

令和 5 年 5 月 8 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15354

研究課題名（和文）高効率有機薄膜太陽電池を指向した新規高結晶性n型材料の開発

研究課題名（英文）Development of novel ladder-type pi frameworks and high performance organic semiconducting materials.

研究代表者

齋藤 慎彦（Saito, Masahiko）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・助教

研究者番号：10756315

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化を指向した新規のn型低分子材料開発を行った。n型低分子材料は中心のラダー型骨格とその末端に電子吸引基が置換した構造を有している。本研究では中心に用いるラダー型骨格の開発に取り組んでおり、特にナフトビスチアジアゾール骨格を基調としたラダー型骨格の開発およびそれを中心に用いたn型低分子材料の合成、物性評価、太陽電池デバイス特性の調査を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた非フラーレンアクセプターの分子設計指針を提案している。特に三元系太陽電池の第三成分材料の高効率化を達成しており、学術的な観点だけでなく、有機薄膜太陽電池n社会実装に向けた材料開発においても大きく貢献できていると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this work, we have developed new non-fullerene acceptors for high-efficiency organic thin-film solar cells. novel non-fullerene acceptors have a ladder-type framework at the center and electron-withdrawing groups at the ends of the ladder-type framework. We have developed a ladder-type framework based on naphthobisthiadiazole moiety, and synthesized non-fullerene acceptors materials using the ladder-type framework, and investigated their electrochemical properties, ordering structure, and device characteristics for solar cell devices.

研究分野：有機薄膜太陽電池

キーワード：有機薄膜太陽電池 有機半導体 半導体ポリマー 非フラーレンアクセプター

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

# 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

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ルレンアクセプター(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。

## 2. 研究の目的

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チアゾール(NTz)を中心と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。

## 3. 研究の方法

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。

## 4. 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。

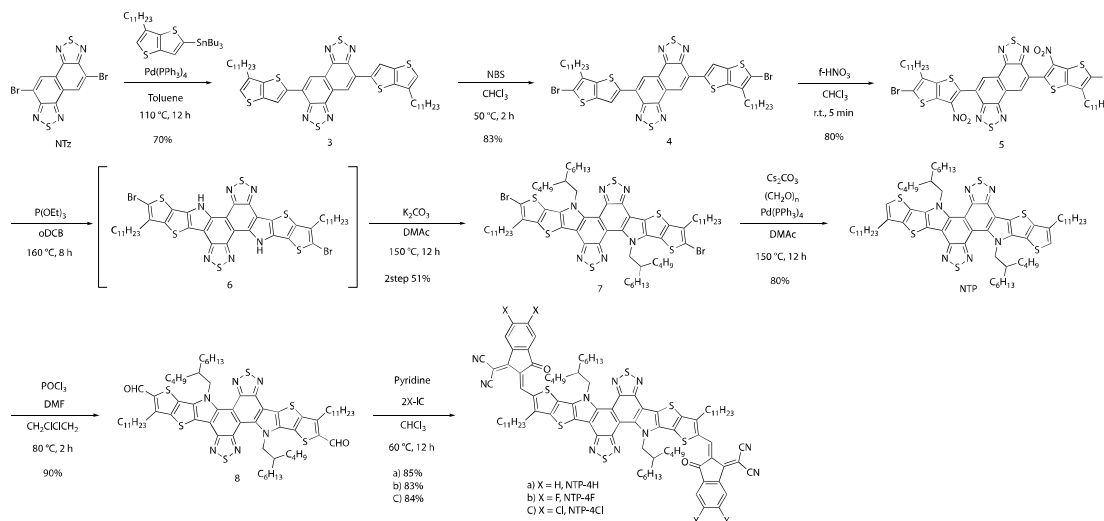


図1 NTPの合成経路

### 「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、スタッキングの距離はNTP-4Hで3.75 nm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 nmと約0.1 nm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、 $V_{oc}$ を与えうる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。

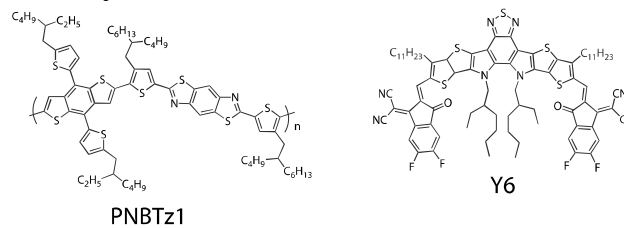


図2 PNBTz1とY6の化学構造

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Saito Masahiko, Ogawa Soichiro, Osaka Itaru	4. 巻 14
2. 論文標題 Contrasting Effect of Side Chain Placement on Photovoltaic Performance of Binary and Ternary Blend Organic Solar Cells in Benzodithiophene Thiazolothiazole Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 5032 ~ 5041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202101345	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakao Naoya, Ogawa Soichiro, Kim Hyung Do, Ohkita Hideo, Mikie Tsubasa, Saito Masahiko, Osaka Itaru	4. 巻 13
2. 論文標題 Pronounced Backbone Coplanarization by $\pi$ -Extension in a Sterically Hindered Conjugated Polymer System Leads to Higher Photovoltaic Performance in Non-Fullerene Solar Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 56420 ~ 56429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.1c17199	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 斎藤 慎彦
2. 発表標題 チアゾロチアゾール系半導体ポリマーを用いた三元系有機太陽電池
3. 学会等名 2021 M&BE6月研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 拓海, 中尾 直哉, 斎藤 慎彦, 三木江 翼, 尾坂 格
2. 発表標題 高い開放電圧を示す非フラーレン材料の開発と三元系太陽電池への応用
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中尾 直哉、三木江 翼、斎藤 慎彦、尾坂 格
2. 発表標題 ベンゾビスチアゾール系半導体ポリマーにおける構造異性体が太陽電池特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第69回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中尾 直哉、三木江 翼、斎藤 慎彦、尾坂 格
2. 発表標題 新規チアゾール系縮合環を有する半導体ポリマーの開発と有機薄膜太陽電池の高効率化
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内藤 響生、田中 拓海、斎藤 慎彦、尾坂 格
2. 発表標題 ナフトビスチアジアゾールを基調とするラダー型骨格を用いた新規ポリマーアクセプターの開発と有機薄膜太陽電池への応用
3. 学会等名 第70回 高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 拓海、斎藤 慎彦、佐藤友揮、キムヒョンド、大北英生、尾坂 格
2. 発表標題 ナフトビスチアジアゾールを基調とする新規ラダー型 骨格を用いた非フラーレン材料の開発と有機薄膜太陽電池への応用
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 斎藤 慎彦
2. 発表標題 非フラーレン系有機薄膜太陽電池の効率化へ向けた材料開発
3. 学会等名 フレキシブル有機エレクトロニクスの若手シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 拓海、斎藤 慎彦、三木江 翼、尾坂 格
2. 発表標題 新規ラダー型 骨格を用いたn型低分子材料の開発と有機薄膜太陽電池への応用
3. 学会等名 第14回 有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 拓海、斎藤 慎彦、尾坂 格
2. 発表標題 新規ラダー型 骨格を用いたn型低分子材料の開発と有機薄膜太陽電池への応用
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 拓海、斎藤 慎彦、三木江 翼、尾坂 格
2. 発表標題 新規ラダー型 骨格を有するn型低分子材料の開発と有機薄膜太陽電池への応用
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masahiko Saito, Itaru Osaka
2. 発表標題 EFFICIENT TERNARY BLEND SOLAR CELL WITH A VERY SMALL AMOUNT OF THIRD COMPONENT
3. 学会等名 International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 共役系重合体、共役系化合物、これを用いた電子供与性有機材料、光起電力素子用材料および光起電力素子	発明者 山本 修平、渡辺 伸博、尾坂 格、齋 藤 慎彦、中尾 直	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-135273	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関