

研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	2024-J-091	報告者氏名	森 裕樹
------	------------	-------	------

研究課題名 高効率有機薄膜太陽電池に向けた新規電子欠損性骨格を有する半導体高分子の開発

<代表研究者> 機関名：岡山大学
異分野基礎科学研究所 職名：研究准教授 氏名：森 裕樹

<共同研究者> 機関名： 機関名： 機関名：
機関名： 機関名： 機関名：
機関名： 機関名： 機関名：
機関名： 機関名： 機関名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、有機薄膜太陽電池 (OPV) の実用化に向け、低コスト合成と高い変換効率を両立可能な新材料の開発を目指し、以前我々が開発したポリマー **PQE3T-HD** の分子修飾をおこなった。具体的には、起電力と形状因子の改善によってさらなる変換効率の向上を目的に、**PQE3T-HD** の共重合ユニットに電子求引性のメトキシカルボニル基を導入したチオフェンまたは電子欠損性のチアゾールを用いた新規ポリマー**PQE3T-Es-HD** および **PQE2TTz-HD** の合成に成功した。得られたポリマーは電子求引性のメトキシカルボニル基を導入したチオフェンまたは電子欠損性のチアゾールを導入したことにより、ドナーユニットの電子供与性が低下し、低い HOMO 準位と大きなバンドギャップを有していた。これにより、低バンドギャップ n 型半導体とより相補的な光吸収が可能となり、太陽光の吸収効率が増大した。また、深い HOMO 準位によって **PQE3T-Es-HD** を用いた OPV は期待通り、起電力を改善することに成功した。しかしながら、理論化学計算で想定していた以上に HOMO 準位が低下したため、**PQE2TTz-HD** を用いた OPV は非常に低い変換効率を示した。また、メトキシカルボニル基を導入した **PQE3T-Es-HD** は分子量が 10,000 未満と非常に小さく、**Y12** との混合薄膜において理想的な 3 次元網目構造を形成できなかったため、13.6% から 4.04% まで変換効率が低下した。今回の研究では必ずしも高い特性を得ることができなかつたが、次なる分子に向けての有用な知見が得られた。今後は、得られた分子設計指針を基に改良を加え、低コスト合成と高い変換効率を両立可能な新材料の開発を達成する。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

・国内学会発表

1. ビニレン架橋アルコキシフルオロベンゾチアジアゾールを主骨格とする n 型半導体の合成と有機薄膜太陽電池への応用
吉野友貴、森 裕樹、西原康師
2024 年度日本化学会中国四国支部大会、1C-04、岡山大学 津島キャンパス、2024 年 11 月 16-17 日、口頭発表
2. ジフルオロキノキサリンを基盤とする半導体ポリマーの合成と有機薄膜太陽電池への応用
白山千紘、山根浩暉、森 裕樹、西原康師
2024 年度日本化学会中国四国支部大会、2E-25、岡山大学 津島キャンパス、2024 年 11 月 16-17 日、口頭発表
3. 拡張 π 電子系キノキサリン骨格を有する半導体ポリマー: ドナーユニットが光電変換特性に及ぼす影響
森 裕樹、山根浩暉、白山千紘、西原康師
第 72 回応用物理学会春季学術講演会、15p-K405-3、東京理科大学 野田キャンパス、2025 年 3 月 14-17 日、口頭発表

・国際学会発表

1. Development of Semiconducting Polymers Based on π -Extended o-Benzodiimine Analogs
Hiroki Mori
2025 Trilateral Conference on Modern Challenges in Polymer Science and Technology, IS-9, Chaoyang University of Technology (CYUT), Taichung City, Taiwan, 2025/1/15-16、招待講演
2. Development of π -Extended Quinoxaline-Based Semiconducting Polymers for High-Performance Organic Solar Cells
Hiroki Mori, Hiroki Yamane, Rin Kotani, Chihiro Shirayama, Yasushi Nishihara
19th Pacific Polymer Conference (PPC19), 09G11, Kitakyushu International Conference Center & Asia-Pacific Import Mart, 7/6-7/10、口頭発表

