

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05213

研究課題名（和文）近赤外光の高効率電力変換に求められる分子構造要件の解明

研究課題名（英文）Designing organic semiconductors for efficient infrared photovoltaics

研究代表者

鈴木 充朗（Suzuki, Mitsuharu）

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20724959

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）：有機太陽電池（OPV）は、再生可能エネルギーの効果的な活用において有望な技術的選択肢である。現在、その開発において重要度の高い課題の一つに挙げられるのが、波長800 nm以上の近赤外光領域における光電変換効率の向上である。これに関連して本研究では、独自に設計・合成した近赤外光応答性の非フルレネ型アクセプター分子を評価し、構造の非対称化が光電変換特性の向上に寄与することを実証した。また、1000 nm以上の長波長領域で光電変換応答を示し、かつキャリア再結合による性能低下が少ない素子を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近赤外光は太陽光スペクトルのなかでも大きなエネルギーを占めており、その有効利用は社会が抱えるエネルギー課題の解決にむけ大きな意義をもつ。しかしながら、実用上有用なレベルで近赤外光電変換が可能なOPVは実現されておらず、その機能の根本を担う活性層材料の開発が急務となっている。本研究の成果は近赤外光応答型のOPV分子を設計する上で基盤的知見となり得る点で有用であるとともに、分子構造と光電変換特性の相関を理解する上で学術的意義も有する。

研究成果の概要（英文）：Organic photovoltaics is considered as a promising technology for the efficient use of renewable energy. One of the key challenges is improving the photovoltaic efficiency at near-infrared (NIR) wavelengths over 800 nm. This study evaluated newly designed and synthesized NIR-active non-fullerene acceptor molecules, confirming that non-symmetric molecules surpass the symmetric counterparts in resulting photovoltaic efficiency. In addition, one of the newly synthesized molecules showed a photovoltaic response at over 1000 nm wavelengths, with a relatively small negative impact from carrier recombination.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機太陽電池 近赤外光 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの効率的利用が強く求められるなか、有機太陽電池 (OPV) は有望な技術的選択肢として期待され、活発に研究されている。特に近年では、優れた非フラーレン系アクセプター (NFA) の開発によって、光吸収特性の改善やエネルギー損失の低減が急速に進んでおり、20%に迫る高い光電変換効率 (PCE) が、すでに複数の系で達成された。今後も OPV の社会実装を目指した研究開発が広く展開されると考えられるが、そのなかでも重要度の高い課題の一つに、近赤外光の有効利用がある。近赤外領域は、太陽光スペクトル中で比較的大きなエネルギーを占めるため、その活用は PCE の向上に大きく寄与し得る。また、近赤外光特化型の太陽電池は、可視光透過性や熱遮断性などの付加機能を取り入れたユニークな応用が期待される。

一方、OPV による近赤外光の光電変換はいまだ極めて困難であり、例えば波長 900 nm における外部量子収率は、ごく一部の例外を除き 50%未滿に留まる。この問題は、近赤外活性分子の本質的性質に起因しており、既存分子の単純な構造改変では根本的な解決が難しい。

2. 研究の目的

本研究では OPV の活性層を構成する有機半導体分子に関し、高効率な近赤外光電変換を可能にする構造設計指針の獲得を目指す。具体的には、「電子構造の非対称化」の有効性を検証する。通常、OPV 材料の 共役骨格の非対称化は、 T_1 準位の相対的上昇による ΔE_{ST} (最低励起一重項 (S_1) 準位と T_1 準位のエネルギー差) の減少をもたらす、 T_1 を経由する電荷再結合の抑制につながるとされている。このことは PCE の向上に寄与し、 T_1 準位が低くなる傾向がある近赤外材料では、特にその効果が大きいと推測される。しかし、どのような 共役系に対してどの程度の非対称化が適切なのか、一般的な指針は明らかにされていない。そこで本研究では、構造が比較的単純な母骨格からなり、電子構造の非対称性に系統的な差異をもたせた複数の化合物を合成・評価することで、高効率な近赤外光電変換の実現に資する知見を得る。

3. 研究の方法

シンプルな構造の母骨格をもつ複数の NFA を系統的に評価することにより、分子構造と近赤外領域における光電変換効率との相関を明確化する。具体的には、di(2-thienyl)diketopyrrolopyrrole (DTDPP) のオリゴマーを母骨格とする複数の NFA を比較評価する (図 1)。まず、DTDPP オリゴマーの末端基 (EG1/EG2) が異なる非対称型分子の設計と合成を進める。EG1/EG2 は無置換 (水素 H) のまま、もしくは NFA で汎用される電子吸引性ユニットとし、効率的な評価を優先する観点から新たなユニットの探索などは避ける (図 1a)。予備的な量子化学計算では、EG1 を H、EG2 を rhodanine 誘導体とした trimer が、近赤外領域で優れた光吸収能をもつ NFA として有望であることが示唆された。特筆すべきは、 E_{ST} に相関する ϵ_{H-L} (最高被占軌道 HOMO と最低空軌道 LUMO の重なり) が 61.7%と、両端に rhodanine 誘導体を導入した対称型分子 (78.5%) から大幅に低減されていることである (図 1b)。この値は最先端 NFA の一つである Y6 の 66.6%よりも低く、この設計に基づく分子は OPV 材料として十分に小さな E_{ST} をもつと期待される。これらの予備的な計算結果に基づいて複数のターゲット分子を選定し、順次合成するとともに、比較評価のため対応する対称型化合物も合成する。その後、各化合物の基礎物性と光電変換特性を評価し、近赤外光発電プロセスに対する非対称化の影響について系統的な知見を得る。さらに、活性層中の分子の配列・配向が光電変換効率に大きな影響を与えることに鑑み、良好な光電変換物性を示す分子が得られた場合は、その集積様式の制御に関する検討も展開する。

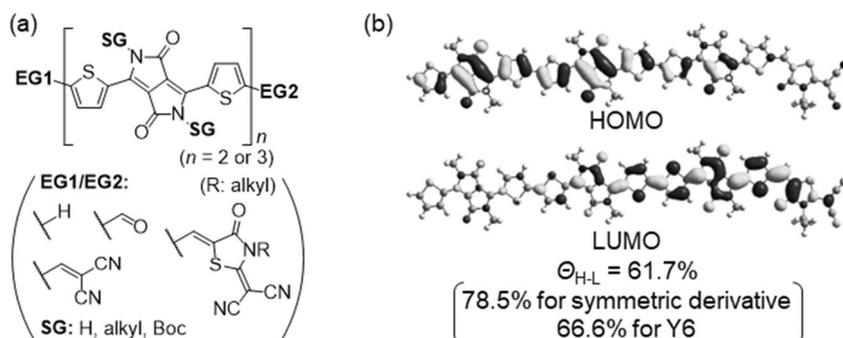


図 1. (a) 本研究で検討する非対称型 DTDPP oligomer の例。EG1/EG2 を互いに異なるものとするすることで、DTDPP oligomer の電子構造を非対称にする。SGは、適切な分子間相互作用と溶解性が得られるものを選択する。(b) DTDPP trimer で EG1 を H、EG2 を rhodanine 誘導体とした分子フロンティア分子軌道係数の分布。

4. 研究成果

(1) DTDPP 二量体を母骨格とする NFA 分子の評価

非対称化の効果を検証するため、DTDPP の二量体を母骨格とする比較的単純な構造の NFA 分子を合成・評価した。DTDPP は高い光吸収能と優れた安定性を兼ね備えた有機色素であり、これまで多くの有機半導体材料で主骨格に採用されている。また、近赤外活性な OPV 材料の部分構造としても実績があることから、近赤外領域で光電応答を示す誘導体を幅広く設計できると期待した。

本研究で合成した誘導体のうち、実際に OPV 特性を比較した 4 種類 (2DPP-CHO、2DPP-2CHO、2DPP-MN、2DPP-2MN) の構造とそれらの評価結果を、図 2 および表 1 に示す。いずれの化合物も薄膜状態で 800 nm を超える近赤外領域に吸収端波長 (λ_{onset}) を示すとともに、汎用的なドナー材料である P3HT と組み合わせたバルクヘテロ接合 (BHJ) 型素子で光電変換応答を示すことが確認された。どの化合物を用いた場合も光電変換効率 (PCE) は 0.1% 未満と低いものの、短絡電流密度 (J_{sc}) は対称型である 2DPP-2CHO および 2DPP-2MN よりも非対称型である 2DPP-CHO および 2DPP-MN でそれぞれ高い値が得られた。これは、光電流を得る上で電子構造の非対称化が有効であることを支持する結果である。他方、検討対象とした二量体化合物で一貫して得られた低い PCE は、単純な DTDPP オリゴマーが近赤外光電変換に適さないことを示唆する。

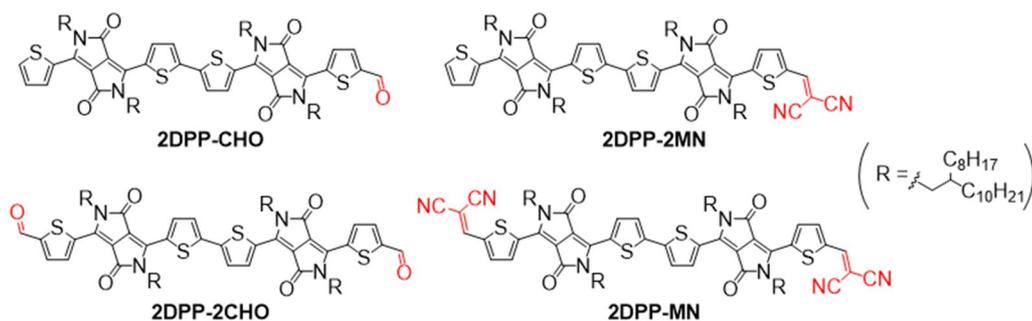


図 2. 本研究で評価した DTDPP 二量体を母骨格とする NFA 分子の化学構造。

表 1. DTDPP 二量体を母骨格とする NFA 分子の評価結果^{a-c}.

NFA	$\lambda_{\text{onset}} / \text{nm}^d$	$J_{\text{sc}} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF / %	PCE / %
2DPP-CHO	848	0.16	0.55	36	0.033
2DPP-2CHO	841	0.15	0.49	37	0.027
2DPP-MN	905	0.084	0.47	29	0.011
2DPP-2MN	964	0.045	0.58	36	0.0095

^a J_{sc} : short-circuit current density, V_{oc} : open-circuit voltage; FF: fill factor, PCE: power-conversion efficiency.

^b Device structure: ITO/ZnO/P3HT:NFA/MoO₃/Ag.

^c OPV performance was evaluated under simulated AM1.5G illumination at 100 mW cm⁻².

^d Measured as films.

(2) Indacenodithiophene (ID) を中心骨格とする NFA 分子の評価

上述した DTDPP 二量体の評価結果を受けて当初の分子設計を変更し、高性能な NFA 分子の構成要素として多くの実績がある IC ユニットを介して DTDPP を連結した新たな分子、ID-DPP-IC を合成・評価することとした (図 3)。剛直な電子供与ユニットである ID を分子中心に据え、強い電子吸引ユニットの dicyanomethylene-3-indanone (IC) を末端に導入することにより、高い共平面性および HOMO と LUMO の適度な分離を両立した分子の実現を期待した。また、DTDPP 二量

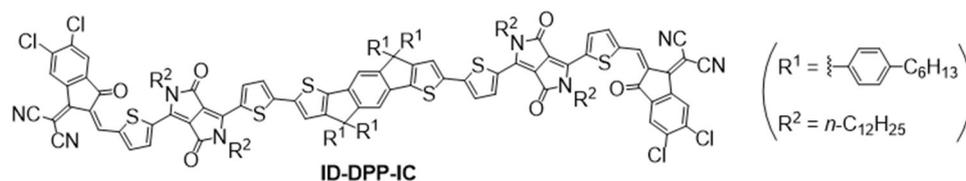


図 3. ID-DPP-IC の化学構造。

体に比べて 共役系の拡張による吸収端波長の長波長化も狙った。これらの因子は、いずれも高い光電流の実現に寄与すると考えられる。量子化学計算では、ID-DPP-IC の η_{HL} 値は 67.7% と見積もられ、これは高性能 NFA である Y6 や ITIC-4F、IEICO-4F などと同等の値である (図 1b)。

ID-DPP-IC の評価結果を表 2 に示す。DTDPP 二量体に比べて拡張された 共役系を反映し、基板上に成膜した ID-DPP-IC の吸収端波長は 1097 nm まで長波長化した。また、NFA と相性が良いドナー材料である PBDB-T と組み合わせた BHJ 素子では、 0.81 mA cm^{-2} の J_{SC} が得られ、PCE は 0.19% となった。前項に記載した DPP 二量体の場合と比べると、(ドナー材料が異なるため単純な比較はできないものの) 性能因子が全体的に高い。一方、既知の先端材料と比較するといずれの因子も低い値に留まった。その原因を検討するため、 J_{SC} と解放端電圧 (V_{OC}) の光照射強度依存性から光キャリアが再結合により消失する程度を見積もったところ、二分子再結合、トラップ支援再結合とも少ないことが示唆された。さらに、OPV 特性の評価で得られた電流密度 - 電圧 ($J - V$) 曲線では素子の直列抵抗は 8 cm^2 と小さかった。従って、光照射により生成した電荷キャリアは、スムーズに輸送・回収されているものと推測される。そのため、今回作製したデバイスの主な性能制限要因は、光キャリアの生成にあると考えられる。

表 2. IDとDTDPPを連結したNFA分子の評価結果^{a-c}.

NFA	$\lambda_{\text{onset}} / \text{nm}^d$	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	FF / %	PCE / %
ID-DPP-IC	1097	0.81	0.51	46	0.19

^a J_{SC} : short-circuit current density, V_{OC} : open-circuit voltage; FF: fill factor, PCE: power-conversion efficiency.

^b Device structure: ITO/ZnO/PBDB-T:NFA/MoO₃/Ag.

^c OPV performance was evaluated under simulated AM1.5G illumination at 100 mW cm^{-2} .

^d Measured as films.

(3) まとめ

本研究では独自に設計・合成した NFA 分子の評価を行い、構造の非対称化が光電変換性能の向上に寄与することの実証、1000 nm 以上の長波長領域で光電変換応答を示し、キャリア再結合による性能低下が少ない系の提示、という成果を得た。また、作製した素子の詳細な評価から、近赤外光電変換の高効率化に向けては光キャリアの生成効率を向上させる分子設計が重要であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Jeong Eunjeong, Ito Tatsuya, Takahashi Kohtarō, Koganezawa Tomoyuki, Hayashi Hironobu, Aratani Naoki, Suzuki Mitsuharu, Yamada Hiroko	4. 巻 14
2. 論文標題 Exploration of Alkyl Group Effects on the Molecular Packing of 5,15-Disubstituted Tetrabenzoporphyrins toward Efficient Charge-Carrier Transport	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 32319 ~ 32329
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.2c07313	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuharu Suzuki, Kanta Suzuki, Taehyun Won, Hiroko Yamada	4. 巻 10
2. 論文標題 Impact of substituents on the performance of small-molecule semiconductors in organic photovoltaic devices via regulating morphology	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 1162-1195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC04237H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 大久保 円造、三浦 雅司、相澤 直矢、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 3成分からなる共有結合性有機構造体の形成にモノマー構造が及ぼす影響
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢坂 純也、城田 誉士輝、相澤 直矢、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 塗布重合による共有結合性有機構造体の基板上合成
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂本 昂哉、Qiao Kun、相澤 直矢、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 還元型酸化グラフェン膜を用いた分子配向制御による有機薄膜太陽電池の性能向上
3. 学会等名 第83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 矢坂 純也、城田 誉士輝、相澤 直矢、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 塗布重合法により成膜した共有結合性有機構造体の蒸気応答性
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusuke Kimoto, Naru Iwaki, Naoya Aizawa, Mitsuharu Suzuki, Ken-ichi Nakayama
2. 発表標題 Single-component organic solar cells based on near-infrared emissive molecules
3. 学会等名 ICON01/ICOPE2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sosuke Sogabe, Jun Azuma, Kensuke Kojima, Naoya Aizawa, Mitsuharu Suzuki, Ken-ichi Nakayama
2. 発表標題 Effects of substituents at bay-position in perylene bisimide on photovoltaic and electron transport properties
3. 学会等名 ICON01/ICOPE2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林 洸斗、相澤 直矢、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 ナフタロシアニン誘導体を用いた近赤外領域に選択的に感度を持つ有機薄膜太陽電池
3. 学会等名 第70回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大久保 円造、相澤 直矢、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 デヒドロベンゾアヌレンを骨格要素とする二次元金属有機構造体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroko Yamada, Mitsuharu Suzuki
2. 発表標題 Exploration of alkyl group effects on the molecular packing of 5,15-disubstituted tetrabenzoporphyrins toward efficient charge-carrier transport
3. 学会等名 The 243rd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 枝光 真侑、相澤 直哉、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 3成分からなる共有結合性有機構造体の形成にモノマーの平面性が与える影響
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 枝光 真侑、相澤 直哉、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 モノマーの平面性と連結強度が共有結合性有機構造体の形成に及ぼす影響
3. 学会等名 第31回有機結晶討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 北村 雛妃、相澤 直矢、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 結晶構造データベースを用いた三次元伝導性有機半導体分子の探索
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 坂本 昂哉、相澤 直矢、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 Y6を用いたPHJ型有機薄膜太陽電池における励起子拡散長の効果
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

中山研究室HP
<http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/index.html>

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
---------	---------