



(添付資料)

■研究の背景

有機薄膜太陽電池 (OPV) は、薄く、軽く、柔軟に作製できることから、建物やウェアラブル機器などへの応用が期待されています。近年、変換効率は 20% に迫る水準まで向上していますが、光がもつエネルギーの一部が電圧として取り出せずに失われる「電圧損失」は、依然として重要な課題です。

OPV では、光を吸収するとまず電子と正孔が結びついた励起子が生じ、ドナー／アクセプター界面で電荷移動 (CT) 状態を経て、空間的に離れた自由電荷へと移行します。従来は、励起子から CT 状態へ移るためのエネルギー差が電荷生成の「駆動力」として議論されてきました。しかし、駆動力を大きくすると電荷生成には有利でも、その分だけ取り出せる電圧が低下します。逆に、駆動力を小さくすると電圧損失は抑えられますが、光電流が低下する可能性があります。

そこで本研究では、「CT 状態ができるか」だけでなく、その後に電子と正孔が十分に離れた自由電荷へ到達できるかに着目しました。自由電荷状態のエネルギー E_{CS} を、固体状態で測定したドナーのイオン化エネルギーとアクセプターの電子親和力から見積もり、光励起エネルギーとの差と発電特性を系統的に比較しました。

通常の高性能 OPV では、ドナーとアクセプターが複雑に混ざり合う構造が用いられるため、エネルギー準位だけが発電特性に及ぼす影響を切り分けることは容易ではありません。本研究では、ドナー層とアクセプター層を明確に分けた平面接合型のモデル素子を用い、さらに可視光の吸収を主にドナーが担う構造としました。ドナーとアクセプターの膜厚も 30 nm に固定し、光吸収やモルフォロジーの変化をできるだけ抑えました。

ドナーには分子骨格の剛直性が異なる 5 種類の材料を用い、アクセプターには電子親和力が 2.0~3.1 eV に広く分布する 15 種類の材料を用いました。紫外光電子分光 (UPS)・低エネルギー逆光電子分光 (LEIPS) などを用いて、固体状態のイオン化エネルギーと電子親和力を実測しました。これにより、OPV 材料の一般的な評価手法である溶液中の電気化学測定では捉えにくい、固体中の分極や界面環境を反映したエネルギー準位に基づく比較を可能にしました。

■研究の成果

1) 光電流生成の熱力学的境界を特定

図 2 に示すように、ドナーの光学ギャップ E_g^{opt} が自由電荷エネルギー E_{CS} より大きい領域では比較的大きな光電流が得られますが、 E_{CS} がドナーの E_g^{opt} を上回ると光電流は低下しました。特に、剛直なドナー (ν -DABNA, PXZ-BN, DABNA-1, DABNA-2) では 0 eV 付近で変化が明瞭であり、 $E_g^{opt} - E_{CS} \approx 0$ が光電流を維持するための実用的な熱力学的境界となることが分かりました。

さらに、光電変換効率 (PCE) もこの境界付近で高くなる傾向を示しました。大きなエネルギー差によって光電流を得る従来の設計では電圧損失が増える一方、エネルギー差を小さくしすぎると光電流が低下します。今回見いだした境界は、光電流を維持しながら電圧損失を抑えるための重要な設計領域を示

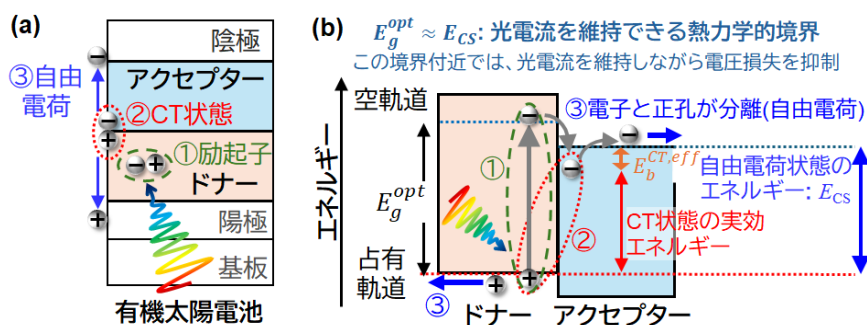


図 1：有機太陽電池における光電流生成とエネルギー条件。光を吸収して生じた励起子は、ドナー／アクセプター界面で CT 状態を経て、電子と正孔が分離した自由電荷となる (a)。本研究では、ドナーの光学ギャップ (E_g^{opt}) と自由電荷エネルギー (E_{CS}) がほぼ一致する条件が、光電流を維持できる実用的な熱力学的境界となることを明らかにした (b)。

