

# スピロ(チオ)アセタール化フラーレン太陽電池の性能支配因子

## Spiro-(Thio)Acetalized Fullerene Organic Solar Cells and Efficiency Limiting Factors

阪大院工 °佐伯 昭紀, 三木江 翼, 伊熊 直彦, 小久保 研, 関 修平

Osaka Univ. °Akinori Saeki, Tsubasa Mikie, Naohiko Ikuma, Ken Kokubo, Shu Seki

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

高効率なバルクヘテロジャンクション(BHJ)型有機太陽電池(OPV)のn型材料には高い電子受容性と輸送性、深い最低非占有分子軌道(LUMO)準位を兼ね備えるフラーレン誘導体が必要である。これまでに短絡電流密度( $J_{sc}$ )と開放電圧( $V_{oc}$ )の向上には新規LBPの開発、 $V_{oc}$ の増大のために浅いLUMO準位を持つフラーレン誘導体の開発が行われてきた。しかし、さまざまなフラーレン誘導体が報告されてきたが、多くのドナー材料と高い適合性を示すPCBMは過去20年間に渡って中心的な存在である。これは、フラーレン誘導体は、溶解性・高分子との適度な相溶性・高い電子移動度・浅いLUMO準位などを同時に満たさなければならないという厳しい条件のためである。

本研究では、5-7員環を有するスピロ(チオ)アセタール基に注目し、可溶性フラーレン $SAF_n$ 、 $STAF_n$ ( $n = 5-7$ )を設計・合成した(Figure 1)<sup>[1]</sup>。溶媒中では(チオ)アセタール構造の柔軟性が十分な溶解性を確保しつつ、膜中ではフラーレン間の隙間に折りたたまれるように密に充填され効率的な電子輸送が可能になると考えた。さらに、2つの(チオ)アセタール基は電子供与性基として作用し、LUMO準位を上昇させ $V_{oc}$ の向上が期待できる。加えて、高収率かつ簡便な2段階合成法により系統的に誘導体を合成でき<sup>[2]</sup>、分子構造と光電変換機能における正確な性能支配因子を詳細に検討できる。このような戦略のもと、スピロ(チオ)アセタール化フラーレンの開発と、光電変換特性とそれに関連する電気化学、表面形状、結晶構造の系統的研究を行った。

ドナーとしてP3HTを、アクセプターとして $SAF$ 、 $SAF_n$ 、 $STAF_n$ を用いて、順構造BHJ型OPVを作製し、光電変換特性評価を行った(Figure 2)。その結果、 $SAF_7$ ではPCBM(4.07%)に匹敵する4.04%のPCEを示した。これは、 $J_{sc}$ やFFを低下させることなく1付加体としては高い $V_{oc}$ を取り出せたためである。 $SAF_7$ とPCBMの0.07Vの $V_{oc}$ の差は、前者のLUMO準位の上昇(0.03eV)が原因であるが、観測された $V_{oc}$ はその2倍程度上昇している。 $STAF_6$ は $SAF_7$ よりもFF、 $V_{oc}$ ともにわずかに低下したものの $J_{sc}$ はやや向上し、2番目に高い3.81%のPCEを示した。前駆体 $1$ は最も低い2.6%の変換効率を示したが、原子間力顕微鏡像ではどの膜でも有意な差は見られなかった。そこで溶解度、表面エネルギー、空間電荷制限電流(SCLC)移動度、暗電流解析を基にデバイス性能支配因子を検討した。

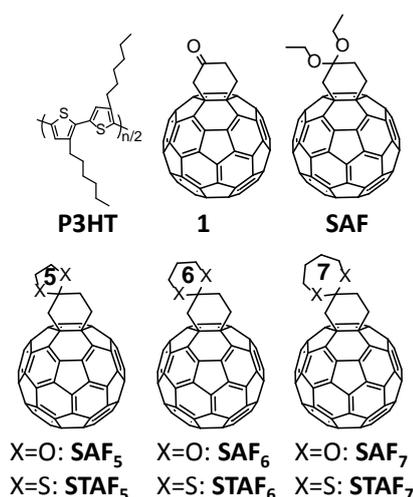


Figure 1 Chemical structures of P3HT and spiro-(thio)acetalized fullerenes.

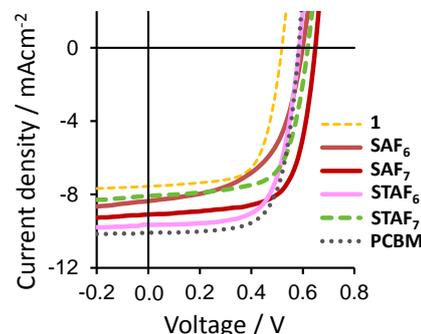


Figure 2. Current density-voltage curves of P3HT:fullerene (1:1 in weight fraction) OPV devices (ITO/PEDOT:PSS/BHJ/Ca/Al).

[1] T. Mikie, A. Saeki, H. Masuda, N. Ikuma, K. Kokubo, S. Seki, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 1152

[2] K. Kokubo, H. Masuda, N. Ikuma, T. Mikie, T. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 3510.