

2022年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

「高効率有機薄膜太陽電池を実現する高分子半導体の開発と屋内用小型電源への展開」

[岡山大学異分野基礎科学研究所・助教] [森 裕樹]

[岡山大学研究推進機構・産学官連携コーディネーター] [小野満司]

1. はじめに

カーボンニュートラルの実現に向けて、太陽光発電のさらなる普及拡大が不可欠である。現在、太陽光発電の95%を占めるシリコン太陽電池は、重くて硬いため、さらなる太陽光発電の普及拡大には、新たに土地造成をおこなう必要がある。しかしながら、昨今の土砂災害や景観悪化等の問題により、各自治体において条例が制定されたため、普及拡大には低コストかつ土地造成が不要な次世代太陽電池の開発が重要となる。このような観点から、有機薄膜太陽電池(OPV, 図1)は、上記シリコン系太陽電池のデメリットを解決できる次世代太陽電池として期待されている。OPVは溶液塗布による

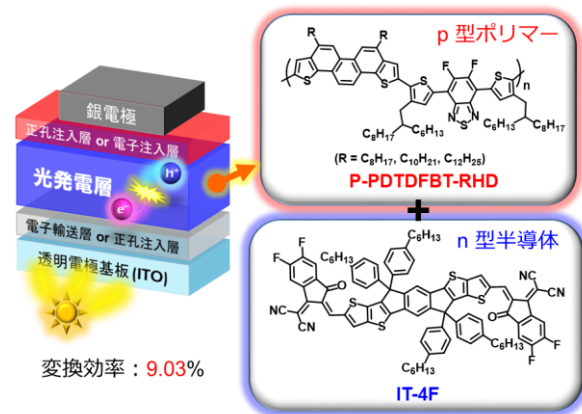


図1. 有機薄膜太陽電池(OPV)の構造とこれまでに開発してきたp型ポリマーと既存のn型半導体の構造

印刷によってプラスチック基板上に作製可能であるため、軽量かつ伸縮可能であることから、設置場所を選ばないといった利点を有する。このほか、低照度下での電圧低下が小さく、発電層の吸光係数が非常に高いといった現在汎用されているシリコン太陽電池にはない特長を持つ。また、OPVは高い意匠性や透明性、生体適合性を有しているため、IoT社会実現に向けた屋内用小面積の駆動電源としても期待されている。しかしながら、OPVの活性層材料の高い合成コストと大面積化に伴う変換効率の低下が実用化に向けて大きな課題となっている。本研究では、最終的に室内光用途での小型電源開発に向けた材料開発を目指し、独自に開発してきた新規骨格を基に合成コストの低減と高い変換効率を示す新たな半導体ポリマー材料の開発をおこなった。

2. 概要

これまで研究代表者は、図1に示す新骨格であるフェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン(PDT)を主骨格とし、ジフルオロベンゾチアジアゾール(BT)と組み合わせた新規p型半導体ポリマー(P-PDTDFBT-RHD)を独自に開発してきた。これを低バンドギャップn型半導体の一つとして知られるIT-4Fと組み合わせたOPVへ応用し、9.0%を超える変換効率を達成している。本研究では、合成コストの低減とさらなる変換効率の改善を目的に、図2に示す新たなポリマーPPB-TXの開発と新合成手法の確立により、合成コスト低減と変換効率18%の達成を目指し、研究をおこなった。これと同時に、屋内用小型電源量産に向けたモジュール作製の足掛かりとして、約1cm²の封止したセルの試作をおこなった。

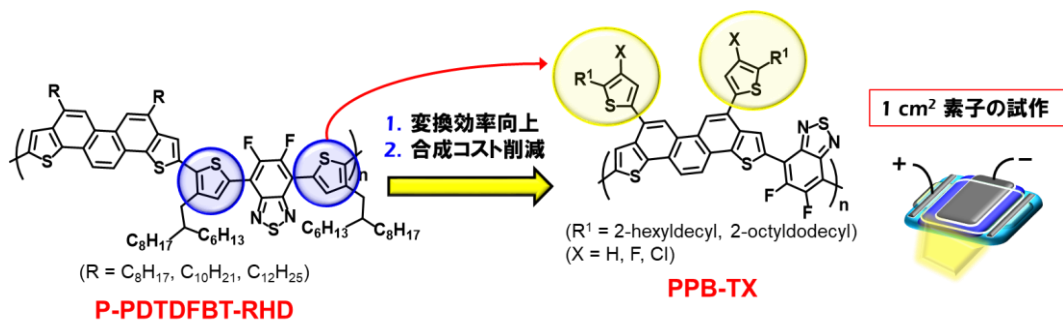


図 2. これまでに開発してきた p 型ポリマー **P-PDTDFBT-RHD** と本研究で開発する新たなポリマー **PPB-TX** の構造、試作する封止したセルの模式図

3. 研究成果および今後の課題

図 3 に示すように、以前独自に開発したポリマーである **P-PDTDFBT-RHD** と共通の中間体である化合物 **1** を出発原料とし、鈴木-宮浦カップリングによりアルキルチエニル基を導入した化合物 **2** を合成した。その後、反応工程の短縮およびスズ反応剤の使用を回避するため、檜山カップリングまたは直截アリアル化による重合をおこなったが、目的のポリマー **PPB-T1** を得ることはできなかった。しかしながら、シリル基の除去とスタニル化を経てモノマーを合成し、右田-小杉-Stille カップリングによる共重合により目的のポリマー **PPB-T1** の合成に成功した。当初の予定通り、計 4 工程の合成ステップ数を削減することが可能であり、より低コストでのポリマー合成が可能となった。

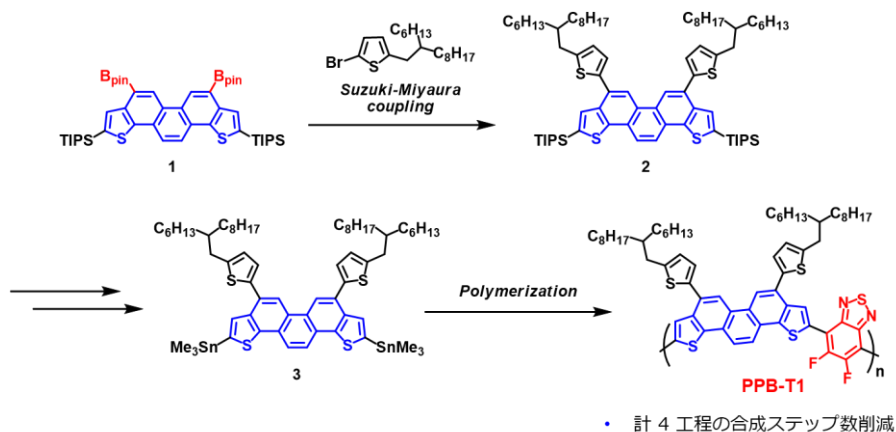


図 3. 新たなポリマー **PPB-T1** の合成経路

続いて、得られたポリマーを用い、低バンドギャップ n 型半導体として知られる **Y6** と組み合わせた OPV を作製し、その特性を評価した (図 4)。また、図 4 に示すように、約 1 cm² の封止したセルを試作した。以前開発したポリマー **P-PDTDFBT-RHD** を **IT-4F** と組み合わせた素子において、9.0% の変換効率を示した。これに対し、**PPB-T1** を用いた OPV は、非常に低い短絡電流密度とフィルファクターを示したため、最大で変換効率は 0.43% と変換効率の改善には至らなかった。そこで、以前開発したポリマー **P-PDTDFBT-RHD** においても **Y6** と組み合わせた OPV を作製したところ、同様に 0.67%

