

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655183

研究課題名(和文) 側鎖間スタッキングに基づく自己組織化高分子の創製と有機薄膜太陽電池への応用

研究課題名(英文) Development of self-organized polymers based on pi-stacking between side chains and their application to organic photovoltaics

研究代表者

前田 壮志 (Maeda, Takeshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90507956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：機能性色素の卓越した光吸収能と凝集性に着目し、それらを側鎖に有するポリマーの設計・合成に関して検討するとともに、色素側鎖間の相互作用による凝集構造形成に関して検討した。その結果、側鎖に分岐型スクアリン色素を有するポリマーの合成に成功し、それらが自己組織化可能であることを明らかにした。得られた色素を側鎖に有するポリマーは、分岐構造及び隣接側鎖間の励起子カップリングにより広範囲に光捕集能を有することが明らかとなった。それらを電子ドナー材料に用いたバルクヘテロ接合型太陽電池は、ポリマーの吸収特性を反映して広範囲に分光感度を示し、同ポリマーが光電変換に寄与していることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Design, synthesis, and aggregation of novel polymers bearing functional dye pendant groups were investigated for electron donor materials in organic photovoltaics. Polymers having branched squaraine dyes as pendant groups were successfully obtained and confirmed to form aggregates between pendant dyes. These polymers exhibited panchromatic property originated from the exciton-coupling between two chromophores in branched dyes as well as between branched dyes in side chains. Conventional bulk heterojunction solar cells based on these polymers as electron donor materials showed wide spectrum response, indicating polymers bearing pendant dyes evidently contributed to the photo-electric conversion in cells.

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：自己組織化 自己組織化高分子 有機電子材料・素子 機能性有機材料 染料・顔料 色素・色材 電気・磁氣的機能 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電子ドナーと電子アクセプター材料からなる光活性層における光誘起電荷分離とそれに続く電荷移動に基づく光電変換素子であり、フレキシブルで低環境負荷型の太陽電池として注目されている。その光電変換能は、ドナー及びアクセプター材料の HOMO-LUMO エネルギー準位、光吸収能など化合物固有の物性に依存する。また、光活性層中における両材料の相分離状態は光誘起電荷分離と電荷移動特性に強く影響するため、その光電変換効率を左右する。よって、良好な光・電気化学特性及び結晶性等を付与するべく、各材料の構造最適化が盛んに行われている。アクセプター材料としてフラレン誘導体の有用性が確認されて以来、照度強度の大きい 700 nm 付近の太陽光を吸収可能なドナー性 π 共役系ポリマー材料の開発が進められている。また、最適なモルフォロジーの形成に向けては、半導体高分子のアルキル側鎖構造の最適化を通して制御されてきた。また、近年、より積極的にバルクヘテロ構造を構築するために、半導体高分子とポリスチレン等のブロック共重合体のマイクロ相分離を利用した例や、液晶性分子を利用した材料も報告されている。機能性色素は可視光領域に強い吸収を有することから、光電変換層への応用が早くから検討されている。これまでに申請者は、 π 共役系ポリマー及び機能性色素に関する研究を基盤として、スクアリリウム色素骨格を主鎖に組み込んだドナー性 π 共役系高分子を開発してきた。しかし、光活性層のモルフォロジーの改善等の課題が残されており、最適なモルフォロジー形成に向けたアプローチとして合目的でより積極的な手法の開拓が求められている。

2. 研究の目的

本課題では、有機薄膜太陽電池の高効率化に資する電子ドナー材料の設計指針を見出すべく、側鎖に機能性色素を有するポリマーの設計を行った(図1)。光捕集を担う機能性色素部位をペンダント基として用い、色素側鎖間の π スタッキングに基づく自己組織体の構築、さらに自己組織体形成に基づく光・電気化学特性や光活性層のモルフォロジーへの効果を明らかにすることを目的としている。また、機能性色素側鎖は、光捕集のみならず、光活性層中での光誘起電子移動や電

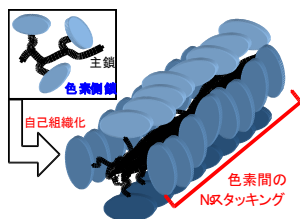


図 1. 側鎖間 π スタッキングに基づく自己組織化高分子

荷分離後の電荷移動を担い、それらの光・電気化学的挙動を精査し、構造最適化することを目的とした。

3. 研究の方法

本課題は、色素コンポーネントの光学特性や凝集性という色素特有の性質を利用し、高分子の分子鎖凝集構造を制御しようとするものであり、①側鎖となる色素の構造探索、②側鎖に色素を有するポリマーの合成と凝集構造の評価、③有機薄膜太陽電池への応用の3つの項目について研究を推進した。

①側鎖となる色素の構造探索

光捕集を担う機能性色素部位として、高い光吸収能と凝集性を有するスクアリリウム色素に着目した。スクアリリウム色素は比較的浅い HOMO 準位を持つが、光電変換能の向上には、HOMO を深くする必要がある。また、スクアリリウム色素は分子内電荷移動に起因したシャープで強い吸収を示し、光捕集能は広帯域の太陽光の一部の波長域のみに限られていた。本課題では、それらの欠点を改善すべく、深い HOMO レベルを有し、可視光から近赤外領域までを広範に光吸収能を持つスクアリリウム色素の合成を行った。

②側鎖に色素を有するポリマーの合成と凝集構造の評価

①で設計・合成したスクアリリウム色素を側鎖に有するポリマーを合成するには、重合反応条件において副反応等を起こすことなく、色素骨格が保持される必要がある。本課題では、ノルボルネン誘導体の Grubbs 触媒を用いたオレフィンメタセシスを重合に利用した。スクアリリウム色素を有するノルボルネン誘導体を合成し、その重合を行った。さらに、得られたポリマーの凝集挙動を吸収スペクトルで検討した。

③有機薄膜太陽電池への応用

上記で得られたポリマー及びその低分子モデル化合物を電子ドナー材料、フラレン誘導体 (PCBM) をアクセプター材料とした光活性層からなるバルクヘテロ接合型太陽電池を試作し、その光電変換能を評価した。

4. 研究成果

①側鎖となる色素の構造探索

一般にスクアリリウム色素は四角酸と活性メチレンを有する複素環やアニリン誘導体との縮合反応で合成される。一般的なスクアリリウム系色素は比較的高い HOMO 準位を有する。これらを有機薄膜太陽電池へと応用した場合、高い HOMO 準位に起因して、セルの開放電圧が低下することがわかっている。より低い HOMO 準位を持つスクアリリウム色素の開発を目指して、本課題では従来の縮合反応ではなく、四角酸スズ誘導体とハロアレーンとの Pd 触媒カップリング反応により種々の新規スクアリリウム色素を合成した。このカップリング反応を用いて合成した直線的に π 共役系を拡張したスクアリ

リウム色素の HOMO 準位は依然として高いことが明らかとなった。一方、カルバゾール基の 3,6 位に四角酸残基を持つ分岐型スクアリリウム色素は従来のスクアリリウム色素より深い HOMO 準位を持つことが電気化学測定より明らかとなった (図 2)。

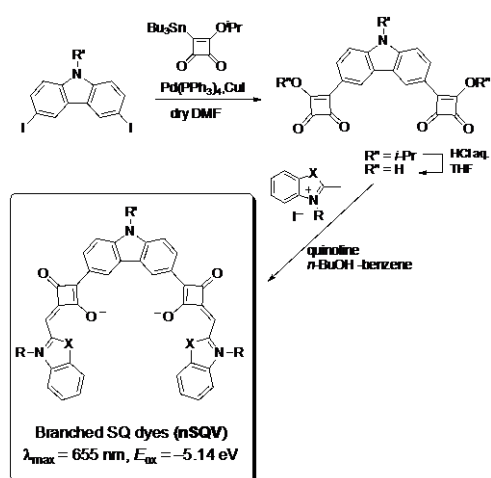


図 2. 分岐型スクアリリウム色素 (nSQV) の合成

また、その吸収スペクトルは従来のスクアリリウム色素とは異なり、可視光領域に 2 つ (520 nm, 655 nm) の極大吸収を示した (図 3)。これは、分岐型スクアリリウム色素を構成する 2 つのスクアリリウム発色団の励起子カップリングによるものと考えられる。このように、深い HOMO 準位を持ち、可視光領域の広範囲に強い吸収を示すスクアリリウム色素の開発に成功した。

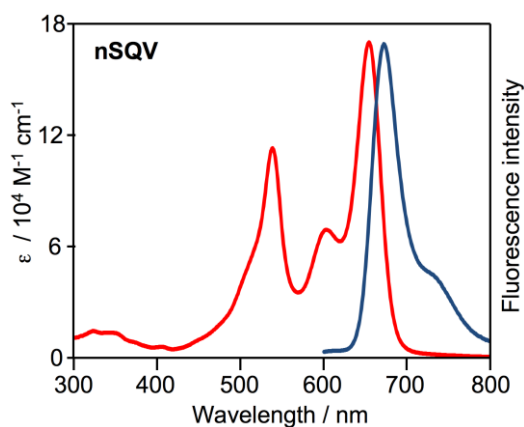


図 3. 分岐型スクアリリウム色素 (nSQV) の吸収 (赤線) 及び蛍光発光 (青線) スペクトル

②側鎖に色素を有するポリマーの合成と凝集構造の評価

カルバゾール基からなる分岐型スクアリリウム色素を側鎖の色素成分としたポリマーの合成を検討した。中性で穏和な条件で重合可能なオレフィンメタセシス重合を選択

した。重合性官能基としてノルボルネンを用い、Grubbs 触媒による重合を行い、メタノール不溶部として側鎖に分岐型スクアリリウムを有するポリマーの合成に成功した (図 4)。得られたポリマーは各種分光学的手法及び GPC 等により同定した。

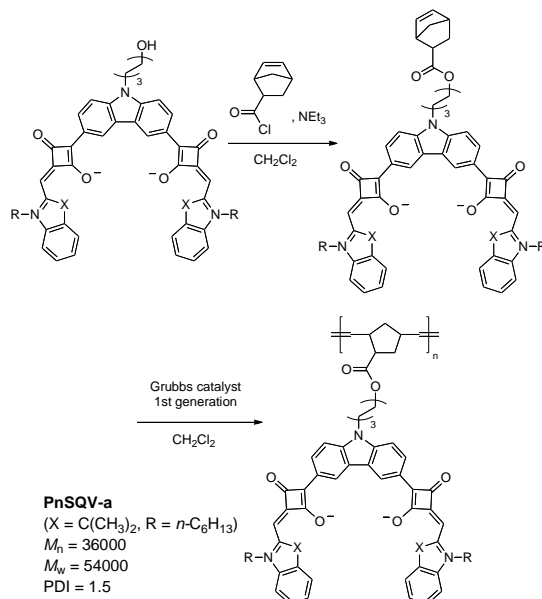


図 4. 分岐型スクアリリウム色素を側鎖に持つポリマー (PnSQV) の合成

これらのポリマーは、色素コンポーネントの光・電気化学特性を反映して、スクアリリウム色素としては深い HOMO 準位とパングロマティックな特性を示した。このポリマーの薄膜をスピンキャストにより作製し、その吸収スペクトルを測定したところ、溶液中のスペクトルを比較して著しくブロードな吸収を示した。この吸収挙動を評価するために、良溶媒のクロロホルムと貧溶媒のヘキサンを用いて吸収スペクトルの溶媒依存性について検討した。貧溶媒の比率が高くなるに従って、485 nm と 700 nm 付近の吸光度の増加と 650 nm 付近の吸光度の低下が観測された。

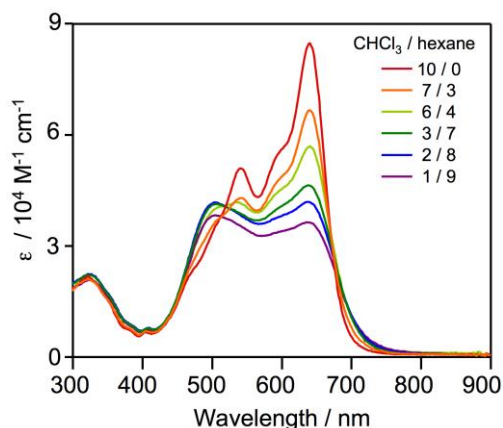


図 5. クロロホルムとヘキサンの混合比変化に伴う PnSQV の吸収スペクトル変化

これは色素間の励起子カップリングに由来する変化であると見られ、側鎖間で色素が凝集体を形成したことを示している。貧溶媒が過剰の条件では、薄膜の吸収スペクトルに近いスペクトル形となったことから、薄膜中では色素成分が凝集していることが強く示唆された。一方、低分子モデル色素である **nSQV** では、貧溶媒過剰の条件でも顕著なスペクトル変化を示さなかった。よって、**PnSQV** の色素間で引き起こされた凝集によるスペクトル変化はその高分子構造に由来することが示唆された。また、この凝集構造は熱アニーリングを施すことで一部解消し、さらに溶媒蒸気に曝すことで再凝集することが吸収スペクトルの変化から示された。このように、側鎖に分岐型スクアリリウム色素を有するポリノルボルネン誘導体では、色素が凝集構造を形成していることが明らかとなった。

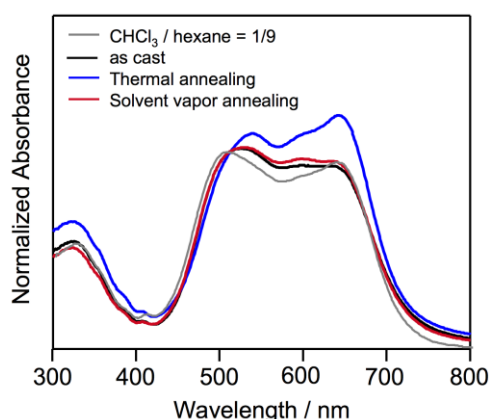


図 6. クロロホルムとヘキサンの混合比変化に伴う **PnSQV** の吸収スペクトル変化

③有機薄膜太陽電池への応用

得られた分岐型スクアリリウム色素及びそれらを側鎖に有するポリマーは、可視光の幅広い領域に吸収を示し、スクアリリウム色素として深い HOMO 準位を示す。よって、これらを電子ドナー材料し、アクセプター材料としてフラーレン誘導体 (PC_{61}BM) を用いてバルクヘテロ接合型太陽電池を作製・評価した。低分子分岐型スクアリリウム色素を用いた場合、パンクロマティックな特性を反映して、可視光の広範囲に分光感度が見られた。このように、分子内に元来備わっている2つクロモフォアによる励起子カップリングで分光感度を拡張した例は、代表者が知る限り報告がなく、新たな電子ドナー材料の設計指針に繋がるものと期待される。

分岐型スクアリリウム色素を側鎖に有するポリマーを用いたセルでは、低分子モデルと同様に可視光域の幅広い波長範囲で分光感度を示した。このことは、側鎖に色素を持つ高分子が、従来の主鎖型 π 共役系高分子と同様に電子ドナー材料として機能していることを明確に示している。現状ではそれらの

光電変換能は低い値に留まっているが、主鎖やスペーサーの構造の最適化等を通して、電子ドナー材料としての性能向上が見込まれる。

以上まとめると、本課題では目標としていた側鎖に色素を有するポリマーの合成に成功し、それらが自己組織化可能であることを明らかにした。また、Pd 触媒カップリング反応により2つの発色団を組み合わせることで、励起子カップリングにより吸収波長域を大幅に拡張できることが明らかとなった。本課題で得られた成果はいずれも基礎的な知見であるが、本課題を端緒として発色団の組み合わせによる新規機能性色素の開発や側鎖間 π スタッキングを通じた有機エレクトロニクス材料の開発等の応用展開が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① Maeda, T.; Nitta, S.; Nakao, H.; Yagi, S.; Nakazumi, H. Squaraine Dyes with Pirylium and Thiopyrylium Components for Harvest of Near Infrared Light in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C. in press.* (査読あり)
- ② Maeda, T.; Arikawa, S.; Nakao, H.; Yagi, S.; Nakazumi, H. Linearly π -extended squaraine dyes enable the spectral response of dye-sensitized solar cells in the NIR region over 800 nm, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 701–708. (査読あり)
- ③ Maeda, T.; Mineta, S.; Fujiwara, H.; Nakao, H.; Yagi, S.; Nakazumi, H. Conformational effect of symmetrical squaraine dyes on the performance of dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 1303–1309. (査読あり)
- ④ Nakao, H.; Maeda, T.; Nakazumi, H. Near-infrared-absorbing π -Extended Squarylium-based Dyes with Dicyanovinylene Substitution for Dye-sensitized Solar Cell Applications, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 25–27. (査読あり)
- ⑤ Maeda, T.; Tsukamoto, T.; Seto, A.; Yagi, S.; Nakazumi, H. Synthesis and Characterization of Squaraine-based Conjugated Polymers with Phenylene Linkers for Bulk Heterojunction Solar Cells, *Macromol. Chem. Phys.*, **2012**, *213*, 2590–2597. (査読あり)

[学会発表] (計12件)

- ① X. Chen, T. Maeda, S. Yagi, H. Nakazumi, Squarylium Dyes with Branched Structure Applied to Dye-sensitized Solar Cells, 85th JSCM Anniversary Conference, 2013年10月25日, Tokyo, Japan
- ② 北川翔一, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博

- 行, 対称型近赤外吸収スクアリリウム色素の低分子バルクヘテロ接合型太陽電池への応用, 色材協会創立85周年記念会議, 2013年10月24日, タワーホール船堀, 東京都
- ③ 新田翔平, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, 種々の複素環を有する新規非対称型スクアリリウム色素の光・電気化学特性と色素増感太陽電池への応用, 色材協会創立85周年記念会議, 2013年10月24日, タワーホール船堀, 東京都
- ④ T. Maeda, Structure-Property Relationship of Squaraine-Based Dyes for Organic Photovoltaics, 7th Workshop of Conjugated Oligomers and Polymers from Synthesis to Electronic Function (KOPO2013), 2013年9月17日, Zelligen-Retzbach, Germany,
- ⑤ 吉田 圭, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, バルクヘテロ接合型有機太陽電池用の新規カルバゾール架橋ビススクアリリウム系色素の合成およびそのポリマー化, 第62回高分子討論会, 2013年9月12日, 金沢大学, 金沢市
- ⑥ T. Maeda, H. Amitani, T. Tsukamoto, S. Yagi, H. Nakazumi, Low Band Gap Polymers Based on Squaraine and π -conjugated linkers as Electron Donors in Bulk Heterojunction Solar Cells, The 11th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2013年6月5日, Arcachon, France
- ⑦ 網谷仁志, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, 種々のスクアリリウム系色素からなる π 共役系高分子の光・電気化学特性, 第62回高分子学会年次大会, 2013年5月30日, 京都国際会館, 京都市
- ⑧ 瀬藤彩加, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, バルクヘテロ接合型太陽電池への応用を指向した対称及び非対称型スクアリリウム色素, 第62回高分子学会年次大会, 2013年5月30日, 京都国際会館, 京都市
- ⑨ 宮永恭平, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, 色素増感太陽電池への応用を指向した分岐構造を持つパンクロマティックなスクアリリウム系色素, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月23日, 立命館大学, 草津市
- ⑩ K. Miyanaga, T. Maeda, S. Yagi and H. Nakazumi, The Design and Synthesis of Novel Branched Squaryrium Dyes and Their Application to Dye-sensitized Solar Cells, 12th International Kyoto Conference on Organic Chemistry (IKCOC 12), 2012年11月13日, Kyoto, Japan
- ⑪ 前田壮志, 網谷仁志, 大森拓也, 八木繁幸, 中澄博行, 種々のスクアリリウム発色団を主鎖に有する狭バンドギャップポリマーの合成と有機太陽電池への応用, 第61回高分子討論会, 2012年9月20日, 名古屋工業大学, 名古屋市

- ⑫ 前田壮志, 大森拓也, 岩田典己, 八木繁幸, 中澄博行, Low Band Gap Polymers Based on Squaraine and Benzodithiophene as Electron Donors in Bulk Heterojunction Solar Cells, 第61回高分子学会年次大会, 2012年5月30日, パシフィコ横浜, 横浜市

[図書] (計0件)

[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

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka6/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

前田 壮志 (MAEDA TAKESHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 90507956

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし