

有機太陽電池に利用可能な有機半導体の探求： 十余年を振り返って



若 者

陣 内 青 萌*

Exploring Organic Semiconductors for Organic Solar Cells:
Looking Back Over the Decade

Key Words : Organic solar cells, Organic semiconductors, Organic photocatalysts

はじめに

世界規模の環境問題・エネルギー問題が深刻化する中、有機太陽電池 (OSC) はシリコン型太陽電池などの従来技術とは異なる特徴や性質を有するため、新たな創エネルギー技術として注目されています。OSC の発電層は電子ドナー材料と電子アクセプター材料の混合薄膜 (バルクヘテロ接合) で構成されます。このデバイス構造が見出された 1990 年頃から 2010 年前後にかけて、ドナー材料の開拓が OSC の発電効率 (PCE) 向上を牽引し、一方でアクセプター材料として有望な材料はフラレン誘導体のみの状況でした。その後、非フラレン型のアクセプター材料 (NFA) が徐々に開拓され、現在は OSC の性能向上における重要研究領域の一つとなっています。

筆者は指導者や時節に恵まれ、世界の NFA 研究の黎明期より本分野の新規材料開発に取り組んで参りました。ひょっとすると、二十歳代の『若者』の時期から継続して NFA 開拓に携わってきた研究者は、日本国内では筆者のみではないかと思えます。そこで、誠に光栄なことに『若者』と題する本コラムに記事掲載の機会を頂きましたので、筆者のこれまでの NFA 研究を主観的な (体験記的な) 視点で振り返ってみたいと思えます。

2010年の景色

筆者が NFA の研究に着手する機会を得たのは、博士前期課程学生として大阪大学 (産業科学研究所、指導教官：安蘇芳雄教授) に入学した 2011 年のことです。

それまで大阪府立高専 (現、大阪府立大学工業高等専門学校、指導教官：東田卓教授) で光触媒の研究に取り組んでいましたが、有機分子が秘める無限の創造性を活かした材料開拓に憧れ、有機電界効果トランジスタ (OFET) などの有機エレクトロニクス材料の研究を展開していた安蘇研究室を志望しました。東田先生ゆかりの研究室でもあり、ご推薦頂いた事も動機の一つです。有機エレクトロニクスの中でも、有機材料を使用した太陽光発電技術の研究に取り組みたいと考えていました。実は当時、安蘇研究室が OSC 研究に着手しつつあることは認識しておらず、入学が叶ってから有機系太陽電池の研究提案を行いたいと考えていたのですが、筆者が大学院入試を無事に通過することができた 2010 年の夏ごろ、大阪大学で直接的に師事することとなる家裕隆准教授 (当時) が科学技術振興機構「さきがけ」に採択され、思いもよらず OSC 向けの NFA 開発研究を超々強力にご指導いただくことが出来たのはまさに僥倖でした。

筆者が何度も参考にした Lin らの発電層材料に関する総説は 2010 年ごろの NFA 材料の探索状況を良く描いています¹⁾。当時の標準的なドナー材料は P3HT です。これとフラレン誘導体を組み合わせた OSC では既に 5% 前後の PCE が実現されていましたが、2010 年に入るまで NFA を使用した場合には 0.5% 以下の水準にとどまっていました。現在と大きく異なるのは性能面だけではありません。NFA の分子デザイン指針が全く解明されていなかったため、報告数は少ないものの、実は現在よりも



* Seihou JINNAI

1988年2月生まれ
大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
博士後期課程 (2016年)
現在、大阪大学産業科学研究所 産業科学
ナノテクノロジーセンター ソフトナ
ノマテリアル研究分野 助教
博士 (工学)
専門/有機機能材料
TEL : 06-6879-8476
FAX : 06-6879-8479
E-mail : jinnai@sanken.osaka-u.ac.jp

表1 3年間で合成した候補材料の成績

年次	開発した候補材料	PCE 0.5% 以上の材料
M1	13 件	1 件
M2	27 件	1 件
D1	19 件	1 件

ずっと多様性に富んだ分子構造探索が行われていました。『若者』にとって、とても恵まれた研究状況であったと思います。「フラーレン誘導体で5%が出るのだから NFA でも分子設計を工夫すれば同程度の PCE は実現できるだろう」と、単純なモチベーションで NFA の開拓の夢を追いかけることとなりました。

開発打率 1 割以下からのスタート

記録を振り返ると、研究開始から3年間の成績は表1の通りです。概算で60件程の候補材料を開発・評価しましたが、PCEが0.5%以上となるNFAはわずか3件。PCEが0.5%を下回ると分子構造とOSC特性の関係性について解析することが難しくなります。打率にすると0.5割。かなり厳しい状況でしたが、多種多様な構造のπ共役化合物を創意工夫の下に自由に設計・合成することが許されていたので、毎日新鮮な試行錯誤と学びに満ちており不思議なほど苦を感じませんでした。

最初に、フラーレン誘導体の立体的な分子形状から着想を得た、ケイ素原子を分子中心に有する3次元構造のNFAを開発しました(図1)。参照となる平面分子と比較すると良い結果を与え、立体的な分子形状がNFAでは有効であると示唆されたものの、最大PCEは0.08%と期待したほどの特性は得られませんでした²⁾。

候補材料をもっともっと大量に合成して評価しな

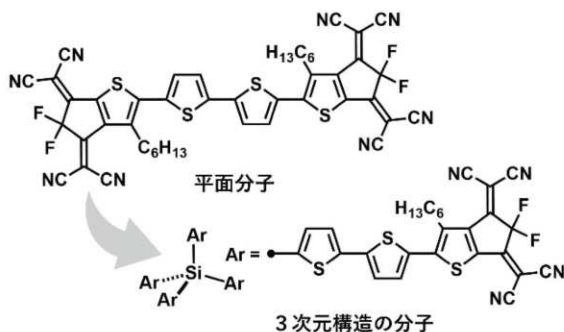


図1 3次元構造を特徴とするNFAの開発

いとNFAの分子設計指針を見出すのは困難と判断し、最もシンプルな電子受容性骨格の一つであるベンゾチアジアゾールを基盤とした系統的NFA探索を展開することとしました(図2)³⁾。これらは市販試薬から最短3ステップで目的化合物を合成することが可能です。これを利用して、可溶化基や分子骨格のサイズ、分子対称性、立体構造などが異なるNFAを30種類ほど合成し、系統的な特性比較を展開しました。徐々に明らかとなってきたことは、OSC用のNFA材料とOFET用のn型有機半導体材料が真逆の傾向を示すことでした。すなわち、OFETで良好な特性を示すn型材料はOSC特性を示さず、一方でOSC特性を示すNFA材料はOFET特性が悪いことが明らかとなりました。これはOFET向けのn型材料開発の経験に基づいていた筆者らにとって、まさに青天の霹靂でした。最終的に、この傾向は薄膜中での分子配列に起因することを突き止め、当時としては大変貴重な分子構

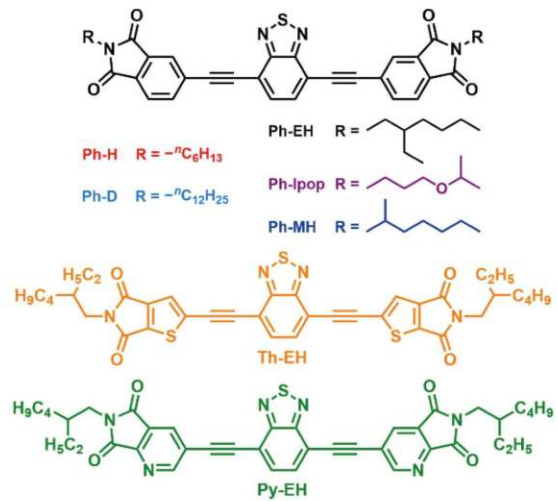


図2 ベンゾチアジアゾールを基盤としたNFA開発

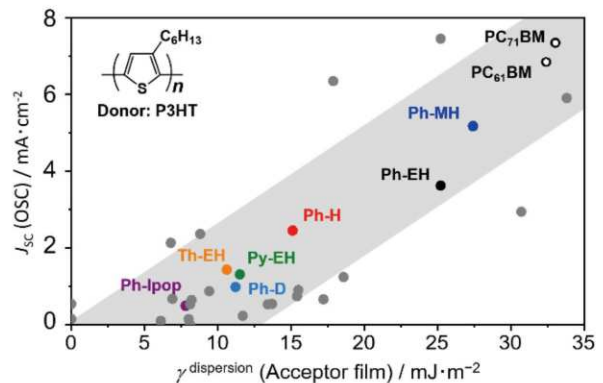


図3 様々なNFAの分子構造とOSC特性の相関

造と物性 (分子配列)、OSC 特性の相関関係を描き出すことに成功しました⁴⁾。本研究の結果は NFA 分野で人気を博し、まずまずの引用を稼ぐことが出来ています。また、関係性を示す図 3 は、ベンゾチアゾール以外の広範な NFA (フラレン誘導体も含めて) についても一定の相関がみられるため、筆者お気に入りの図の一つです^{5,6)}。

最近の挑戦：単成分有機太陽電池

2016 年から 2019 年にかけてアカデミアでの研究を離れていましたが、家先生が教授として昇任されると同時に、筆者も助教としてアカデミアに復帰することとなりました。この間に、OSC の PCE 世界最高値は 11% から 15% への大ジャンプを果たしています。縮環型 NFA の開発によるものです。もし、この期間に NFA 数値競争研究に取り組んでいたら筆者は精神を保てなかったかもしれません。OSC のチャンピオンデータは実用化水準に到達しつつあったので、20% を目指す研究よりは、別路線の研究を展開しようと決めました。

最初に行った実験は、バルクヘテロ接合を使用しない、一種類の有機半導体で発電する OSC の検討でした。P3HT のみを発電層とする OSC を試作してみたところ、オーミックな電流が観測されるのみで、光起電力は示しませんでした。その後、無機半導体との混合や、電極微細構造の検討、ドナー・アクセプター連結分子など、色々工夫を凝らすことで一定の特性が得られることが分かってきました (いずれ、論文にしたいと思っています)。

最近になって、有機半導体材料の励起子束縛エネルギー (E_b) を低減することで、単成分有機太陽電池 (SC-OSC) が実現できることが分かってきました。 E_b とは、光照射によって有機半導体中に発生した励起子が自由電子と正孔に解離するために必要なエネルギーを指します。 E_b は古典的にクーロンの式で表現することができ、有機半導体材料の比誘電率 (ϵ_r) や励起状態での電荷間距離 (R) を増加させることによって、 E_b を低減可能であることが分かりました^{7,8)}。最近開発した有機半導体材料の中でも、星型の拡張 π 共役骨格を有する DBC-RD は現在世界最小水準の E_b を示し、SC-OSC や不均一系有機光触媒として機能します (図 4)。現時点での PCE は 1% にも満たない値ですが、黎明期の NFA 材料

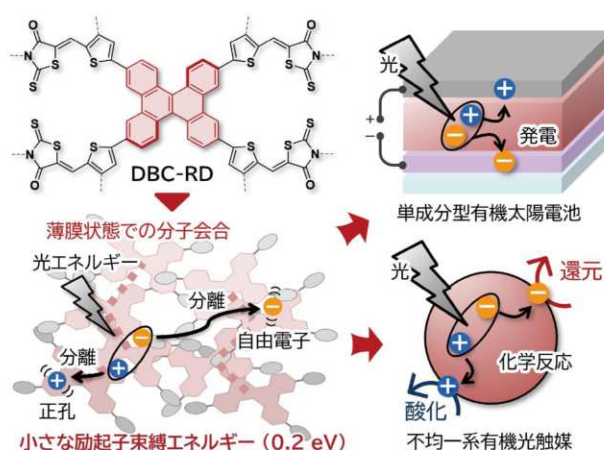


図 4 小さな E_b を示す有機半導体の開発

も同程度の水準であったことを思い返すと将来性は十分です。

おわりに

本稿では筆者が継続して材料開発に取り組んできたバルクヘテロ接合型有機太陽電池 (OSC) と、最近になって挑戦を始めた単成分有機太陽電池 (SC-OSC) の研究について、筆者の体験を綴ってきました。筆者の研究は当初の期待通りに結果が得られないことの連続であり、たくさんの失敗と試行錯誤の連続でした。しかし、試行錯誤の経験を通じて思いがけない研究テーマや手法にたどり着くことも稀ではありませんでした。そろそろ『若者』というには厳しい年齢に差し掛かってきましたが、後輩らにも筆者のように自由な創意工夫が受け入れられる研究環境が与えられることを心から願っています。

謝辞 このたび、貴重な執筆の機会を賜りました大阪大学藤塚守教授、ならびに、「生産と技術」のご関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。また、本稿における研究をご指導、ご支援頂きました大阪大学安蘇芳雄教授、家裕隆教授、大阪府立大学工業高等専門学校東田卓教授、そして共同研究者と学生の皆様に深くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245.
- 2) Y. Ie, S. Jinnai, M. Karakawa, A. Saeki, S. Seki, Y. Aso, *J. Fluorine. Chem.* **2015**, *174*, 75.
- 3) Y. Ie, S. Jinnai, M. Nitani, Y. Aso, *J. Mater.*

- Chem. C* **2013**, *1*, 5373.
- 4) S. Jinnai, Y. Ie, M. Karakawa, T. Aernouts, Y. Nakajima, S. Mori, Y. Aso, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1705.
- 5) S. Jinnai, Y. Ie, Y. Kashimoto, H. Yoshida, M. Karakawa, Y. Aso, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3932.
- 6) S. Jinnai, Y. Ie, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2021**, *34*, 285.
- 7) H. Mori, S. Jinnai, Y. Hosoda, A. Muraoka, K. Nakayama, A. Saeki, Y. Ie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202409964.
- 8) K. Wang, S. Jinnai, T. Urakami, H. Sato, M Higashi, S. Tsujimura, Y. Kobori, R. Adachi, A. Yamakata, Y. Ie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202412691.



シジュウカラ