と低い変換効率を示した。これらは、作製する際の溶媒や添加剤、熱アニール処理の有無、ポリマーと Y6 の混合比などの条件を最適化しても特性の改善は見られなかった。これは、2 次元の微小角入射広角 X 線散乱測定を用いた構造解析により、ポリマーと Y6 が共結晶を形成したことに起因する。共結晶の形成は、ポリマーと n 型半導体である Y6 との間における電荷分離を促進するものの、再結合による失活によって電流を外部回路へと取り出すことができなくなる構造である。このような共結晶の形成は、p 型半導体ポリマーと n 型半導体との間に働ドナー・アクセプター相互作用が強く、混和しやすいことが要因と考えている。そのため、共結晶を形成せず、p 型半導体ポリマーと n 型半導体が互いに相分離するような材料を開発することが今後の課題である。

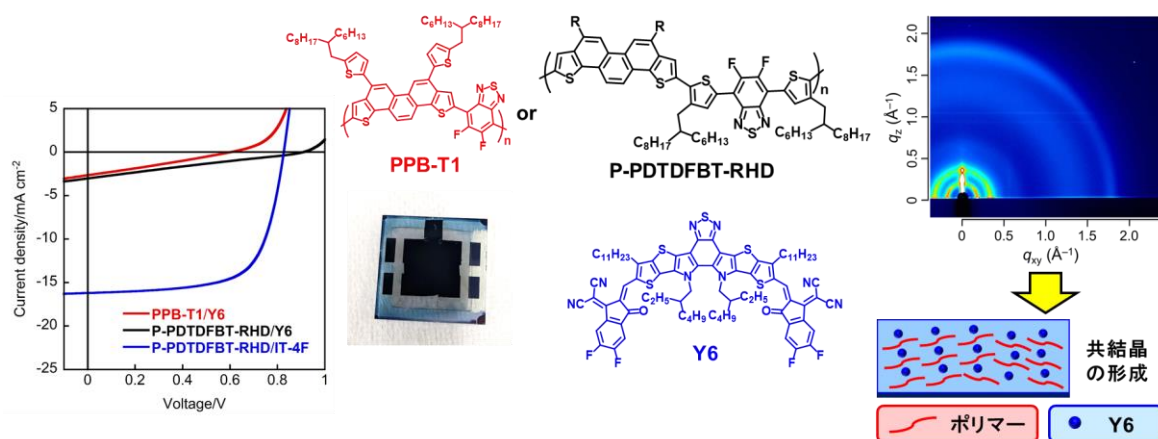


図 4. PPB-T1/Y6, P-PDTCDFBT-RHD/Y6 or IT-4F 系 OPV の電流密度－電圧特性と作製した約 1 cm² の封止したセルの写真、PPB-T1/Y6 系混合薄膜の 2 次元の微小角入射広角 X 線散乱像と共結晶構造の模式図

4. おわりに

OPV の合成コスト削減とさらなる変換効率の改善を目的に、新規 p 型半導体ポリマーの合成に成功し、効率的な合成手法を確立することができた。また、以前のポリマーよりも計 4 工程の合成ステップ数を削減することが可能であり、より低コストでのポリマー合成が可能となった。新たなポリマーは現状、9% の変換効率を向上させるには至らなかったが、その要因を明らかとした。このような共結晶構造の形成は非常に稀な例であり、高性能材料の開発に向けた重要な分子設計指針が得られた。

5. 本研究の今後の計画

本研究以外にも独自に開発してきた新材料を有しているため、本研究で得られた知見を基に半導体ポリマーの構造を最適化し、変換効率の改善を図る。これとともに、大面積太陽電池素子の作製条件を確立し、屋内用小型電源作製による実用化に向けた取り組みを進める。

6. その他

(1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)

なし

(2) 投稿論文(タイトル・学会名等)

なし

(3) 本研究会の参加企業・団体名

錦海化学株式会社

コアテック株式会社



この報告書は、競輪の補助により作成しました。

<https://jka-cycle.jp>