

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620204

研究課題名(和文)らせん状両極性有機半導体の創製と高耐久性有機薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文)Development of bipolar organic semiconductors with helical conformations and their application to highly durable organic photovoltaics

研究代表者

加納 重義 (Kanoh, Shigeyoshi)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：50115226

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、有機薄膜太陽電池に半永久的な安定性を賦与するため、正孔と電子の両方のキャリアを輸送可能な新材料“らせん状両極性半導体”の開発を目指して研究を行った。本研究により、らせん状ポリマーの主鎖骨格に沿って、半導体ユニットを規則配列させる手法を確立した。さらに、半導体ユニットがサブマイクロメートルオーダーに渡って“超高密集積化”することも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：This research objective is a development of novel helical bipolar materials, which can transport both electric charges, hole and electron, to provide a high durability to organic photovoltaic devices. Through this research, we succeeded in a regularly twisted arrangement of semiconducting oligothiophene units through a higher-order structural control of amino acid-based polyisocyanides. The efficient interactions of the π -stacking between the oligothiophene pendants and the hydrogen bonding between the pendant amide groups would likely be required to arrange the semiconducting pendants into the helically-twisted fashion.

研究分野：高分子化学

キーワード：ポリペプチド 高次構造 オリゴチオフエン 有機半導体 太陽電池 電子ドナー 電子アクセプター

1. 研究開始当初の背景

持続可能な低炭素社会の構築に向け、“グリーンエネルギー生成の最有力候補である太陽光発電”の効率化が喫緊の課題となっている。太陽電池は、発電層の違いにより様々なタイプに分類される。中でも、2種(p型及びn型)の有機半導体の混合薄膜により発電層が構成される「有機薄膜太陽電池」は、従来の無機系太陽電池と比べて、軽量化・大面積化・カラフル化・フレキシブル化の達成が期待できるため、次世代型電池として大きな注目を集めている。

有機薄膜太陽電池の発電効率を向上させるためには、光照射により発生した“正孔と電子”を失活させることなく電極まで輸送する経路を構築することが重要となる。一般的な電荷輸送経路として、p型及びn型の2種類の半導体材料が数十nm程度でランダムに相分離したバルクヘテロ接合型が採用されてきた。しかし、このナノ相分離構造は最安定状態ではなく、太陽電池の期待寿命(数年)の間、理想的なモルフォロジーを保持することは非現実的である。実際、発電層を構成する2種類の半導体材料の混合形態(モルフォロジー)は時間とともに変化していき、それぞれの成分同士で凝集するようになる。大抵の場合、数時間から数日で光電変換効率は50%以下に減衰する。このような“モルフォロジーの不安定性”こそが、“有機薄膜太陽電池の低耐久性の主要因”に他ならない。本太陽電池を実用化するためには、耐久性を高めることが絶対条件となるが、“モルフォロジー制御”の必要性に囚われている限り、実用に耐えうる太陽電池素子を開発することは難しい。このような現状が背景にあった。

2. 研究の目的

有機薄膜太陽電池を実用化するためには、“半導体成分のモルフォロジー制御”から脱却した高耐久な有機薄膜太陽電池開発を推進する必要がある。本課題では、有機薄膜太陽電池に半永久的な安定性を賦与するため、正孔と電子の両方のキャリアを輸送可能な新材料“らせん状両極性半導体”の開発を目的

としている。本アプローチの場合、単一の材料で発電層を構成できるので、モルフォロジー制御を考慮する必要がなく、太陽電池性能の恒久化を実現することができる。申請者がこれまで携わってきた「新規半導体材料開発」と「 π 共役ユニットのらせん状超高密集積」の経験を活かせば、「p型とn型半導体成分を共有結合で連結したユニット(p/n連結ユニット)」を剛直ならせん高分子の側鎖に高密度に導入することは十分に可能である。この場合、得られるポリマー内で、二種の半導体成分が必然的に同心二重円状に配列することになり、本研究で提案する“らせん状両極性半導体”の誕生となり得る。さらに、らせん分子を基板に対して垂直配向させることで、電荷輸送経路を極限まで短くすることができる。つまり、光照射により発生する電荷を能率的に電極まで輸送可能となり、発電効率の向上も期待できる。