<研究の目的、経過、結果、考察(5000字程度、中間報告は2000字程度)>

カーボンニュートラルの実現に向けて、半永久的に利用可能な太陽光発電の普及拡大は必要不可欠である。しかしながら、現在広く普及しているシリコン太陽電池は、条例制定によって設置限界に至っているほか、今後大量廃棄による問題も浮上している。そのため、太陽光発電の普及拡大には、低環境負荷かつ立地の制約を克服できる次世代太陽電池の開発が重要となる。

その中でも、有機薄膜太陽電池(OPV)は、上記の問題点を克服可能な次世代太陽電池の一つとして期待されている。OPVは印刷塗布によってプラスチック上に作製できるため、立地制約がなくなる。このほか、有機物で構成されるため無毒であり、燃やして破棄できることがOPVが必要とされる最も重要な理由である。現在、19%を超える光電変換効率が達成されているが、実用化には効率や耐久性の向上、材料合成コストの低下など様々な課題が残っている。

我々はこれまでに、低成本合成と高い変換効率を両立可能な新材料の開発を目的に、新たな電子欠損性骨格であるFQxEとオリゴチオフェンを基盤とする単純な構造を有する新規ポリマーPQE3T-HD(図1)を開発してきた。この半導体ポリマーは、既存の高性能ポリマーよりも簡便に合成でき、現時点において、13.6%(発生した電流値 $J_{sc} = 26.9 \text{ mA cm}^{-2}$, 起電力 $V_{oc} = 0.80 \text{ V}$, 形状因子 $FF = 0.63$)を達成している。電流値は世界最高水準に達しているものの、起電力や形状因子は水準を下回っており、実用化を目指していくには、これらを改善することで変換効率をさらに向上させる必要がある。

そこで本研究では、起電力と形状因子の改善によってさらなる変換効率の向上を目的に、共重合ユニットに電子求引性のメトキシカルボニル基を導入したチオフェンまたは電子欠損性のチアゾールを用いた新規ポリマーPQEAr-Xの開発をおこなった。OPVの起電力は、用いる半導体ポリマーの最高被占軌道(HOMO)準位が低いほど向上するため、電子求引性置換基の導入あるいは電子欠損性のチアゾールの導入によって、PQE3T-HDの高いHOMO(-5.2 eV)準位を下げることが可能となる。実際に、理論化学計算によってHOMOが約0.1-0.2 eV低下することを確認しており、起電力の向上が期待できる。さらに、エステル基やチアゾールは非共有結合性相互作用で共平面性が向上するため、形状因子に関わるポリマーの結晶性や薄膜構造を制御できる。これにより、低成本合成と高い変換効率を両立可能な新材料の開発を目指した。

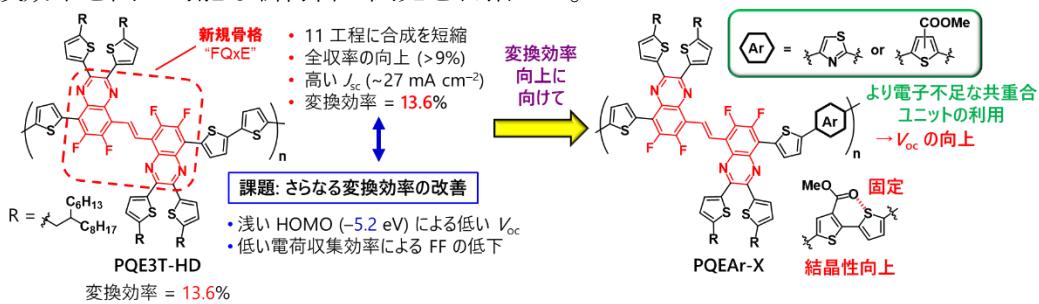


図1. 以前開発したポリマーPQE3T-HDと本研究で開発するポリマーPQEAr

まず、これまでに確立してきた合成法により、FQxEモノマー1を合成した。続いて、得られたモノマー1を購入したモノマー2あるいは1段階で合成したモノマー3との右田一小杉-Stilleカップリングによる共重合反応により、新規ポリマーPQE3TEs-HDおよびPQE2TTz-HDの合成に成功した(図2)。合成したポリマーPQE3TEs-HDとPQE2TTz-HDの数平均分子量(M_n)および分散度(D)はそれぞれ5.9 kDa, 18.6 kDaおよび2.67, 1.54であり、PQE3T-HD($M_n = 135.8 \text{ kDa}$)よりも分子量が低い結果となった。

続いて、合成したポリマーの光吸収能を調査するため、それぞれの薄膜における紫外一可視吸収スペクトルを測定した(図3a)。PQE3TEs-HDおよびPQE2TTz-HDはPQE3T-HD($E_g = 1.71 \text{ eV}$)よりも吸収が大幅にブルーシフトしており、吸収端から算出した光学バンドギャップ(E_g)はそれぞれ1.84 eVおよび2.03 eVであった。また、サイクリックボルタントリー(CV)測定により算出

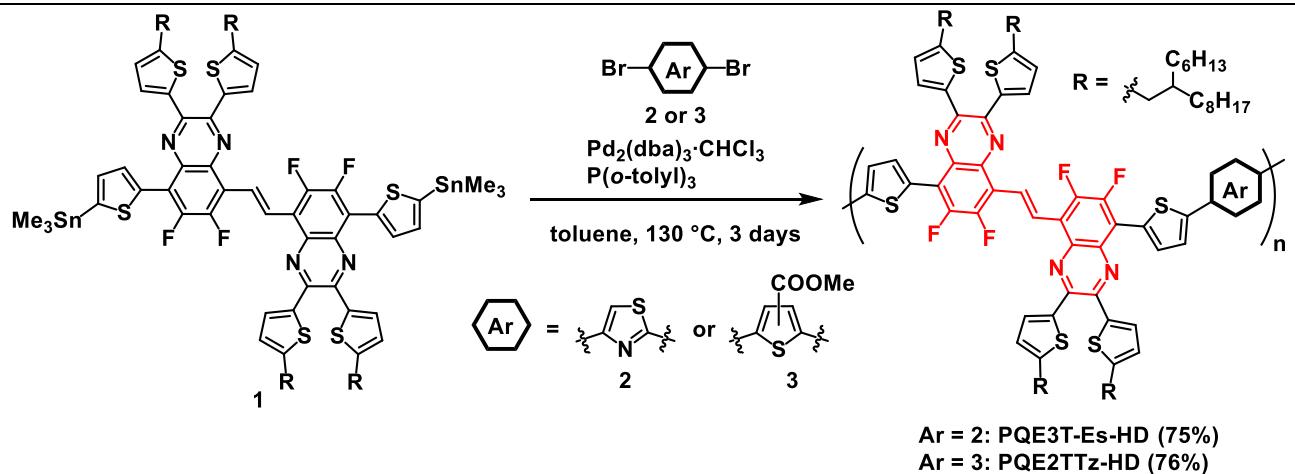


図 2. 新規ポリマー PQE3T-Es-HD および PQE2TTz-HD の合成

した HOMO 準位は **PQE3TEs-HD** で -5.49 eV 、**PQE2TTz-HD** は -5.62 eV であり、**PQE3T-HD** ($\text{HOMO} = -5.23\text{ eV}$) よりも大幅に減少した (図 3b)。これは、電子求引性のメトキシカルボニル基を導入したチオフェンまたは電子欠損性のチアゾールを導入したことにより、ドナーユニットの電子供与性が低下したことに起因する。これらの結果より、当初の期待通り、新規ポリマーは HOMO 準位を低下させることに成功した。しかしながら、理論化学計算で想定していた以上に HOMO 準位が低下したことから、メトキシカルボニル基やチアゾールの導入による効果は非常に大きいことが分かった。また、代表的な低バンドギャップ n 型半導体である **Y12** と比較したところ、**PQE3TEs-HD** および **PQE2TTz-HD** は **PQE3T-HD** よりもブルーシフトした吸収を有しているため、**Y12** とより相補的な光吸収を持つことが分かった。そのため、より効率よく太陽光を吸収できることが期待できる。一方、**PQE2TTz-HD** の HOMO 準位は非常に深いため、**Y12** の HOMO 準位との差が非常に小さい。この差が非常に小さい場合、光吸収によって生成した励起子が電荷分離するための駆動力が小さくなることから、特性が低下する可能性が示唆された。

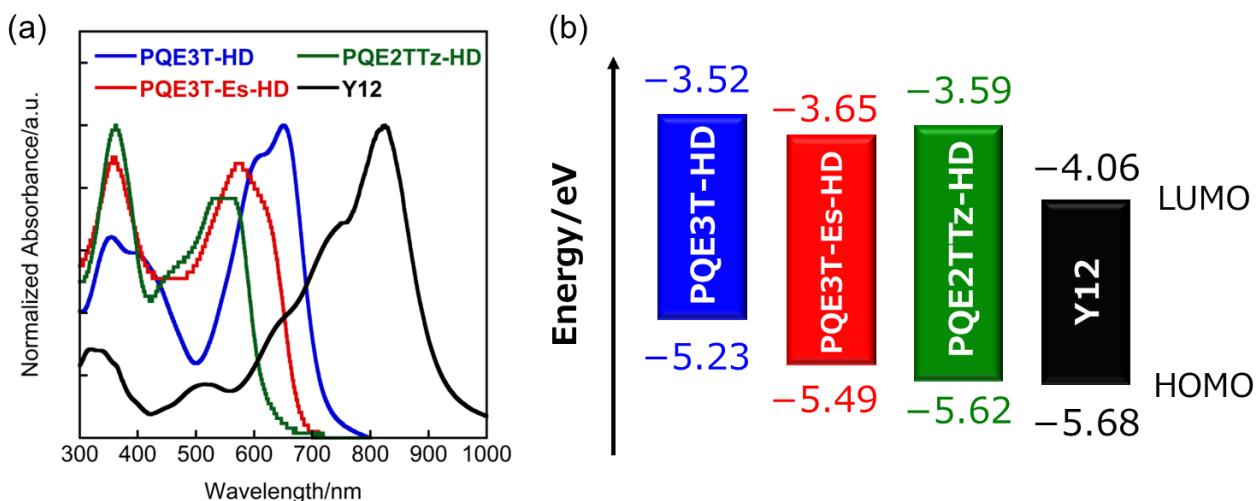


図 3. 三種のポリマーと Y12 の (a) 薄膜における紫外ー可視吸収スペクトルおよび (b) エネルギー準位図

続いて、合成したポリマーを p 型半導体、Y12 を n 型半導体として用いた順構造型有機薄膜太陽電池 (OPV) を作製し、その特性を評価した (図 4)。PQE3T-Es-HD:Y12 および PQE2TTz-HD:Y12 系 OPV の光電変換特性を評価したところ、それぞれ 4.04% ($J_{sc} = 12.15 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.85 \text{ V}$, $FF = 0.39$) および 0.45% ($J_{sc} = 2.54 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.66 \text{ V}$, $FF = 0.27$) の変換効率を示した。

PQE3T-Es-HD:Y12 系 OPV (変換効率 = 13.6%, $J_{sc} = 26.9 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.80 \text{ V}$, FF = 0.63) と比較すると、著しく変換効率が低下したことが分かる。まず、**PQE2TTz-HD:Y12** 系 OPVにおいては、エネルギー準位図で予想していたように、**PQE2TTz-HD** の HOMO 準位が非常に深いため、**Y12** の HOMO 準位との差が極めて小さく、電荷分離に必要な駆動力が減少したことにより、変換効率が低下したことが分かった。これに対し、**PQE3T-Es-HD:Y12** 系 OPV では、**PQE3T-Es-HD** は **Y12** の HOMO 準位との差が比較的大きいため、電荷分離に必要な駆動力は十分に有していたことが分かる。また、**PQE3T-HD** よりも HOMO 準位が低下したことにより、当初の期待通り、起電力 (V_{oc}) は 0.85 V まで改善された。しかしながら、短絡電流密度 J_{sc} と形状因子 FF が大きく低下したため、変換効率の改善には至らなかった。この要因は、**PQE3T-Es-HD** の分子量が非常に小さいことに起因すると考えている。一般に、ポリマーの分子量は OPV の光電変換特性に強く影響を及ぼすことが知られている。分子量が低い場合、ポリマーと **Y12** との混合薄膜において、電荷分離に理想とされる 3 次元網目構造の形成が困難とされている。このような理想的な構造の形成には、少なくとも 30,000 を超える高分子量化が必要不可欠である。したがって、**PQE3T-Es-HD** と **Y12** との混合薄膜では不適切な相分離構造の形成によって効果的な電荷分離および輸送が阻害され、特性が低下したと結論付けた。

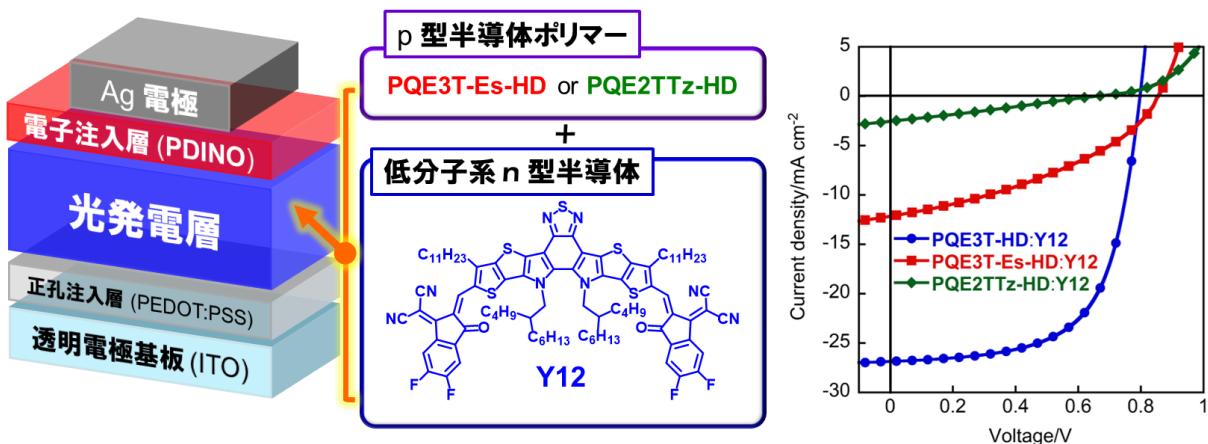


図 4. 作製した OPV および **Y12** の構造と得られた電流密度 (J)—電圧 (V) 特性

本研究では、起電力と形状因子の改善によってさらなる変換効率の向上を目的に、共重合ユニットに電子求引性のメトキシカルボニル基を導入したチオフェンまたは電子欠損性のチアゾールを用いた新規ポリマー**PQEAr-X** の開発をおこなった。得られたポリマーは期待通り、HOMO 準位が低下し、**PQE3T-Es-HD** を用いた OPV では起電力の改善に成功した。しかしながら、理論化学計算で想定していたよりも HOMO 準位が低下し、**PQE2TTz-HD** は **Y12** の HOMO 準位との差が極めて小さく、電荷分離に必要な駆動力が減少したことにより、変換効率が低下したことが分かった。これらの結果より、チアゾールのような複素環の導入は必要以上に HOMO 準位を低下させるため、起電力の改善によってさらなる変換効率の向上を目指していくためには、不適切な骨格であることが明らかとなった。そのため、チオフェン上に弱い電子求引性の置換基を導入する手法が適切である。この方針を基に、今後はまず **PQE3T-Es-HD** の特性改善に向け、重合条件の最適化により高分子量化をおこなう。Pd 触媒や配位子、トランスメタル化促進剤などの重合条件は十分に改善の余地があるため、高分子量化が達成できれば混合薄膜の構造が改善し、高い特性を示すことが期待できる。このほか、メトキシカルボニル基以外の電子求引性置換基、特に弱い電子求引性の官能基を導入したポリマーの合成を同時に進め、特性の改善を目指す。