

研究成果報告書

研 究 題 目		ドナー／アクセプター型共役分子を用いた 有機薄膜太陽電池への応用	実 施 年 度 26～27 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院理工学研究科物質工学系専攻	
	氏 名	鬼 村 謙 二 郎 印	

1. 研究の目的・背景

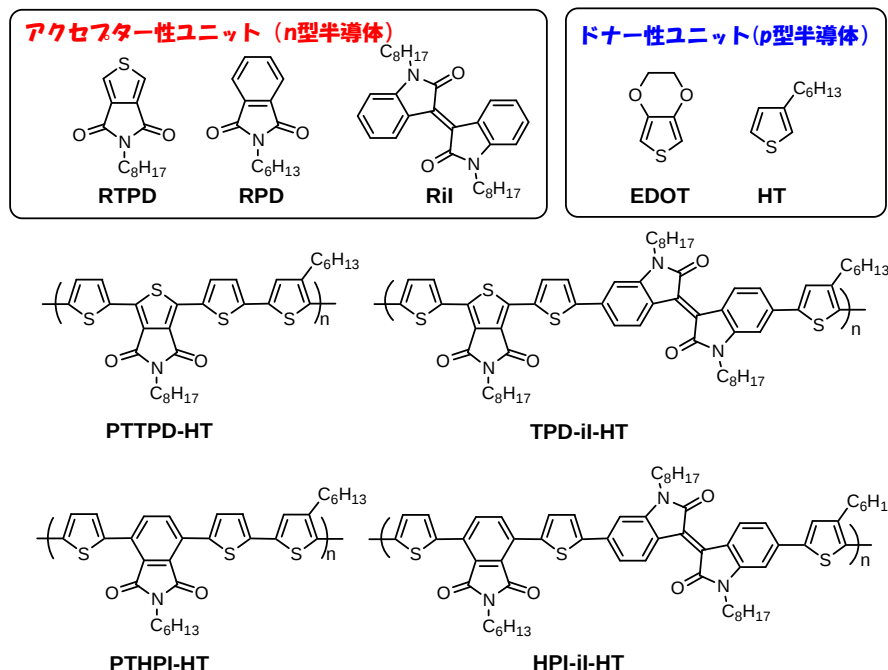
クリーンで無尽蔵ともいえる太陽エネルギーの利用は火力発電と原子力発電に大きく依存している電力供給源に変わり、地球温暖化を防止するためにも極めて重要である。本研究では製造プロセスの簡略化と大幅な低コスト化が期待できる有機系太陽電池の光電変換素子に応用できる有機半導体を新規に創成し、高効率な有機系太陽電池への応用展開を目的とする。有機薄膜太陽電池は有機化合物を用いているため軽量かつ柔軟性を持つ太陽電池となり、さらに製造工程も従来のシリコン系太陽電池と異なり印刷による製造も可能になる。しかしながら現状では有機薄膜太陽電池の光電エネルギー変換効率は 10%にも満たない。一方、実用化されているアモルファスシリコンや結晶性シリコン太陽電池では 10～20%、最高では 35.8% (シャープ社製)に達している。本研究では (1) 短波長～長波長までの光を吸収し、光電変換を行う効率的な電子供給体 (p 型有機半導体)の創成、(2) p 型と n 型有機半導体を隣接させてエネルギー変換効率を高くするドナー・アクセプター(D-A)型共役高分子の創成し、光電エネルギー変換効率は 25%以上を目指す。さらに本研究成果により高効率太陽電池の他に曲げられるディスプレイ、電子ペーパー、電子タグ等の新しい商品が開発できると期待される。

近年、 π -共役高分子の光学特性を調節するために、同一分子内に電子飽和(ドナー：D)ユニットと不飽和(アクセプター：A)ユニットを導入するドナー-アクセプター(D-A)型分子が提案された。D-A 型共役高分子に光を照射すると分子内の D-A 間で効率的なエネルギー移動が起きるため、新しい光吸収帯が生じる。さらに光励起状態では分子内エネルギー移動により、対応する通常の共役高分子と比較して長波長側の蛍光発光を示す(Y. Yang, *et al*, *Macromolecules*, 42, 54-571 (2009))。しかし通常の π -共役高分子は熱により劣化・分解することが多く、電子材料の短寿命の要因の一つとなっている。

本研究では高い耐熱性を示す環状イミドやアミド骨格を有する芳香族誘導体をアクセプターとして、チオフェン誘導体などをドナーユニットとして用いた D-A 型あるいは D-A-D 型共役高分子の合成に着目し、その合成法の確立と光学的・電気化学的性質の評価を行う。さらに有機 EL や有機薄膜太陽電池の光－電気変換材料への応用を実施する。特に有機 EL では電気抵抗によるジュール熱の発生や太陽電池では直射日光による加熱により有機材料が変性する。本研究のアミドあるいはイミド骨格を有する化合物は耐熱性も有るので熱による劣化を低減できると期待できる。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

N-アルキルチエノピロールジオン(RTPD)、フタルイミド(RPI)やイソインジゴ(ii)をアクセプター、チオフェン誘導体をドナーとして直接的アリール化反応によって D-A 型共重合体を合成した。また、異なる電子吸引性基を持つ D-A 型三元共重合体の合成を行った。そして、得られた共役高分子の構造解析、蛍光・熱特性について調査した。



直接的アリール化反応による共重合あるいは三元共重合を行い、上記の 4 種類の D-A 型共重合体を合成した。3-HT との重合による共重合体の合成において、重合時間を長くすると分子量・重合収率の低下が見られた。また EDOT と重合を行ったが重合収率は低下し、少量ポリマーしか得ることができなかった。また、イソインジゴ(ii)との共重合では、TPD モノマー又は PI モノマーの異なるアクセプターと 3-ヘキシルチオフェン(HT)をドナーとした三元共重合体を直接的アリール化反応により合成した。反応時間を短くすると分子量及び重合収率の向上が見られた。

得られたポリマーの UV-vis 吸収測定では、二元共重合体 PTHPI-HT, PTTPD-HT と三元共重合体 HPI-ii-HT, TPD -ii-HT の最大吸収波長は、444 nm, 490 nm, 435 nm, 508 nm となった。TPD-HT-ii は、9 nm ブルーシフトしたが、550 ~ 650 nm に新たな吸収領域が見られた。そして TPD-HT-ii では 18 nm レッドシフトした。これらの結果は、イソインジゴの導入によるものであると考えられる。

TGA 測定による熱特性評価の結果はそれぞれ、5% 熱重量損失温度がそれぞれ PTHPI-HT, PTTPD-HT, HPI-ii-HT, TPD -ii-HT で 385°C, 361°C, 362°C, 371°C となりすべてのポリマーにおいて高い熱安定性を示した。PTHPI-HT が最も高い値となったが、これは、耐熱性の高いフタルイミドの割合が高いため、ポリマーの耐熱性が向上したためと考えられる。

申請時は有機薄膜太陽電池素子作製まで計画していたが、素子作製には至っていない。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時の計画では設備備品費としてスピコーター装置(60 万円)を計上していたが、研究の進捗状況により、以下の機器に変更した。

- ・ベルジャー型バキュームオープン，SIBATA，型式 BV-001
- ・油回転真空ポンプ，ULVAC，GLD-051
- ・実験台上ユニットスタンド

助成期間中の経費の使用内訳は

平成 26 年度		平成 27 年度	
設備備品費	404,874 円	設備備品費	0 円
薬品類	299,023 円	薬品類	280,404 円
ガラス器具類	12,751 円	ガラス器具類	2,536 円
消耗品	141,080 円	消耗品	153,040 円
資料費(書籍)	104,252 円	資料費(書籍)	34,020 円
旅 費	68,020 円	旅 費	0 円
合 計	1,030,000 円	合 計	470,000 円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

太陽光には長波長領域の光も多く含まれており、可視光から近赤外領域まで吸収帯をカバーできると光電変換効率の向上につながる。これまでの有機系太陽電池では利用していなかった長波長領域の光を吸収・光電変換するために低バンドギャップ D-A 型共役高分子を設計する。このアクセプターユニットとして化学的に安定で合成が容易な N-アルキルチエノピロールジオン(RTPD)、フタルイミド(RPI)やイソインジゴ(ii)を鍵物質として用いる。様々なドナー分子との組み合わせにより光電変換素子の開発を行う。従来の有機半導体は熱に弱く真空蒸着時やデバイス製造後の短寿命化の要因となり耐熱性の向上が課題となっていた。本研究では高耐熱性を示す N-アルキルチエノピロールジオン(RTPD)、フタルイミド(RPI)やイソインジゴ(ii)を主鎖に含む π -共役高分子を有機半導体の合成に成功した。今後は高効率有機系太陽電池を作製し、光電変換効率の測定を行う。さらに高分子材料を用いているので、フレキシブル ITO 電極への製膜やインクジェット法やオフセット印刷により安価に大量に太陽電池を製造する技術へ展開する。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

- (1) 内山嵩也，山吹一大，鬼村謙二郎，「主鎖にイソインジゴ基を含むドナー-アクセプター型共役高分子の合成」，第 63 回高分子学会 年次大会にて発表。
- (2) 内山嵩也，山吹一大，鬼村謙二郎，「イソインジゴ骨格を主鎖に有するドナー-アクセプター型共役高分子の合成と物性」，第 63 回高分子討論会にて発表。
- (3) 「Synthesis and Properties of Donor-Acceptor Type Conjugated Polymers Containing Isoindigo Framework in the Main Chain」学会誌へ投稿準備中。