3. 研究の方法

以上の背景と課題を踏まえ、「材料面から有機薄膜太陽電池の高性能化」を目指すため、下記二つの研究課題を推進してきた。以下、各々の課題で得られた研究成果について詳述する。

- (1) ポリペプチド主鎖骨格を用いたらせん状有機半導体材料の開発
- (2) ポリイソシアニド主鎖骨格を用いたらせん状有機半導体材料の開発

4. 研究成果

- (1) ポリペプチド主鎖骨格を用いたらせん状有機半導体材料の開発

構成チオフェン環数の異なるアミノエチル基含有オリゴチオフェン(OT)ユニット(1a及び1b)を合成し、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物及びCbz-Lys-OHとのイミド化反応、続く環化反応を行うことにより側鎖にp/n連結ユニットを導入したN-カルボキシ- α -アミノ酸無水物(3a及び3b)の合成を行った(図1)。得られたモノマーの開環重合、開始剤として*n*-butylamineを用い、テトラヒドロフラン(THF)中、室温条件下で行うこと

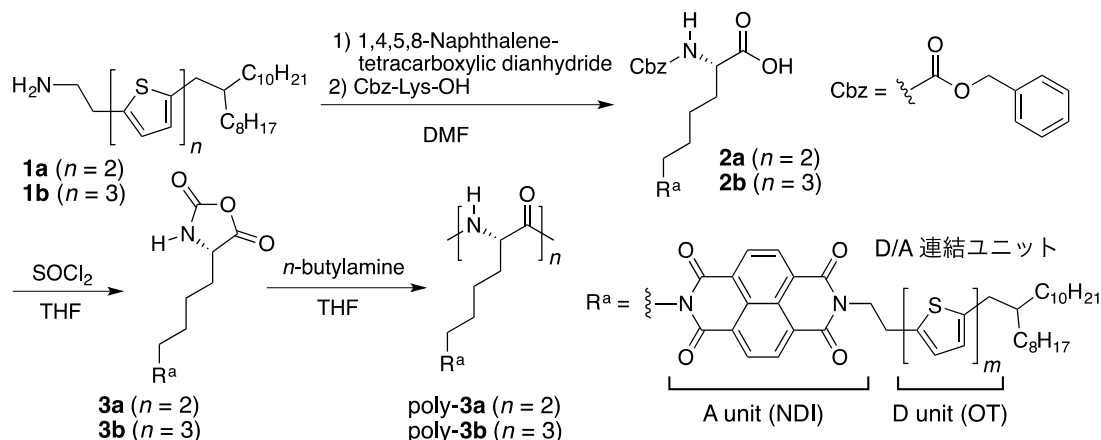


図1. Poly-3の合成経路。

により、ポリペプチド誘導体 (poly-3a 及び poly-3b) を得た。構成チオフェン環数が 4 つ以上 ($m = >4$) のモノマー合成を試みたが、一般的な有機溶媒に対する溶解性が極めて低く、精製及び続く重合を行うことができなかった。

3a 及び 3b の開環重合は定量的に進行し、良好な収率で poly-3a 及び poly-3b を得ることができた。得られたポリマーはクロロホルムや THF 等の有機溶媒に対して良好な溶解性を有し、サイズ排除クロマトグラフィーにより算出した各ポリマーの数平均分子量は、 3.2×10^5 (poly-3a) 及び 4.6×10^5 (poly-3b) であった。

モノマー前駆体及びポリマーの円二色性 (CD) 及び吸収スペクトルを THF 溶液中で測定した結果を図 2 に示す。2a 及び 2b は明確な CD 吸収を示さなかったのに対して、対応するポリマーにはいずれも明確なコットン効果が観測されることが分かった。ポリマー濃度を 0.02–2.0 mM の範囲で変化させても各スペクトルにほとんど変化が見られないことから、ポリマーで観測された CD 吸収は、分子会合によるものではなく、分子内の不斉なコンホメーションに起因するものと考えられる。ポリマー主鎖の吸収領域 (<220 nm) には、ポリペプチドが高次構造を形成していることを示唆する特徴的な CD 吸収が観測され、側鎖に導入した p/n 連結ユニットの吸収領域 (>280 nm) にも明確なコットン効果が観測されていることから、p/n 連結ユニットは、高次構造を形成する主鎖骨格に沿って不斉な環境に配列していることが明らかとなった。また、poly-3a と比べて poly-3b の方が p/n 連結ユニットに由来する CD 強度が増大しており、これは構成チオフェン環数が増えたことにより、側鎖間の π - π スタッキングが効率的に作用したためだと推察される。3b 及び poly-3b の IR スペクトルを図 3 に示した。1630 cm^{-1} 付近に、ポリペプチド骨格が β シート構造を形成していることを示唆するピークが観測されており、CD スペクトルの結果とも

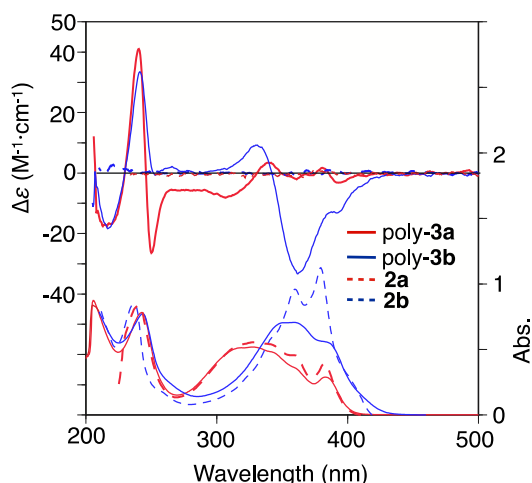


図 2. THF 溶液中における poly-3 及び 2 の吸収及び CD スペクトル ([poly-3] = [2] = 0.2 mM, 25 °C).

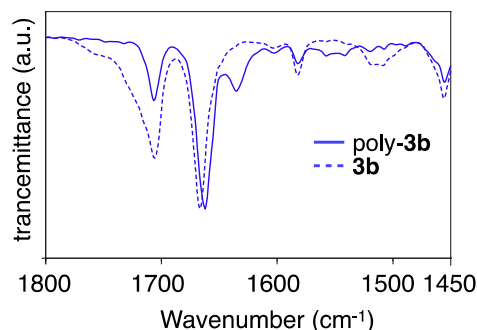


図 3. クロロホルム溶液中における poly-3b 及び 3b の IR スペクトル。

一致している。以上の結果から、本ポリマーはポリペプチドに特有の高次構造を形成しており、ポリマー主鎖に沿って側鎖の p/n 連結ユニットが不斉な環境で配列していることが示唆された。しかし、現状では目的に掲げたらせん構造制御には成功していない。そこで次項に示す、「ポリイソシアニド」の側鎖に半導体ユニットを導入した新たな分子設計に基づいたポリマーの合成について検討を行った。

(2) ポリイソシアニド主鎖骨格を用いたらせん状有機半導体材料の開発

「図 4 上に示すキラルなイソシアニドモノマー (4L 及び 4D)」の重合により、全ての主鎖原子上に半導体成分 (ここでは、汎用される OT ユニットを用いた) を含有するポリイソシアニドの合成を行った。主鎖コンホメーションを“らせん構造”に制御できれば、半導体ユニットの超高密集積化を実現できると考え、重合条件を徹底的に精査した。これまで、「有機半導体の高密度積化を狙った側鎖型高分子半導体」は多数報告されているが、ランダム主鎖構造を有するものがほとんどであり、また、半導体成分を全ての主鎖原子上に導入した例は皆無であった。「全主鎖原子上への半導体成分導入」に、さらに「らせん構造制御」の新概念を組み合わせることで、これまででない“超高密集積化”の実現を狙った点が本課題の独創的な点と言える。L-及び D-アラニンから誘導されるキラルなイソシアニド (4L, 4D) を重合する際、その仕込みモル比が、得られるポリマーの主鎖構造に非常に敏感に影響を及ぼすことを見出した。具体的には、モノマー比 4L/4D = 0.90/0.10 の重合により得られた poly-4L_{0.90} は、らせん構造を形成せず、そのサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 曲線は単峰性 (M_p : 5.2×10^4) を示した。また、重合の進行とともに残存モノマー中の 4L の割合が増加することが確認され、ランダムコイルポリマーの成長反応においては、マイナー成分 (この場合、4D) が選択的に消費されることが分かった。さらに、4D のモノマー仕込み比を 2% に低下させた場合にも (poly-4L_{0.98})、らせんポリマーが全く生成しないことを CD 検出器を接続した SEC 測定から確認している。詳細に検討を行った結果、

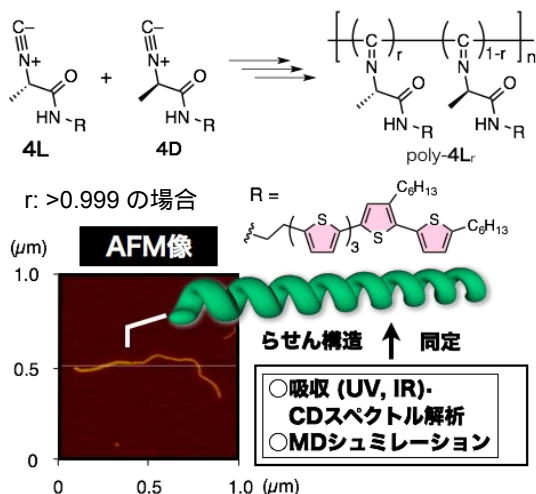


図 4. Poly-4L_r の合成と得られたポリマー (poly-4L_{r>0.999}) の AFM 観察結果.

ほぼ定量的に右巻きらせんポリマーを得るためには、4D の仕込み比を 0.5% 以下に抑える必要があることが明らかとなった。因に、いずれの重合系においてもモノマーがほぼ完全に消費されていることを確認している。以上の結果は、モノマーのエナンチオマー組成比が、得られるポリマーのらせん構造形成に非常に敏感に影響を及ぼすことを意味しており、おそらく、ホモキラルなユニットが長周期に渡って連続的に配列することで、側鎖間の水素結合及びπ-πスタッキング相互作用が効果的に作用し、らせん構造の安定化に大きく寄与したものと考えている。

さらに、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察 (図 4 下) や分子動力学 (MD) シミュレーション結果から、p 型 OT ユニットが本ポリマーのらせん状主鎖に沿って、サブマイクロメートルオーダーに渡って“超高密集積化”していることが示唆された。今後、p 型 OT ユニートを、p/n 連結側鎖に置き換えることで、最終目的である“らせん状両極性半導体”の開発を目指す。

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)

[学会発表] (計 3 件)

- 和田侑也・高木遊学・井改知幸・前田勝浩・加納重義，アミノ酸から誘導される光学活性イソシアニドモノマーの共重合を基軸としたらせんポリマーの合成，第65回高分子学会年次大会，2016年5月25日，神戸国際会議場・展示場 (兵庫)
- 和田侑也・高木遊学・井改知幸・前田勝浩・加納重義，Synthesis of Helical Polymers through Copolymerization of Amino Acid-Based Isocyanide Monomers，超分子による革新的マテリアル開発の拠点形成国際シンポジウム，2016年3月10日，しいのき迎賓館 (石川)
- 松井伶士那・井改知幸・前田勝浩・加納

重義，ポリペプチドの構造特性を利用した電子ドナー及びアクセプターユニットの同時規則配列，第64回高分子学会年次大会，2015年5月29日，札幌コンベンションセンター (北海道)

[その他]

ホームページ等

<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab5/lab5.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加納 重義 (KANOH, Shigeyoshi)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：50115226

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし