

# 精密分子設計による新規半導体ポリマーの開発と有機太陽電池の 光エネルギー損失低減

## Development of Novel Semiconducting Polymers by Precision Molecular Design Towards Reduction of Photon Energy Loss in Organic Solar Cells

(高分子学会推薦)

代表研究者 広島大学 尾坂 格 Hiroshima University Itaru OSAKA

A crucial issue facing polymer-based solar cells (PSCs) is how to maximize short-circuit current density ( $J_{SC}$ ) and open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ) at the same time and thus the power conversion efficiency (PCE). A key to resolving the issue is to reduce the relatively large photon energy loss, which is defined by the difference between the optical bandgap of the material and  $V_{OC}$ . Here, I will show that a semiconducting polymer based on naphthobisoxadiazole (PNOz4T), having a narrow bandgap of 1.52 eV, can give high  $V_{OC}$  of approximately 1 V with relatively high efficiencies of more than 8%, when combined with PC<sub>71</sub>BM. As a result, the photon energy loss was found to be as small as 0.52 eV, which is much smaller than that of typical high-performance polymer/fullerene systems and approaches the values of inorganic and perovskite solar cells. It is also interesting to note that the efficiency of the PNOz4T system is one of the highest values among the polymer/fullerene cells with such small photon energy loss. I will also show the synthesis of new naphthalene-based electron-deficient building units, which allows us to precisely tune the electronic properties of the materials.

### 研究目的

近年、半導体ポリマーを光活性層に用いた有機薄膜太陽電池 (OPV) の研究開発が、産官学問わず活発に行われている。OPV は、軽量かつ柔軟であるため、ビルの外壁や窓、湾曲面など、従来にはない場所への設置利用を実現でき、太陽電池の用途を広げることができる次世代技術として注目を浴びている。OPV は、半導体ポリマーとフラーレン誘導体との混合溶液を用いた塗布プロセスで作製できることから、大面積化が容易であり、低環境負荷、低コスト化が可能な技術としても期待されている。

半導体ポリマーとしては、従来、シンプルな分子構造を持つポリチオフェンが標準的に用いられていたが、2000 年代中盤より、吸収波長領域の拡大が容易であることから電子過剰性と電子欠損性の複素芳香族の交互共重合体であるドナー・アクセプター型半導体ポリマーが数多く開発されてきた。このような新材料の開発により、この 10 年間で OPV のエネ

ルギー変換効率は著しく向上し、10%を超えることも珍しくない時代になった。しかし、OPV の変換効率は、未だシリコン系太陽電池の半分程度であり、さらなる変換効率の向上が望まれる。そのためには、新規な高性能材料の探索が不可欠である。

太陽電池が半導体のバンドギャップ分の光エネルギーを吸収し、電力変換され開放電圧 ( $V_{OC}$ ) として取り出される際に失うエネルギーを光エネルギー損失 (あるいは  $V_{OC}$  ロス) という。OPV では、光エネルギー損失が 0.8 eV 以上と、シリコンなどの無機太陽電池やペロブスカイト型太陽電池が 0.4 eV 以下であるのに対して、非常に大きい値を示す。そのため、同じエネルギーの光を吸収しても、OPV は無機太陽電池に比べて  $V_{OC}$  は小さくなり、高効率化の大きな妨げになっている。すなわち、OPV の変換効率向上には、光エネルギー損失の低減が重要な課題である。

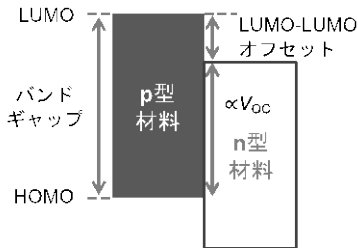


図 1. 有機半導体のエネルギーダイアグラムと OPV の開放電圧 ( $V_{oc}$ ) の関係。

無機太陽電池では光吸収によりすぐキャリアが生成されるのに対し、OPV では光吸収により一旦励起子が発生し、これがホールと電子に電荷分離し、さらに解離されることでキャリアが生成される。一般的に、励起子が解離されるためには、p 型と n 型材料の最低空軌道 (LUMO) 準位にエネルギー差 (LUMO-LUMO オフセット) が 0.3 eV 以上必要と考えられている (図 1)。換言すれば、OPV ではキャ

リア生成過程において、このオフセット分だけエネルギー失うことになる。これが、OPV において光エネルギー損失が大きくなる主要因である。つまり、光エネルギー損失低減に向けては、バンドギャップを保持しつつ、オフセットが小さくなるように、LUMO 準位の深い半導体ポリマーを設計しなければならない。一方、オフセットエネルギーは、いわば電荷分離のドライビングフォースであるため、オフセットが小さすぎる (半導体ポリマーの LUMO が低すぎる) と、電荷分離が起こらず、変換効率は低下してしまう。すなわち、OPV のエネルギー損失低減による変換効率の向上を目指すためには、半導体ポリマーの LUMO 準位の精密制御が必要となる。

最近、我々はナフトビスチアジアゾール (NTz) を有する半導体ポリマー (PNTz4T, 図 2a) が長波長吸収帯を持ち、OPV にて 10% と高いエネルギー変換効率を示すことを報告した[1,2]。本研究では、LUMO 準位の低下を狙い、NTz の類縁体として、より電子欠損的なナフトビスオキサジアゾール (NOz) を用いた半導体ポリマーを合成した。さらに、LUMO 準位の精密制御を行うため、NTz や NOz、ナフトビスセレナジアゾール (NSz) のハーフユニットを組み合わせた種々の“ハイブリッド型”骨格を開発した。

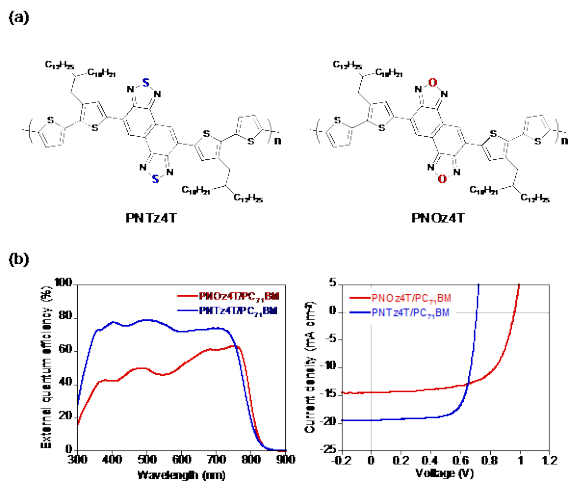


図 2. (a) 有機半導体のエネルギーダイアグラム. (b) PNOz4T の化学構造. (c) PNOz4T 素子と PNTz4T 素子 (n 型材料: PC<sub>71</sub>BM) の分光感度特性 (左) と電流-電圧特性 (右) .

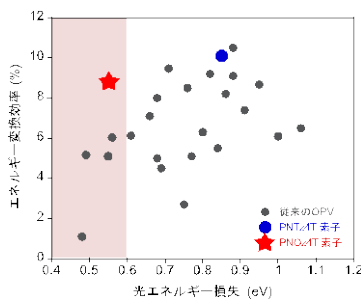


図 3. OPV の光エネルギー損失に対するエネルギー変換効率のプロット。

## 研究経過と考察

### 1. ナフトビスオキサジアゾール (NOz) を有する半導体ポリマーの開発

我々のグループでは、最近、PNTz4T の化学構造の硫黄 (S) 部位を酸素 (O) に置き換えた PNOz4T を開発した (図 2a)。これら二つの半導体ポリマーは、それぞれの素子の分光感度特性 (図 2b 左) から分かるように、バンドギャップはほぼ同じである (約 1.5 eV)。一方、PNOz4T 素子では、 $V_{oc}$  は約 1.0 V と、PNTz4T 素子の 0.7 V よりも高い値を示した (図 2b 右)。これは、酸素原子の電子求引性に由来するポリマーの軌道準位の低下に起因する。その結果、PNTz4T 素子の光エネルギー損失は、約 0.8 eV と一般的な OPV と同程度であるのに対し、PNOz4T 素子は約 0.5 eV と無機太陽電池並みに小さい値となった。さらに、PNOz4T 素子のエネルギー変換効率は最大で 8.9% と高い値を示した。これまで光エネルギー損失が無機太陽電池並みに小さい OPV は報告例が少ない上に、 $V_{oc}$  が高くなる一方で変換効率は 1–6% 程度と低いものであった (図 3)。これは、励起子解離

のドライビングフォースとなる LUMO オフセットが小さくなるためと考えられる。しかし、PNOz4T 素子においては、LUMO オフセットは 0.1 eV と極めて小さいが、分光学的解析から励起子解離効率はほぼ 100% に近いことが分かった。すなわち、PNOz4T は PNTz4T と同様のバンドギャップを持ち、励起子解離効率が高いことから、今後の素子の最適化により、PNOz4T 素子は PNTz4T 素子と同様の  $J_{SC}$  (~20 mA  $cm^{-2}$ ) を与える可能性がある。これに加えて、約 1 V と高い  $V_{OC}$  を示すため、飛躍的な変換効率の向上が期待できる。

## 2. 新骨格の開発

NTz、NOz および NSz は、ナフタレンにそれぞれチアジアゾール、オキサジアゾールおよびセレナジアゾールが 2 つずつ縮合したヘテロ環である。我々は、これらを  $NaBH_4/CoCl_2$  を用いて還元反応を行うことで、2 つあるチアジアゾール、オキサジアゾールおよびセレナジアゾールのうち片側のみが選択的に開環されることを発見した。さらに、その後、塩化チオニル、塩化セレニルおよびジアセチルを追加することで、チアジアゾール、セレナジアゾールおよびピラジンが形成し、2 つの異なるジアゾール環をもつ 6 種類のハイブリッド型ナフタレン系ヘテロ環が合成できることを見いだした (図 4)。

これらハイブリッド型ヘテロ環の物性を UV-vis 吸収スペクトルおよびサイクリックボルタメトリにより評価したところ、ジアゾール環の性質に対応して、吸収帯および分子軌道準位が変化した。すなわち、適切なジアゾール環を選択することで、電子物性を精密に制御できることを見いだした。

次に、ハイブリッド型ヘテロ環のうち NOT を用いた半導体ポリマーを合成した (図 5)。合成したポリマーを用いて有機薄膜太陽電池を作製したところ、NTz を有する半導体ポリマーに比べて、変換効率は低下したものの、光エネルギー損失は約 0.1 eV 減少した。今後、さらに開発を継続することで、高効率化が期待される。

## 参考文献

- Osaka, I.; Shimawaki, M.; Mori, H.; Doi, I.; Miyazaki, E.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3498.
- Vohra, V.; Kawashima, K.; Kakara, T.; Koganezawa,

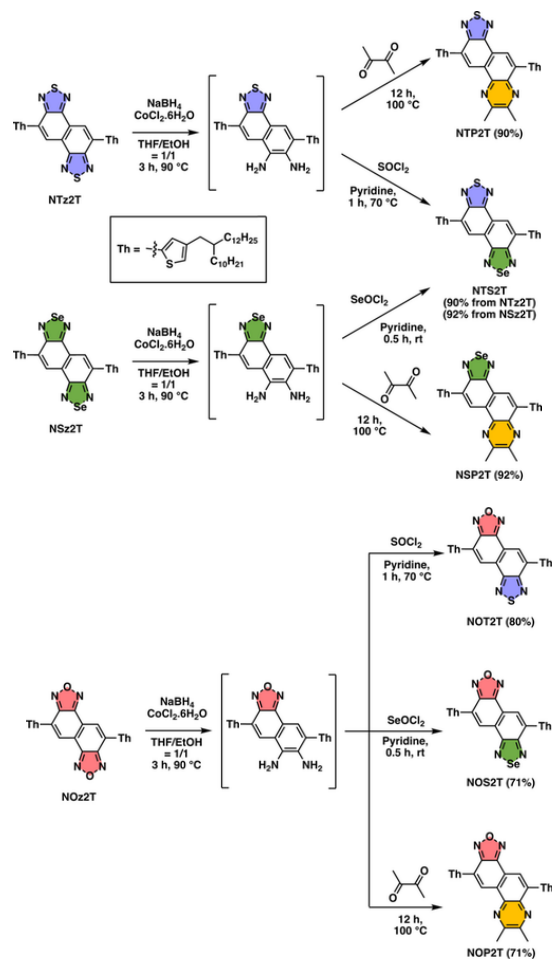


図 4. NTz および NSz を出発としたハイブリッド型骨格の合成 (上) .NOz を出発としたハイブリッド型骨格の合成 (下) .

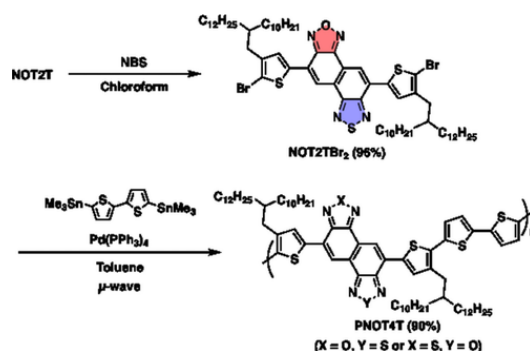


図 5. NOT を有する半導体ポリマーの合成.

T.; Osaka, I.; Takimiya, K.; Murata, H. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 403.

## 研究の発表

口頭発表

- Osaka, I.: Efficient Polymer Solar Cells with Small Photon Energy Loss, 18th IUMRS International

- Conference in Asia, Taipei, Taiwan, November, 2017.
- Osaka, I.: Reduction of Photon Energy Loss in Polymer Solar Cells, 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Otsu, Japan, November, 2017.
  - Osaka, I.: Efficient Polymer Solar Cells with Small Photon Energy Loss, The 9th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings, Shenzhen, China, July, 2018.
  - Osaka, I.: Reducing the photon energy loss in polymer solar cells, International Conference on 4D Materials and Systems, Yonezawa, Japan, August, 2018.
  - Osaka, I.: Precise Control of Structural Order and Energetics in  $\pi$ -Conjugated Polymers Towards Highly Efficient Organic Photovoltaics, International Polymer Conference, Hiroshima, Japan, December, 2018.
  - Osaka, I.: Reducing the photon energy loss in polymer solar cells, International Conference on Perovskite and Organic Photovoltaics and Optoelectronics, Kyoto, Japan, January, 2019.
  - 尾坂格：有機薄膜太陽電池の光エネルギーロス低減、日本化学会第 98 春季年会、千葉、2018 年 3 月。
  - 三木江翼、尾坂格：ナフタレンを基調とした電子欠損性  $\pi$  骨格の開発とそれらを有する共役ポリマーの合成と物性、第 66 回高分子討論会、愛媛、2017 年 9 月。
  - Mikie, T., Osaka, I.: Synthesis and properties of naphthobispyrazine-based semiconducting polymers, 第 67 回高分子年次大会、名古屋、2018 年 5 月。

誌上発表

- Mikie T., Osaka I.: Selective Synthesis of Asymmetric Electron-Deficient  $\pi$ -Conjugated Systems, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 19228–19235.