

精密分子設計に基づく有機太陽電池材料の開発

(阪大産研) ○家 裕隆

Development of Organic Solar Cell Materials Based on Precise Molecular Design

(¹The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University) ○Yutaka Ie,¹

Organic solar cells (OSCs) have received much attention in recent years in the field of organic electronics. In OSCs using non-fullerene acceptors, the fine-tuning of interfaces between donor and acceptor in the bulk-heterojunction structure has become an important factor to improve the performance. In this regard, we investigated the impact of structural modification on molecular orientation at donor-acceptor interfaces. In this presentation, we also focus on the process solvent of the active layers, since OSCs fabricated using a non-halogenated solvent are still limited due to the unclear strategies for controlling the properties of the blend-film. To investigate the influence of acceptor structures on the non-halogenated green solvent process, new electron-accepting π -conjugated compounds with low dipole moments were developed for use in conjunction with nonpolar *o*-xylene as the non-halogenated solvent.

Keywords : Organic Solar Cells; Organic Semiconductors; Organic Electronics; Acceptor; Conjugated Molecules

有機太陽電池 (OSC) は軽量、フレキシブル、波長選択性、高い意匠性、毒性元素を含まない成分構成等の優れた特徴をもつことから、既に社会実装に至っている結晶シリコン太陽電池等と一線を画した、車、住宅、窓、農業用ハウス等の基材へ導入による用途展開が期待されている。OSC では、ドナーとアクセプターの 2 種類の有機半導体材料でバルクヘテロジャンクション (BHJ) を形成した混合膜が活性層として用いられる。ドナーには、光捕集能の向上に向けて狭バンドギャップ化が有効であることから、ドナー-アクセプター (D-A) 型コポリマーの開発が盛んに行われている。アクセプターに関しては、PC₇₁BM に代表されるフラレン誘導体が典型的な材料として用いられてきた。しかし、最近では非フラレン型の電子受容性 π 共役分子へと移行している状況である。これらの材料開発の進展に伴って、現状の OSC では 17% を超える高い発電効率 (PCE) が得られている。しかし、社会実装に向けた高効率化・高機能化に向けてドナー、アクセプターともにさらなる展開が不可欠である。

さらに、OSC は、有機半導体材料の有機溶媒への溶解度が高いことを利用した、『塗布プロセスが可能』の特徴も併せ持つ。OSC の薄膜活性層を作製する際には、クロロベンゼンや *o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒が多く用いられてきている。一方で、OSC のモジュール化のためには、インクジェット、あるいは、ロールツーロールでの製造に向けたダイコーターでの薄膜作製が重要となる。すなわち、環境に優しい非ハロゲン系溶媒を用いたプロセスが不可欠となる。しかし、非ハロゲン系溶媒への切り替えによって発電効率が低下することが、課題となっている。

本講演では、非フラレン型アクセプターに関して、ドナーとの混和性制御、および、非ハロゲン系溶媒適用に向けたこれまでの我々の研究について報告する。

ドナーとの混和性制御に向けたアクセプター開発：電子受容性 π 電子系骨格を固定して、イミド末端基の窒素原子上の置換基が異なる化合物を系統的に開発し、その混合膜物性と OSC 特性の評価を行なった¹。ドナーにポリ 3-ヘキシルチオフェン (P3HT) を用いた OSC において、分子構造に依存した顕著な PCE の差が見られ、アクセプター薄膜の表面自由エネルギーの分散力成分 (γ^d) と J_{sc} との間に相関が得られた (図 1(a))。同様の相関は 3 次元構造の分子でも得られたことから、非フラーレン型アクセプターにおいて一般性のある相関と考えている。これは γ^d の大きな分子では P3HT との界面において、電荷分離に有利な配向になっているためと考えている (図 1(b))。この知見をもとに、電子受容性を向上させた FNTz-FA を開発した結果、P3HT との組み合わせで 3% を超える PCE を示した (図 1(c))²。最近では、我々が見出した被覆型ユニットを導入することで、PCE が向上する系が得られている。

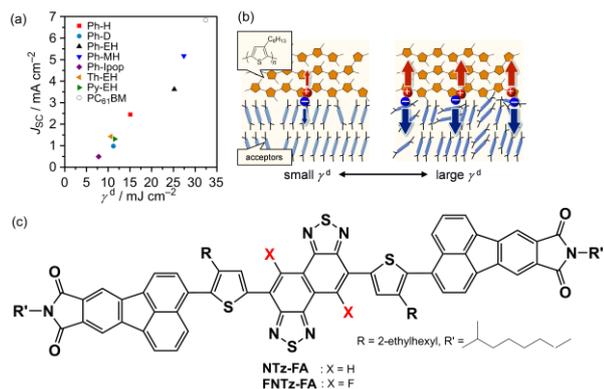


Figure 1. (a) Plot of γ^d vs. J_{sc} , (b) model of the molecular orientation, (c) acceptor structures.

非ハロゲン系溶媒に向けたアクセプター開発：P3HT と非フラーレン型アクセプターを用いた OSC での非ハロゲン系溶媒を用いた報告例は数例に留まっており、アクセプターの設計指針は実質未確立である。我々は、ハロゲン系溶媒と比較して双極子モーメントの低い非ハロゲン系溶媒を用いるためには、アクセプターの双極子モーメントを低下させることが有効との作業仮説をたて、モデル分子のアクセプター PDTz-NI を開発した (図 2(a))³。高い双極子モーメントをもつ参照分子 BTz-Np では *o*-キシレンを用いることで発電効率は減少した。一方、PDTz-NI と P3HT を組み合わせた薄膜活性層を、クロロベンゼンと *o*-キシレンを用いて作製したところ、*o*-キシレン溶媒で PCE の向上が観測された。低い双極子モーメントをもつ他の π 電子系でも同様の挙動が見られた。これは双極子モーメントの低い P3HT とアクセプターとメシチレン溶媒の組み合わせにおいては、薄膜形成途上で、均一性の高い混合膜が形成しているためと考えている (図 2(b))。

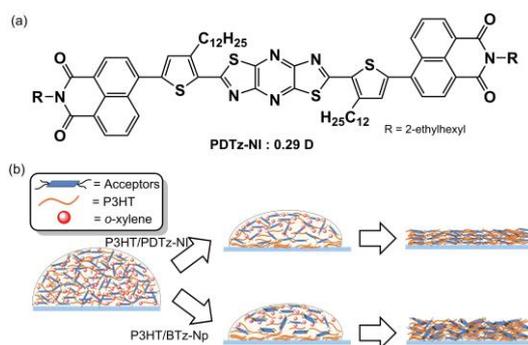


Figure 2. (a) Acceptor structure, (b) model of the phase separation processes during spin-coating.

1) Jinnai, S.; Ie, Y.; Mori, S.; Y. Aso, Y. et al. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1705. 2) Chatterjee, S.; Ie, Y.; Moriyama, T.; Blom, P. W. M.; Aso, Y. et al. *NPG Asia Mater.* **2018**, *10*, 1016. 3) Chatterjee, S.; Jinnai, S.; Ie, Y. et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* in press.