

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810064

研究課題名(和文)非フラーレン系n型半導体材料群の系統的創製とオールプラスチック太陽電池への展開

研究課題名(英文)Synthesis of a series of non-fullerene acceptor materials and their application for all-plastic solar cells

研究代表者

中林 千浩(Nakabayashi, Kazuhiro)

山形大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30613765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池用フラーレン代替アクセプター材料を指向したアリレンビスイミド骨格を核とするアクセプター性低分子群のスティレカップリング反応による系統的合成、およびアリレンビスイミド骨格含有アクセプター性高分子群の直接アリール化合成法の開発に成功した。これらの低分子材料および高分子材料に関して、分子構造による材料の光特性・電気化学特性・ナノ構造のチューニングに成功した。本成果により、フラーレン代替を目指したアリレンビスイミド骨格含有分子群の「分子構造-材料特性」の相関性を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：Toward alternate materials of fullerene derivatives in organic photovoltaics, a series of acceptor small molecules with arylene bisimide structure was synthesized by the typical Stille coupling reaction. Furthermore, the direct arylation synthesis of acceptor polymers with arylene bisimide structure was developed, which was the first accomplishment to synthesize those polymers under the direct arylation conditions. As for both small molecules and polymers, optoelectric properties and nano-morphology were controlled by tuning the structure. These results revealed the relationship between the molecular structure and molecular properties in arylene bisimide-based materials, which can be a guideline to design alternate acceptor materials of fullerene derivatives for organic photovoltaics.

研究分野：高分子合成、機能性高分子

キーワード：有機薄膜太陽電池 アクセプター性材料 クロスカップリング反応 直接アリール化反応

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、循環型社会の実現に不可欠な次世代クリーンエネルギー技術であり、国内外で熾烈な研究開発が行われている。p型半導体材料とn型半導体材料フラレン誘導体のブレンド薄膜を持つバルクヘテロジャンクション(BHJ)型有機薄膜太陽電池から10%に迫る光電変換効率を達成する状況であった。研究開始当初、有機薄膜太陽電池用の唯一のn型半導体材料としてフラレン誘導体の利用は必須であった。しかし、フラレン誘導体は大量合成の困難さや高コスト・光吸収性の低さなど様々な問題を抱えており、フラレン誘導体の使用が有機薄膜太陽電池の一層の高性能化・低コスト化を阻害しうる状況でもあった。

そこで、フラレン誘導体を用いないオールプラスチック太陽電池の開発・実用化への機運が高まっていた。オールプラスチック太陽電池は、高コスト・低光吸収性・低溶解性なフラレン誘導体を用いないため、従来のBHJ型有機薄膜太陽電池と比較して、大幅な低コスト化・高性能化の可能性を秘めた新しい太陽電池である(図1)。しかし、研究開始当初のオールプラスチック太陽電池の光電変換効率は1-2%程度と非常に低かった。この原因の一つは、既存のn型半導体材料をフラレン代替材料として利用したことによる。

したがって、高性能なオールプラスチック太陽電池の実現には、光吸収性や溶解性などに富み、太陽電池用途に特化したフラレン代替材料の開発が急務の課題であった。

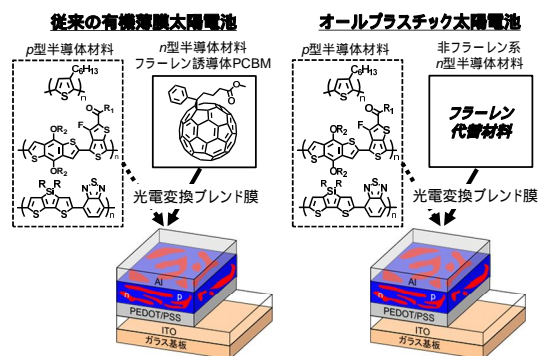


図1. 有機薄膜太陽電池の基本構造

2. 研究の目的

本研究では、優れたn型特性を持つアリレンビスイミド骨格を核とするn型半導体材料群を汎用的カップリング反応により系統的に合成する。そこから、「化学構造-分子特性-光電変換特性」の相関関係を解明することで、フラレン代替材料の最適な分子設計指針を確立し、高性能オールプラスチック太陽電池の開発を目指す。

3. 研究の方法

アリレンビスイミドの一種であるペリレンビスイミド(PBI)骨格を核とする材料群は、

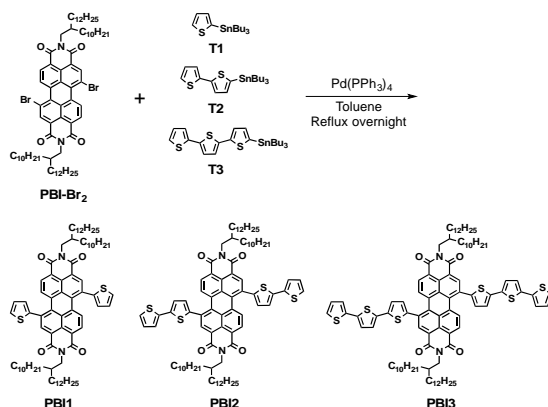
スティレカップリング反応および直接アール化反応により合成した。

得られた材料の特性解析は、核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定、紫外/可視光(UV-vis)吸収スペクトル測定、サイクリックボルタメトリー(CV)測定、示差走査熱量(DSC)測定、および微小角入射広角X線散乱(GIWAXS)測定により行った。

