

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350097

研究課題名(和文) 14族無機元素と電子系の組み合わせによる新奇有機薄膜太陽電池材料の開発

研究課題名(英文) Development of New Materials for Organic Thin-Film Solar Cells Based on Combination of Group 14 Inorganic Elements and pi-Electron Systems

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) 15,700,000円、(間接経費) 4,710,000円

研究成果の概要(和文)：ケイ素またはゲルマニウムで架橋した電子系を基にする共役ポリマーを合成し、光エネルギー移動や電荷移動、薄膜でのホール移動度の測定から、バルクヘテロ接合(BHJ)型の有機薄膜太陽電池のホスト材料としての可能性を検討した。このうち、ビチオフェンを分子内架橋したユニットをドナーとするドナー-アクセプターポリマーとPC71BMのブレンド膜を用いたBHJ-型有機薄膜太陽電池は、最高で光電変換効率6.38%の良好な性能を示した。

研究成果の概要(英文)：Conjugated polymers containing Si- or Ge-bridged pi-electron systems were prepared. Photo energy transfer and film hole mobility of the polymers were examined, showing the potential utility of the polymers as host materials of bulk hetero junction-type organic thin film solar cells. Of those, D-A type polymers that contain bridged bithiophene units as the donor, exhibited good photovoltaic properties as blend films with PC71BM. The maximal power conversion efficiency reached 6.38%.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：機能性有機材料 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 BHJ (バルクヘテロ接合) 型のは、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%近い光電変換効率を持つ素子作製の報告も見られるが、その高効率化・実用化のためには、解決すべき課題も多く、さらなる材料開発への努力が必要であり、新しいアイデアに基づく展開が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、Si・Ge などの無機元素と電子系との軌道相互作用を特徴とする分子設計によって、新奇で高効率の有機太陽電池材料を開発するための概念を確立し、実際にこれを応用して新材料を創出することを目的とする。現在知られている有機太陽電池には、様々な種類があるが、特に BHJ 型の有機薄膜太陽電池を研究対象として、電荷分離と電荷移動に携わるポリマーからオリゴマーレベルのホスト材料に焦点を当て、BHJ-有機薄膜太陽電池のホストポリマー材料の新しい合成・設計指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

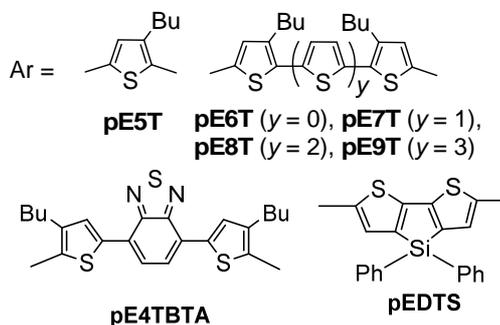
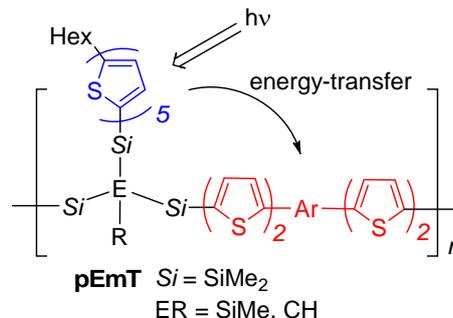
上記の目的のため、これまでの研究成果とシミュレーションによる分子設計に基づいて、Si・Ge で架橋した新規な電子系の構築とポリマー化を行い、その物性・電子状態を明らかにするとともに、その結果、有望と考えられる材料に関しては、それを用いた BHJ-有機薄膜太陽電池デバイスの作製とデバイス評価を行った。

4. 研究成果

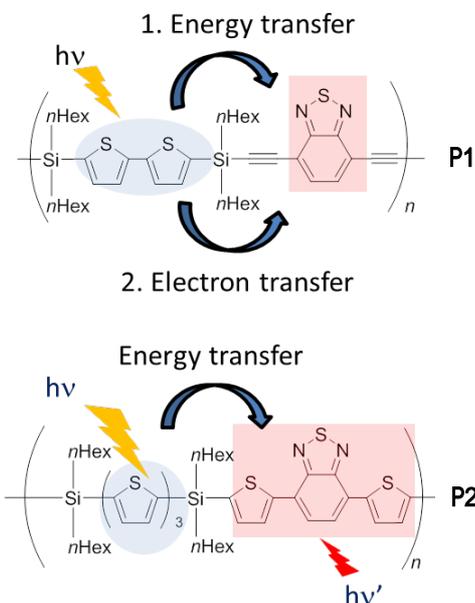
ケイ素架橋 電子系の構築と高分子化

以前の合成研究とシミュレーションから有望と考えられる骨格からなるポリマーとして、オリゴチオフェンをオリゴシラン鎖で架橋した新規な分岐状ポリマーを各種合成し、それらの光学特性を検討した。その結果、側鎖のオリゴチオフェンからより長鎖の内部オリゴチオフェンへの効率の良い光励起エネルギー移動が確認され、光捕集能が明らかになった。さらに、アクセプター性の電子系を主鎖に導入した pE4TBTA と pEDTS では、より速やかなエネルギー移動が見られた。また、これらのポリマーのスピンコート膜が移動度はそれほど高くないが、p-型の有機薄膜トランジスタの活性層として利用できることを見出した。これらの性質は、有機薄膜太陽電池のホスト材料として必要なもので、この電子系をオリゴシラン鎖で分岐上に架橋するという骨格の有効性を示した。

なお、架橋 Si 鎖の中心の元素については、Si でも C でも同様のポリマー物性・機能を示した。おそらく、Si の軌道相互作用と C の場合の電子系同士の空間的な相互作用の向上が相殺して作用した結果と考えられる。中心元素を Ge に換えることも試みたが、反応の選択異性等の問題から、合成には至っていない。今後の課題である。

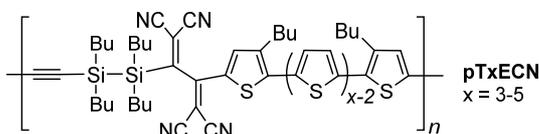


このように、ケイ素架橋 電子系を骨格とするポリマーは、興味深い特性を示したが、光励起による電荷分離状態の確認には至らなかった。また、フラレンとの光励起状態での相互作用を期待して、混合による蛍光スペクトルの変化を検討したが、同じように確認が得られなかった。そこで、Si 鎖を短くして、電子系間の相互作用を促進することを検討するため、以下に示すポリマー P1 と P2 を合成した。



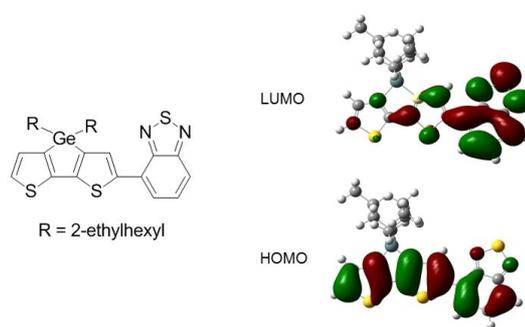
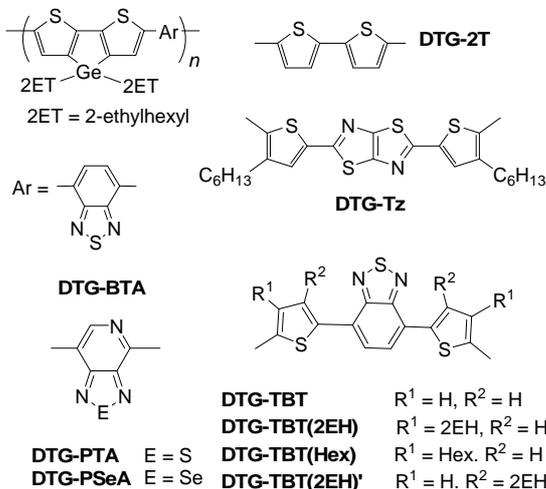
非常に興味深いことに、これらのポリマーでは、電子系の種類に応じて、エネルギー移動と電子移動が起こることが分かった。ポリマー-P1 では、これらが並列して進行し、最終的に効率よく電荷分離状態を形成する。一方、ポリマー-P2 では、エネルギー移動が支配的であった。これらのことは、電子系の HOMO および LUMO のエネルギーレベルの違いによることが、モデルによるシミュレーションおよびオリゴマーモデルの合成と物性評価から明らかになった。以上の結果は、モノシラン架橋が光捕集機能や電荷分離機能の発現に有効であることを示している。しかし、実際にこれらのポリマーを用いて BHJ-PSC を作製したところ、太陽電池としての活性は、ほとんど見られなかった。光吸収領域の拡大や製膜性の向上などを図る必要がある、現在検討を続けている。

その他に、シアノ基をアクセプターとする新しいタイプの D-A 型ポリマー-pTxECN の合成にも成功した。

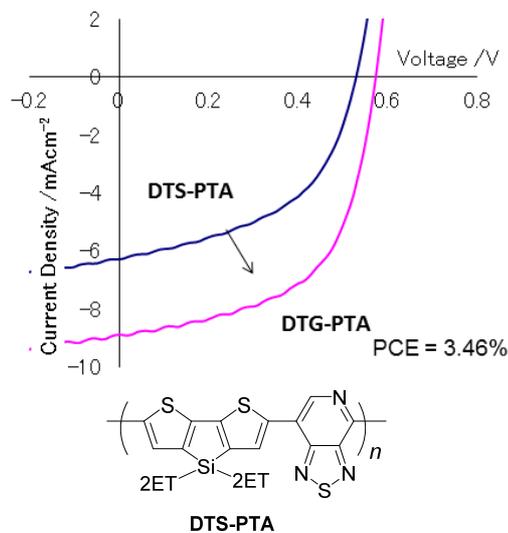


ゲルマニウム架橋ポリマーの合成

Ge 架橋ピチオフェン (DTG) を D-A 型のポリマーのドナーとして、世界で初めて採用し、各種のアクセプターと組み合わせてポリマー合成を行い、太陽電池へと応用した。以下には、合成したポリマーと D-A 構造モデルのシミュレーションの結果を示している。HOMO, LUMO で軌道の偏りが見られ、DTG と代表的なアクセプターであるベンゾチアジアゾールとの間で D-A 型の相互作用が有効に機能していることが分かる。続いて、得られたポリマーと PC₇₁BM との混合膜を活性層とした BHJ-有機薄膜太陽電池を作製した (ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC71BM/LiF/Al)。その結果、ポリマー-DTG-TBT を用いた場合に最高 3.83% の光電変換効率を得ることができた。



DTG の Si 等価体である DTS は、以前から BHJ-有機薄膜太陽電池用の D-A 型ポリマーのドナーユニットとして検討されている。今回、DTG-PTA の Ge を Si に換えたポリマー-DTS-PTA を合成し、比較したところ、Ge-ポリマーでよりよい光電変換特性が見られた。各種の解析からフィルム状態でのポリマー鎖間の相互作用の大きさに起因するホール移動度の大きさが原因と判断できた。下にそれぞれのポリマーと PC₇₁BM のブレンド膜を用いた BHJ-有機薄膜太陽電池の J-V プロットを示す。起電圧の向上とともに電流密度の大幅な増加が素子性能の改善に大きく貢献していることが分かる。

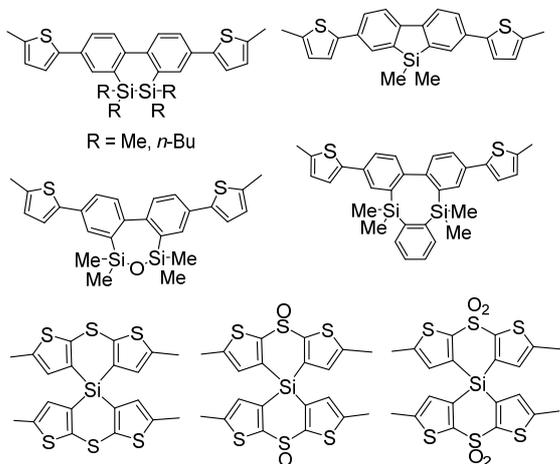


また、Ge を Si-Si 結合に換えたポリマーを合成したところ、6.38% という高い変換効率を達成することができた。現在、素子構造の最適化を行っている。

その他

他に、D-A 型ポリマーの新しいドナーユニットとして、以下の骨格を合成した。これらの光学的特性を検討したところ、架橋イオウ元素の酸化状態および架橋 Si 鎖長によって、電子状態を調整することが可能であることが分かった。

また、ジシラン架橋ピフェニル誘導体では、Si-Si 結合に反応性があることが分かった。分子変換を用いたさらなる展開が可能と考えられる。



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 10 件)

F.-B. Zhang, J. Ohshita, M. Miyazaki, D. Tanaka, Y. Morihara, Effects of substituents and molecular weight on the optical, thermal, and photovoltaic properties of alternating dithienogermole-dithienylbenzothiadiazole polymers, *Polym. J.*, 査読有, 印刷中, doi: 10.1038/pj.2014.35

J. Ohshita, M. Nakashima, D. Tanaka, Y. Morihara, H. Fueno, K. Tanaka; Preparation of D-A Polymer with Disilanobithiophene as New Donor Component and Application to High-voltage Bulk Heterojunction Polymer Solar Cell, *Polym. Chem.*, 査読有, **2014**, *5*, 346 - 349, doi: 10.1039/c3py01157.

J. Ohshita, F. Kaneko, D. Tanaka, Y. Ooyama, Preparation and photo-induced energy and electron transfer of new donor-silicon-acceptor polymers, *Asian J. Org. Chem.*, 査読有, 印刷中, doi: 10.1002/ajoc.201300288 (Chemistry Views に紹介)

J. Ohshita, T. Kajihara, D. Tanaka, Y. Ooyama; Preparation of poly(disilanylenetetracyanobutadienyleneoligothienylene)s as new donor-acceptor type organosilicon polymers, *J. Organomet. Chem.*, 査読有, **2014**, *749*, 255-260, doi: 10.1016/j.jorganchem.2013.10.007.

J. Ohshita, M. Miyazaki, Fei-Bao. Zhang, D. Tanaka, Y. Morihara, Synthesis and Properties of Dithienometalloylene-Pyridinochalcogenadiazole Alternate Polymers, *Polym. J.*,

査読有, **2013**, *45*, 979-984, doi: 10.1038/pj.2013.13.

J. Ohshita, Y. Tominaga, D. Tanaka, T. Mizumo, Y. Fujita, Y. Kunugi, Synthesis and optical properties of organosilicon oligothiophene branched polymers, *J. Organomet. Chem.*, 査読有 **2013**, *736*, 50-54, doi: 10.1016/j.jorganchem.2013.03.007.

K.-H. Lee, J. Ohshita, D. Tanaka, Y. Tominaga, A. Kunai, Synthesis and optical properties of spirobi(dithienometalloylene)s and spirobi(dithienothiametalloylene)s, *J. Organomet. Chem.*, 査読有, **2012**, *710*, 53-58, doi: 10.1016/j.jorganchem.2012.03.012.

J. Ohshita, K. Murakami, D. Tanaka, H. Yoshida, Synthesis and Reactions of Silicon-Bridge Dithienylbiphenyls. Fine Turning of Electronic States by Bridging Silicon Chain Lengths, *Heterocycles*, 査読有, **2012**, *86*, 1167-1176, doi: 10.3987/COM-12-S(N)72.

J. Ohshita, Y.-M. Hwang, T. Mizumo, H. Yoshida, Y. Ooyama, Y. Harima, Y. Kunugi, Synthesis of Dithienogermole-containing π -Conjugated Polymers and Applications to Photovoltaic Cells, *Organometallics*, 査読有, **2011**, *30*, 3233-3236, doi: 10.1021/om200081b.

Y.-M. Hwang, J. Ohshita, Y. Harima, T. Mizumo, Y. Ooyama, Y. Morihara, T. Izawa, T. Sugioka, A. Fujita, Synthesis, characterization, and photovoltaic applications of dithienogermole-dithienylbenzothiadiazole and -dithienylthiazolothiazole copolymers, *Polymer*, 査読有, **2011**, *52*, 1360, doi: 10.1016/j.polymer.2011.07.009.

[学会発表](計 24 件)

中島真実, 大下浄治, 田中大樹, ジシラン架橋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, 日本化学会第94春季年会, 2014年, 3月27日-30日, 名古屋

金子文弥, 大下浄治, 大山陽介, 田中大樹, Donor-Si-Acceptor型ポリマーの合成と分子内電荷移動及びエネルギー移動, 第32回無機高分子研究討論会, 2013年11月7日-8日, 東京

中島真実, 大下浄治, 村上和也, 田中大樹, 田中一義, 笹野博之, Synthesis of D-A Conjugated Polymers Having the Disilane Bridged Bithiophene Structure, 第60回有機金属化学討論会, 2013年9月12日-14日, 東京

金子文弥, 大下浄治, 大山陽介, 田中

大樹, 光捕集機能を有するケイ素架橋ポリマーの合成, 第 37 回有機電子移動化学討論会, 2013 年 6 月 20 日-21 日, 岡山

金子文弥, 大下浄治, 大山陽介, 田中大樹, 光捕集機能を有するケイ素架橋ポリマーの合成, 第 2 回 JACI/GSC シンポジウム, 2013 年 6 月 6 日-7 日, 大阪
中島真実, 大下浄治, 村上和也, 田中大樹, ジシラン架橋ピチオフェン骨格を有する D-A 型ポリマー, 第 2 回 JACI/GSC シンポジウム, 2013 年 6 月 6 日-7 日, 大阪

金子文弥, 大下浄治, 大山陽介, 田中大樹, 光捕集機能をもつ新規 D-Si-A 型ポリマーの合成, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日-25 日, 滋賀
中島真実, 村上和也, 大下浄治, ジシラン架橋したピフェニル・ピチオフェンを含む 共役ポリマーの合成, 第 6 回有機電子系シンポジウム, 2012 年 12 月 15 日-16 日, 愛媛

J. Ohshita, Applications of Dithienometalloles as Polymer Solar Cell Materials, 第 3 回機能性物質創成研究拠点国際シンポジウム(招待講演), 2012 年 12 月 10 日-11 日, つくば

大下浄治, 14 族元素の特性を活かした有機太陽電池材料へのアプローチ, 物質・デバイス領域共同研究拠点 H24 年度物質機能化学研究領域第 1 回研究集会(招待講演), 2012 年 11 月 29 日, 福岡
梶原知成, 小田祐一郎, 田中大樹, 大山陽介, 大下浄治, アクセプターとしてテトラシアノブタジエニル基を用いた D-A 型有機ケイ素ポリマーの合成, 第 31 回無機高分子研究討論会, 2012 年 11 月 8 日-9 日, 東京

宮崎真行, 大下浄治, 張 飛豹, 田中大樹, ジチエノグルモールを有する新規共役系高分子の合成と有機薄膜太陽電池への応用, 第 31 回無機高分子研究討論会, 2012 年 11 月 8 日-9 日, 東京
村上和也, 大下浄治, 吉田弘人, 大山陽介, 水雲智信, Si-Si 結合へのベンザインの挿入反応を用いた新規環状有機ケイ素化合物の合成, 第 59 回有機金属化学討論会, 2012 年 9 月 13 日-15 日, 大阪

金子文弥, 大下浄治, 田中大樹, 大山陽介, 水雲智信, 播磨 裕, ドナー-ケイ素-アクセプター型化合物の合成と光学的特性の評価, 第 36 回有機電子移動化学討論会, 2012 年 6 月 21 日-22 日, 東京

Fei-Bao Zhang, J. Ohshita, Y. Morihara, A. Fujita, H. Ogi, Synthesis, Characterization and Photovoltaic Applications of Dithienogermole-containing Polymers,

THE 10TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON HETEROATOM CHEMISTRY, 2012 年 5 月 20 日-25 日, 京都

M. Miyazaki, J. Ohshita, Y. Morihara, A. Fujita, H. Ogi, Synthesis of Dithienometalole-Pyridinothiadiazole Alternate Polymers for Organic Photovoltaics, THE 10TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON HETEROATOM CHEMISTRY, 2012 年 5 月 20 日-25 日, 京都

富永勇太, 水雲智信, 大下浄治, 電子供与性基と電子求引性基を有する非対称型ジチエノシロール誘導体の合成と発光特性, 日本化学会第 92 回春季年会, 2012 年 3 月 25 日-28 日, 東京

J. Ohshita, Synthesis of Dithienometalloles as New Conjugated Materials, The 7th International Symposium on Integrated Synthesis (招待講演), 兵庫, 2011 年 10 月 9 日-10 日

田中大樹, 大下浄治, 大山陽介, 播磨 裕, 森原 靖, 伊澤隆文, 杉岡 尚, ドナーアクセプター構造を有する新規有機ケイ素ポリマーの合成と有機太陽電池への応用, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 28 日-30 日, 岡山

大下浄治, ジチエノグルモールを含む 共役ポリマーの合成と薄膜太陽電池への応用, 第 60 回高分子討論会(依頼講演), 2011 年 9 月 28 日-30 日, 岡山

21 富永勇太, 水雲智信, 大下浄治, 小林憲史, 東村秀之, 電子求引性置換基を有するジチエノシロール誘導体の合成と発光特性, 第 58 回有機金属化学討論会, 2011 年 9 月 8 日-10 日, 名古屋

22 J. Ohshita, Synthesis and Applications of Dithienometalloles, The 6th Japan-Taiwan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules (招待講演), 2011 年 8 月 17 日-20 日, 東広島

23 J. Ohshita, Synthesis, Optical Properties, and Functionalities of Dithienometalloles, The 14th Asian Chemical Congress (招待講演), 2011 年 8 月 3 日-5 日, バンコク(タイ)

24 J. Ohshita, Synthesis and Functionalities of Dithienosiloles and Related Compounds, 27th Workshop on Silicon Chemistry (招待講演), 2011 年 5 月 27 日-28 日, Wonju (韓国)

〔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・大学院工学研究院・教授
研究者番号： 90201376

(2)研究分担者

大山 陽介 (Ooyama Yousuke)
広島大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号： 60403581

水雲 智信 (Mizumo Tomonobu)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号： 90436676

(3) 連携研究者

播磨 裕 (Harima Yutaka)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号： 20156524

功刀 義人 (Kunugi Yoshihito)
東海大学・工学部・教授
研究者番号： 90243518