7.40	0.59	0.50	2.18

3. *N*-フェニルフレロピロリジン誘導体

以上の結果から、太陽電池では、FETのような単一成分分子の凝集状態で機能発現が決まるわけではなく、ドナー材料・アクセプター材料それぞれの凝集体間の相互作用などが重要になることから、ピロリジン環に直接結合した置換基の構造や分子全体での構造に注目する必要性が有るとの結論に至った。そこで、一旦フッ素誘導体から離れて、ピロリジン環に導入する置換基の種類、数を考慮しながら、種々のフレロピロリジン誘導体合成を継続した。

図10にこれらの化合物の合成法を示した。原料が市販品では無い化合物10と11は、それぞれ反応式のようにアルデヒドおよびアミノ酸誘導体を合成してから、プラトー反応に付した。

表3に合成した化合物の太陽電池性能の結果をまとめた。特に際立った結果として、ピロリジン構造の窒素にフェニル基が置換した化合物(10、14-16)が、アルキル基が置換した化合物(11-13)より、有意に機能が低いことを見出し、ドナー材料としてP3HTを用いたデバ

イスで、PCBMの変換効率を若干超える数値を得ることができた。

これ以外にも、2位へ導入した置換基も機能に影響していることが判り、溶解度や出力電圧が若干変動することが判った。このような置換基効果の最適な組み合わせとして、1,2-ジフェニル誘導体(化合物14)と1-フェニル-2-ヘキシル誘導体(化合物15)に到達した。

デバイス作製条件を検討し続ける中で、化合物の精製法にも精通し、PTB7をドナー材料として用いたデバイスで、それぞれ7.3%、7.2%(同条件下のPCBMが7.0%)を実現している(表3、図11)²¹⁾。この数値はC60フラレン誘導体を用いたシングルセルでは最高のレベルにあり、かつ非PCBM誘導体では類を見ない性能であると自負している。本検討で得られた化合物の特徴として、電流値と電圧値がPCBMと比較して高めの数値が得られており、これが高い変換効率の発現に寄与している。