しています。

なお、この境界は特定の CT 生成経路を仮定するものではなく、最終的に空間的に離れた自由電荷へ到達できるかを表す巨視的なエネルギー基準です。

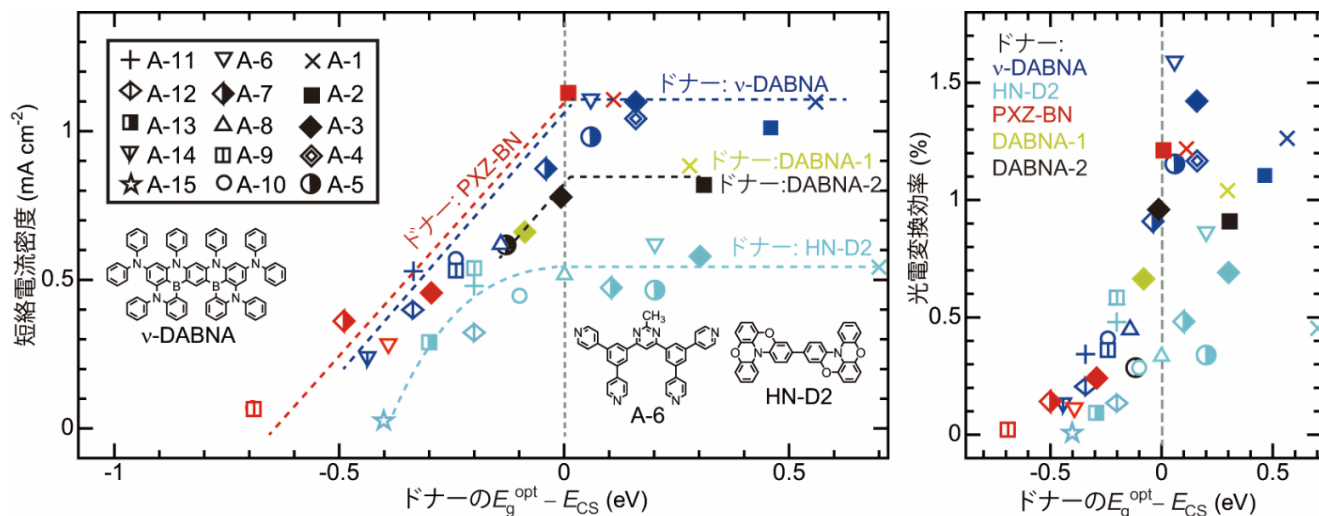


図 2：5 種のドナーと 15 種のアクセプター(A-1~A-15)を用いて得られた自由電荷生成のエネルギー条件と有機太陽電池の発電特性。ドナーの E_g^{opt} と E_{CS} の差に対する短絡電流密度 (左) と光電変換効率 (右)。エネルギー差が負になると光電流が低下し、0 eV 付近が光電流を維持できる実用的な熱力学的境界となる。光電変換効率もこの境界付近で高くなる。

2) 分子の剛直性と CT 状態の安定化の関係を明らかに

次に、発光スペクトルから求めた CT 状態の実効エネルギーと、自由電荷エネルギー E_{CS} の差から、実効 CT 束縛エネルギー $E_b^{CT,eff}$ を求めました。この値が小さいほど、CT 状態のエネルギーが自由電荷状態に近く、CT 状態が過度に安定化されていないことを意味します。

イオン化エネルギーが同じである v-DABNA と HN-D2 に同じアクセプター A-6 を用いた OPV 内のエネルギーを図 3 に示します。両系の E_{CS} は 2.60 eV で同じですが、剛直な v-DABNA では CT 状態の実効エネルギーが 2.52 eV、 $E_b^{CT,eff}$ は 0.08

eV でした。一方、柔軟な HN-D2 ではそれぞれ 2.42 eV、0.18 eV となり、CT 状態がより深く安定化していました。HN-D2 の方が E_g^{opt} が大きいにもかかわらず、開放電圧は v-DABNA/A-6 で 1.99 V、HN-D2/A-6 で 1.94 V でした。

材料群全体でも、分子の剛直性は CT 状態の緩和やエネルギーの広がりとの低減と関連し、剛直な系では $E_b^{CT,eff}$ が 0.1 eV 以下となる系が複数得られました。これは、CT 状態を自由電荷状態に近いエネルギーに保つことが、熱力学的境界付近でも電圧損失を抑えるための重要な分子設計指針となることを示しています。ただし、実効 CT 束縛エネルギーは分子の剛直性だけで決まるものではなく、電荷の非局在化、分子パッキング、界面の静電環境なども重要な因子となると考えられます。

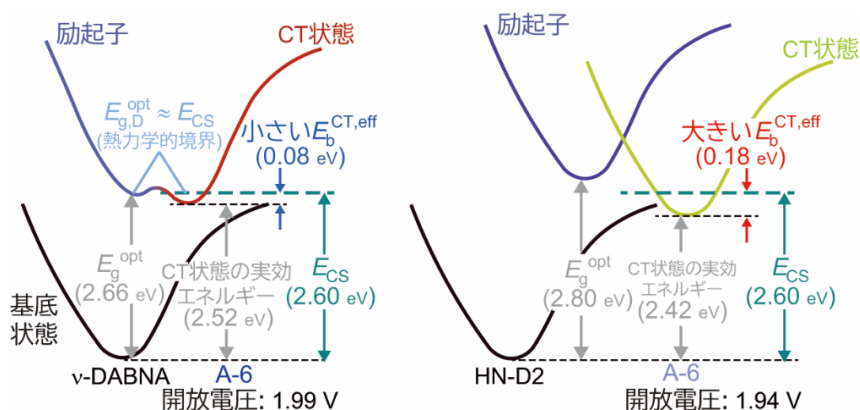


図 3：分子の剛直性による CT 状態のエネルギーの違い。同じアクセプター A-6 を用いた場合、自由電荷エネルギー E_{CS} はともに 2.60 eV であるが、剛直な v-DABNA (左) では CT 状態の過度な安定化が抑えられ、実効 CT 束縛エネルギー $E_b^{CT,eff}$ は 0.08 eV となる。一方、柔軟な HN-D2 (右) では CT 状態がより低いエネルギーまで安定化し、 $E_b^{CT,eff}$ は 0.18 eV となる。