

キラルな正孔輸送材料の開発と光電変換素子への応用

所属：東京工業大学 物質理工学院

助成対象者：道信 剛志

共同研究者：

概要

有機薄膜デバイスの正孔輸送材料の開発において、新しい概念を提案した。キラルな骨格としてトレガー塩基を選択し、芳香族アミンを置換することでキラルな正孔輸送材料とした。トレガー塩基はメチレン連結基で2つのアニリン部位が固定化されることによりアミン窒素の反転を抑えて光学活性体を生成する。本研究では、新たなトレガー塩基誘導体を合成した後、キラル HPLC で光学分割した。固体膜の電気化学測定を実施したところ、エナンチオマーもラセミ体もほぼ同じ電位で酸化され、明確な違いは見られなかった。一方、固体膜の SCLC 測定より正孔移動度を見積もったところ、エナンチオマー薄膜の方がラセミ体薄膜よりも高い移動度を示した。この結果は、有機無機ペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層に応用した際にも反映された。

abstract

A new concept of designing high-performance organic hole-transporting materials is proposed. Tröger's base was selected to construct chiral aromatic amine molecules. Tröger's base is a chiral unit due to the methylene spacer fixing two aniline moieties. In this study, the produced Tröger's bases were optically resolved by using a chiral HPLC. The electrochemical measurements of the solid films suggested that both enantiomer and racemic mixtures show almost the same oxidation potentials. In

contract, the SCLC measurements revealed the higher hole mobility of the enantiomer films than that of the racemic mixture films. This relationship was also observed when the chiral aromatic amines were employed as a hole-transporting layer of perovskite solar cells.

研究内容

背景

有機無機ペロブスカイト型太陽電池は、色素増感型や有機薄膜型を超える新しい太陽電池として近年注目されている。溶液塗布できるペロブスカイト結晶 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=ハロゲン)) が光吸収と電荷分離の役割を担い、光電変換効率 20%超が報告されている。一方、高い光電変換効率を実現するためにはペロブスカイト層の最適化だけでは十分でなく、優れた有機の正孔輸送材料を開発する必要がある。現在、標準的な有機正孔輸送材料として spiro-OMeTAD が用いられているが、さらに光電変換効率を向上させるためには斬新なコンセプトに基づく新しい正孔輸送材料の開発が望まれている。

目的

本研究では、全く新しいコンセプトで有機無機ペロブスカイト型太陽電池の光電変換効率を向上させるため、キラルな正孔輸送材料を使用することとした。以前の有機薄膜太陽電池の研究において、n型半導体であるフラーレン誘導体 PCBM のエナンチオマーを用いるとラセミ体より高い光電変換効率を得られたという報告がある [1]。そこでキラルな芳香族アミンであるトレガー塩基 (図 1) に着目し、エナンチオマーとラセミ体で性能に差が現れるかを検証することを目的とした。トレガー塩基誘導体をペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送材料に用いた例は報告されているが、それらはすべてラセミ体である [2, 3]。また、キラルな有機半導体は光学物性が詳細に調べられているが、導電材料への応用はほとんど例がない [4]。

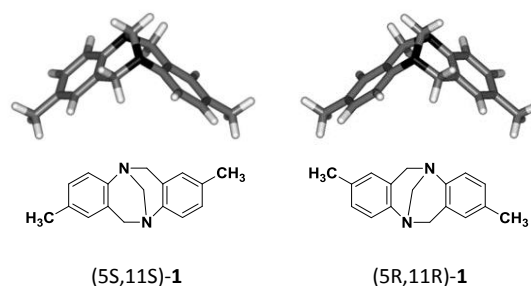


図 1 Tröger 塩基のエナンチオマー構造

結果

トレガー塩基の 2,8-ジブromo体と芳香族二級アミンの間のクロスカップリング反応により、目的とするトレガー塩基誘導体を合成した。その後、キラルカラム（ダイセル製）を用いた HPLC によって光学分割し、エナンチオマーを得た。構造は NMR、IR、MS 測定より確認した。また、熱分析したところ 5%重量減少温度は 300°C を超えており、十分な熱安定性を有していた。吸収スペクトルおよび電気化学測定の酸化電位よりフロンティア軌道エネルギー準位を見積もった。酸化波の立ち上がり電位は 0.28~0.32 V (vs. Ag/Ag⁺) であり、フェロセンの酸化還元電位を基準として HOMO 準位が -4.88~-4.92 eV と見積もられた。一方、LUMO 準位は光学バンドギャップとの差から算出し、-1.66~-2.02 eV であった。これらの結果はエナンチオマーまたはラセミ体で差はなかった。

次に SCLC 測定より正孔移動度を見積もった。spiro-0MeTAD の正孔移動度は $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。一方、トレガー塩基誘導体（ラセミ体）は $5.4 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と幅があり、トレガー塩基の置換基に大きく依存していた。一つのトレガー塩基誘導体に絞り、キラリティの効果を示す。ラセミ体では $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であったが、エナンチオマーでは $2.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と倍以上の値を示した。このことはエナンチオマーが自己集合する際に分子間のパッキングが良かったため結晶性が上がっていることを示唆している。実際に原子間力顕微鏡（AFM）像の表面粗さ測定ではラセミ体よりエナンチオマーの方が大きな粗さを示し、大きな結晶類似のドメイン構造が生成していることが分かった。さらに、薄膜の X 線回折像からもその結果を裏付けた。基本的には非晶質の像が得られたが、エナンチオマー薄膜はラセミ体薄膜よりも強いピーク強度を示し、さらに分子間距離が短くなっていることが示された。最終的にはそれらの結果をもとに有機無機ペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層へ応用し、光電変換効率を評価した。するとラセミ体のトレガー塩基を用いた際は $J_{sc} 17.1 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{oc} 0.97 \text{ V}$ 、 $FF 0.54$ 、光電変換効率 9.0%であったのに対し、エナンチオマーのトレガー塩基を用いると $J_{sc} 21.4 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{oc} 0.99 \text{ V}$ 、 $FF 0.53$ 、光電変換効率 11.2%と明確に向上することが分かった。ちなみに標準物質の spiro-0MeTAD を用いた場合の光電変換効率は 10.4%であり、すべての測定は再現性があった。

今後

以上より、キラルな正孔輸送材料を用いた場合、光学分割することによって正孔移動度を向上させることができることを明らかにした。また、それによって標準物質である

spiro-OMeTAD を用いた有機無機ペロブスカイト型太陽電池の光電変換効率を超えることにも成功した。今後はこの新しいコンセプトが他のキラル骨格にも適用できるかを調査することが重要だと考えている。また、応用例として有機無機ペロブスカイト型太陽電池の性能向上を示したが、有機トランジスタや有機薄膜太陽電池、有機 EL、有機熱電変換素子などの既存のデバイスにおいても用いることができることを証明する。それによって汎用性が確認できれば新しい研究分野の開拓につながると期待する。

引用文献

- [1] W. W. H. Wong, J. Subbiah, J. M. White, H. Seyler, B. Zhang, D. J. Jones, A. B. Holmes, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1686-1689.
- [2] T. Braukyla, N. Sakai, M. Daskeviciene, V. Jankauskas, E. Kamarauskas, T. Malinauskas, H. J. snaithe, V. Getautis, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2049-2056.
- [3] T. Braukyla, N. Sakai, M. Deakeviciene, V. Jankauskas, E. Kamarauskas, R. Komskis, T. Malinauskas, S. Jursenas, H. J. Snaithe, V. Getautis, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10267-10274.
- [4] X. Shang, I. Song, H. Ohtsu, Y. H. Lee, T. Zhao, T. Kojima, J. H. Jung, M. Kawano, J. H. Oh, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605828.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

- W. Li, T. Mori, T. Michinobu, *MRS Commun.* **2018**, *8*, 1244-1253. Perovskite Solar Cells Based on Hole Transporting Conjugated Polymers by Direct Arylation Polycondensation.

[口頭発表]

- W. Li, T. Michinobu, ICPST-34, Electrochromic Behavior of Donor-Acceptor Polymers Containing Diketopyrrolopyrrole Unit.

[ポスター発表]

- W. Li, T. Michinobu, Chirality 2017, Chiral Induction from Tröger's Base into

Twisted 1,1,4,4-Tetracyanobuta-1,3-dienes (TCBDs).

- N. Teraoka, Y. Wang, T. Michinobu, The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018), Synthesis and Characterization of Chiral Electron Transporting Materials for Perovskite Solar Cell Applications.

[その他]