

補助事業番号 2023M-300

補助事業名 2023年度 有機薄膜太陽電池の普及拡大に向けた高効率と低コスト合成を
両立するn型半導体の開発 補助事業

補助事業者名 岡山大学異分野基礎科学研究所 森 裕樹

1 研究の概要

次世代の太陽電池として期待されている有機薄膜太陽電池 (OPV) の実用化に向けて、独自に開発してきた新骨格であるビニレン架橋アルコキシフルオロベンゾチアジアゾール (FOBTzE) を基に、従来材料よりも短工程で合成でき、高い変換効率を示す新たな n 型半導体 **NM-2** の開発を行った。安価で購入可能な出発原料から計 9 段階の合成反応を経て、目的の新規 n 型半導体を合成することに成功した。また、合成したn型半導体を代表的なp型半導体高分子と組み合わせ合わせたOPVを作製し、その特性を評価したほか、特性向上のための分子構造を改良する方針を新たに見出した。

2 研究の目的と背景

カーボンニュートラルの実現に向け、太陽光発電の普及拡大が不可欠である。しかしながら、災害や景観悪化による条例の制定によって土地造成が不要な平地への設置へと移行しており、導入可能な場所が大きく制限されている。またごく最近では、太陽光パネルの一斉廃棄が新たな問題として浮上している。そのため、太陽光発電の普及拡大には、立地制約の克服と低環境負荷、低コストな次世代太陽電池の開発が極めて重要となる。

有機薄膜太陽電池 (OPV) は、次世代太陽電池の一つであり、p 型半導体ポリマーと低分子 n 型半導体の混合したインクを印刷することでプラスチック上に大面積の太陽光モジュールを作製できることから、軽量かつ伸縮可能な特長を有する。また、無毒であり、半透明でも一定量の発電量が得られることから、将来的にはビルや家屋の壁面などに貼った建材一体型、シースルーな太陽電池による窓の調光材やインテリアなどの用途、衣服や靴などのウェアラブルな太陽電池が可能となる。

海外では普及が少しずつ進んでいる OPV であるが、わが国では実用化と普及が進んでいない。OPV の変換効率は 19% 超と実用レベルまで向上している反面、材料の構造が複雑であるため高い合成コストが実用化の足かせとなっている。そこで本事業では、独自に開発してきた新骨格であるビニレン架橋アルコキシフルオロベンゾチアジアゾール (FOBTzE) を基に、OPV の実用化促進に向けた新たな n 型半導体 **NM-2** の開発を行った。

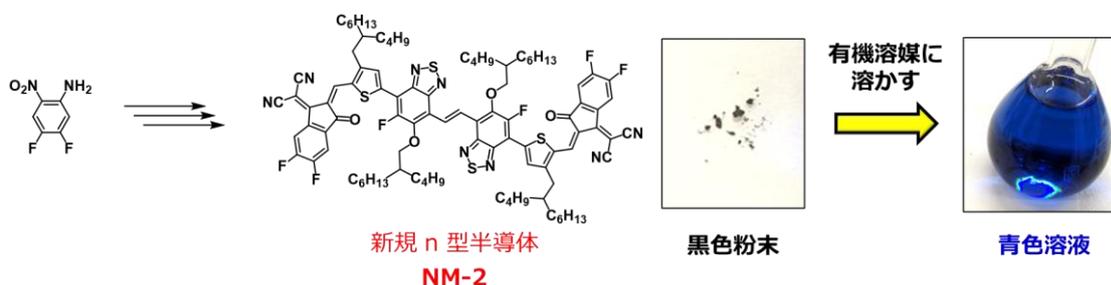
3 研究内容

(1)FOBTzE骨格を基盤とした新規n型半導体材料の合成

(<http://chem.okayama-u.ac.jp/~funcchem/top/report.pdf>)

購入可能な原料を以前報告した合成法に従い、脱水素型カップリングに用いるカルボン酸誘導体、出発原料となるFBTzE、プロモアルキルチオフェンを合成した。続いて、FBTzE骨格への分岐

アルコキシ基の導入後、ブromoアルキルチオフェンとの脱水素型カップリングをおこなった。さらに、得られた化合物のPd触媒を用いたホルミル化を試みたところ、目的のn型半導体(NM-2)の前駆体を得ることができなかった。そのため、当初予定していた合成経路を変更することとし、アルキルチオフェンのヨウ素化体と分岐アルコキシ基を有するFOBTzEを用い、直截的アリアル化反応をおこなったところ、目的物はわずかにしか得られなかった。これにより、脱水素型カップリング後の反応経路を精査したところ、アルキルリチウムによるリチオ化を経た脱臭素化、Vilsmeier-Haack反応によるホルミル化、末端アクセプターである活性メチレン化合物とのKnoevenagel縮合反応によって、計9段階で目的のn型半導体(NM-2)を得ることに成功した。目的のn型半導体は下図のように、金属族光沢を若干有する黒色に近い固体であり、希薄溶液にすることで青色の溶液が得られた。そのため、太陽光を非常に効率よく吸収可能である。

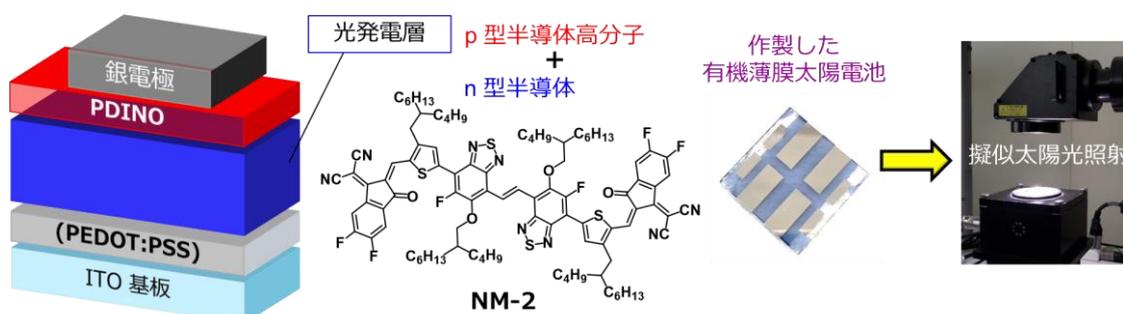


合成に成功した新規n型半導体 **NM-2** の構造、実物と溶液にした際の写真

(2) 新規n型半導体材料を用いたOPVの特性評価と薄膜構造解析

(<http://chem.okayama-u.ac.jp/~funcchem/top/report.pdf>)

合成に成功した新規n型半導体**NM-2**の紫外-可視吸収スペクトル測定より、500-700 nm の範囲に強い吸収を示した。このことから、**NM-2** は緑色から近赤外付近の光を吸収することが可能であり、これが溶液や薄膜にした際に青色に見える理由である。また、サイクリックボルタンメトリーによる電気化学測定と理論化学計算の結果より、**NM-2** は-5.94/-3.85 eV と低いHOMO/LUMO レベルを有していることから、n型半導体として十分に駆動できることが分かった。さらに、**NM-2** を代表的なp型半導体ポリマー **PM6** と組み合わせたOPVを作製し、ソーラーシミュレータを用いた擬似太陽光を照射するとともに電流計測を行ったところ、約1%の電力変換効率を得た。このことから、光照射によって光電変換が可能であり、n型半導体として用いることが可能であることを確認した。現時点での特性が低い要因を原子間力顕微鏡 (AFM) 等によって薄膜構造の調査によって考察することで、問題点や改良点を明らかとした。これにより、変換効率向上に向けた次の分子設計指針を明らかとし、n型半導体開発において重要な知見を得ることに成功した。そのため、今後の改良によってさらなる特性の向上が期待できる。



NM-2 を用いて作製した有機薄膜太陽電池の模式図と写真、電流－電圧特性

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

有機薄膜太陽電池(OPV)は、次世代太陽電池の一つであり、印刷することでプラスチック上に大面積の太陽光モジュールを作製できることから、軽量かつ伸縮可能な特長を有する。また、無毒であり、半透明セルや室内光照射下でも一定量の発電量が得られることから、将来的にはビルや家屋の壁面などに貼った建材一体型、シースルーな太陽電池による窓の調光材やインテリアなどの用途、衣服や靴などのウェアラブルな太陽電池が可能となる。また、効率を度外視すれば材料の光吸収領域を自在に変化させることが可能なため、カラフルな太陽電池も可能となる。

本研究では、OPV の発電層となる有機半導体材料の開発を目的としており、開発した材料は既存材料よりも短工程で合成可能であるため、より低コストで有機半導体を合成できる可能性を秘めている。本研究で得られた材料開発に関する知見を基に分子構造の改良を進めることで特性の改善が期待できるため、電力変換効率が向上していけば OPV の実用化に一步進むことが予想される。これにより OPV の普及が進んでいけば、街中や様々な建物の壁面や窓、車やデスクといった至る所に OPV の太陽光パネルが設置された光景が見られるようになり、SDGsやカーボンニュートラルの達成に大きく貢献できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

有機薄膜太陽電池(OPV)は、通常、p型半導体高分子と低分子n型半導体である2種の材料を混合することで作製した薄膜が光発電層となる。そのため、2種の材料が優れた特性を示す必要があり、真に実用化を目指すうえでは両者を独自に開発していくことが重要となる。申請者は、これまでに独自に開発した新骨格を基に、OPV のp型半導体高分子の開発に注力してきた。計数十種の新規p型半導体高分子してきた中で、高い変換効率を示す新材料の開発に成功している。今後、OPVの実用化を目指していくうえでp型半導体高分子だけでなく、低分子n型半導体の開発も不可欠であるため、申請者にとって今回の研究はこれまでに開発したことがない低分子n型半導体の合成といった新たな試みである。そのため、低分子n型半導体材料開発に関する研究室独自の知見が不足している中での研究開発であったため、今回の研究で非常に重要な知見が得られており、申請者の研究において非常に重要な位置づけとなった。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

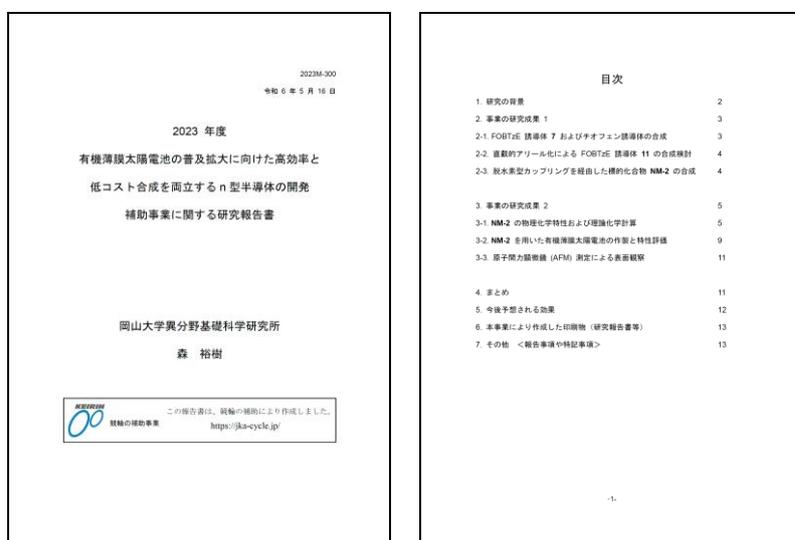
原著論文(査読付、*Corresponding author)

1. Synthesis, Characterization, and Solar Cell Applications of a Non-fused-Ring Electron Acceptor Based on Vinylene-Bridged Difluorobenzothiadiazole
Hiroki Mori,* Natsuki Hasegawa, Tomoki Yoshino, and Yasushi Nishihara*
Chem. Lett. **2023**, *52*, 779–782.

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

補助事業に関する研究報告書 (<http://chem.okayama-u.ac.jp/~funcchem/top/report.pdf>)



(2)(1)以外で当事業において作成したもの

学術論文 *Chemistry Letters* 誌への掲載

(<https://academic.oup.com/chemlett/article/52/10/779/7495610?login=true>)

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 岡山大学異分野基礎科学研究所

(オカヤマダイガクイブンヤキソカガクケンキュウシヨ)

住 所: 〒700-8530

岡山県岡山市北区津島中3-1-1

担 当 者: 助教 森 裕樹(ジョキョウ モリ ヒロキ)

担 当 部 署: 異分野基礎科学研究所(イブンヤキソカガクケンキュウシヨ)

E - m a i l: h-mor@okayama-u.ac.jp

U R L: <http://chem.okayama-u.ac.jp/~funcchem/top/>