

令和3年度 学内研究助成金 研究報告書

研究種目	□奨励研究助成金	□研究成果刊行助成金
	■21世紀研究開発奨励金 (共同研究助成金)	□国際共同研究推進助成金
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。

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ている。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

有機薄膜太陽電池のアクセプター材料としては従来より PCBM に代表されるフラーレン誘導体を用いられてきた。しかし、最近では可視領域に強い吸収を示す非フラーレンアクセプターが注目され、有機薄膜太陽電池の光電変換効率は大幅に向上している。本研究では、今年度は主に新規非フラーレンアクセプターとしてベンゾトリチオフェン誘導体 (図1) およびベンゾチアジノフェノチアジン誘導体 (図2) の合成を行った。図1の1と2はベンゾトリチオフェン中心に三つのチオール骨格が縮合したドナー性ユニットと、溶解性と伝導性を向上させるためのアルキルチオフェン、更にアクセプター性ユニット 3-octyl-2-thioxothiazolidin-4-one (ORD) もしくは 3-octyl-4-oxothiazolidine-5,2-diyldene)) trimalononitrile (OTZDM) からなる有機半導体であり、今回これら新規非フラーレンアクセプターを用いた有機薄膜太陽電池の作製と評価を行った (K. Matsumoto *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 4620-4629)。また、ベンゾチアジノフェノチアジンは半導体特性を示す発光性色素であり、今回このベンゾチアジノフェノチアジンにアルキルチオフェンとアクセプター性ユニットである 3-(Dicyanomethylidene)indan-1-one を導入した新規非フラーレンアクセプターを合成した。この非フラーレンアクセプターは可視領域の幅広い吸収と 660 nm に吸収極大をもつ緑色素であり、760 nm に極大を持つ蛍光を示した。ただし、有機溶媒への溶解性が悪く、有機薄膜太陽電池素子は作製できなかった。

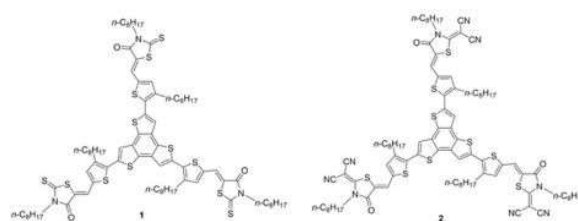


図1, ベンゾトリチオフェン誘導体

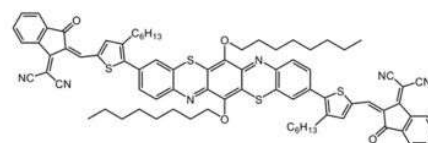


図2, ベンゾチアジノフェノチアジン誘導体

また、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に、機械学習を利用した新規非フラーレンアクセプターの設計を行った。まずは、既存の有機薄膜太陽電池で用いられている化合物について、単結合で繋がっている箇所を複数のモジュールに分割した(図3(a))。次に他の有機薄膜太陽電池もモジュールに分け、さらにそれらのモジュールを2種類組み合わせる新たな大きめのモジュールも作成した。これらのモジュールの組合せを図3(b)のような進化的な方法で探索した。解は中心部(center)と側部(side)の二つからなり、中心部もしくは側部のどちらかのモジュールを変更し、さらに、結合部位を変更させて新たな候補解を生成した。候補解の有機薄膜太陽電池としての電気的特性を調べ、良好であれば候補解の置き換えを行なった。この方法によって得られた解(化合物)の例を図3(c)に示す。この方法によって得られた上位5つの化合物と既存の有機薄膜太陽電池の電気的特性(UV-Vis スペクトル)の例を図3(d)に示す。このスペクトルはGaussianという量子化学計算ソフトウェアにより求めた。提案手法は、既存のものに比べて比較的分子量が小さいものであるが、光の吸収量の多い、良好な化合物を発見できたと考えられる。

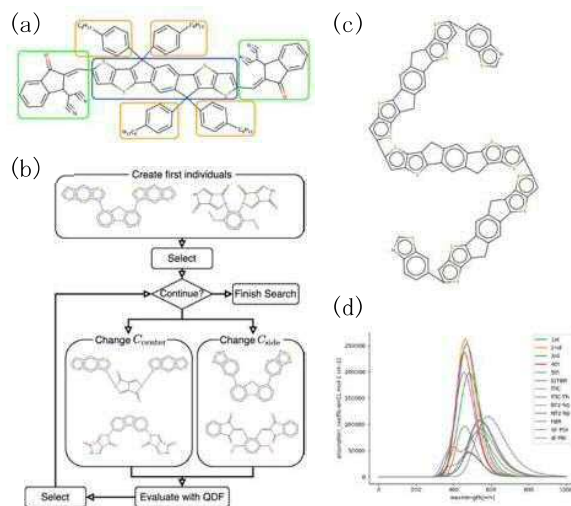


図3, 有機薄膜太陽電池材料の進化的方法を用いた探索

(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。本研究では発光性分子であるキナクリドン誘導体を骨格に含む新たな狭バンドギャップポリマーの合成を試みた。今年度の研究で図4の狭バンドギャップポリマーを合成した。キナクリドンとフルオレン骨格を有するポリマーの色は褐色であり、バンドギャップがPTB7などに比べ大きかったものの、有機薄膜太陽電池を作製したところ、合成したポリマーが光電変換に寄与していることが確認された。今回、PCBMとITICをアクセプターとした薄膜太陽電池を作製したが

