

研究成果報告書

研 究 題 目		高効率有機薄膜太陽電池を指向した高結晶性 n 型材料の開発	実 施 年 度
			2021-2022 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学大学院先進理工系科学研究科応用化学プログラム	
	氏 名	齋藤 慎彦	印

1. 研究の目的・背景

背景

有機薄膜太陽電池（OPV）は軽量、フレキシブルなどの利点から次世代太陽電池として注目され、実用化に向けてエネルギー変換効率の向上を目指し研究開発が行われている。OPV は主に p 型と n 型の二種の材料を混合することで発電する。近年は n 型材料に近赤外領域に吸収帯を有する非フラーレンアクセプター（NFA）の開発によって光電変換効率の向上がなされてきており、OPV の高効率化には NFA の開発は必須である。NFA は中心に縮合多環芳香族であるラダー型骨格を有し、そこに側鎖と電子吸引性置換基である末端基が置換する分子設計となる。そのため、新規の NFA 材料の開発には、新規のラダー型骨格の開発が必須である。

目的

申請者はこれまで、電子欠損性ヘテロ芳香族を有する半導体ポリマーの開発と有機デバイスの高性能化に関する研究を行ってきた。特に、主鎖に大きな電子欠損性ヘテロ芳香族を導入して結晶性を向上させた p 型半導体ポリマーを開発することで、n 型半導体のフラーレン誘導体（図 1）と組み合わせて作製した OPV では、世界最高レベルの性能を得ることに成功した。

近年では n 型材料として長波長に吸収を有する低分子 π 共役材料の開発により OPV の性能が大幅に向上している。これは低分子 π 共役材料が、長波長吸収帯を持ち、効率よく電荷分離を引き起こすためである。しかし、その一方、電子輸送性が低く、これは分子内に立体的にかさ高い置換基を有するため、結晶性が低いからであると考えられる。電子輸送性を向上させることができれば飛躍的に OPV 特性を向上させることができる。そこで、本研究では、これまで高結晶性ポリマーの開発に用いてきたナフトビスチアジアゾール（NTz）を中心に有する新規のラダー型骨格 NTP とそれを有する NFA（NTP-4X）の開発し、OPV の高効率化を目指して研究を行っていく。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

研究手法

新規の NFA 材料の開発研究は、「合成」「物性評価」「太陽電池特性評価」の3つに分けて研究を進めた。「合成」は評価に必要な量の合成を行った。「物性評価」は合成した新規材料の HOMO-LUMO の準位や薄膜状態での吸収波長領域、結晶性を調査した。「太陽電池特性評価」は合成した材料を用いて実際に太陽電池素子を作製して評価を行うことで材料のポテンシャルを評価した。これらを実行していくことで構造物性相関と調べ、高効率化に向けて研究を行った。

研究成果

「合成検討」

種々の合成経路を検討することで図1に示す経路にて新規のラダー型骨格 NTP の合成に成功した。NTz から Stille カップリング、臭素化、ニトロ化、カドガン反応、アルキル化を経ることで NTP 骨格の合成し、脱臭素化、フィルスマイヤー反応、クネフェナーゲル縮合を経ることで、末端基のことなる NFA、NTP-4H、-4F、-4Cl を合成した。

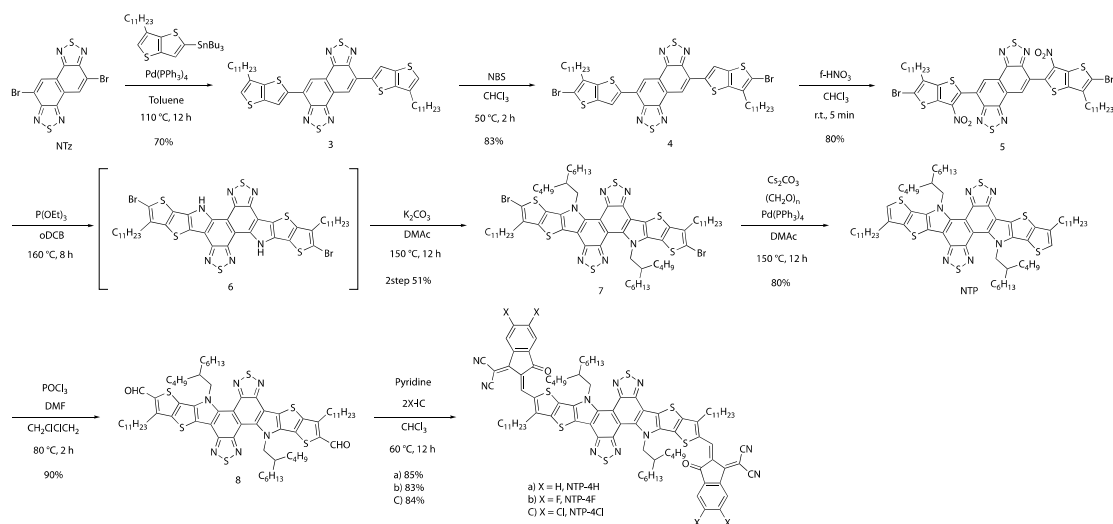


図1 NTP の合成経路

「物性評価」

NTP-4H の HOMO および LUMO 準位はそれぞれ、 -5.63 および -3.84 eV であった。また、末端基にフッ素および塩素が置換することで HOMO 準位は 0.02 eV、LUMO 準位は 0.05 eV ずつ低下した。また、薄膜における吸収スペクトルでは、NTP-4H の吸収端は 811 nm であり、末端基にフッ素および塩素が置換することで約 20 nm ずつ長波長化した。このように NTP 系材料は比較的浅い LUMO 準位を有しながら近赤外領域にまで吸収帯を有する材料であることが明らかとなった。また、薄膜の X 線回折測定にて結晶性を評価したところ、 π - π スタッキングの距離は NTP-4H で 3.75 Å であり、末端基にフッ素、塩素原子が置換した NTP-4F、NTP-4Cl はそれぞれ 3.66 、 3.68 Å と約 0.1 Å ほど短くなっていることが明らかとなった。これは、末端基の相互作用によるものであると考えられる。

