

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288094

研究課題名(和文) SiまたはGe-架橋による 共役ポリマーの電子状態制御と有機太陽電池への応用

研究課題名(英文) Control of electronic states of pi-conjugated polymers by introducing Si- or Ge-bridges and applications to organic solar cells

研究代表者

大下 浄治 (Ohshita, Joji)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90201376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ジシラノビチオフェン、ジチエノゲルモールなどのSiまたはGeで架橋したビアリアルユニットを主鎖骨格に含む 共役ポリマーおよびオリゴマーを精密に構造制御して合成し、それらの物性・電子状態を解明した。その結果、これらの架橋 共役系が架橋していないビアリアルよりも発達した共役系であることを見出した。さらに、これらポリマー・オリゴマーの光電変換材料としての機能を明らかとした。このような成果は、Si・Geで架橋された 電子系の分子設計に応用できるもので、今後の展開につながると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this work, we synthesized well-designed π -conjugated polymers and oligomers containing Si- or Ge-bridged biaryl units in the backbone and explored their properties and electronic states. They were demonstrated to have enhanced conjugation as compared with the non-bridged congeners. These polymers and oligomers exhibited functionalities as photo-electron conversion materials. These results provide new concept of molecular design of functional materials based on the Si and Ge-bridged conjugated systems.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機半導体材料 有機太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機太陽電池は、低価格・軽量で、フレキシブルデバイスへの応用が可能のため、注目されている。特に、ポリチオフェンなどのポリマー系のホスト材料と、フラレン誘導体を代表例とするゲスト材料を用いたバルクヘテロ接合型ポリマー太陽電池 (BHJ-PSC) は、素子作製が容易であり、次世代太陽電池として盛んに研究されている。実際に10%を超える光電変換効率 (PCE) を持つ素子作製の報告も見られるが、高効率化の社会的要求にこたえるためには、さらなる材料開発の努力が必要である。ホスト材料に要求されている特性として、以下のようなものがある。

(1) 高い開放電圧を出すために低い HOMO を有すること

(2) 効率よく吸光するために吸収波長が長波長まで及んでおり、光吸収の範囲が広いこと

(3) 生成したキャリアの電極への移動が再結合過程と比較して十分速いこと

これらを満足するために、ドナー-アクセプター (D-A) 型の共役ポリマーがホスト材料として用いられるが、このうち、分子の電子状態に大きく依存する特性である(1)と(2)については、古典的な π 共役系では、両立が困難である。すなわち、長波長側の吸収を実現するためには、共役を拡張する必要があるが、そうすると通常は HOMO が上昇してしまう。従って、これまでにない分子設計を施す必要がある。

一方、Si・Ge は、同じ 14 族元素の炭素とは異なり、置換する π 電子系と軌道間の相互作用を示すため、興味を持たれている。我々は、ケイ素基で π 電子系を架橋した各種の分子・高分子を合成、その電子状態を調査し、高いレベルの量子化学計算と組み合わせ、これらの架橋基の効果を明らかにしてきた。さらに、これらのケイ素架橋 π 電子系化合物が、有機薄膜トランジスタ材料、センサ材料、有機 EL 発光材料などとして利用できることも見出した。たとえば、1998 年に初めてのヘテロ芳香族が縮環したシロールとして、ジチエノシロール (DTS) を世界に先駆けて合成し、有機 EL デバイスへの応用など発表した。DTS は、HOMO・LUMO とともに低いレベルにあるが、特に Si の σ^* 軌道と π^* 軌道に相互作用 ($\sigma^* - \pi^*$ 共役) があるため LUMO の低下が著しく、炭素類縁体 (DTC) 低バンドギャップを有するという特異な電子状態を有する。その後、他の研究グループから DTS をドナーとして導入した D-A 型共役ポリマーの BHJ-PSC ホスト材料への応用の可能性が見いだされた (*Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, *28*, 1714 など)。最近では、PCE が 7% を超えるものも報告される (Leclerc など, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250) など、検討が続いており、DTS を有する D-A 型ポリマーは、Heeger らによって、「Promising material」とも紹介されている

(*Nano Letters*, **2010**, *10*, 4005)。また、より最近では、我々が開発した Ge を含むジチエノゲルモール (DTG) も、同様に盛んに研究されている。このような状況の中で、さらに良好な材料を得るためには、Si または Ge-架橋による π 共役ポリマーの電子状態制御を検討し、有機太陽電池への応用に向けた材料設計指針の確立が必要である。

2. 研究の目的

無機元素を π 共役ポリマーにハイブリッド化することによって、ポリマーの電子状態を自在にチューニングし、望みの機能を付与しようとする研究が世界的に行われている。我々は、この分野において、14 族元素の Si・Ge を用いた新材料開発で先駆的な役割を果たしてきたが、本研究では、ポリマー太陽電池のホスト材料と色素増感太陽電池の増感色素の開発にターゲットを絞って検討を行う。このため、これまでの研究成果とシミュレーションによる分子設計に基づいて、Si・Ge で架橋した新規な π 電子系の構築とポリマー化を行い、その物性・電子状態を明らかにするとともに、デバイス化を行う。さらに、デバイス作成条件の最適化によって、得られたポリマー材料のポテンシャルを明らかにし、有機太陽電池材料の新しい設計指針を示す。

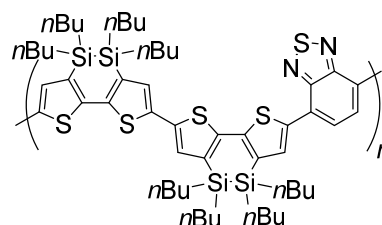
3. 研究の方法

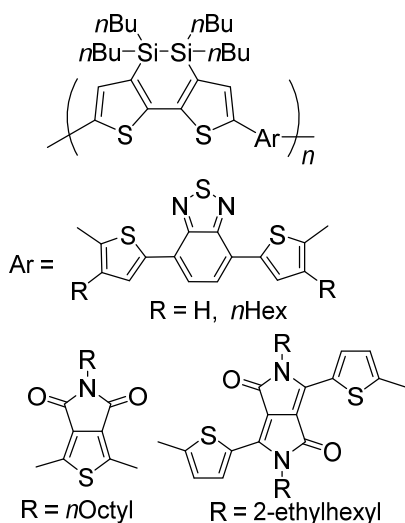
独自に開発した Si または Ge 架橋したピチオフェンをドナーとし、各種のアクセプターユニットとの共重合によって、D-A ポリマーを合成する。ポリマーの物性評価、電子状態評価とともに、ポリマーを用いたバルクヘテロ接合型ポリマー太陽電池 (BHJ-PSC) および色素増感太陽電池 (DSSC) 素子作成と評価を行い、その成果を基に、新たな材料創出に取り組む。この一連の研究をサイクルとして、分子軌道・結晶軌道計算を用いながら、よりよい性能のポリマー合成を行い、Si・Ge で架橋したピチオフェンのポテンシャルを明らかにする。

4. 研究成果

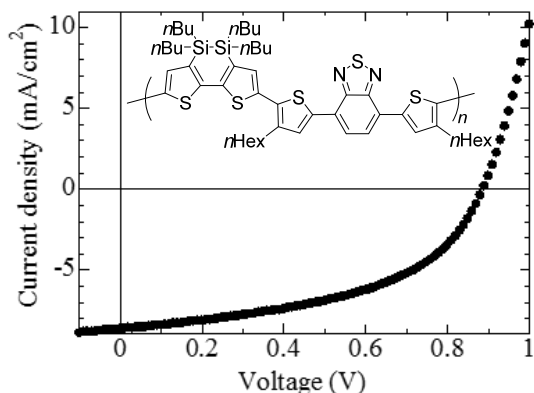
1) ジシラノピチオフェン (DSBT) をドナーとする D-A 型ポリマーの合成と BHJ-PSC 及び DSSC への応用

以下に示す、DSBT を含む共役ポリマーを合成し、BHJ-PSC へ応用した。

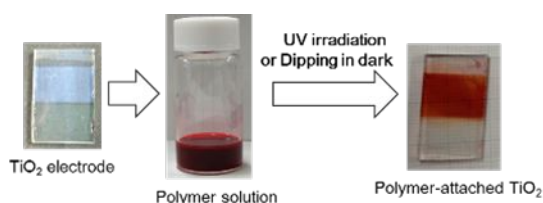
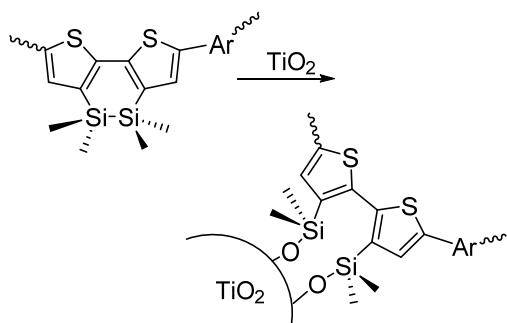




