

置換スピロアセタール化フラーレンの立体異性体構造が 有機太陽電池性能に与える影響

Stereoisomer Effect of Substituted Spiro-Acetalized Fullerene on Organic Solar Cell

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

Osaka Univ. ○Tsubasa Mikie, Akinori Saeki, Yu Yamasaki, Naohiko Ikuma, Ken Kokubo, Shu Seki

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

フラーレンは深いLUMO準位と、球状形状に起因する小さな再配向エネルギーや等方的電子輸送が可能などの観点から、これまでにバルクヘテロジャンクション(BHJ)型有機太陽電池(OPV)で重要なn型化合物群として多くの誘導体が開発されてきた。特にPCBMは現在でも最も一般的に用いられており、その置換基にならった種々の類似体のOPV評価が行われ、わずかな化学構造変化でも光電変換特性に大きな影響を与えることが報告されている。しかし、フラーレンの立体化学がOPV性能に与える影響は未だ明らかでない。

そこで本研究では、近年我々が報告した6員環を有するスピロアセタール化フラーレン(SAF₆)^[1]へ置換基を導入し、得られる立体異性体に着目した。^[2]興味深いことにメチル(Me)あるいはフェニル(Ph)を置換したSAF₆では6員環のコンフォメーションによって*exo/endo*の立体異性体が存在し、それぞれに対して*equatorial/axial*の計4種類の立体異性体が存在するはずだが、1つの反応で*exo/endo*比がほぼ等量で得られ、共に*equatorial*が選択的に得られた。これら2種類の立体異性体(*exo/endo*-MeSAF₆/PhSAF₆)はシリカカラムで簡便に分集でき、核磁気共鳴法を用いて構造を同定した(Figure 1)。また、比較としてジメチル体(Me₂SAF₆)も合成し、*equatorial/axial*の混合体であることを確認した。

次にP3HTと置換SAF₆の重量比1:1の順構造BHJ型OPVを作製し、光電変換特性評価を行った。その結果、置換基がMe、Phの両方で*exo*体は*endo*体よりも高い*J_{sc}*とFFを示した。*V_{oc}*はすべての異性体で1付加体としては高い値(0.63–0.65 V)を示し、その結果、変換効率(PCE)は*exo*体で3.5%、*endo*体で3.1–3.2%となった。一方、Me₂SAF₆は他のSAF₆誘導体より2割以上低いPCE(2.6%)を示し、特にFFの減少が目立った。*exo*-PhSAF₆の単結晶構造解析から、*exo*体は優れたパッキング性を持つことが示唆された(Figure 2a)。さらに空間電荷制限電流(SCLC)測定でホールと電子の移動度を評価したところ、*exo*体は*endo*体よりもP3HT混合膜中の電子移動度が高いことが分かった。したがって、立体異性体の構造の違いが混合膜中でのパッキング形態を変化させ、電子移動度ひいてはデバイス性能に影響を与えたと考えられる(Figure 2b)。

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

[2] T. Mikie, A. Saeki, Y. Yamasaki, N. Ikuma, K. Kokubo, S. Seki, *Manuscript to be submitted*.

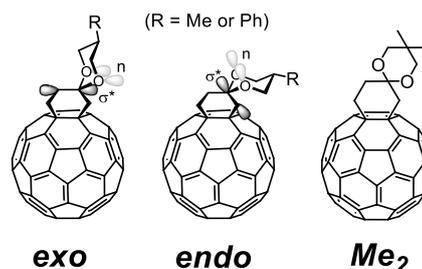


Figure 1 Chemical structures of stereoisomer of substituted SAF₆.

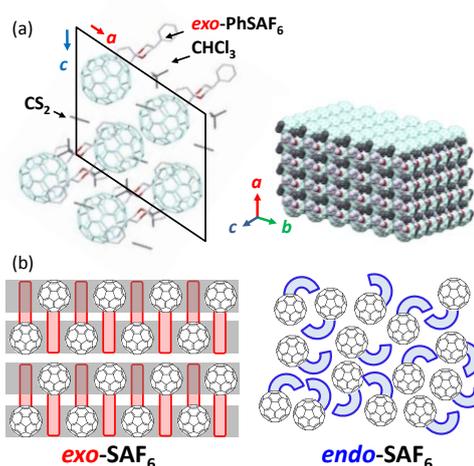


Figure 2. (a) Single crystal structure of *exo*-PhSAF₆ including CHCl₃ and CS₂ (1:1:1). (b) Assumed intermolecular packing of *exo*-SAF₆ (left) and *endo*-SAF₆ (right) in film.