

ビフルオレニリデン誘導体の合成と有機薄膜太陽電池での一重項分裂挙動の検証

Synthesis of 9,9'-bifluorenylidene compounds and their singlet fission properties in organic photovoltaic devices

○古館準樹¹, 夫勇進^{1,2}, 木村拓也¹, 河田総¹, 斉藤彩華¹, 羽田真毅^{2,3}, 笹部久宏¹, 城戸淳二¹

¹山形大院理工, ²JST さきがけ, ³東工大応セラ研

Junki Furudate¹, Yong-Jin Pu^{1,2}, Takuya Kimura¹, So Kawata¹, Ayaka Saito¹, Masaki Hada³, Hisahiro Sasabe¹, Junji Kido¹. ¹Department of Organic Device Engineering, Yamagata University, ²JST-PRESTO, ³Tokyo Inst. of Tech. E-mail: pu@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】9,9'-ビフルオレニリデン(BF) (図1)は、1,1'-および8,8'-位水素同士の立体障害により二つのフルオレン平面は約33°の二面角を持ち、二重結合のねじれによりビラジカル性を有していると考えられ、励起三重項エネルギー $E(T_1)$ の低下が期待される。X線単結晶構造解析より得られた構造をもとにした

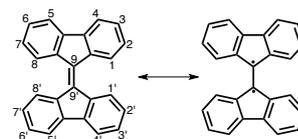


図1. BFの分子構造とビラジカル性

TD-DFT計算の結果、 $S_1 = 2.91$ eV、 $T_1 = 1.20$ eVであり、 $E(S_1) > 2 \cdot E(T_1)$ の関係を満たすことから、BFは一重項分裂性材料として有用であると考えられる。本研究ではBFを主骨格に持つ新規分子を合成し(図2)、*p*型材料としてBF誘導体、*n*型材料としてPC₇₀BMまたはPDIF-CN₂を用いた有機薄膜太陽電池(OPV)を作製し、光電流の磁場依存性から一重項分裂特性を検証した。

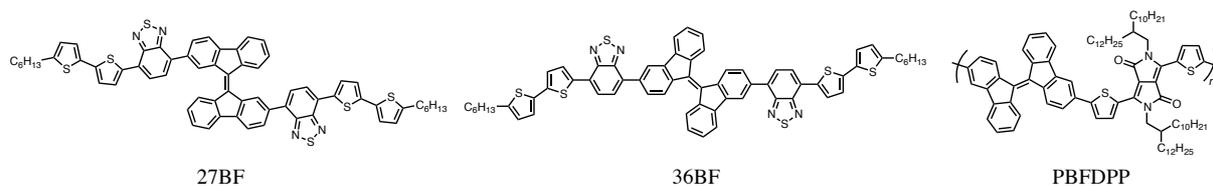


図2. BF誘導体の化学構造式

【結果・考察】BFの3,6位にベンゾチアジアゾールとピチオフェンからなる置換機を導入した36BFでは、 π 共役の拡張により27BFよりも吸収波長が長波長化した。アクセプターであるジケトピロピロールと共重合したポリマーPBFDPPでは、吸収はさらに長波長化し吸光度も増加した(図3)。これらの材料を*p*型材料とし、*n*型材料にPC₇₀BMを用いたバルクヘテロ型OPV素子では、PBFDPPポリマーにおいて最大4.9%の光電変換効率を達成した。PDIF-CN₂を*n*型材料に用いた素子において光電流の磁場依存性を検証した。P3HTを*p*型材料に用いた素子では磁場依存性を示さなかったのに対して、PBFDPPを*p*型材料に用いた素子では、印加磁場に伴い光電流が低下した(図4) これは T_1 準位のゼーマン分裂による一重項分裂速度の低下に起因する光電変換効率の低下を示している。

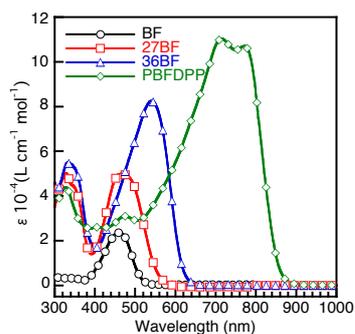


図3. UV-visスペクトル

表1. 素子特性 (*n*型: PC₇₀BM)

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	Fill factor	PCE (%)
27BF	3.14	0.83	0.367	0.96
36BF	3.34	1.05	0.250	0.88
PBFDPP	12.43	0.79	0.501	4.94

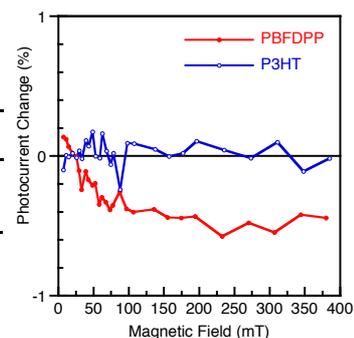


図4. PBFDPP素子の光電流磁場依存性