BHJ-PSC 素子特性の詳細な検討の結果、素子活性層内での電子輸送特性に改善の余地があることが分かった。作成した素子の中では、光電変換効率として 3.76% が最高値として得られた (下図、DSBT 含有ポリマーと PC71BM のブレンド膜を活性層とする BHJ-PSC の光電変換特性)。

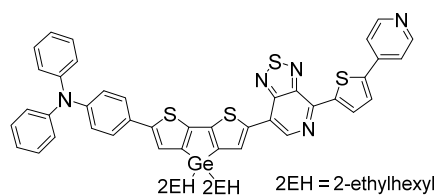


次に、DSBT を含むポリマーを DSSC の増感色素に利用することを検討した。すなわち、Si-Si 結合は、光照射や熱反応の条件で、無機酸化物表面に反応して固定化できることを以前の研究で明らかにしていた。これを利用して、DSBT 含有ポリマーを酸化チタン電極に固定化し (下図、固定化の機構と固定化した電極の着色の様子) DSSC に適用した。その結果、最高で、0.89% の光電変換効率を得た。効率は、それほど高くないが、これまででない増感色素として興味を持たれる。

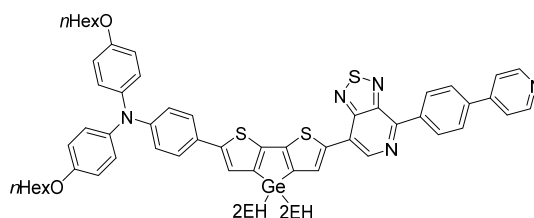


2) ジチエノゲルモール (DTG) の DSSC への応用

DTG は、平面性が高いため、発達した共役を持つ骨格として、期待されている。DTG 骨格を π リンカーとして有する各種の D- π -A- π -A 型色素を作成したところ、以下の色素を用いた際に 2.76% の光電変換効率を得た。



さらに、以下のように分子構造のチューニングを行い、6.09% と光電変換効率を向上させることに成功した。これらは、DTG の有用性を示す結果である。



以上のように、本研究では、Si または Ge で架橋した π 共役ポリマーおよびオリゴマーを精密に構造制御して合成し、それらの物性・電子状態を解明した。さらに、これらポリマー・オリゴマーの光電変換材料としての機能を明らかにした。このような成果は、Si・Ge で架橋された π 電子系の分子設計に応用できるもので、今後の展開につながると考えられる。

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 9 件) 全て査読あり
1. Y. Adachi, Y. Ooyama, N. Shibayama, J. Ohshita; Dithienogermole-containing D- π -A- π -A Photosensitizers for Dye-sensitized Solar Cells; *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 310-312. DOI: 10.1016/j.desal.2016.11.017
 2. K. Murakami, Y. Ooyama, H. Higashimura, J. Ohshita; Synthesis, Properties, and Polymerization of

- Spiro[(dipyridinogermole)(dithienogermole)]; *Organometallics*, **2016**, *35*, 20-26. DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00817
- M. Nakashima, N. Murata, Y. Suenaga, H. Naito, T. Sasaki, Y. Kunugi, J. Ohshita; Disilanobithiophene-dithienylbenzothiadiazole Alternating Polymer as Donor Material of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells; *Syn. Met.*, **2016**, *215*, 116-120. DOI:10.1016/j.synthmet.2016.02.012
 - M. Nakashima, Y. Ooyama, T. Sugiyama, H. Naito, J. Ohshita; Synthesis of a Conjugated D-A Polymer with Bi(disilanobithiophene) as a New Donor Component; *Molecules*, **2016**, *21*, 789. DOI: 10.3390/molecules21060789
 - J. Ohshita; Group 14 Metalloles Condensed with Heteroaromatic Systems; *Org. Photonics Photovolt.*, **2016**, *4*, 52-59. DOI:10.1515/oph-2016-0006
 - Y. Adachi, Y. Ooyama, N. Shibayama, J. Ohshita; Synthesis of Organic Photosensitizers Containing Dithienogermole and Thiadiazolo[3,4-c]pyridine Units for Dye-sensitized Solar Cells; *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 13817-13826. DOI:10.1039/c6dt02469f
 - J. Ohshita, M. Miyazaki, M. Nakashima, D. Tanaka, Y. Ooyama, T. Sasaki, Y. Kunugi, Y. Morihara; Synthesis of Conjugated D-A Polymers Bearing Bi(dithienogermole) as a New Donor Component and Their Applications to Polymer Solar Cells and Transistors; *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 12686-12691. DOI: 10.1039/C4RA16749J
 - J. Ohshita, Y. Adachi, D. Tanaka, M. Nakashima, Y. Ooyama; Synthesis of D-A Polymers with a Disilanobithiophene Donor and a Pyridine or Pyrazine Acceptor and Their Applications to Dye Sensitized Solar Cells; *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 36673-36679. DOI: 10.1039/C5RA01055A
 - M. Nakashima, T. Otsura, H. Naito, J. Ohshita; Synthesis of New D-A Polymers Containing Disilanobithiophene Donor and Application to Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells; *Polym. J.*, **2015**, *47*, 733-738. DOI: 10.1038/pj.2015.61
 - 色素の DSSC 特性; 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2016 年 10 月 7 日 - 8 日, 広島
 - Y. Adachi, Y. Ooyama, J. Ohshita; Synthesis of D- π -A- π -A Type Organic Photosensitizers Containing Dithienogermole Unit for Dye-Sensitized Solar Cells; 2016ICFPE, 2016 年 9 月 6 日 - 8 日, 山形
 - 安達洋平, 大下浄治, 大山陽介, 柴山直之; ジチエノゲルモールを含む D-A- π -A 型有機色素の合成と DSSC への応用; 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日 - 27 日, 京都
 - 村上和也, 大下浄治, 大山陽介; 14 族元素架橋ピピリジルを核とした新規 π 共役材料の探索; 2015 年日本化学会中国四国支部大会, 2015 年 11 月 14 日 - 15 日, 岡山
 - M. Nakamura, Y. Ooyama, J. Ohshita, IKCOC-13, 2015 年 11 月 9 日 - 13 日, 京都
 - 中島真実, 大面隆範, 内藤裕義, 大下浄治, ジシラノピチオフエンをドナーとする新規 D-A 型ポリマーの合成及び物性, 第 34 回無機高分子研究討論会, 2015 年 11 月 5 日 - 6 日, 名古屋
 - J. Ohshita, K. Murakami, M. Nakashima, Synthesis of Si- and Ge-Bridged Bithiophene and Bipyridyl, The 5th Asian Silicon Symposium, 2015 年 10 月 18 日 - 21 日, Jeju (Korea), 招待講演
 - 安達洋平, 大下浄治, 大山陽介, 播磨裕; ジシラン架橋部位を有する新規ポリマーの合成と色素増感太陽電池への応用; 第 6 回薄膜太陽電池セミナー 2014, 2014 年 10 月 15 日 - 16 日, 広島
 - 中島真実, 大下浄治, 田中大樹; ジシラン架橋ピチオフエン構造をドナーに有する D-A 型ポリマーの合成及び応用; 第 6 回薄膜太陽電池セミナー 2014, 2014 年 10 月 15 日 - 16 日, 広島
 - 安達洋平, 大下浄治, 大山陽介, 播磨裕; ジシラン架橋ピチオフエン骨格を有するポリマーの合成と色素増感太陽電池への応用, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 24 日 - 26 日, 長崎
 - M. Nakashima, J. Ohshita, H. Fueno, K. Tanaka, Synthesis and Properties of D-A Type Polymers Containing Disilane-Bridged Bithiophene as The Donor Unit, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry, 2014 年 8 月 3 日 - 8 日, Berlin (Germany)

〔学会発表〕(計 11 件)

- 安達洋平, 大山陽介, 大下浄治; ジチエノゲルモールを含む D- π -A- π -A 型有機

〔図書〕(計 1 件)

- Y. Adachi, J. Ohshita; Ge and Sn in

Conjugated Organic Materials; in
*Main Group Strategies towards
Functional Materials* ed by T.
Baumgartner, F. Jaekle, Wiley, 2017,
in press.

〔その他〕

ホームページ等

http://home.hiroshima-u.ac.jp/orgmtrls/Ohshita_Group/Ohshita_Group-Home.html

6 . 研究組織

(1)研究代表者

大下 浄治 (OHSHITA, Joji)

広島大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90202376