

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：12611

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810080

研究課題名(和文) 広い吸収領域を持つ高分子の開発と超分子手法を用いたバンド及びバルク構造制御

研究課題名(英文) Development of the polymer having wide absorption band and the control of absorption band and bulk structure using supramolecular technique

研究代表者

中西 達昭 (NAKANISHI, Tatsuaki)

お茶の水女子大学・お茶大アカデミック・プロダクション・研究員(産学連携)

研究者番号：70631737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では電子ドナーと電子アクセプターを縮環させた分子を新規に開発し、これを基に有機薄膜太陽電池のためのポリマーを合成した。ジチエノナフトチアジアゾール(DTNT)とドナー性のピチオフェンを縮合させたポリマーではポリマー主鎖に非局在化したHOMOからチアジアゾール部位に局在したLUMOへのCT吸収が見られ長波長側に吸収帯が拡張された。一方、DTNTあるいはジチエノベンゾキノキサリンとアクセプター性のジケトピロロピロールを縮合させたポリマーでは吸収末端が900nmを超え、HOMO、LUMOエネルギーが太陽電池として働き得る下限となるポリマーを得ることが出来た。

研究成果の概要(英文)：In this work, the polymers for organic photovoltaics were synthesized based on the donor-acceptor fused molecules. The polymer that consists of a donor-acceptor fused molecule and an electron-donating bithiophene showed CT absorption band from HOMO that delocalized over polymer backbone to LUMO localized on thiadiazole moiety, resulting in expansion of the absorption band in long wavelength region. On the other hand, combination of donor-acceptor fused molecules and an electron accepting diketopyrrolopyrrole exhibited absorption edge over 900 nm and the LUMO energy of around -3.9 eV, which value is nearly lowest energy for electron transfer to take place, and the HOMO energy of around -5.3 eV. The results provide the ways to expand the absorption band of the polymer and synthesize narrow band gap polymer with low LUMO energy.

研究分野：高分子化学

 キーワード：多環式複素環化合物 電子ドナー 電子アクセプター 共役高分子 ドナーアクセプターコポリマー
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(OPV)は軽量・フレキシブルであり、無機系太陽電池とは異なり印刷法などで大幅なコストダウンが期待される。現在8%を超える比較的高い効率を持つものも見られるようになったが、実用化に向けてさらに効率の向上が必要である。そのためには活性層となるp型材料となる半導体ポリマーとn型材料であるフラーレン誘導体のエネルギーのマッチングやバルクヘテロ構造の制御は重要な課題である。

2. 研究の目的

ポリマーに注目した場合、OPVの高効率化には(1)ポリマーのエネルギーレベルの制御、(2)ポリマーの凝集性によるバルクヘテロ構造(BH構造)の制御が重要となる。前者のためには電子供与性の分子と電子受容性の分子の共重合体のドナー・アクセプターポリマー(D-Aポリマー)が開発されている。後者のためには骨格の π 共役系の大きさに応じて可溶性側鎖の大きさが変換される。エネルギーレベルは骨格により決まるがBH構造は骨格と側鎖に影響される。つまり、骨格 \rightarrow 側鎖の順に合成すべきだが実際は側鎖 \rightarrow 骨格の順に合成することが多く、側鎖変換の自由度は低い。一方、ポリマー合成後のBH構造制御はジヨードオクタン(DIO)を添加剤として用いる方法が一般的に用いられる(A. Heegerら *JACS* **2008**, *130*, 3619)。しかし遊離ヨウ素によるポリマーの酸化や各成分の過度の凝集などによる効率の低下などが考えられる。これらの解決するためにそのためポリマー合成後にBH構造を制御する別の手法が望まれる。

申請者はD-Aポリマーの骨格に着目した。ポリマーのHOMOのエネルギーを下げるために導入されるイミド骨格、カルボニル基、フルオロ基などは電子不足骨格、電子求引基であると同時に水素結合受容体にもなり得る。そこで多点水素結合ゲスト分子を用いることで隣り合う水素結合アクセプターサイトの動きを制限し、ポリマーの平面性・凝集性を変化させBH構造の制御ができると考えた。

上述の方法でBH構造を制御するためには新規ポリマーの開発が必要である。加えて高効率化を目指すためには光吸収の制御とHOMO-LUMOエネルギーを十分に下げる必要がある。本研究では上記の前段階となる水素結合が可能な電子不足骨格を有するモノマーユニットを開発し、それをもとにしたポリマーの吸収帯やエネルギー準位の制御を目的とした。

3. 研究の方法

電子供与性部位と電子受容性部位を併せ持つジチエノナフトチアジアゾール(DTNT)とジチエノベンゾキノキサリン(DTBQ)を新たに開発し、これらを有するポリマーを合

成し、分光学的手法、電気化学測定、DFT計算によりキャラクター化を行なった。また、合成したポリマーと[70]PCBMを用いた太陽電池特性の評価も行った。

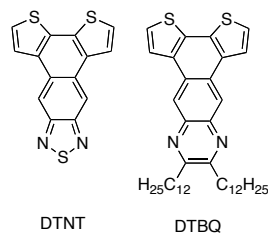


図1. ジチエノナフトチアジアゾール(DTNT)とジチエノベンゾキノキサリン(DTBQ)

4. 研究成果

(1) 両極性分子を用いた光吸収帯の制御

5,6-ジブロモベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾールを原料として2段階でDTNTを合成した。紫外可視吸収測定より α -ジクロロベンゼン中での吸収末端は506 nm (=2.45 eV)と決定した。また、電気化学測定より酸化側と還元側のオンセットポテンシャルは0.78 V、-1.65 Vに観測され、DTNTは電子ドナーであるとともに電子アクセプターとしても働きうることが分かった。DTNTは両極性を持つことが分かったため電子ドナーであるピチオフェン誘導体あるいは電子アクセプターであるジチエニルジケトピロロピロール誘導体とともに共重合体を合成した(図2)。DTNTはポリマー前駆体への変換が困難だったため神原ら(*Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 69)の手法を用いて複合化を行なった。

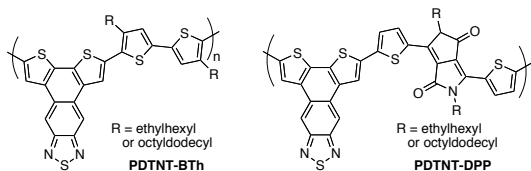


図2. 直接アリール化反応を利用して合成したD-Aポリマー

図3に得られたポリマーの吸収スペクトルを示す。PDTNT-DPPは溶液中で675nmに極大波長を持つ吸収帯が得られたのに対し、PDTNT-BThは溶液中で435nmに極大波長を持ち525nmにショルダーを持つ吸収帯が得られた。この傾向は薄膜にしたときにも見られ、ショルダーはポリマーの結晶性に由来するものではないと考えられる。また吸収末端よりそれぞれのバンドギャップエネルギーは1.80 eV (PDTNT-BTh)、1.36 eV (PDTNT-DPP)と決定した。図4にTD-DFT計算(B3LYP/6-311G(d,p))によって得られたフロンティア軌道を示す。PDTNT-DPPは他のD-Aポリマーと同様にHOMO、LUMOともにポリマー骨格に非局在化しているのに対して、PDTNT-BThではHOMOはポリマー骨格に非局在化しているもののLUMOはDTNT部位に非局在化しており、この計算で

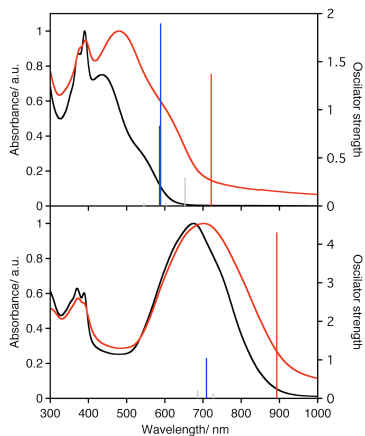


図3. PDTNT-BTh (上) と PDTNT-DPP (下) の α -ジクロロベンゼン中 (黒) 及び薄膜 (赤) での吸収スペクトル。棒線は TD-DFT 計算から得られた吸収帯。

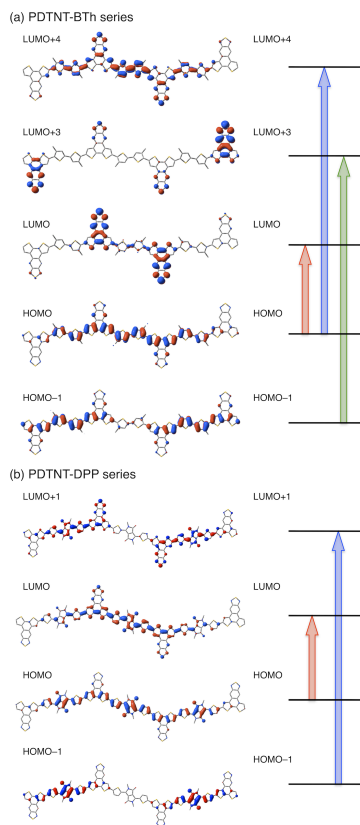


図4. TD-DFT 計算によって得られたポリマーのフロンティア軌道。矢印の色は図3の吸収帯に対応する。

は LUMO+4 にポリマー骨格に非局在化した軌道が得られた。T 字型分子でドナー性のポリマー骨格に対して離れた位置に電子アクセプター性のチアジアゾール環を配置したことで PDTNT-BTh では強度の強いポリマー骨格に非局在化した軌道間遷移に加え、さらに長波長領域に CT のような吸収帯が現れたと考えられる。

大気下光電子分光法と薄膜の吸収スペクトルから PDTNT-BTh と PDTNT-DPP の HOMO、LUMO エネルギーをそれぞれ $E(\text{HOMO}) = -5.21, -5.43 \text{ eV}$ 、 $E(\text{LUMO}) = -3.41, -4.07 \text{ eV}$ と決定した。[70]PCBM を用いた太陽電池特性を評価したところ PDTNT-BTh で 2.7% の光電変換効率を達成した。一方、PDTNT-DPP は LUMO が下がりにすぎたために光電子移動が進行しないことが分かった。

(2) 狭バンドギャップ低 HOMO ポリマーの合成

前項では両極性分子とジケトピロロピロールの組み合わせにおいて狭バンドギャップ低 HOMO ポリマーを達成したものの LUMO の下げすぎによって光電子移動が進行しないことが分かった。そこで電子受容性部位を弱くした DTBQ を 5,6-ジブromo-1,2-フェニレンジアミンから 3 段階で、DTNT に電子ドナーを導入した DTNT-T を 5,6-ジブromoベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾールから 4 段階でそれぞれ合成した (図5)。

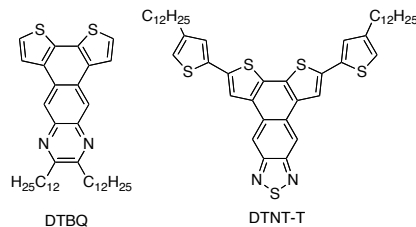


図5. ジチエノベンゾキノキサリン (DTBQ) とジチエニルジチエノナフトチアジアゾール (DTNT-T)

上記分子をブromo化しジチエニルジケトピロロピロール誘導体と Stille カップリングにより共重合し目的となるポリマー DTBQ-DPP 及び DTBT-T-DPP をそれぞれ合成した。

それぞれのポリマーの吸収末端から得られたバンドギャップエネルギーはそれぞれ 1.37 eV (DTBQ-DPP), 1.31 eV (DTNT-T-DPP) と決定した。また、大気下光電子分光とあわせてそれぞれの HOMO、LUMO のエネルギーを $E(\text{HOMO}) = -5.29, 5.26 \text{ eV}$ 、 $E(\text{LUMO}) = -3.92, -3.95 \text{ eV}$ と決定した。

これらのポリマーと [70]PCBM は光電子移動は進行し、DTBQ-DPP との組み合わせにおいて 3.29% の光電変換効率を達成した。

【結言】

本研究では電子受容性部位と電子供与性部位を持つ両極性分子を開発し、電子ドナーとの共重合体においては CT のような新たな吸収帯を創出することができた。また、電子アクセプターとの組み合わせでは HOMO のエネルギーが低くかつ狭バンドギャップのポリマーが得られた。この結果は新たなポリマー設計指針を与えるものと期待する。

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 2 件)

1. “Synthesis and Optical Properties of Photovoltaic Materials Based on the Ambipolar Dithienonaphthothiadiazole unit” Tatsuaki Nakanishi, Yasuhiro Shirai, Liyuan Han, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 4229-4238, DOI: 10.1039/c4ta05101g. 査読あり
2. “Binding of Scandium Ions to Metalloporphyrin-Flavin Complexes for Long-Lived Charge Separation” Takahiko Kojima, Ryosuke Kobayashi, Tomoya Ishizuka, Shinya Yamakawa, Hiroaki Kotani, Tatsuaki Nakanishi, Kei Ohkubo, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Shunichi Fukuzumi, *Chem.–Eur. J.* **2014**, 30, 15518-15532, DOI: 10.1002/chem.201403960. 査読あり

[学会発表] (計 8 件)

1. 中西達昭・白井康裕 (物質・材料研究機構) “ドナー・アクセプター縮環分子とジケトピロロピロールを用いた狭バンドギャップポリマーの合成と光電変換特性” 第 25 回基礎有機化学討論会 (仙台) 2014.9.7-9
2. Tatsuaki Nakanishi, Yasuhiro Shirai (NIMS) “Synthesis and photovoltaic properties of the polymers for narrow band gap based on donor-acceptor fused p systems and diketopyrrolopyrrole” 第 3 回有機系太陽電池つくば研究会 (つくば) 2014.6.3
3. Tatsuaki Nakanishi, Yasuhiro Shirai (NIMS) “Synthesis and photovoltaic properties of the polymers for narrow band gap based on donor acceptor molecules and diketopyrrolopyrrole” 第 8 回 ナノ材料科学環境拠点シンポジウム (つくば) 2014.6.2-3
4. 中西達昭・白井康裕 (物質・材料研究機構) “C-H 活性化を利用した電子供与性を持つ弱い電子アクセプターを用いたポリマーの合成と太陽電池特性” (つくばみらい) 2013.10.7
5. 中西達昭・白井康裕・韓礼元 (物質・材料研究機構) “電子供与性を持つ弱い電子アクセプターを用いたポリマーの合成と太陽電池特性” 2013 年光化学討論会 (松山) 2013.9.11-13
6. 中西達昭 (物質・材料研究機構) “ジチエノナフトチアジアゾールを基にしたコポリマーの合成と太陽電池特性” 第 34 回光化学若手の会 (神戸) 2013.6.28-30
7. Tatsuaki Nakanishi (NIMS) “Synthesis and photovoltaic properties of the polymers based on a weak acceptor with electron donating ability” (つくば) 第 6 回 ナノ材料科学環境拠点シンポジウム (つくば) 2013.6.27

8. 中西達昭・白井康裕 (物質・材料研究機構) “ジチエノナフトチアジアゾールをドナーとして用いた D-A ポリマーの合成及び光電変換特性” 第 2 回有機系太陽電池つくば研究会 (つくば) 2013.6.21

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西 達昭 (NAKANISHI, Tatsuaki)
お茶の水女子大学・お茶大アカデミック・
プロダクション・研究員 (産学連携)
研究者番号 : 70631737

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし