

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：34506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750115

研究課題名(和文) 共役高分子への直接化学修飾による電子物性制御と高機能化

研究課題名(英文) Direct Chemical Modification of pi-Conjugated Polymers and their Electronic Properties

研究代表者

木本 篤志 (Kimoto, Atsushi)

甲南大学・理工学部・講師

研究者番号：40464797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：カルバゾールの2,7位で結合した共役高分子に対して、カルバゾールの3,6位への直接Friedel-Craftsアシル化反応を試みた。モデル反応で見出した反応条件を採用することにより、目的とした共役高分子への直接化学修飾に成功した。さらに、この反応を利用することで、当初予定になかった新規有機薄膜太陽電池用材料を得ることに成功した。

一方、新たに直接化学修飾による電子状態制御を目的として、新たなビルディングブロックの探索を行った。その結果、新たにカルボニル基とアニリン誘導体との脱水縮合反応が共役高分子への直接化学修飾に適用できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Direct Friedel-Crafts acylation to the carbazole backbone on pi-conjugated polymer connecting at its 2,7-position was investigated. The acylation at 3,6-position of carbazole unit successfully occurred under the optimized reaction condition. Furthermore, novel pi-conjugated polymer for organic photovoltaic devices was synthesized by using the acylation method.

At the same time, new building blocks were investigated in order to achieve the control of the electronic state via direct chemical modification. As a result, the dehydration reaction between carbonyl unit and aniline derivative can be applied as a direct polymer functionalization method.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：共役高分子 カルバゾール 有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池 (OPV) は電子ドナーとアクセプターより構成されており、中でも高分子系 OPV は印刷法を適用できれば製造コストの大幅な削減が可能となる。その結果、エネルギーペイバックタイム、製造に要する二酸化炭素の量は無機系太陽電池と比較して、大きく抑えられると見積もられている (Roses, A. L. et al., *Progress in Photovoltaics* 2009, 17, 372.)。一方、光電変換効率は 10%弱と無機系太陽電池と比較して劣っているのが現状である。OPV の光電変換効率 (η) は $\eta = I_{sc} \times V_{oc} \times FF / P_{sun}$ で表される。ここで I_{sc} は短絡電流密度、 V_{oc} は開放電圧、 FF は曲線因子、 P_{sun} は入射光強度である。一般的に光電変換効率を向上させるためには三つのアプローチ (A) 吸収波長の長波長化 (低バンドギャップ化) による太陽光の高効率吸収 (I_{sc} の増加)、(B) エネルギー準位 (HOMO) の制御 (V_{oc} の向上)、(C) 相分離状態制御による電荷移動度の向上 (FF の改善) などが挙げられ、材料開発、プロセス検討を通じた熾烈な開発競争が繰り返されている。

近年の電子ドナーポリマー材料 (p 型材料) 開発の方向性としては電子過剰系ユニット、電子不足系ユニットの交互共重合により、ユニット間の電荷移動相互作用に基づく長波長領域の吸収を達成するアプローチが挙げられる。具体的には各ユニットを構造有機化学的な視点で分子設計し、それらの組み合わせにより所望の物性を示す低バンドギャップポリマーを合成することにより、光電変換素子効率の向上を図っている (Leclerc, M. et al., *Chem. Mater.* 2011, 23, 456. など)。近年ではモノマーの段階で電子求引基、電子供与基を導入することで、得られるポリマーの電子状態を制御する例も挙げられる (Yu, W. et al., *JACS* 2011, 131, 4625. など)。これらはモノマー段階での創り込みが必要であり、合成の煩雑さ・ステップ数が要求される。しかし光電変換効率は分子の電子状態制御と理想的な p/n の相分離構造形成の両立が重要な課題である。近年の高効率 OPV を志向した新規高分子の研究では、これらは高分子鎖間相互作用に大きく影響されるため、構成骨格の真の有用性を議論できない。この現状を打破するため、新たな p 型材料を志向した π 共役高分子の高性能化手法の開拓に着目する時期である。

上述のように OPV の光電変換効率を向上させるためには p 型材料となる π 共役高分子、n 型材料となるフラレン誘導体の電子状態制御だけでは素子の高効率化は達成困難である。それは通常の有機薄膜太陽電池が二成分の混合系であり、それらの相分離状態が電荷分離・輸送の効率に、すなわち素子の光電変換特性に大きな影響を与えるためである。このように分子レベルでの材料設計とともに光電変換に適した p/n 接合界面の構築が必

須であるが、これまでは独立に検討されてきた。現状の光電変換素子のレベルを引き上げるためには電子状態制御および分子レベルの p/n 接合界面の構築を両立した分子合成戦略の確立こそが最重要課題である。