「太陽電池特性評価」

当研究室で開発したポリマーPNBTz1(図 2)と組み合わせた素子を作製し、評価したところ、NTP-4H の素子は 6.4%と変換効率は低いものの、LUMO 準位が最も浅いことに由来して 1.05 V と非常に高い開放電圧 (V_{oc}) を与えた。NTP-4F 素子は、0.94 V と NTP-4H に比べて V_{oc} は低下したものの、 J_{sc} および FF は向上し、12.3%の変換効率を示した。また、NTP-4Cl 素子では、 V_{oc} はさらに低下したが、変換効率は 12.9%とこれらの NFA の中で最も大きい値を示した。

ホストとなる p 型および n 型材料の吸収帯を補完でき、かつホスト n 型材料よりも LUMO 準位が浅い NFA を第三成分として加えた三元系素子は、ホスト二元系素子を高電圧化および高電流化でき、高効率化に有効であることが種々報告されている。そこで、n 型材料として Y6(図 2)を用いた PNBTz1/Y6 二元系をホストとし、NTP 系材料の中で最も LUMO 準位が浅い NTP-4H を加えた三元系素子を作製し、OPV 特性を評価した。PNBTz1/Y6 素子は変換効率 15.1% ($J_{sc} = 23.8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.85 \text{ V}$, FF = 0.75) であった。それに対し、PNBTz1/Y6/NTP-4H 素子は、電流と電圧が向上し、16.3% ($J_{sc} = 25.2 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.88 \text{ V}$, FF = 0.74) と高い変換効率を示した。

以上のように本研究では、NTz を基調とした新規のラダー型骨格とそれを有する NFA 材料 NTP-4H、-4F、-4Cl の開発した。これらの材料は、比較的浅い LUMO 準位と近赤外領域まで吸収帯を有する材料であり、 V_{oc} を与えたことから三元系太陽電池の第三成分材料として非常に有効であることが明らかとなった。

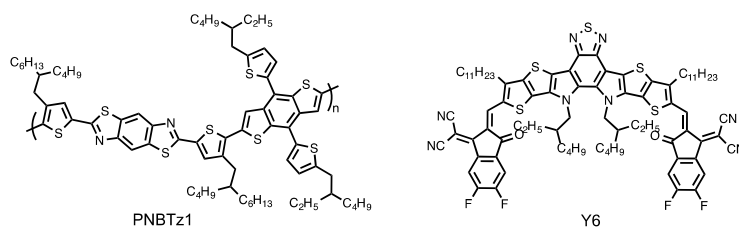


図 2 PNBTz1 と Y6 の化学構造

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

経費は、会計報告書に記載しているが、初年度はすでに 105 万円使用させていただいた。次年度は 55 万円を使用させていただいた。本研究に関する他機関の助成額の状況に応じて、使途は一部変更させていただいた。

設備備品費として有機合成用マグネチックスターラーとそれに付随するアルミビーズを 5 台購入して 42 万円を使用させていただいた。

また、有機合成試薬、太陽電池作製の消耗品として 10 万円を使用させていただいた。

本研究を進めていく上で、材料の表面自由エネルギーを測定することが重要となったため、従来は有機合成試薬等で使用する予定であった費用 40 万円と SPring-8 での実験のための旅費（初年度はコロナのため、実験が中止となった）を使用して設備備品費として自動接触角計（43 万円）とそれに付随する消耗品費として手動 Z 軸高さ調整マイクロディスペンサー（10 万円）の購入に使用させていただいた。

次年度は有機合成試薬、太陽電池作製の消耗品として 55 万円を使用させていただいた。

上記の変更は、研究を進めていく過程で材料の表面自由エネルギーを測定することが重要となったためである。以上の通り、助成いただいた研究費を有効に使用させていただき、大きな研究成果を上げることができた。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では新規の材料開発を行ったが、開発した NTP-4H は三元系太陽電池において第三成分材料として非常に有効であることが明らかとなった。有機薄膜太陽電池は高効率化が実用化に向けた最重要課題であり、三元系太陽電池は現在、高効率化の手法として最も有効であると考えられている手法である。そのため、本研究で開発した NTP-4H は様々なホスト二元系太陽電池に適用できる可能性があり、高効率化に、向けた重要な材料になると考えられる。そのため、今後さらなる研究を進めていく予定である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

- ・「非フラーレンアクセプターの置換基が太陽電池特性に及ぼす影響」○斎藤 慎彦・内藤 響生・尾坂 格、第 70 回応用物理学会春季講演会、2023. 3. 16
- ・「新規ラダー型 π 骨格を用いた非フラーレン n 型材料の開発」○斎藤慎彦、2022 年日本化学会中四国支部大会、2022. 11. 13
- ・「ナフトビスチアジアゾールを基調とするラダー型 π 骨格を有する新規 n 型ポリマーの開発と有機薄膜太陽電池への応用」○内藤響生・田中拓海・斎藤慎彦・尾坂格、2022 年日本化学会中四国支部大会、2022. 11. 13
- ・「新規ラダー型 π 骨格を用いた非フラーレン n 型材料の開発」○斎藤 慎彦・田中 拓海・尾坂 格、第 19 回 「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、2022. 6. 28

学術誌への投稿

現在、論文準備中である。

骨格合成と物性に関する論文と三元系太陽電池の論文の 2 報を投稿予定である。