さらに、継続して置換基と性能の相関を検討する中で、置換位置、置換基種と電圧への影響なども見いだせている。

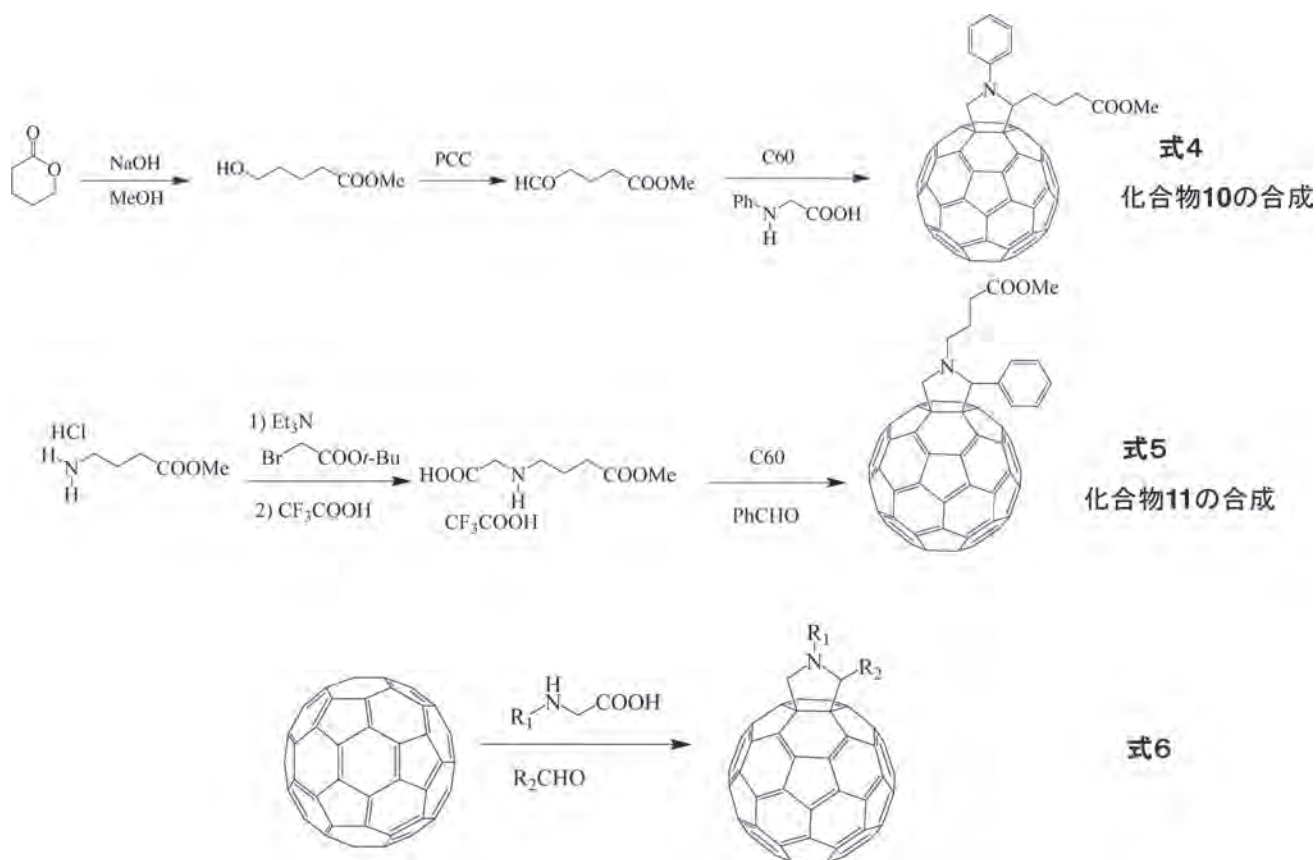


図10 フレロピロリジン誘導体合成

表3 導入置換基と有機薄膜太陽電池性能の相関(ドナー材料: a) P3HT; b) PTB7)

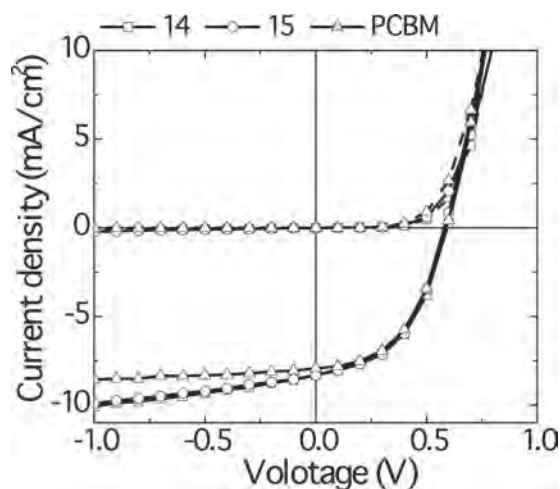
Compounds	R ¹	R ²	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE(%)
10 ^{a)}	Ph	-(CH ₂) ₃ CO ₂ Me	7.56	0.53	0.46	1.83
11 ^{a)}	-(CH ₂) ₃ CO ₂ Me	Ph	2.75	0.48	0.16	0.21
12 ^{a)}	C ₁₂ H ₂₅	-(CH ₂) ₃ CO ₂ Me	0.54	0.23	0.18	0.02
13 ^{a)}	C ₁₂ H ₂₅	H	1.23	0.27	0.25	0.08
14 ^{a)}	Ph	Ph	8.31	0.59	0.49	2.41
15 ^{a)}	Ph	C ₆ H ₁₃	8.31	0.58	0.49	2.39
16 ^{a)}	Ph	-CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₃	7.06	0.65	0.51	2.34
PCBM ^{a)}	—	—	7.31	0.60	0.52	2.30
14 ^{b)}	Ph	Ph	15.48	0.75	0.63	7.34
15 ^{b)}	Ph	C ₆ H ₁₃	14.21	0.76	0.61	7.27
PCBM ^{b)}	—	—	14.29	0.74	0.67	7.03

4. 結語

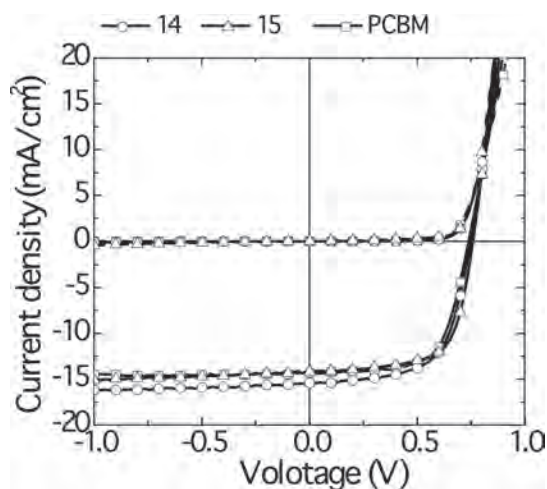
これまでアクセプター材料はPCBMの1種類だけで、これに適合するドナー材料の開発で太陽電池の性能向上が図られてきた。今回の検討によりアクセプター材料の選択肢が広がったことで、ドナー材料を始め多くのデバイス材料が再検討され、より高機能なデバイスの出現を期待したい。本論の最初に述べたように、ピロリジン誘導体は、導入置換基の選択肢の広がりだけではなく、合成法が容易であるため、材料提供が容易なことも期待される。

参考文献

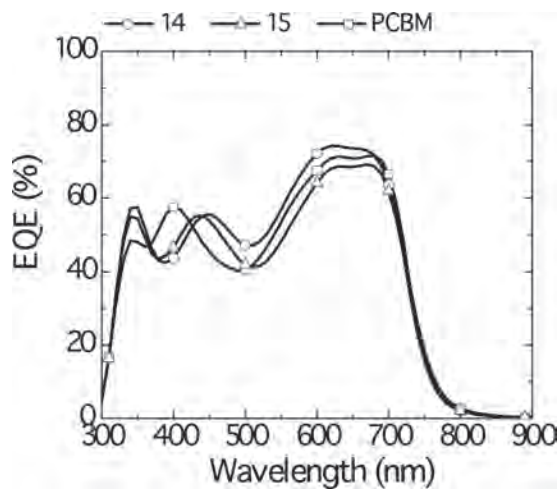
- 1) 太陽光発電ロードマップ(PV2030+)「2030年に向けた太陽光発電ロードマップ(PV2030)に関する見直し検討委員会」報告書. 2009年6月. 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合研究開発機構新エネルギー技術開発部.
- 2) a) 松尾豊. 有機薄膜太陽電池の科学. (株)化学同人. 2011.; b) 日本化学会編. 人工光合成と有機系太陽電池. (株)化学同人. 2010.
- 3) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Advanced Materials*. 2010, 22(20), E135-E138.
- 4) Hummelen, J.C.; Knight, B.W.; LePecq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C.L. *J. Org. Chem.* 1995, 60(3), 532-538.
- 5) Valitov, M.I.; Romanova, I.P.; Gromchenko, A.A.; Shaikhutdinova, G.R.; Yakhvarov, D.G.; Bruevich, V.V.; Dyakov, V.A.; Sinyashin, O.G.; Paraschuk, D.Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2012, 103, 48-52.
- 6) He, Y.; Shao, M.; Xiao, K.; Smith, S.C.; Hong, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2013, 118, 171-178.
- 7) Kumar, R.; Naqvi, S.; Gupta, N.; Chand, S. *RSC Adv.* 2014, 4, 15675-15677.
- 8) Troshin, P.A.; Khakina, E.A.; Egginger, M.; Goryachev, A.E.; Troyanov, S.I.; Fuchsbaue, A.; Peregodov, A.S.; Lyubovskaya, R.N.; Razumov, V.F.; Sariciftci, N.S. *ChemSusChem*. 2010, 3(3), 356-366.



①電流-電圧特性(ドナー材料:P3HT)



②電流-電圧特性(ドナー材料:PTB7)



③外部量子効率(ドナー材料:PTB7)

図11 太陽電池デバイスの電流-電圧特性及び外部量子効率

- 9) Matsuo, Y.; Sato, Y.; Niinomi, T.; Soga, I.; Tanaka, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131 (44), 16048-16050.
- 10) Moriwaki, K.; Matsumoto, F.; Takao, Y.; Shimizu, D.; Ohno, T. *Tetrahedron*. 2010, 66, 7316-7321.
- 11) He, Y.; You, J.; Dou, L.; Chen, C.C.; Richard, E.; Cha, K.C.; Wu, Y.; Li, G.; Yang, Y. *Chem. Commun.* 2012, 48, 7616-7618.
- 12) He, Y.; Chen, H.Y.; Hou, J.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (4), 1377-1382.
- 13) Matsumoto, K.; Hashimoto, K.; Kamo, M.; Uetani, Y.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 9226-9230.
- 14) Hoke, E.T.; Vandewal, K.; Bartelt, J.A.; Mateker, W.R.; Douglas, J.D.; Noriega, R.; Graham, K.R.; Frechet, J.M.J.; Salleo, A.; McGehee, M.D. *Adv. Energy Mater.* 2013, 3 220-230.
- 15) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115 (21), 9798-9799.
- 16) Chikamatsu, M.; Itakura, A.; Yoshida, Y.; Azumi, R.; Yase, K. *Chem. Mater.* 2008, 20 (24) 7365-7367.
- 17) Wei, Q.; Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Adv. Mater.* 2008, 20, 2211-2216.
- 18) 近松真之. 現代化学. 2009, 454, 17-21.
- 19) 足立健二, 永井隆文, 打越純一, 塚本健太郎, 大谷真輝, 森田瑞穂. 第34回フッ素化学討論会講演予稿集. 2010, O-04.
- 20) Karakawa, M.; Nagai, T.; Irita, T.; Adachi, K.; Ie, Y.; Aso, Y. *J. Fluorine Chem.* 2012, 144, 51-58.
- 21) 辛川誠, 永井隆文, 足達健二, 家裕隆, 安蘇芳雄. 第61回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集. 2014, 20a-E9-6.