2. 研究の目的

本研究では OPV 用ポリマーの構成骨格 (電子過剰系骨格) として 2,7-カルバゾール骨格を有する π 共役高分子に対する直接的な化学修飾による電子状態制御と高機能化を目的とする。カルバゾール骨格は OPV 用ポリマーの構成骨格の中でも安定性に優れるため (Krebs, F. C. et al., *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 4132.)、種々の電子不足系骨格との共重合により種々の新規ポリマーが合成されている。しかし、OPV の高性能化を目指したカルバゾールユニットの電子状態制御に関しては、その重要性は認識されているものの未着手である。本研究では π 共役高分子中のカルバゾール骨格に対する反応 (主に求電子反応) を中心に検討し、電子状態変化、光電変換素子の高性能化を実証する。

さらに直接化学修飾による電子状態制御と同時に安定な p/n 相分離構造の構築を狙い、機能性部位の導入を検討する。例えば、n 型材料として用いられるフラレン誘導体を直接修飾した π 共役高分子を基盤とする単一成分子での分子レベル p/n 接合界面の形成を達成する。そして最終的にはヘテロ機能化による更なる高性能化 (例えば増感系色素の導入による光吸収効率の向上) を目指す。

3. 研究の方法

本研究の基盤となる有機薄膜太陽電池用材料として、カルバゾール骨格を有する PCDTBT を合成した。通常は、より高い光電変換効率を目指すために、高分子量体を得ることが目的とされてきたが、今回は Friedel-Crafts アシル化反応に耐えるある程度溶解性の高い高分子を新たに合成し、その光電変換特性を検討した。

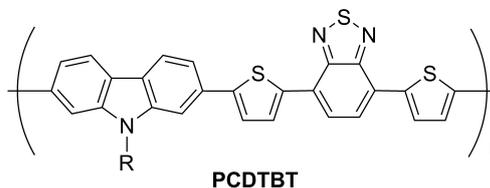


図1 PCDTBT の構造

高分子中のカルバゾールに化学修飾する前段階として、類似骨格を有するカルバゾール誘導体を別途合成し、その化学修飾について検討した。本研究では、カルバゾールの 3,6 位への化学修飾を計画したが、その隣の 2,7 位に電子供与基が導入された誘導体に対する検討例は、ほとんど知られていなかった。そのため、モデル物質およびカルバゾール系共重合体への 3,6 位への化学修飾条件の検討

を中心に検討した。

また、2,7位に電子供与基が導入された新規カルバゾール誘導体を合成し、3,6位へのFriedel-Craftsアシル化反応を試みた。電子供与基であるチオエーテル基を2,7位に導入した誘導体を合成し、Friedel-Craftsアシル化反応による3,6位への化学修飾を検討した。

この検討により得られた知見を活用して、カルバゾール骨格を有する有機薄膜太陽電池用材料として知られているPCDTBTへのFriedel-Craftsアシル化反応を試みた。NMR測定より3,6位への化学修飾が確認できたが、その導入率は低く、反応条件の改善が必要であることが明らかになった。そこで、新たにカルバゾール系共重合体の部分構造を有する新しいモデル物質を合成し、反応条件を再検討した。

この新たな反応条件のもと、PCDTBTに対してFriedel-Craftsアシル化反応を試みた。しかし、その導入率は依然として満足いくものではなく、かつ、狙い通りの電子状態の変化は小さい結果となった。

そこで、上記の検討と並行して新たに電子状態の制御に焦点を絞り、新たな反応・ビルディングブロックの探索に着手した。すなわち、ケトンとアニリン誘導体との脱水縮合反応を π 共役高分子への直接化学修飾へ適用した。具体的にはキナクリドン(図2)を主鎖に有する π 共役高分子を合成し、アニリンとの脱水縮合反応を行った。

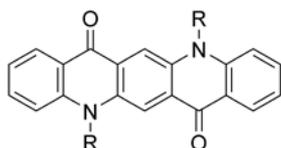


図2 キナクリドンの構造

4. 研究成果

カルバゾールを含むモデル物質への化学修飾に成功した反応条件を適用することにより、目的とする π 共役高分子修飾体を得ることに成功した。さらに、この反応を利用することで、当初予定になかった新規有機薄膜太陽電池用材料(図3)を得ることができた(Org. Lett. 2012, 14, 2282.)。しかし、導入率は低いため、反応条件を見直した結果、高い導入率を得られる反応条件を見出すことに成功し、その結果、カルバゾール骨格を含む π 共役高分子であるPCDTBTへのアシル基の導入率は向上した。

新たな π 共役高分子への化学修飾反応として、ケトンとアニリンの脱水縮合反応に着目し、この反応をキナクリドンに有する π 共役高分子のケトン部位へと適用した結果、高収率で目的とするイミン化 π 共役高分子が得られ、研究目的である π 共役高分子への高効率直接化学修飾に成功した。さらに、高分子の主鎖への化学修飾であるため、光吸収特性も大きく変化し、電子状態の化学修飾による

制御も同時に達成した。

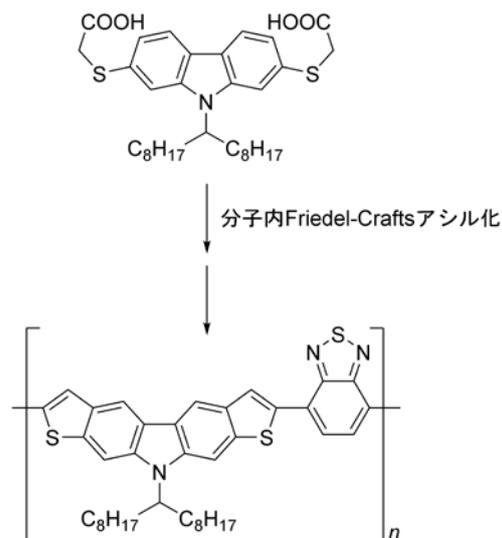


図3 分子内Friedel-Craftsアシル化反応による新規有機薄膜太陽電池用材料の合成

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6件)

① “A Resistive Switching Memory Based on Size-controlled Gold 1 nm-particles”
Imaoka, T.; Fushimi, M.; Kimoto, A.; Okamoto, Y.; Takanashi, K.; Yamamoto, K. Chem. Lett. 2014, accepted. (査読あり)

② “In Situ KPFM Imaging of Local Photovoltaic Characteristics on Structured Organic Photovoltaic Devices”
Watanabe, S.; Fukuchi, Y.; Fukasawa, M.; Sassa, T.; Kimoto, A.; Tajima, Y.; Uchiyama, M.; Yamashita, T.; Matsumoto, M.; Aoyama, T. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 1481-1487. (査読あり)

③ “Excited-State Dynamics of Thiophene Substituted Betaine Pyridinium Compounds”
Aloise, S.; Pawlowska, Z.; Poizat, O.; Buntinx, G.; Perrier, A.; Maurel, F.; Ohkawa, K.; Kimoto, A.; Abe, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 1460-1468. (査読あり)

④ 「ローバンドギャップポリマーPCDTBTを用いた逆型有機薄膜太陽電池の評価と酸化による特性変動」
福地英一郎、木本篤志、福島正光、森川陽二、田島右副、土門孝彰 日本太陽エネルギー学会誌, 2012, 38, 53-58. (査読あり)

⑤ “Donor-Acceptor-Type Low Bandgap Polymer Carrying Phenylazomethine Moiety as a Metal-Collecting Pendant Unit: Open-Circuit Voltage Modulation of Solution-Processed Organic Photovoltaic Devices Induced by Metal Complexation”
Kimoto, A.; Tajima, Y. ACS Macro Lett. 2012, 1, 667-671. (査読あり)

⑥ “Donor-acceptor-Type Polymers Based on Dithieno[2,3-b;7,6-b]carbazole Unit for Photovoltaic Applications”
Kimoto, A.; Tajima, Y. Org. Lett. 2012, 14, 2282-2285. (査読あり)

[学会発表] (計 27件)

① p/n積層型有機薄膜太陽電池の光電変換特性におけるオリゴチオフェン中間層の効果
平成25年度日本太陽エネルギー学会・日本風力エネルギー学会合同研究発表会
木本篤志・小関美佳・高久英明・早川晴美・青山哲也・渡邊順司・池田能幸・田島右副
2013年11月27～29日
沖縄県市町村自治会館

② Donor-Acceptor-Type Low Bandgap Polymer Carrying Phenylazomethine Moiety as a Metal-Collecting Pendant Unit
12th International Conference “Polymers for Advanced Technology”
Atsushi Kimoto, Yusuke Tajima, Junji Watanabe, Yoshiyuki Ikeda
2013年9月28日～10月2日
ベルリン自由大学

③ 金属集積機能を有するカルバゾール系 π 共役高分子の有機薄膜太陽電池への応用
第62回高分子討論会
木本篤志・田島右副・渡邊順司・池田能幸
2013年9月11～13日
金沢大学角間キャンパス

④ Donor-Acceptor-Type Low Bandgap Polymer Carrying Phenylazomethine Moiety as a Metal-Collecting Pendant Unit
The SPSJ International Polymer Conference
Atsushi Kimoto, Yusuke Tajima
神戸国際会議場
2012年12月11～14日

⑤ カルバゾール系低バンドギャップポリマーの有機薄膜太陽電池における分子量依存性
木本篤志・福地英一郎・福島正光・森川陽二・田島右副・土門孝彰
第21回ポリマー材料フォーラム
北九州国際会議場
2012年11月1～2日

⑥ 金属集積機能を有する π 共役高分子の有

機薄膜太陽電池への応用
第61回高分子討論会
木本篤志・田島右副
名古屋工業大学
2012年9月19～21日

他21件

[図書] (計 1件)

① ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発 (分担執筆、総ページ数 552 ページ)
(技術情報協会)
木本篤志
2013年
pp. 185-189

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.konan-u.ac.jp/butsuri/web/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木本 篤志 (Kimoto, Atsushi)

甲南大学・理工学部・講師

研究者番号: 40464797

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし