

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620021

研究課題名(和文)重水素同位体効果を用いる有機薄膜太陽電池の変換効率向上

研究課題名(英文)Deuterium isotope effect for high performance organic solar cells

研究代表者

山本 嘉則 (YAMAMOTO, Yoshinori)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・名誉教授

研究者番号：60029519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、有機合成技術と有機薄膜太陽電池の原理に基づき、重水素化された様々な新規官能基化フラーレンの設計と合成を行い、高性能かつ安定なBHJ太陽電池の新規アクセプタ材料を開発するとともに、新規フラーレンの官能基化を開発することを目的とした。新たに合成した重水素化モノ置換フラーレンを有機薄膜太陽電池のアクセプタとして光電変換効率を評価したところ、そのプロトン化類似体および標準アクセプタ材料のP61CBMより高い変換効率を得られることを明らかにした。また、コバルト触媒を用いたフラーレンの選択的モノ環化付加反応、銅触媒やニッケル触媒を用いた選択的1,4-二置換フラーレンの合成法の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Our research aimed to synthesis of a new series of deuterated functional fullerenes for high performance organic bulk-heterojunction (BHJ) solar cells along with to develop novel catalytic fullerene functionalization reactions. As a result, the use of mono-substituted deuterofullerenes as a new series of electron acceptors for BHJ solar cells improved the power conversion efficiency up to 4.16% which was higher than their protonated fullerene analogues and the standard PC61BM device under the same conditions. Moreover, we have developed various new transition-metal-catalyzed fullerene functionalizations, such as Co-catalyzed highly mono-selective fullerene cycloaddition, Cu-catalyzed C-H amination of hydrofullerenes and Ni-catalyzed direct dibenzoylation of fullerene for synthesis of 1,4-difunctional fullerenes.

研究分野：有機合成

キーワード：重水素同位体効果 光電変換効率 官能基化フラーレン 触媒的フラーレンの官能基化 電子アクセプタ材料

1. 研究開始当初の背景

バルクヘテロ接合 (BHJ) 有機薄膜太陽電池はより安価で軽量, 柔軟, 大面積製造などの利点から研究の進展が著しく, 環境にやさしい次世代太陽電池の有力の候補として期待されている [1]。高い光電変換効率および実用化を達成するために, 素材開発の一環として新しい π 電子共役系材料の開発による性能向上が大きなカギを握る [2]。BHJ 太陽電池が光により発電するためには, 「ドナー」と「アクセプタ」という 2 種の異なる材料が並んだ界面「ヘテロ接合」が必要である (図 1)。ヘテロ接合の相分離構造の制御及びホールと電子の輸送経路の不確定要素などが光電変換効率に大きく影響することを念頭に置いた共役高分子 (ドナー) やフラレン誘導体 (アクセプタ) を中心とした新材料開発が盛んに進められている。

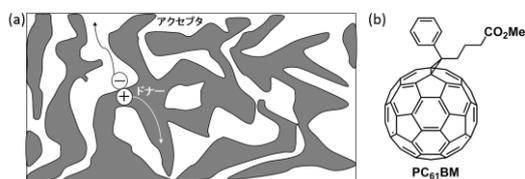


図1. (a) バルクヘテロ接合構造 (b) 標準アクセプタ材料 PC₆₁BM の構造

最近, 我々は BHJ 太陽電池のアクセプタ材料の開発において, コバルト触媒を用いた高選択的かつ高効率のモノアルキルフラレン誘導体の合成法の開発に成功した (図 2) [3]。BHJ 太陽電池の変換効率をさらに向上するため, 我々は独自に開発した新規フラレン官能基化手法に基づき, 標準アクセプタ材料である PC₆₁BM より高い LUMO エネルギー, 高い電荷分離・電荷輸送効率を持つナノスケールの薄膜構造が制御できる新規フラレンアクセプタ材料の開発に着目した。

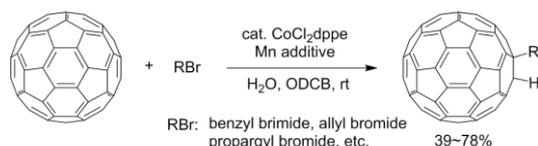


図2. コバルト触媒を用いた新規フラレン (C₆₀) のモノ官能基化

2. 研究の目的

本研究は, 「有機合成技術と有機薄膜太陽電池の原理に基づき, 重水素化された様々な新規官能基化フラレンの設計と合成を行い, 高性能かつ安定な BHJ 太陽電池の新規アクセプタ材料を開発する」ことを目的とした。具体的には, (a) BHJ 太陽電池の原理に基づいて, 新規重水素化フラレンモノ付加体および高い LUMO エネルギーを有するフラレンモノ環化体を独自に開発した合成法を用いて効率的に合成する; (b) 膜のモルフォロジー制御を目的として新規 1,4-二置換フラレンの合成法を開発する; (c) 合成した新規フラレンをアクセプタとして有機薄膜太陽電池を作製し, 素子特性を評価することで高変換効率かつ安定な新規アクセプタ材料

の開発を達成する。(d) 遷移金属触媒を用いた新規官能基化反応を開発する。

3. 研究の方法

独自に開発したコバルト触媒の新規フラレンのモノ付加反応を用いて, 様々な新規重水素化フラレンモノ付加誘導体の効率的な合成を行う。更に, 触媒系の検討と巧みな分子設計により, 高選択的なフラレンのモノ環化付加反応および 1,4-二置換反応の開発を行い, 様々なモノ環化体および 1,4-二置換フラレン誘導体の効率的な合成を行う。合成した種々の新規フラレンの光学特性および電気特性などの測定と, BHJ 太陽電池の作製および光電変換特性の評価を行い, 新規アクセプタ材料の重水素化効果による変換効率の向上を明らかにするとともに, 様々な新規フラレン誘導体の効率的な合成法を開発する。

4. 研究成果

(1) 重水素化モノ置換フラレンをアクセプタとして用いた有機薄膜太陽電池の特性評価

我々は, 図 3 に示した重水素化モノ置換フラレンを BHJ 太陽電池のアクセプタ材料として用いたところ著しい重水素同位体効果が認められることを見出した。ベンゼン環の 4 位にメトキシ基を有するベンジルブロミドを用いて, 独自に開発したコバルト触媒反応に重水を加えることにより, 様々な重水素化モノ置換フラレン **2a-f** を良好な収率で合成した (図 3)。一方, プロトン化類縁体 **3** も同様の方法に水を加えることで合成した (式 1)。

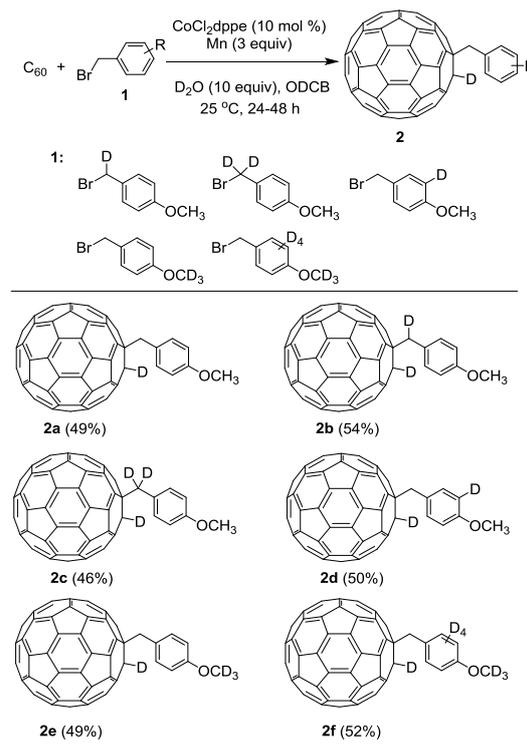


図3. Co-触媒を用いた重水素化フラレンの合成

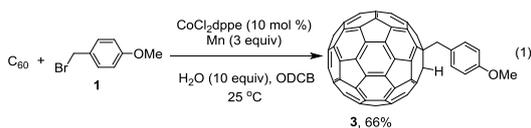


表 1. 重水素化, プロトン化, PC₆₁BMのLUMOエネルギー準位および有機薄膜太陽電池特性

Acceptor	LUMO [eV]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	V _{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
2a	-3.56	10.08	0.62	57.4	3.63
2b	-3.57	10.75	0.61	59.5	3.93
2c	-3.58	11.10	0.62	60.3	4.16
2d	-3.57	9.16	0.60	59.5	3.28
2e	-3.57	10.04	0.60	58.3	3.48
2f	-3.57	11.44	0.61	57.6	4.03
3	-3.56	8.24	0.60	48.4	2.40
PC ₆₁ BM	-3.58	9.86	0.60	64.0	3.78

[a] Blend film was prepared using P3HT and acceptor (1:1 weight) in 1,2-dichlorobenzene; annealing temperature is 110 °C (10 min). V_{oc}: open-circuit voltage; J_{sc}: short-circuit current density; FF: fill factor; PCE: power conversion efficiency.

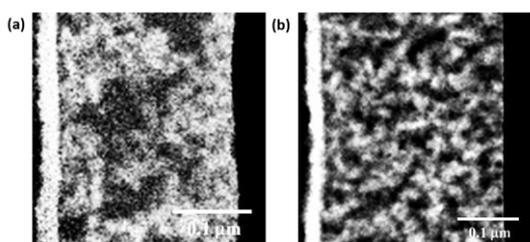


図4. 光電変換層断面の透過型電子顕微鏡像 (TEM): (a) 2cデバイス, (b) 3デバイス

ポリ-3-ヘキシルチオフェン (P3HT) を標準ドナー, 新規重水素化フラレン **2** をアクセプタ材料として, ITO/PEDOT:PSS (40nm)/P3HT: **2** (w/w=1/1)/LiF (1nm)/Al (80nm) 素子を作製し薄膜太陽電池特性評価を行った。また, プロトン化類縁体 **3** (式1) と標準アクセプタ材料 PC₆₁BM を用いて同様な方法で素子を作製し重水素効果と変換効率の向上を試みた。表1に示すように, **3** をアクセプタとした素子では, 2.4%の光電変換効率 (PCE) が得られているが[4], 標準アクセプタ材料の PC₆₁BM 素子の変換効率 3.78%に及ばなかった。我々は, 高い酸性度を有するヒドロフラレンの C-H 結合が薄膜作製過程で不安定になり薄膜モルフォロジーに影響したと想定し, プロトンの代わりに重水素を導入することで, その同位体効果が素子の安定性に関与すれば PCE の向上が見られると考えた。その結果, 様々な部位に重水素を導入した **2a-f** を用いた素子が, ヒドロフラレン **3** 素子に比べいずれも変換効率が大幅に向上していることがわかった。中でも, **2c** を用いた素子は 4.16%という高い PCE を示しており, 標準 PC₆₁BM 素子よりも高い効率が得られた。重水素化フラレンとヒドロフラレンのほぼ同様の LUMO エネルギー準位, 光吸収, 開放電圧 (V_{oc}) からその変換効率向上は主に短絡電流 (J_{sc}) とフィルファクタ (FF) の向上に由来していることがわかった。光電変換層の薄膜表面の AFM 像と断面の TEM 像から, **2c** と **3** 素子の薄膜表面粗さの値に大きな差が見られ, **2c** と P3HT のドメインがよ

り明瞭に分離していることが観察された (図4)。従って, 重水素化フラレンによる変換効率の向上は, 光電変換層の相分離状態の変化によるものと考えられる。

(2) コバルト触媒を用いたフラレンの選択的モノ環化付加反応

コバルト触媒を用いたフラレンのモノ付加反応を更に拡大することで, 活性モノ臭化物の代わりに, 様々な活性ジプロミドを用いると, 3員環, 5員環, 6員環, 7員環など異なる環サイズを有するフラレンモノ環化付加体が効率的に得られることを見出した。これまで種々のフラレンの環化付加反応が報告されているが, 一つの官能基化反応で種々の異なる環サイズを有するフラレン環化付加体を高選択的かつ高効率的に構築するフレキシブルな合成法の報告例はない。

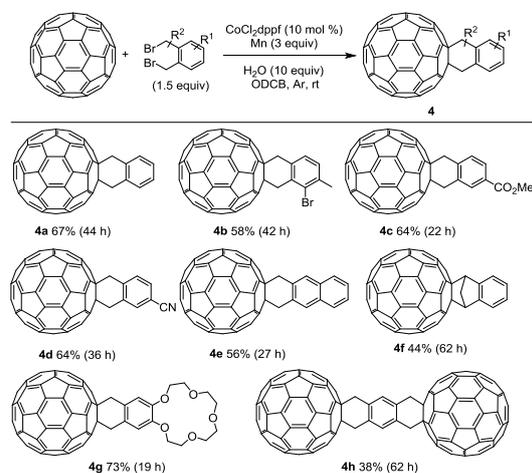
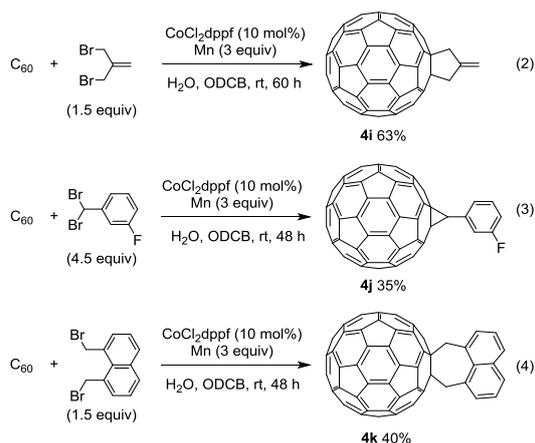


図5. Co-触媒を用いたフラレンの選択的モノ環化付加反応

CoCl₂dppf 触媒とマンガン還元剤の 1,2-ジクロロベンゼン (ODCB) に少量の水を加えると, フラレンと様々な活性ジプロミドが効率的に反応し, 対応する 6員環付加体 **4** が高いモノ環化選択性で得られた (図5)。ベンゼン環上にプロモ, エステル, シアノ官能基を有するジプロミドはいずれも 58~64%の良好な収率で対応する環化付加体 **4a-d** を与えた。また, フェニルの代わりにナフタレン骨格を有するジプロミドも問題なく反応が進行した。特に, 1,3-ジプロモインデンとフラレンの反応では, すでに有機薄膜太陽電池のアクセプタ材料として高い変換効率を得られている環化付加体 **4f** が収率 44%で得られた。クラウンエーテル官能基を有する 1,2-ビスプロモメチルベンゼンとフラレンの反応では, 対応するモノ環化体 **4g** が 73%の高収率で得られ, 一般の有機溶媒に対して良好な溶解性を示した。また, 1,2,4,5-テトラキsproモメチルベンゼンを基質として用いるとメチレンベンゼンにより繋がったフラレンの環化付加二量体 **4h** が収率 38%で得られた。



本反応は、6員環構築に限らず適切なジブプロモ化合物を用いることにより、異なる環サイズを有するフラレンモノ環化付加誘導体の合成にも適応できることを明らかにした。例えば、式2に示すように、ジブプロモアシル化合物とフラレンの反応では、5員環誘導体 **4i** が63%の収率で得られた。興味深いことに、フラレンと（ジブプロモメチル）ベンゼンや1,8-ビス（ブプロモメチル）ナフタレンの環化反応もスムーズに進行し、それぞれ3員環及び7員環フラレン誘導体 **4j** と **4k** が得られた（式3と4）。

(3) 遷移金属触媒を用いた1,4-二置換フラレンの選択的合成

最近、我々はヒドロフラレンの二量化反応において、触媒量の $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ や水酸化ナトリウムなど強い無機塩基を酸素雰囲気下で用いると、単結合フラレン二量体が効率的に得られることを見出した[5, 6]。これらの結果を基に、本二量化反応に CuBr_2 触媒と第一級や第二級アミンなどを酸素雰囲気中で用いると、ODCB と N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 混合溶媒中、モノアミノ化1,4-二置換フラレンが効率的に得られることがわかった。

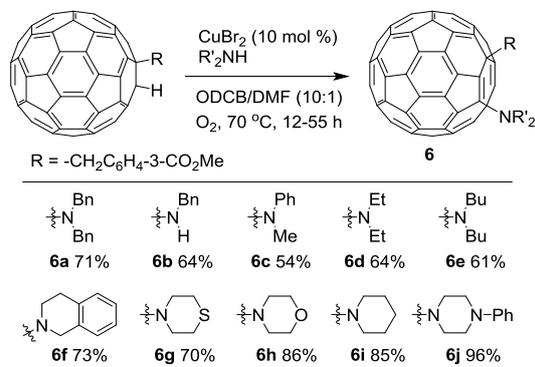


図8. 銅触媒を用いたC-Hアミノ化反応

本官能基化反応は、様々なアミン類のモノアミノ化反応に適応することが可能である。図8に示すように、非環状のベンジルアミン、

アニリン、ジアルキルアミンに加え、環状のテトライソキノリン、チオモルホリン、モルホリン、ピペリジン、ピペラジンなどを用いたいずれの場合も、良好な収率および高選択性でモノアミノ化1,4-二置換フラレン **6** を与えた（図8）。

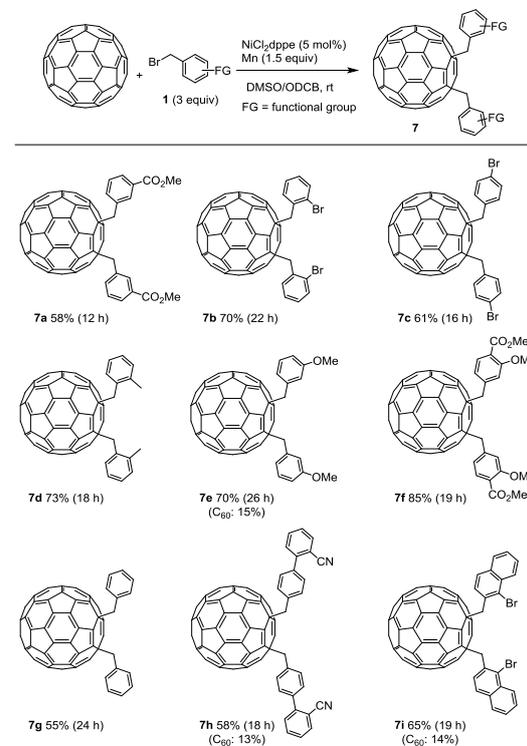


図9. Ni-触媒を用いた1,4-ジベンジル誘導体の選択的合成

NiCl_2dppe 触媒とマンガン還元剤の ODCB 溶媒に少量のジメチルスルホキシド (DMSO) 極性溶媒を加えると、フラレンとベンジルブプロミドが選択的かつ効率的に反応し、1,4-ジベンジルフラレン **7** がフラレンから直接に得られることに成功した。前述したコバルト触媒反応に水を加えた場合と異なり、ニッケル触媒に少量の DMSO を用いることで、フラレンのモノ付加体の代わりに、1,4-二置換フラレンが選択的に得られた。最適触媒条件下、様々な官能基を有するベンジルブプロミドがフラレンと反応し、対応する1,4-ジベンジルフラレン誘導体 **7** を効率的に与えた（図9）。

今後、新しい官能基化により合成したフラレン環化付加体、1,4-二置換フラレンの官能基に重水素を導入し、有機薄膜太陽電池のアクセプタ材料として用いることで、更なる変換効率の向上を図る。

<引用文献>

- ① C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, Functional fullerenes for organic photovoltaics, *J. Mater. Chem.* **22**, 2012, 4161-4177.
- ② P. M. Beaujuge, J. M. J. Frechet, Molecular Design and Ordering Effects in

π -Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2011, 20009-20029.

③ S. Lu, T. Jin, M. Bao, Y. Yamamoto, Cobalt-Catalyzed Hydroalkylation of [60]Fullerene with Active Alkyl Bromides: Selective Synthesis of Monoalkylated Fullerenes, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2011, 12842-12848.

④ S. Lu, T. Jin, T. Yasuda, A. Islam, M. Akhtaruzzaman, L. Han, K. A. Alamry, S. A. Kosa, A. M. Asiri, Y. Yamamoto, Functional 2-benzyl-1,2-dihydro[60]fullerenes as acceptors for organic photovoltaics: facile synthesis and high photovoltaic performances. *Tetrahedron* **69**, 2013, 1302-1306.

⑤ S. Lu, T. Jin, E. Kwon, M. Bao, Y. Yamamoto, Highly Efficient Cu(OAc)₂-Catalyzed Dimerization of Mono-Functionalized Hydrofullerenes Leading to Single Bonded [60]Fullerene Dimers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2012, 802-806.

⑥ S. Lu, T. Jin, M. Bao, Y. Yamamoto, NaOH-Catalyzed Dimerization of Monofunctionalized Hydrofullerenes: Transition-Metal-Free, General, and Efficient Synthesis of Single-Bonded [60]Fullerene Dimers. *Org. Lett.* **14**, 2012, 3466-3469.

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 Weili Si, Xuan Zhang, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin, Ni-Catalyzed direct 1,4-difunctionalization of [60]fullerene with benzyl bromides. *Chem. Commun.* 査読有, **51**, 2015, 6392-6394.
DOI:10.1039/c5cc01534k

② Weili Si, Shirong Lu, Naoki Asao, Ming Bao, Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin, NBS-Promoted oxidation of fullerene monoradicals leading to regioselective 1,4-difunctional fullerenes. *Chem. Commun.* 査読有, **50**, 2014, 15730-15732.
DOI:10.1039/c4cc07780f

③ Weili Si, Shirong Lu, Ming Bao, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin, Cu-Catalyzed C-H Amination of Hydrofullerenes Leading to 1,4-Difunctionalized Fullerenes. *Org. Lett.* 査読有, **14**, 2014, 620-623.
DOI:10.1021/ol403573r

④ Shirong Lu, Tienan Jin, Takeshi Yasuda, Weili Si, Kazuaki Oniwa, Khalid A. Alamry, Samia A. Kosa, Abdullah Mohamed Asiri, Liyuan Han, Yoshinori Yamamoto, Deuterium Isotope Effect on BHJ Solar Cells. Enhancement of Organic Photovoltaic Performances using Monobenzyl Substituted Deuteriofullerene Acceptors. *Org. Lett.* 査読有, **15**, 2013, 5674-5677.
DOI:10.1021/ol4026606

⑤ Shirong Lu, Weili Si, Ming Bao, Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin, Co-Catalyzed Radical Cycloaddition of [60]Fullerene with Active Dibromides: Selective Synthesis of Carbocycle-Fused Fullerene Monoadducts. *Org. Lett.* 査読有, **15**, 2013, 4030-4033.
DOI:10.1021/ol401876n

⑥ Shirong Lu, Tienan Jin, Takeshi Yasuda, Ashraful Islam, Md. Akhtaruzzaman, Liyuan Han, Khalid A. Alamry, Samia A. Kosa, Abdullah Mohamed Asiri, Yoshinori Yamamoto, Functional 2-benzyl-1,2-dihydro[60]fullerenes as acceptors for organic photovoltaics: facile synthesis and high photovoltaic performances. *Tetrahedron* 査読有, **69**, 2013, 1302-1306.
DOI:10.1016/j.tet.2012.11.099

[学会発表] (計5件)

① Tienan Jin, Weili Si, Shirong Lu, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, Cu-Catalyzed C-H Amination of Hydrofullerenes Leading to 1,4-Difunctionalized Fullerenes. XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, 2014. 7.13-18. (ポスター)

② Tienan Jin, Shirong Lu, Takeshi Yasuda, Weili Si, Kazuaki Oniwa, Liyuan Han, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, Remarkable Deuterium Isotope Effect of Deuteriofullerene Acceptors on Organic Photovoltaic Performances. The AIMR International Symposium 2014 (AMIS 2014), Sendai, Japan, 2014. 2.17-19. (ポスター)

③ Tienan Jin, Weili Si, Shirong Lu, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, Cu-Catalyzed C-H Amination of Hydrofullerenes Leading to 1,4-Difunctionalized Fullerenes. The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), 奈良, 2013. 11.29-12.1. (ポスター)

④ Weili Si, Shirong Lu, Naoki Asao,

Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin, Cu-Catalyzed C-H Amination of Hydrofullerenes Leading to 1,4-Difunctionalized Fullerenes. 10th International Symposium on Carbanion Chemistry (ISCC-10), Kyoto, Japan, 2013. 9. 23-26. (ポスター)

- ⑤ Yoshinori Yamamoto, Tienan Jin, Naoki Asao, New Organic Functional Materials for Solar Cells. 246th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Indianapolis, USA, 2013. 9. 8-12. (招待講演)

[図書] (計3件)

- ① 金鉄男, 山本嘉則, シー・エム・シー出版, 「フラーレン誘導体・内包フラーレン技術の最前線, 第2章2節, 2014, 40.
- ② N. Asao, N. Hatakeyama, Y. Yamamoto, Ed. F. D. Toste, V. Michelet, “Gold-catalyzed Addition of Heteroatom Nucleophile to C-C Multiple Bond,” in [Gold Catalysis, A Homogeneous Approach], World Scientific, Imperial College Press 2014, 137-174.
- ③ B. S. Takale, M. Bao, Y. Yamamoto, Ed. Z. Rappoport, J. F. Liebman, and I. Marek, “Gold-catalyzed Benzannulations,” in Patai’s Chemistry of Functional Groups [The Chemistry of Organogold Compounds], John Wiley & Sons, Ltd. 2014, Chapter 15, 753-803.

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: フラーレンの環化反応
発明者: 金鉄男, 山本嘉則, 司偉麗, 五十嵐威史
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許願 2014-182133
出願年月日: 平成 26 年 9 月 8 日
国内外の別: 国内

名称: Fullerene derivative and method for manufacturing a fullerene derivative
発明者: Tienan Jin, Yoshinori Yamamoto, Weili Si, Takeshi Igarashi
権利者: 同上
種類: 特許
番号: Application Number: 14315460
出願年月日: 平成 26 年 6 月 26 日
国内外の別: 国外

○取得状況 (計1件)

名称: Fullerene derivatives, method of

manufacturing Fullerene derivatives and solar cell

発明者: Tienan Jin, Yoshinori Yamamoto, Weili Si, Takeshi Igarashi

権利者: 同上

種類: 特許

番号: Pub. No.: US 2015/0083223 A1

出願年月日: 平成 25 年 9 月 25 日

取得年月日: 平成 27 年 3 月 26 日

国内外の別: 国外

[その他]

ホームページ等

<http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/~yamamoto/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 嘉則 (YAMAMOTO Yoshinori)
東北大学・原子分子材料高等研究機構・名誉教授
研究者番号: 60029519

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: