

令和5年度 学内研究助成金 研究報告書

研究種目	<input type="checkbox"/> 奨励研究助成金	<input type="checkbox"/> 研究成果刊行助成金
	<input checked="" type="checkbox"/> 21世紀研究開発奨励金 (共同研究助成金)	<input type="checkbox"/> 国際共同研究推進助成金
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
研究課題名	高効率三元系有機薄膜太陽電池の実現に向けた材料開発	
研究者所属・氏名	研究代表者：理工学部エネルギー物質学科・大久保貴志 共同研究者：理工学部エネルギー物質学科・須藤 篤 ：情報学部情報学科・半田 久志 ：理工学部エネルギー物質学科・田中 仙君 ：理工学部理学科化学コース・松本 浩一	

1. 研究目的・内容

半透明有機薄膜太陽電池はビルの窓ガラスやブラインド、マンションのベランダの手摺、ビニールハウスなど従来のシリコン太陽電池では設置が困難であったあらゆる場所への応用が可能であり、光電変換効率の更なる向上が実現すれば、再生可能エネルギーの普及に大きく貢献する可能性がある。今後の有機薄膜太陽電池の高効率化における一つの鍵は非フラーレンアクセプター (non-fullerene acceptor) を用いた太陽電池であり、もう一つは三元系有機薄膜太陽電池であると考えている。本研究では計算科学を活用した分子設計と、材料合成、デバイス開発・評価を融合することで実用可能な高効率有機薄膜太陽電池を実現するとともに、高効率有機薄膜太陽電池開発のためのマテリアルズ・インフォマティクスの基礎を構築することを目的として研究を行うこととした。

2. 研究経過及び成果

本研究では計算科学を活用した分子設計と、材料合成、デバイス開発・評価を融合することで実用可能な高効率有機薄膜太陽電池を実現するとともに、高効率有機薄膜太陽電池開発のためのマテリアルズ・インフォマティクスの基礎を構築することを目的として研究を行った。具体的には以下のそれぞれの研究テーマについて研究を行った。

(a) 新規非フラーレンアクセプターの開発

本研究では共同研究者の半田を中心に高効率有機薄膜太陽電池材料開発のためのマテリアルズ・インフォマティクスの基礎を構築することを目的に、本研究ではモンテカルロツリーサーチと量子化学に基づく深層学習モデル(QDF)を組み合わせた機械学習による進化的な方法を利用した新規非フラーレンアクセプターの設計に取り組んだ。その結果、図1に示す有機薄膜太陽電池の非フラーレンアクセプターについて、経験的なパラメータを用いずに一から自動で探索するAIシステムを開発した。実際の新フラーレンアクセプターについては、例えば図2の2種類のアクセプター(A)を含む、 $A_2-D-A_1-D-A_2$ 型の有機半導体色素を合成した。

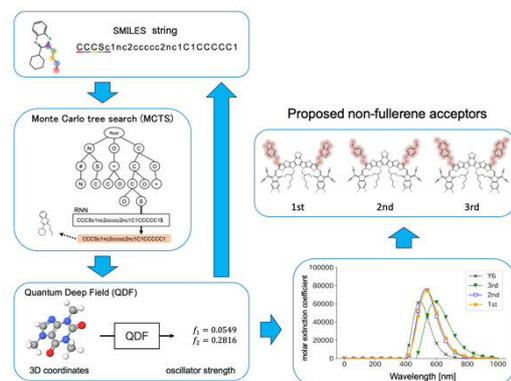


図1. 進化的な方法を利用した非フラーレンアクセプターの探索

この半導体色素については、有機溶媒に対する溶解度が悪く、有機薄膜太陽電池の非フラーレンアクセプターとしては動作しなかったものの、電界効果トランジスタ(FET)を作製し、その半導体特性を測定したところ、良好なトランジスタ特性を示し、比較的高いキャリア移動度を示す半導体であることが明らかになった(図2; N. Takahashi *et al.*, *Chem. Lett.*, doi.org/10.1093/chemle/upae115)。また、研究代表者らは令和5年度は特に

白金錯体をベースとした非フラーレンアクセプターを独自に開発し、特許出願(特願 2024- 88035、大久保貴志、西山智貴、「白金錯体およびそれを用いた薄膜太陽電池」、学校法人近畿大学、令和 6 年 5 月 30 日出願)を行うとともに、現在アメリカ化学会誌(*J. Am. Chem. Soc.*)への投稿に向けて、準備を進めている。

(b) 狭バンドギャップポリマーの開発

従来 P3HT の様なチオフェン誘導体が有機薄膜太陽電池の p 型半導体として利用されていたが、PTB7 に代表される狭バンドギャップポリマーが開発されると 10% の光電変換効率がターゲットになり始めた。ドナー分子とアクセプター分子の共重合体である狭バンドギャップポリマーは、近赤外領域まで広がる幅広い吸収を有することから太陽光を有効に活用することが可能である。令和 5 年度は主に π 拡張ジケトピロロピロール誘導体を含む狭バンドギャップポリマーの合成を行った。これらの光電変換効率は高いものではなかったが、可視領域の透過性が非常に高く、透明太陽電池材料として有望であることがわかった(*ChemPlusChem* へ投稿中)。

(c) 三元系有機薄膜太陽電池の高効率化

三元系有機薄膜太陽電池は従来のドナー性ポリマーとアクセプターに更にもう一成分加え相補的な光吸収を可能とすることで高効率化を実現しようという取り組みであり、近年、三元系有機薄膜太陽電池に関する報告が増えてきている。令和 4 年度には、有機溶媒に可溶性金属ポルフィリンを合成し、三元系太陽電池の添加剤としての特性を評価した。その結果、有機薄膜太陽電池に添加する金属ポルフィリンの中心金属の原子量を増やすにつれ、その光電変換特性が増大することを見いだした。令和 5 年度は以上の現象の普遍性を確認するために、分岐のアルキル鎖をもつポルフィリン誘導体を合成し、それらを添加した三元系有機薄膜太陽電池を作製し、その特性を評価したところ、令和 4 年度と同様の傾向である、重原子の添加に伴う光電変換効率の増大が確認できた。

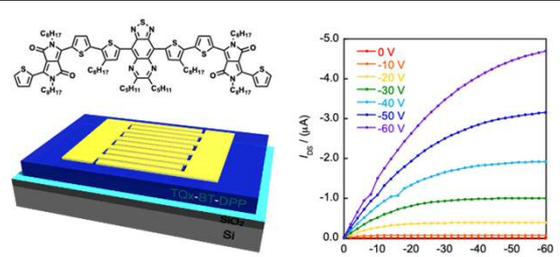


図2, A₂-D-A₁-D-A₂型有機半導体色素とFET 特性

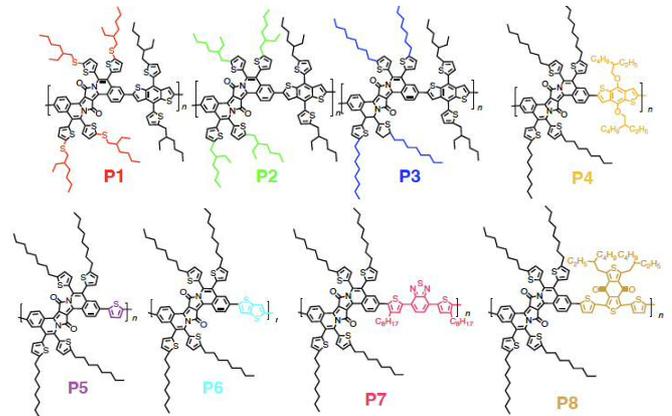
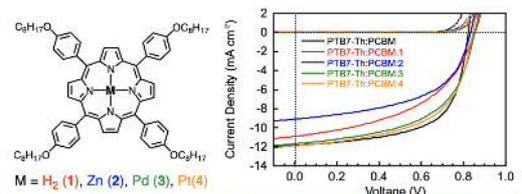


図3, π 拡張ジケトピロロピロールを骨格に含む狭バンドギャップポリマー



TPP	J _{sc} [mA cm ⁻²]	V _{oc} [V]	FF	PCE [%]	PCE [av.%]
non	11.95	0.83	0.62	6.17	6.01±0.12
1	10.90	0.85	0.48	4.45	4.22±0.19
2	9.10	0.84	0.53	4.04	3.60±0.40
3	11.87	0.85	0.55	5.53	5.34±0.23
4	11.91	0.85	0.57	5.75	5.44±0.26

図4, 有機太陽電池への金属ポルフィリン添加効果

3. 本研究と関連した今後の研究計画

本研究では有機薄膜太陽電池の高効率化に向けて(a)新規非フラーレンアクセプターの開発、(b)狭バンドギャップポリマーの開発、(c)三元系有機薄膜太陽電池の高効率化の研究テーマを実施してきた。これまでの研究で、ベンゾトリチオフェン誘導体、ベンゾチアジノフェノチアジン誘導体、キナクリドン誘導体に加えて、 π 拡張ジケトピロロピロール誘導体などを骨格に含む様々な非フラーレンアクセプターや狭バンドギャップポリマーの合成に成功している。また、白金錯体を骨格に含む新規非フラーレンアクセプターの合成にも成功した。今後は半田らによって作成された非フラーレンアクセプターの探索システムなどを活用しながら、有機薄膜太陽電池の高効率化を高効率化を目指す。

4. 成果の発表等

発表機関名	種類(著書・雑誌・口頭)	発表年月日(予定を含む)
Chemistry Letters	雑誌	2024年6月14日