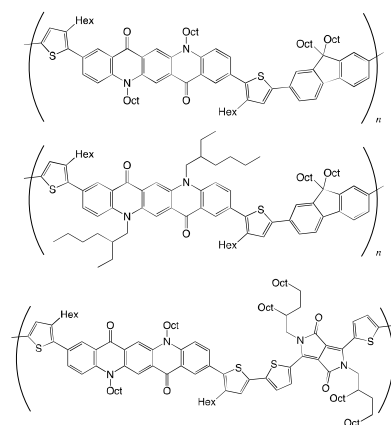


図4, キナクリドン骨格を含む狭バンドギャップポリマー

現在のところ平均分子量 M_n が10000程度であり、今後より M_w の大きなポリマーを合成する必要があると考えている。また、ジケトピロロピロールを骨格に含むポリマーは濃い青色を呈しており、目的の狭バンドギャップポリマーを得ることができた。この狭バンドギャップポリマーに関しては、今後物性評価を行うとともに、薄膜太陽電池を作製する予定である。

(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。本研究では、まずは(a)で合成したベンゾトリチオフェン誘導体(図1)を用いて三元系有機薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。その結果、非フラーレンアクセプター1を添加した薄膜太陽電池において短絡電流密度JSCが増大し、光電変換効率が二元系太陽電池よりも向上することが明らかになった。ただし、非フラーレンアクセプター2を添加した薄膜太陽電池においては、バルクヘテロドメインサイズが小さくなってしまい、その結果光電変換特性の増大は1に比べると小さいことが明らかになった。

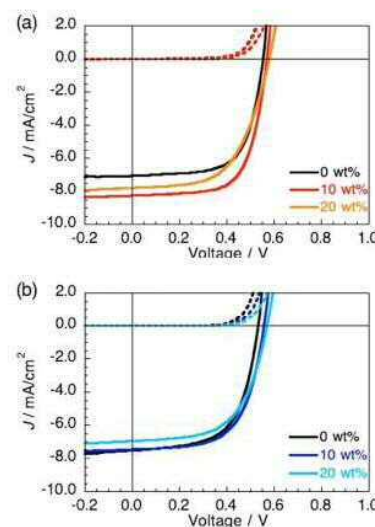


図5, ベンゾトリチオフェン誘導体を用いた三元系薄膜太陽電池のJ-V特性

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。その結果、様々な課題が見えてきており、今後それらを改善し、より高効率な有機薄膜太陽電池の実現を目指す。(a) 非フラレンアクセプターに関しては、より長波長領域の光吸収が可能な材料や溶解度の高い材料などを合成する必要がある。また、最近 Ru などの金属イオンを取り込んだ新たな非フラレンアクセプターの合成にも取り組んでおり、次年度はこれらを合成し、有機薄膜太陽電池に組み込んでいきたいと考えている。機械学習の進化的方法を取り入れた有機薄膜太陽電池材料の探索に関しては、既に手法としては確立したものの、実現可能な非フラレンアクセプターとして有用な分子を探索するために更に何らかのパラメータを取り入れる必要があるものと考えている。(b) に関しては、キナクリドン誘導体は発光量子収率の高い優秀なアクセプターユニットであるものの、実際に作製した薄膜太陽電池の光電変換特性は低かった。これはアクセプターと混合し、基板上に塗布した際に、バルクヘテロドメインを形成していないためであると考えている。今後、より重合度の高いポリマーを合成する必要があるとともに、アルキル鎖長や組み合わせる単体を変えて、より高効率な薄膜太陽電池が作製可能な狭バンドギャップポリマーを探索する。(c) に関しては、(a) で合成した非フラレンアクセプターを用いるとともに、重原子を含む非フラレンアクセプターを添加した三元系薄膜太陽電池などを作製し、評価することを考えている。これまでの研究で、金属ポルフィリンを添加した三元系薄膜太陽電池において、Pd-ポルフィリンを添加した場合に光電変換効率が最も高く、これは重原子効果による電荷分離効率の増大による可能性があるものと考えている。今後更なる添加剤の探索とともに、光電変換効率の向上の原因を明らかにしていく。

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)
European Journal of Organic Chemistry	雑誌	2021年9月1日