

## 有機薄膜太陽電池光活性層中の有機分子配列および相分離構造に関する研究

### Studies on Arrangements of Organic Molecules and Structures of Phase Separation in Photoactive Layers of Organic Photovoltaics

梅山 有和<sup>a</sup>, 宮田 哲志<sup>a</sup>, 今堀 博<sup>a,b</sup>, 小金澤 智之<sup>c</sup>  
Tomokazu Umeyama<sup>a</sup>, Tetsushi Miyata<sup>a</sup>, Hiroshi Imahori<sup>a,b</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>c</sup>

<sup>a</sup>京都大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>京都大学物質-細胞統合システム拠点,  
<sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>b</sup>WPI-iCeMS, Kyoto University, <sup>c</sup>JASRI

位置異性分離したフラーレン誘導体[70]PCBMあるいはNC<sub>70</sub>MAC<sub>4</sub>と共役系高分子P3HTとの複合薄膜の結晶性・配向性・相分離構造の詳細な評価を行い、太陽電池性能との相関を考察することを目的とした。2次元検出器を用いたGI-WAXS・SAXS測定により、フラーレン誘導体の位置異性は、P3HTの結晶配向性およびフラーレンドメインのサイズに対して影響を与えないことが明らかとなった。

キーワード： 有機薄膜太陽電池、フラーレン誘導体、GI-WAXS・SAXS

#### 背景と研究目的：

近年、エネルギー問題や環境問題への関心の高まりを受けて、太陽電池への注目が集まっている。中でも、高分子太陽電池は軽量かつ柔軟性に富み、Roll-to-Roll法などにより安価に大量生産が可能であるなど、多くの利点を持つことで知られている。しかしながら、現状ではその低い変換効率が実用化へのネックとなっており、改善に向けて盛んに研究が行われている。

高分子太陽電池の光活性層は、ドナー分子(主に共役系高分子)とアクセプター分子(主にフラーレン誘導体)が入り組んだ相分離構造(バルクヘテロ接合構造)を取った混合膜からなっており、電荷分離効率と電荷輸送効率の観点から、10–20 nmのドメインサイズを有するバイコンティニューアス構造を持つことが望まれる。現在、高分子太陽電池のアクセプター分子として、[60]フラーレン付加体よりも広範囲に光吸収を示し、高い変換効率を示す[70]フラーレン付加体である[70]PCBM(図1a)が広く用いられている[1]。ここで、[70]フラーレン付加体には複数の位置異性体が存在する(図1b)が、これらを分離し太陽電池性能を含む諸物性を比較した例は報告されていない。

そこで今回我々は、[70]PCBMを位置異性体ごとに分離した。また、得られた異性体を広く用いられているドナー分子であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)と組み合わせて太陽電池を作製し、その複合薄膜構造評価および太陽電池性能評価を行った。また、[70]PCBMはその置換基の対称性の低さから、位置異性以外の構造異性を持つ。そこで、位置異性のみの効果を明確に議論するために、モデル分子として高い対称性を持つ新規[70]フラーレン付加体であるNC<sub>70</sub>MAC<sub>4</sub>(図1c)を合成した。[70]PCBMと同様に位置異性体ごとに分離し、複合薄膜構造や太陽電池性能等に与える位置異性体効果について検討を行った。

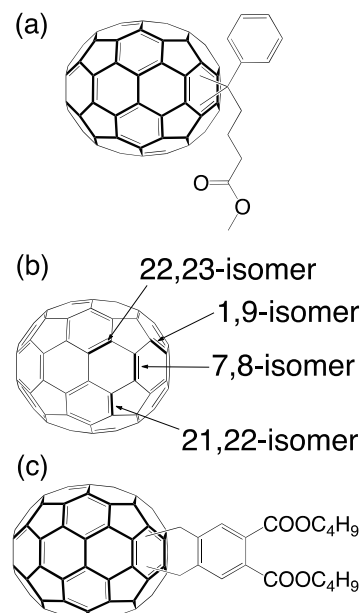


図1. (a) [70]PCBM、(b) [70]フラーレン位置異性体、(c) NC<sub>70</sub>MAC<sub>4</sub>の構造

**実験：**

[70]PCBM は American Dye Source, Inc. から購入し、NC<sub>70</sub>MAC<sub>4</sub> は同様の置換基を持つ[60]フラーレン誘導体の合成法を利用して合成した[2]。それぞれのフラーレン誘導体は、Bucky-prep カラムを装着した分取用 HPLC を用いて位置異性体ごとに分離した。得られた位置異性体の構造同定は、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、紫外-可視吸収スペクトル、マスペクトル、X 線結晶構造解析などにより行った。さらにそれらのフラーレン誘導体を用いて、ITO/PEDOT:PSS/P3HT:フラーレン/TiO<sub>x</sub>/Al の構造を有する太陽電池素子を作製し、ソーラーシミュレーター(AM1.5G、100 mW cm<sup>-2</sup>)を用いてその性能評価を行った。

また、2次元検出器を用いた GI-WAXS・SAXS は、BL46XU 第一実験ハッチに設置されている HUBER 社多軸回折計において実施した。GI-WAXS 測定では試料からの散乱/回折 X 線は回折計検出器軸に取り付けている二次元検出器 PILATUS 2M で検出した。GI-SAXS 測定は試料から二次元検出器 PILATUS300K まで距離を 3 m 程度とし、試料と検出器の間には真空パスを設置した。

**結果および考察：**

作製した太陽電池の特性を表 1 にまとめた。変換効率(PCE)は、P3HT:[70]PCBM 系では、7,8-体(3.6%) < 混合物(3.7%) < 1,9-体(3.9%)の順に高くなった。一方、P3HT: NC<sub>70</sub>MAC<sub>4</sub> 系では、7,8-体(1.4%) < 混合物(1.7%) ≈ 1,9-体(1.7%)の順となり、変換効率は総じて[70]PCBM 系と比較して低くなった。[70]PCBM と NC<sub>70</sub>MAC<sub>4</sub> の位置異性体における LUMO のエネルギー準位に大きな差異は見られないことから、混合膜中での構造の違いが、太陽電池性能に大きく影響したと考えられる。

表 1. 太陽電池性能

フラーレン	異性体	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{OC} / \text{V}$	FF	PCE / %
[70]PCBM	混合物	9.72	0.57	0.67	3.7
[70]PCBM	1,9-体	9.64	0.58	0.70	3.9
[70]PCBM	7,8-体	9.78	0.57	0.65	3.6
NC <sub>70</sub> MAC <sub>4</sub>	混合物	5.86	0.51	0.58	1.7
NC <sub>70</sub> MAC <sub>4</sub>	1,9-体	5.69	0.51	0.59	1.7
NC <sub>70</sub> MAC <sub>4</sub>	7,8-体	4.88	0.49	0.58	1.4

次に、[70]PCBM と NC<sub>70</sub>MAC<sub>4</sub> の P3HT との混合薄膜を PEDOT:PSS 上に形成した試料に対し、GI-WAXS 測定を行った(図 2)。いずれにおいても、P3HT が基板に対して edge-on 配向していることが分かり、フラーレン誘導体の位置異性は P3HT の結晶配向性に対して影響を与えないことが明らかとなった。

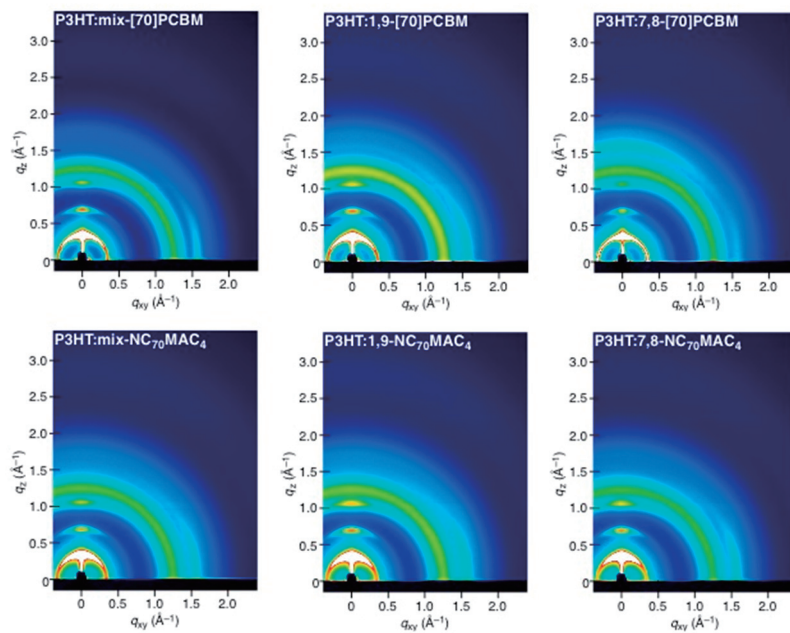


図 2. GI-WAXS 図

また、同じ試料に対して GI-SAXS 測定を行った。Lorentz 補正された散乱パターン(図 3)に現れるピーク位置から見積もられるラメラ結晶間距離は、混合膜における結晶性ドメイン間の空隙、すなわちフラーレンのドメインサイズに相当する。これを解析すると、いずれにおいてもフラーレンドメインのサイズは 18 nm 程度であり、フラーレン誘導体の位置異性の影響はほとんど無いことがわかった。

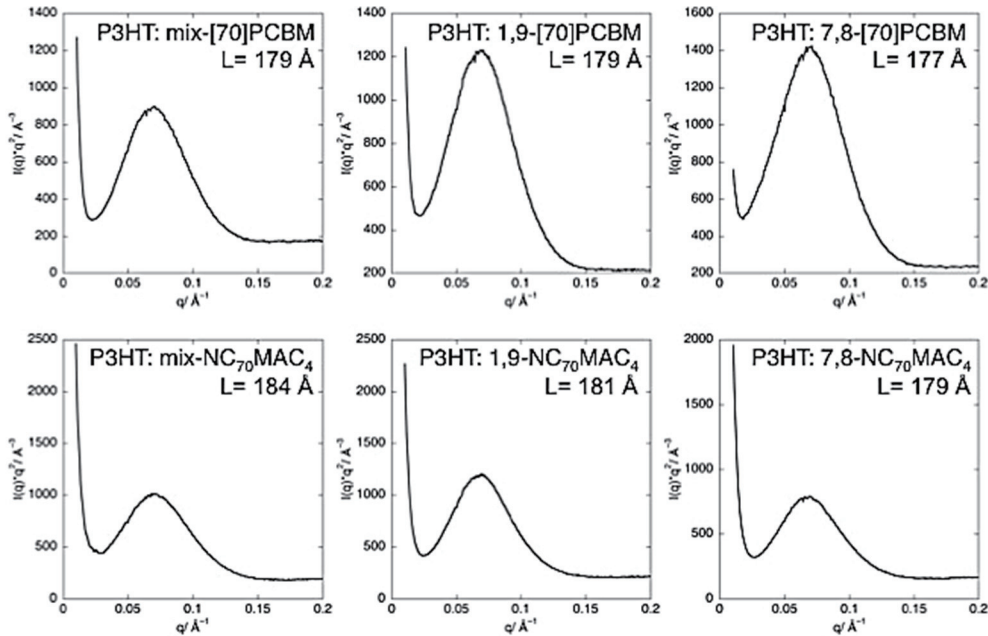


図 3. GI-SAXS 図

今後の課題：

GI-WAXS および SAXS 測定では、フラーレン誘導体の位置異性の違いが、P3HT:フラーレン複合薄膜の膜構造に与える影響は明確には観察されなかった。今後は、透過型電子顕微鏡観察や、フラーレン誘導体の単結晶構造解析、過渡吸収分光測定などにより、フラーレンの位置異性と太陽電池特性の相関に関して詳細に検討する。

参考文献：

- [1] M. M. Wienk et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3371 (2003).
- [2] R. Tao et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 17313 (2014).