4. 研究成果

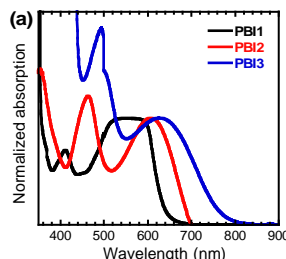
(1) PBI骨格含有低分子材料群の合成、特性評価およびナノ構造観察

PBIジブromoモノマー(PBI-Br₂)とチオフェン誘導体スズ化モノマー(T1, T2, T3)とのスティレカップリング反応によりPBI1-3を合成した(式1)。PBI1-3の精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより行い、¹Hおよび¹³C NMR測定より目的物の合成を確認した。



式1. PBI1-3合成

PBI1-3溶液および薄膜の光学特性をUV-vis吸収スペクトル測定により評価した(図2)。PBI1-3溶液は、2つの吸収帯を示した(図2a)。短波長側および長波長側の吸収帯は、それぞれPBI部からの吸収およびチオフェン誘導体からPBI部への分子内電荷移動(ICT)による吸収に対応している。ICT由来の吸収は、チオフェン誘導体の構造により500-800 nmの間で調節が可能であった。薄膜状態では、分子間パッキングにより吸収帯の長波長シフトが観察された(図2b)。さらに、熱アニリング処理したPBI1-3ブレンド薄膜は、350 nmから900 nmまで切れ目のない光吸収特性を達成した(図2c)。このよう広波長領域に渡る光吸収性は太陽電池用途の材料には必須の材料特性である。



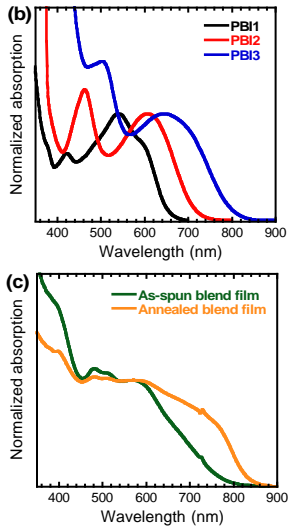


図 2. PBI1-3 の UV-vis スペクトル

CV 測定の結果、PBI1-3 はフラレン誘導体と同程度の -4.00 eV の LUMO 値を示したことから、フラレン誘導体と同様に電子輸送特性つまり n 型特性の発現が期待できる。また、HOMO 値はチオフェン誘導体の構造調整により、 $-5.85 \sim -5.55$ eV の間での調節に成功した。

GIWAXS 測定により PBI1-3 薄膜のナノ構造観察を行った(図 3)。as-spun PBI2 薄膜は、等方的な π - π スタッキングを有するナノ構造を示した(図 3b)。熱アニーリング後、PBI2 の π - π スタッキングによる回折は大きく低下した。これは、分岐型アルキル長鎖が分子の再配列を阻害したことによる。また、熱アニーリング処理の有無に関わらず、PBI1 と PBI3 薄膜は非晶性を示した。また、DSC 測定の結果、PBI2 のみが融点 (178)を示したことが

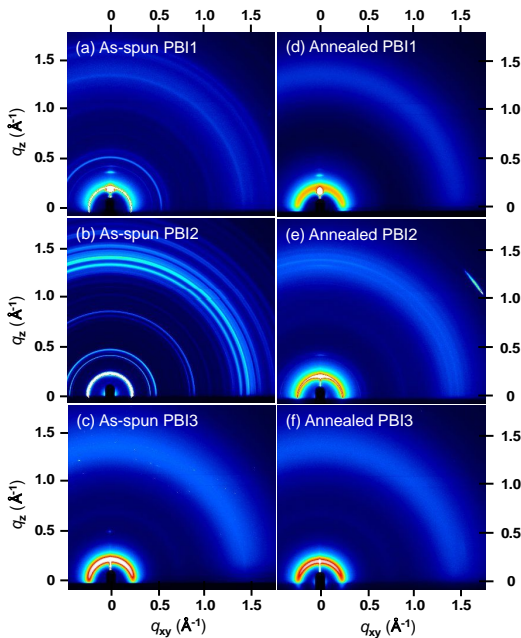


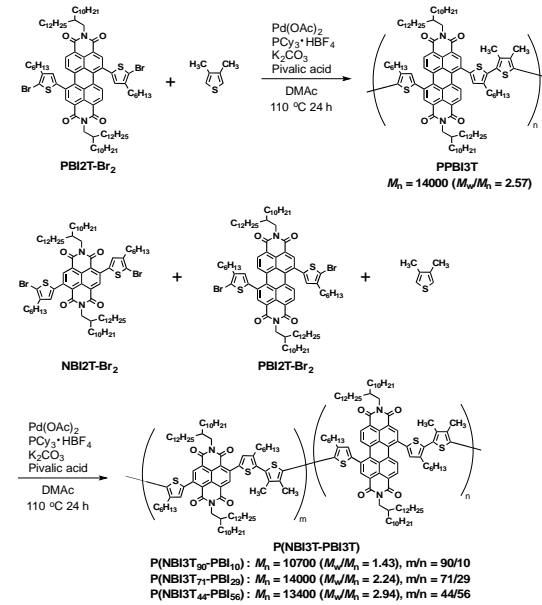
図 3. PBI1-3 の GIWAXS 測定

(2) PBI 骨格含有高分子材料群の直接アリ-

ル化合成、特性評価およびナノ構造観察

研究代表者の先行研究に従い、直接アリール化反応機構を考慮し設計した新規 PBI モノマー (PBI2T-Br₂) を用いて、直接アリール化反応を行った(式 2)。リン配位子の検討などの反応条件スクリーニングにより、数平均分子量 14000 の PPBI3T を得た。本成果は PBI 骨格含有高分子の直接アリール化合成の初の成功例である。また、ナフタレンビスイミド (NBI) 骨格含有モノマー (NBI2T-Br₂) とのランダム共重合体 P(NBI3T-PBI3T) の直接アリール化合成にも成功した。さらに、NBI3T および PBI3T ユニットの組成比制御にも成功した。

式 2. PPBI3T および P(NBI3T-PBI3T) 合成



PPBI3T および P(NBI3T-PBI3T) の特性解析は UV-vis スペクトル測定および CV 測定により行った。ランダム共重合体組成の調節により、400-900 nm 範囲での光吸収性のチューニングに成功し、P(NBI3T₉₀-PBI3T₁₀) は 350 nm から 900 nm まで切れ目のない光吸収特性を示した。CV 測定からは、アリレンビスイミド (PBI または NBI) に対応する LUMO 値、およびチオフェン部位に対応する HOMO 値を観察した。

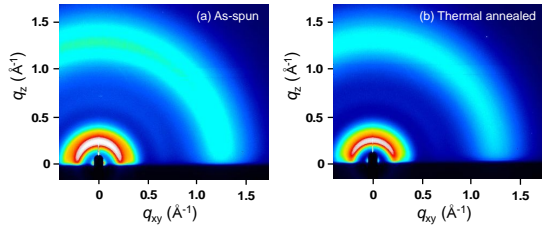


図 4. PPBI3T の GIWAXS 測定

GIWAXS 測定により PPBI3T 薄膜のナノ構造観察を行った(図 4)。as-spun PPBI3T 薄膜は、edge-on 配向性の π - π スタッキングによる回折を示した(図 4)。一方、熱アニーリングを

実施した PPBI3T 薄膜からは、edge-on 配向性 π - π スタッキングによる回折は観察されず、熱アニーリングによって分子間パッキングは大きく損なわれた。熱アニーリングによるナノ配向性の低下は、分岐型アルキル長鎖による結晶性の低さに因ると考えられる。

以上、本研究ではアリレンビスイミド骨格を核とする低分子群のスティレカップリング反応による系統的合成、およびアリレンビスイミド骨格含有高分子群の直接アリール化合成法の開発に成功した。低分子材料 PBI1-3 に関しては、チオフェン誘導体ドナー部の構造調節により、光学特性・電気化学特性・ナノ構造の制御が可能であることを見出した。高分子材料に関しては、ランダム共重合組成によって材料物性およびナノ構造の制御を達成した。本成果を活かし、今後、「化学構造-分子特性」と太陽電池の実特性との関連性を構築し、高性能なオールプラスチック太陽電池を実現できるフラレン代替材料の開発を目指す。

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 5 件)

山田将也、中林千浩、森秀晴. “アリレンビスイミド骨格含有 n 型導電性高分子の直接アリール化合成と特性評価” 2015 高分子学会東北支部研究発表会 (2015 年 11 月 12 日、秋田大学・秋田県秋田市)

竹内優平、中林千浩、森秀晴. “Synthesis and Characterization of Perylene Bisimide-Based Acceptor Materials for Organic Photovoltaics Application” The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (2015 年 10 月 20 日、パシフィコ横浜・神奈川県横浜市)

竹内優平、中林千浩、森秀晴. “ペリレンビスイミド骨格を核とするアクセプター性材料の合成、特性評価、および有機薄膜太陽電池への応用” 第 64 回高分子討論会 (2015 年 9 月 17 日、東北大学、宮城県仙台市)

中林千浩. “Synthesis of a Series of Naphthalene-Bisimide Based Polymers by Direct Arylation” 250th ACS National Meeting & Exposition (2015 年 8 月 17 日、ボストンコンベンション&エキシビジョンセンター、アメリカ合衆国ボストン)

竹内優平、中林千浩、森秀晴. “ペリレンビスイミド骨格を核とするアクセプター性材料の合成と特性評価” 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、北海道札幌市)

[その他]

ホームページ等

<http://polyweb.yz.yamagata-u.ac.jp/~morilab/> (所属研究室ホームページ)

http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/10000459_ja.html?k=%E4%B8%AD%E6%9E%97

(山形大学研究者情報)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中林 千浩 (NAKABAYASHI, KAZUHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30613765