

1,8-カルバゾール骨格を含むドナーアクセプター型共役高分子の合成と薄膜太陽電池応用

Synthesis and photovoltaic properties of 1,8-carbazole-based donor-acceptor type polymers

藤田 弘幸¹⁾、道信 剛志²⁾

1) 東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻

2) 東京工業大学 グローバルエッジ研究院

Abstract

1,8-Carbazole-based donor-acceptor type conjugated polymers were synthesized by Pd-catalyzed Sonogashira polycondensation between newly designed 3,6-dialkylated 1,8-diethynylcarbazole monomers and electron-accepting comonomers. The UV-vis absorption and fluorescence spectra of the polymers revealed the strength of intramolecular donor-acceptor interactions. The estimation of polymer energy levels from electrochemical oxidation potentials and optical band gaps suggested the possible use of these polymers as a p-type semiconductor in bulk-heterojunction type photovoltaic devices. The photovoltaic properties of the devices composed of these polymers and a fullerene derivative were optimized.

1. 緒言

有機薄膜太陽電池はp型半導体高分子とn型半導体フラーレンのブレンドを活性層とし、湿式でデバイス作製できるため大きな注目を集めている。現在主流となっている研究アプローチの一つは、優れたp型半導体高分子の探索である。最近、化学構造をドナーアクセプター交互型にすることで狭バンドギャップ化が実現され、エネルギー変換効率の向上に繋がることが分かってきた¹⁾。電子ドナー性のカルバゾールは安価な出発原料であり、様々な位置に置換基導入できるため、多くの誘導体を合成できる。更に、カルバゾールを含む共役高分子は優れたホール輸送性など有機薄膜太陽電池のp型半導体として適した特性を有している。これまでに、カルバゾール誘導体として3,6-位連結体²⁾や2,7-位連結体³⁾を用いたドナーアクセプター型共役ポリマーが合成され、有機薄膜太陽電池用p型半導体として評価されてきた。特に、2,7-位連結体を主鎖に含むポリマーを用いたデバイスは、現時点で最高レベルのエネルギー変換効率(約6%)を達成している。一方、1,8-位連結体は2,7-位連結体と同等の吸収領域を有しているため高い変換効率が期待されているものの、太陽電池応用に関する報告例はない。本研究では、1,8-位連結カルバゾールに着目し、ドナーアクセプター型共役ポリマーを合成した。フラーレン誘導体(PCBM)と組合せて有機薄膜太陽電池を作製し、特性を評価した。

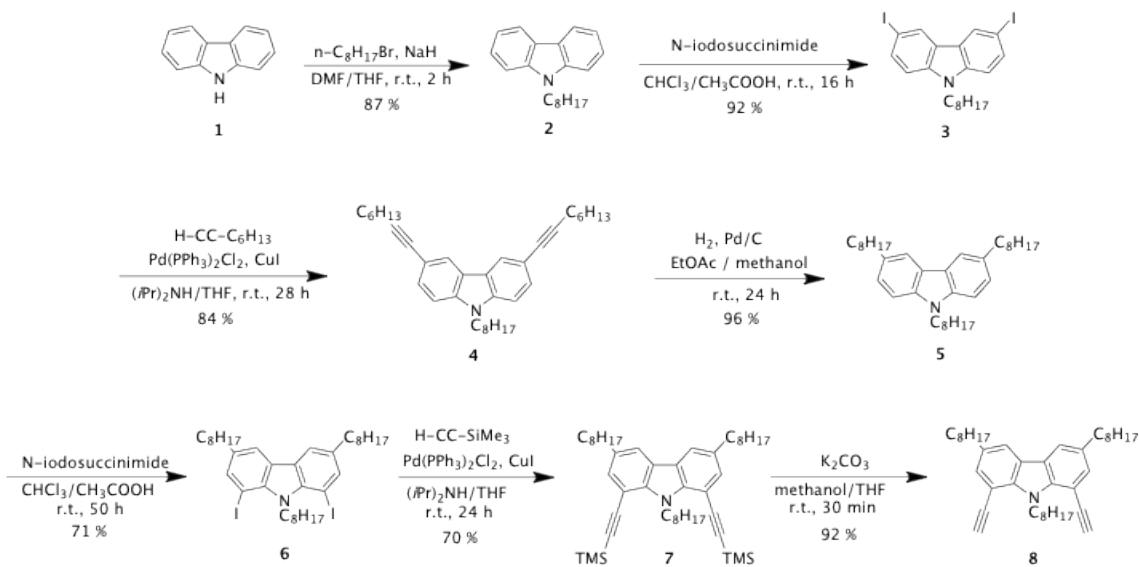
2. 実験

2.1 1,8-カルバゾール骨格を有するポリマーの合成

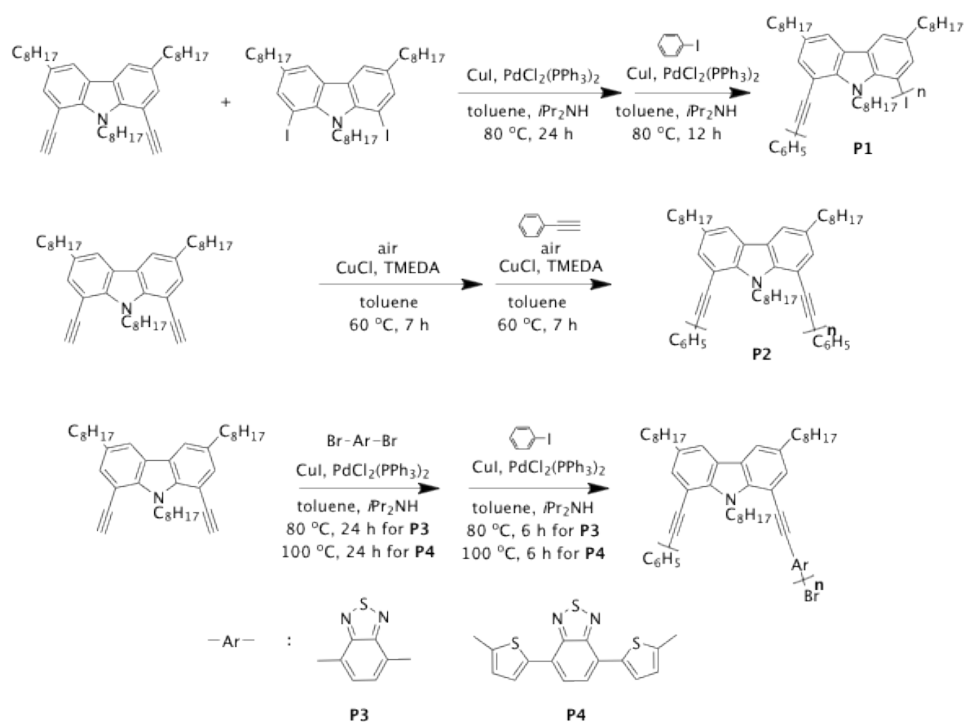
カルバゾールを出発物質とし、ヨウ素化反応、クロスカップリング反応等7段階を経て重合用モノマー**6**および**8**を得た(Scheme 1)。新規モノマー**8**の重合性を確認するため、**6**と**8**の菌頭カップリングにより**P1**を、**8**の酸化ホモカップリングにより**P2**を合成した(Scheme 2)。GPC測定より、両モノマーの良好な重合能を確認した。次に、**8**とアクセプター性共モノマーを用いた菌頭重合によりドナーアクセプター型共役ポリマー**P3**および**P4**を得た。化学的安定性を向上させるため、全てのポリマー末端はフェニル基により保護した。¹H-NMR、IR測定より末端アルキンの消失を確認した。得られたポリマーは高い熱安定性を有する事が示された(Table 1)。

2.2 有機薄膜太陽電池の特性評価

薄膜太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/活性層/AI)は、AI陰極の蒸着以外は全て湿式法で作製した。活性層にはp型半導体である**P3**あるいは**P4**、n型半導体であるフラーレン誘導体PCBMを重量比1:3で用いた。特性は、疑似太陽光(AM 1.5G、100 mW cm⁻²)照射下で、電流-電圧曲線を測定し、評価した。



Scheme 1. Synthesis of 1,8-carbazole monomers.



Scheme 2. Synthesis of 1,8-carbazole-based polymers.

Table 1. Molecular weights and thermal properties of the poly(1,8-carbazole)s.

Polymer	M_n^a	M_w^a	M_w/M_n^a	$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$
P1	5600	8900	1.59	348
P2	6000	11800	1.96	388
P3	6400	9900	1.55	394
P4	4100	5500	1.34	416

^aMolecular weights determined by GPC (eluent: THF, calibrated by standard polystyrenes); ^bThe 5% weight loss temperatures determined by TGA at the heating rate of 10 °C min⁻¹.

3. 結果と考察

3.1 光学スペクトルおよび電気化学測定

光学および電気化学的特性から共役ポリマーの有効共役長やドナーアクセプター相互作用の強度、バンドギャップに関する情報を得ることができる。光学的特性を明らかにするため、紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した (Figure 1)。また、電気化学的特性を明らかにするため、サイクリックボルタモグラムを測定した (Table 2)。**P2** は **P1** より吸収端 (λ_{end}) が長波長シフトしており、長い有効共役長を反映している。また、ドナーアクセプター型共役ポリマー**P3** および **P4** は、分子内電荷移動に基づく長波長領域吸収が明確に観測された。**P4** の λ_{end} は 1.8 eV で **P3** のそれ ($\lambda_{\text{end}}=2.1$ eV) より長波長シフトしており、狭いバンドギャップを示した。光学バンドギャップとサイクリックボルタモグラム測定における酸化電位より、**P3** の HOMO は -5.5 eV、LUMO は -3.5 eV と決定された。一方、**P4** の HOMO は -5.4 eV、LUMO は -3.6 eV であった。これらのエネルギー準位は、有機薄膜太陽電池の n 型半導体として PCBM を固定した場合、p 型半導体の理想準位 (HOMO: -5.8~-5.2 eV、LUMO: -4.0~-3.7 eV) に近い (Figure 2)⁴⁾。すなわち、**P3** および **P4** を p 型半導体高分子として太陽電池を作製した場合、効率的な電荷分離が達成できると期待した。

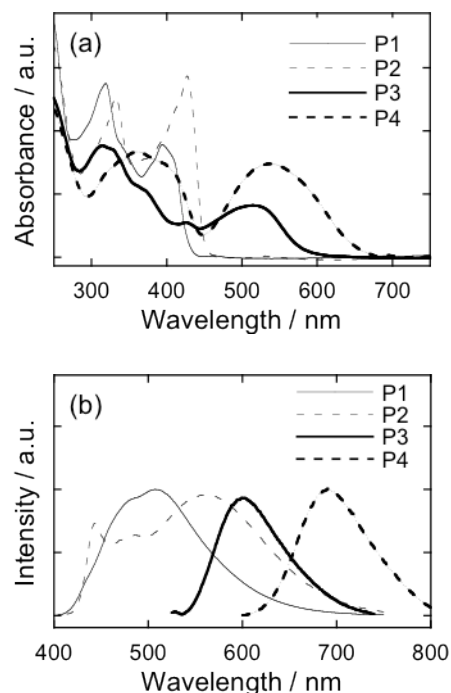


Figure 1. (a) UV-vis absorption and (b) fluorescence spectra of **P1-P4** films.

Table 2. Summary of the energy levels of **P1-P4**.

Polymer	$E_{\text{ox, onset}}$ [V] ^{a)}	λ_{end} [nm] (eV) ^{b)}	HOMO [eV] ^{c)}	LUMO [eV] ^{d)}
P1	0.79	442 (2.81)	-5.59	-2.78
P2	0.86	455 (2.73)	-5.66	-2.93
P3	0.73	600 (2.07)	-5.53	-3.46
P4	0.62	676 (1.83)	-5.42	-3.59

^{a)}Thin films on a glassy carbon disk electrode measured in CH₃CN with 0.1 M (n-C₄H₉)₄NClO₄ at 20 °C at the scanning rate of 0.1 V s⁻¹. Potentials versus Fc/Fc⁺; ^{b)}Thin films; ^{c)}Determined from $E_{\text{ox, onset}}$ based on Fc/Fc⁺ = -4.8 eV; ^{d)}Determined from the HOMO level and the optical band gap.

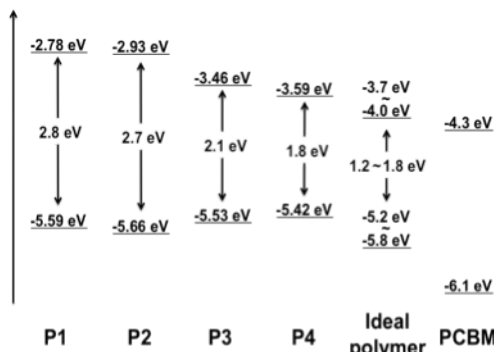


Figure 2. Schematic energy diagrams of **P1-P4** and the proposed ideal p-type semiconductor level combined with that of PCBM.

3.3 有機薄膜太陽電池の特性評価

p 型半導体から n 型半導体である PCBM へ効率的な電荷移動が生起するかを確認するため、石英板上に **P4**:PCBM (重量比 1:3) のバルク混合膜を作製し、吸収スペクトルと発光スペクトルを測定した。吸収スペクトルは両成分の加算吸収であったのに対し、発光スペクトルは **P4** 由来の発光ピークが完全に消光していた (Figure 3)。**P4** から PCBM への効率的な光誘起電荷移動が起きたことに由来しており、太陽電池の活性層として適していることを示している。

陽極である ITO 上にホール注入層である PEDOT:PSS を塗布した。**P3** または **P4** を n 型半導体である PCBM と 1:3 の重量比で混合し、スピンコートして活性層とした。陰極として Al を蒸着した後、光電変換能の評価を行った。

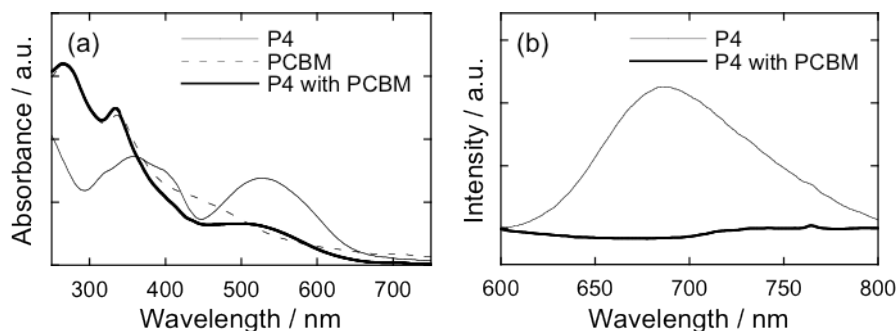


Figure 3. (a) UV-vis and (b) fluorescence spectra (excited at 550 nm) of the thin films of **P4** and **P4** with PCBM on a quartz plate at 20 °C.

P3 を用いた素子では開放電圧 (V_{oc}) は 0.57 V であったが、短絡電流密度 (J_{sc}) が 0.31 mA cm^{-2} と低く、ほとんど発電しなかった (Figure 4, Table 3)。一方、**P4** の素子では V_{oc} は若干低下したが、 J_{sc} が 1.77 mA cm^{-2} へと向上し、変換効率 0.24% で発電した。これは、**P4** の方が長波長域まで吸収帯が伸長しており、より効率的に太陽光を吸収できたためと考えられる。また、p 型半導体高分子のエネルギー準位は最適範囲内に調節しているため、光吸収後に迅速な電荷分離が達成できている。

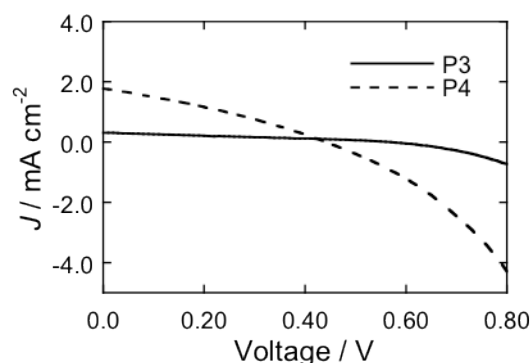


Figure 4. J - V characteristics of the devices based on **P3** and **P4** during illumination of AM1.5G at 100 mW cm^{-2} .

4. 結論

有機薄膜太陽電池用の p 型半導体として 1,8-カルバゾール骨格を有するポリマーを合成した。光学スペクトル測定および電気化学測定により、ドナーアクセプター型ポリマーのエネルギー準位は PCBM を n 型半導体として固定した際の p 型半導体として理想的であることが分かった。実際、これらのポリマーを用いて太陽電池を作製・評価すると、ポリマーの吸収領域やエネルギー準位が光電変換効率に大きく影響することが明らかとなった⁵⁾。

Table 3. J - V characteristics of the devices based on **P3** and **P4** during illumination of AM1.5G at 100 mW cm^{-2} .

Polymer	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF	PCE [%]
P3	0.57	0.31	0.29	0.05
P4	0.44	1.77	0.31	0.24

5. 参考文献

- 1) R. C. Coffin *et al.*, *Nature Chem.* **2009**, 1, 657.
- 2) M.-H. Lai *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 2017.
- 3) S. H. Park *et al.*, *Nature Photon.* **2009**, 3, 297.
- 4) M. C. Scharber *et al.*, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789.
- 5) H. Fujita and T. Michinobu, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 447.

藤田 弘幸 東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻

道信 剛志 東京工業大学 グローバルエッジ研究院

〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S6-16 Tel&Fax: 03-5734-3774

Hiroyuki Fujita¹ and Tsuyoshi Michinobu², ¹Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, ²Global Edge Institute, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.

Tel&Fax: +81-3-5734-3774, E-mail: michinobu.t.aa@m.titech.ac.jp