

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02814

研究課題名（和文）革新的な太陽電池駆動メカニズムを指向した高誘電率の非フラーレン型アクセプター開発

研究課題名（英文）Development of nonfullerene acceptors having high dielectric constants for realization of innovative solar cell mechanism

研究代表者

家 裕隆（IE, YUTAKA）

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：80362622

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：次世代太陽電池の有望候補である有機太陽電池（OSC）の発電効率の向上のためは、電圧損失の低減が必要不可欠である。電圧損失の本質的な原因は、有機半導体材料の大きな励起子束縛エネルギー（低い誘電率）である。これを解決するため、本研究では高い誘電率の有機半導体材料を創出することに主眼を置いて研究を進めた。とりわけ、本研究では高誘電率の非フラーレン型アクセプター開発に注力して新規材料開発を展開した。その結果、分子構造と電子構造に依存して、励起子束縛エネルギーが影響することを明らかとした。さらに、励起子束縛エネルギーとOSCの発電効率に相関があることも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

OSCは軽量、フレキシブル、プリンタブル、波長選択性などの有機半導体材料ならではの特徴をもつことから、次世代太陽電池として研究開発が盛んに行われており、近年では19%を越える高い性能が見出されつつある。本研究成果を活かすことで、新機軸の高性能な有機半導体材料、特に、アクセプター材料の開発が可能になることから、電圧損失の低減に基づくOSCのさらなる発電効率の向上が視野に入り、社会実装に向けた研究開発が加速すると期待できる。

研究成果の概要（英文）：Organic solar cells (OSCs) are regarded as the promising candidates for next-generation solar cells. To improve the power conversion efficiency of OSCs, it is essential to reduce voltage losses. The critical problem of voltage loss is related to the large exciton binding energy (low dielectric constant) of organic semiconducting materials. To solve this problem, we focused on the development of organic semiconducting materials with high dielectric constants. In particular, we focused on the development of nonfullerene acceptors with high dielectric constants. As a result, we found that the exciton binding energy is affected by the molecular structures and electronic structures. Furthermore, we found a correlation between the exciton binding energy and the power conversion efficiency of OSCs.

研究分野：有機機能材料

キーワード：有機半導体 有機太陽電池 アクセプター 誘電率 非フラーレン型材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機太陽電池 (OSC) は軽量、フレキシブル、波長選択性等の特徴をもつことから、次世代太陽電池の有望候補である。有機半導体材料はキャリアが正孔のドナーと電子のアクセプターで構成される。本研究開始当初は、結晶性の有機半導体材料を用いることで、15%を超える発電効率が報告された。しかし、既に社会実装に至っているシリコン太陽電池等と比べると、OSC では開放端電圧の損失、すなわち電圧損失が大きいことが、さらなる発電効率の向上の妨げになっていると考えられた。開放端電圧はドナーの最高占有軌道 (HOMO) レベルとアクセプターの最低空軌道 (LUMO) レベルの差に相関することから、これを考慮した有機半導体材料の開発が重要な位置づけとなる。このエネルギー差を最小化できる材料設計指針の確立が求められていた。

2. 研究の目的

OSC の電圧損失の原因として、有機半導体材料の大きな励起子束縛エネルギーが考えられる。これを解決するため、本研究では高い誘電率を付与した有機半導体材料を創出することを目的とした。本研究では高誘電率の非フラレン型アクセプター開発に主眼を置いて研究開発を行うことを目的とした。高い誘電率の実現に向けて、本研究では『電子分極』と『配向分極』の両面から検討を行うことを目的とした。以下にそれぞれの開発指針を示す。

電子分極： π 共役系の電子構造制御が有効と考えられる。そこで、 π 共役系を「非局在化した2次元構造」に拡張した分子開発を展開することを目的とした。

配向分極：有機分子の配向分極を向上させるためには、極性置換基の導入が有効である。そこで、非フラレン型アクセプターとして有効な骨格に対して、エーテル、および、チオエーテル置換基を導入した分子開発を目的とした。

3. 研究の方法

理論計算で分子構造を系統的に設計し、その中で有望な候補分子に関して有機合成を行った。基礎物性として、電子吸収スペクトル測定と蛍光スペクトル測定で光物性に関する知見を得た。サイクリックボルタンメトリー測定で還元電位を明らかにし、HOMO, LUMO レベルを見積もった。薄膜状態のイオン化ポテンシャルと電子親和力は光電子分光測定、低エネルギー逆光電子分光測定で決定した。空間電荷制限電流法あるいはトランジスタ素子を用いて移動度を測定した。新規分子の単成分薄膜のインピーダンス測定で、誘電率を実験的に測定した。太陽電池特性は単成分、あるいは、バルクヘテロ構造の素子で評価を行った。これらの測定結果に対して、構造有機化学の切り口で分子構造 - 基礎物性 - 薄膜物性 - デバイス特性の相関を解明し、この知見を作業仮説と分子設計にフィードバックした。この連続的な研究サイクルで、OSC のみならず有機エレクトロニクス全般の発展に寄与する、普遍性の高い材料開発指針を導出することを目的とした研究を行った。

4. 研究成果

電子分極：2次元構造に π 共役系を拡張することで分子の誘電率が向上するとの理論的考察をもとに、この作業仮説を実証するためのモデル化合物としてオリゴチエニレンビニレン (BET1)、および、この構造を2次元に拡張した π 共役オリゴマー-BET2, BET3 を開発した (Figure 1)。標的分子のチエニレンビニレン部位はリン酸エステルを導入したベンゼン誘導体とチオフェンアルデヒドとの Horner-Emmons 反応で構築した。一方、フェニレンエチニレン部位は、Sonogashira カップリング反応で構築した。サイクリックボルタンメトリー測定においていずれも可逆な酸化波が観測された。これらの酸化電位から、BET1, BET2, BET3 の HOMO レベルはそれぞれ、 -5.35 , -5.33 , -5.31 eV と見積もられた。BET1 ~ BET 3 の比誘電率を実験的に見積もるため、交流電圧の並列回路で周波数依存の電気化学インピーダンス測定を行った。BET1 に関しては均質な厚膜を作製することができなかつたため、測定ができなかつた。一方、BET2, BET3 の比誘電率はそれぞれ 3.38, 3.92 と見積もられ、期待通り2次元拡張に伴い比誘電率が向上することが明らかになった。これら BET1 ~ BET 3 とフラレン誘導体 PC₆₁BM を組み合わせたバルクヘテロ構造の太陽電池素子を作製し、光電変換

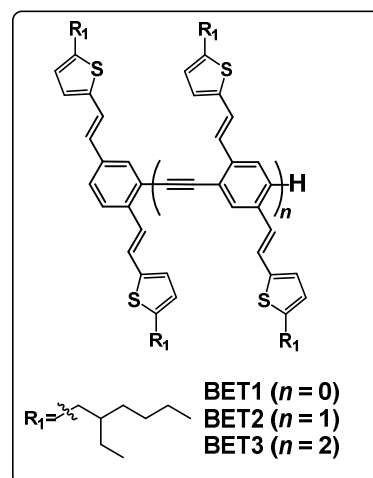


Figure 1. Chemical structures.

特性評価を行った(Figure 2)。その結果、いずれの化合物も典型的な光電変換特性を示し、BET2 から BET3 へ π 共役が 2 次元拡張することで、短絡電流密度 (J_{sc})の向上が観測された。この知見をもとに、2 次元拡張した π 共役分子開発の展開を行った。クリセンの分子構造に着目して非フラーレン型アクセプターに典型的に用いられる電子求引性官能基を導入した分子開発を行った。得られた分子に対して、低エネルギー逆光電子分光、光電子分光測定、薄膜の電子吸収スペクトル、蛍光スペクトル測定を系統的に行うことで励起子束縛エネルギーを見積もることに成功した。その結果、分子の電子構造と固体でのパッキング状態に依存して、励起子束縛エネルギーが影響することを実験的に明らかとすることができた。さらに、励起子束縛エネルギーと単分子レベルで構成される OSC の発電効率に相関があることも見出した。

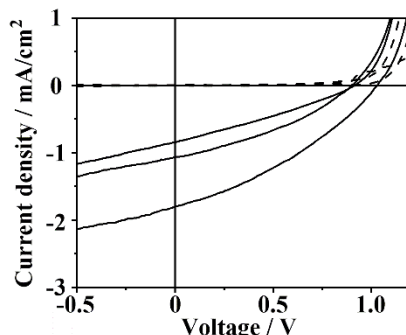


Figure 2. J - V characteristics of BET1-BET3 under the combination with PC₆₁BM.

配向分極：研究代表者は古典的なドナーポリマー (P3HT) に着目した OSC 開発をこれまで行ってきた。P3HT との組み合わせに適したアクセプター材料として、我々は電子求引性の分子骨格を組み込んだ共役分子が良好な発電効率を示すことを見出してきた。特に、ナフトビスチアジアゾールにフッ素原子を導入したフッ素化ナフトビスチアジアゾール (FNTz) は、フッ素原子を脱離基とする芳香族求核置換反応を通じて物性が異なる多様な誘導体骨格へと変換することができる。この分子変換法を利用して、ナフトビスチアジアゾール骨格に電子供与性官能基であるチオアルキル基やアルコキシ基を導入した新規分子ユニット SNTz と ONTz を開発した (Figure 3)。これらを分子構造に組み込んだアクセプター材料 (SNTz-RD および ONTz-RD) の電子親和力はそれぞれ、3.85 3.77 eV と見積もられた。一方、イオン化ポテンシャルは、いずれの化合物も 5.73 eV と見積もられた。これらの単成分膜を用いて誘電率を測定したところ、SNTz-RD は 3.21, ONTz-RD は 3.14 と見積もられ、チオエーテル基の導入が有効であることが明らかとなった。P3HT との組み合わせに適するフロンティア軌道エネルギー準位を示し、それぞれ緑色波長領域である 548 nm と 564 nm に極大吸収波長を有する薄膜を形成した。そこで、SNTz-RD と ONTz-RD をそれぞれ P3HT と混合した薄膜に対して 500-600 nm の緑色光波長選択率 (S_G) 値を見積もったところ、それぞれ 0.44 と 0.42 となり良好な緑色波長選択性を有している事がわかった。実際に SNTz-RD と ONTz-RD をアクセプター材料、P3HT をドナー材料として利用した OSC を試作し、緑色域の発電効率 (PCE-GR) を評価したところ、それぞれ 5.8% と 4.2%の性能を示し、誘電率との相関が見られた。緑色光波長選択性の付与は農業用ハウスへの展開に適していることから、優れた PCE-GR を示した P3HT:SNTz-RD 薄膜について、この発電層の薄膜を透過させた疑似太陽光照射下において、イチゴの葉を用いて光合成速度を測定した。その結果、疑似太陽光を直接照射した条件 (Control) と比較すると光合成速度は低下するものの、営農型太陽電池の目的どおり、発電層薄膜の透過光下でも光合成が進行する事が明らかとなった。同様の光合成試験を、SNTz-RD の代わりに、代表的なアクセプター材料であるフラーレン誘導体の PC₆₁BM を使用した P3HT:PC₆₁BM 薄膜下で実施したところ、アクセプター材料として SNTz-RD を使用した場合の方が高い光合成速度を示した。この結果から、緑色光波長選択性を付与した薄膜が農作物生育に有利であることが示唆された。

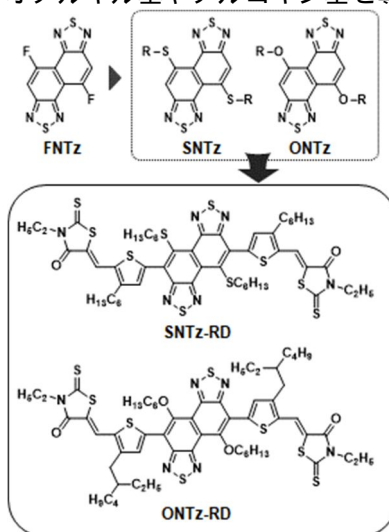


Figure 3. Chemical structures of SNTz-RD and ONTz-RD.

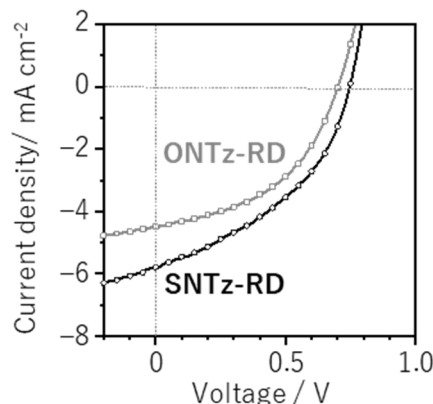


Figure 4. J - V characteristics of SNTz-RD and ONTz-RD under the combination with P3HT.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Moles Quintero, J. L. Zafra, K. Yamamoto, Y. Aso, Y. Ie, J. Casado	4. 巻 9
2. 論文標題 Oligoene and Cyanine Features of Tetracyano Quinoidal Oligothiophenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 10727-10740
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC01436F	査読の有無 有
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 該当する
1. 著者名 S. Jinnai, A. Oi, T. Seo, T. Moriyama, R. Minami, S. Higashida, Y. Ie	4. 巻 53
2. 論文標題 Electron-Accepting pi-Conjugated Compound Containing Cyano-Substituted Naphthobisthiadiazole as Nonfullerene Acceptor in Organic Solar Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 3390-3396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1528-1632	査読の有無 有
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 S. Jinnai, Y. Ie	4. 巻 34
2. 論文標題 Synthesis, Properties, and Photovoltaic Characteristics of Arch-and S-shaped Naphthobisthiadiazole-based Acceptors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 285-290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.34.285	査読の有無 有
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 K. Yamamoto, S. M. Quintero, S. Jinnai, E. Jeong, K. Matsuo, M. Suzuki, H. Yamada, J. Casado, Y. Ie	4. 巻 10
2. 論文標題 Cross-Conjugated Isothianaphthene Quinoids: A Versatile Strategy for Controlling Electronic Structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 4424-4434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC05794D	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 K. Mishima, T. Sakai, K. Yokota, M. Taniguchi, Y. Aso, Y. Ie, K. Yamashita	4. 巻 401
2. 論文標題 The effect of a two-dimensional structure on the dielectric constant and photovoltaic characteristics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Photochem. Photobiol. A	6. 最初と最後の頁 112756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112756	査読の有無 有
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 S. Chatterjee, T. Ohto, H. Tada, S. Jinnai, Y. Ie	4. 巻 8
2. 論文標題 Correlation between the Dipole Moment of Nonfullerene Acceptors and the Active Layer Morphology of Green-Solvent-Processed P3HT-Based Organic Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chem. Eng.	6. 最初と最後の頁 19013-19022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c07114	査読の有無 有
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 Y. Ie, Y. Okamoto, T. Inoue, T. Seo, T. Ohto, R. Yamada, H. Tada, Y. Aso	4. 巻 143
2. 論文標題 Improving Intramolecular Hopping Charge Transport via Periodical Segmentation of π -Conjugation in a Molecule	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 599-603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c10560	査読の有無 有
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 T. Ohto, A. Tashiro, T. Seo, N. Kawaguchi, Y. Numai, J. Tokumoto, S. Yamaguchi, R. Yamada, H. Tada, Y. Aso, Y. Ie	4. 巻 17
2. 論文標題 Single-Molecule Conductance of a π -Hybridized Tripodal Anchor while Maintaining Electronic Communication	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2006709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202006709	査読の有無 有
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 K. Iguchi, T. Mikie, M. Saito, K. Komeyama, T. Seo, Y. Ie, I. Osaka	4. 巻 33
2. 論文標題 N-type Semiconducting Polymers Based on Dicyano Naphthobisthiadiazole: High Electron Mobility with Unfavorable Backbone Twist	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Mater.	6. 最初と最後の頁 2218-2228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c00204	査読の有無 有
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 S. Mohapatra, G. Das, V. Gupta, P. Mondal, M. Nitani, Y. Ie, S. Chatterjee, Y. Aso, S. Ghosh	4. 巻 6
2. 論文標題 Power of an Organic Electron Acceptor in Modulation of Intracellular Mitochondrial Reactive Oxygen Species: Inducing JNK- and Caspase-Dependent Apoptosis of Cancer Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 7815-7828
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c00308	査読の有無 有
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 該当する

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Yutaka Ie
2. 発表標題 Nonfullerene Acceptors for Organic Solar Cells: Influence of Surface Free Energy and Dipole Moment on Film Morphologies
3. 学会等名 The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronic (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yutaka Ie
2. 発表標題 Dipole Moment of Nonfullerene Acceptors: A Strategy for Green-Solvent Processed P3HT-Based Organic Solar Cells
3. 学会等名 239th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Seihou Jinnai, Chatterjee Shreyam, Yutaka Ie
2. 発表標題 Synthesis, Properties, and Photovoltaic Characteristics of Arch- and S-shaped Naphthobisthiadiazole-based Acceptors
3. 学会等名 The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 家 裕隆
2. 発表標題 エレクトロニクス応用に向けた精密設計に基づく機能性 共役分子の開発
3. 学会等名 M&BE 6月研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 家 裕隆
2. 発表標題 有機薄膜太陽電池～活性層材料の分子設計～
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陣内 青萌、家 裕隆
2. 発表標題 スピロフルオレンを導入したシクロペンタチオフェンを 共役リンカーとする電子受容性分子の合成と光電変換特性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 有機半導体応用を指向したフッ素化ペンタレンジオン誘導体の合成と物性評価
3. 学会等名 第44回フッ素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 家 裕隆
2. 発表標題 非フラーレン型アクセプターへの応用に向けた新規 共役分子の開発
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅川 亮、横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 ナフトビスチアジアゾール含有縮環型 共役分子の合成と物性、および半導体特性
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森 宥貴、瀬尾 卓司、陣内 青萌、家 裕隆
2. 発表標題 アルキル置換ジチエノナフトビスチアジアゾールの合成と有機太陽電池アクセプター材料への応用
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇都宮 桜、横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 アセノビスチアジアゾール骨格を中心に組み込んだD-A型近赤外吸収色素の合成と物性評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大井 彩裕美、瀬尾 卓司、陣内 青萌、家 裕隆
2. 発表標題 ジチエノチオフェンとベンゾチアジアゾールからなる縮合多環式電子受容性分子の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 家 裕隆
2. 発表標題 精密分子設計に基づく有機太陽電池材料の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 恵太郎、家 裕隆
2. 発表標題 ピラジカル性を制御したベンゾ縮環型キノイドオリゴチオフェンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅川 亮、横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 ナフトビスチアジアゾールを組み込んだ縮環型拡張 π 共役分子の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keisuke Nagai, Takuji Seo, Seihou Jinnai, and Yutaka Ie
2. 発表標題 Development of Nonfullerene Acceptors with Spiro-substituted Fluorene Units
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大井 彩裕美、瀬尾 卓司、陣内 青萌、家 裕隆
2. 発表標題 置換ナフトビスチアジアゾールを含む電子受容性分子の合成と有機太陽電池アクセプターへの応用
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陣内 青萌、瀬尾 卓司、家 裕隆
2. 発表標題 スピロフルオレン構造を有する電子受容性チオフェン系 共役オリゴマーの合成と有機太陽電池への応用
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 恵太郎、安蘇 芳雄、家 裕隆
2. 発表標題 キノイド構造の安定化に基づくキノイドオリゴチオフェンの機能化
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 家 裕隆
2. 発表標題 有機・分子エレクトロニクスに向けた機能性 共役分子の開発
3. 学会等名 M&BE 6月研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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