

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750114

研究課題名(和文)芳香族スピロオルトカーボナートを鍵とする新規有機薄膜太陽電池ドナーポリマーの開発

研究課題名(英文)Development of novel organic thin-film solar cell from aromatic spiroorthocarbonate as a key structure

研究代表者

瀬戸 良太 (Seto, Ryota)

近畿大学・分子工学研究所・研究員

研究者番号：60621141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：カルド構造を導入した、芳香族スピロオルトカーボナート構造を持つ新規耐熱性透明高分子を合成した。カルド構造を有するビスカテコールと、テトラクロロベンゾビスベンゾオキソールをクロロベンゼン中で重縮合することによって、ポリスピロオルトカーボナートを合成した。得られたポリマーは芳香族スピロオルトカーボナート構造により耐熱性と透明性が高く、さらにカルド構造により有機溶媒に対して高い溶解性を示した。

研究成果の概要(英文)：Novel thermally stable transparency polymers having cardo and aromatic spiroorthocarbonate structures were synthesized. Poly(spiroorthocarbonate)s were synthesized by polycondensation of bis-catechols having cardo structures with tetrachlorobenzodioxole in chlorobenzene solution. Obtained poly(spiroorthocarbonate)s had thermal stability and transparency because of aromatic spiroorthocarbonate structures. Furthermore, polymers were soluble in organic solvents because of cardo structures.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：スピロオルトカーボナート カルド構造 重縮合 フルオレン 有機薄膜太陽電池 フラレン相溶性  
スピロビスインダン スピロビスクロマン

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成26年4月30日現在

機関番号：34419  
研究種目：若手研究(B)  
研究期間：2012～2013  
課題番号：24750114  
研究課題名(和文) 芳香族スピロオルトカーボナートを鍵とする新規有機薄膜太陽電池ドナーポリマーの開発  
研究課題名(英文) Development of novel organic thin-film solar cell from aromatic spiroorthocarbonate as a key structure  
研究代表者  
瀬戸 良太 (SETO, Ryota)  
近畿大学・分子工学研究所・研究員  
研究者番号：60621141  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：カルド構造を導入した、芳香族スピロオルトカーボナート構造を持つ新規耐熱性透明高分子を合成した。カルド構造を有するビスカテコールと、テトラクロロベンゾビスベンゾオキサールをクロロベンゼン中で重縮合することによって、ポリスピロオルトカーボナートを合成した。得られたポリマーは芳香族スピロオルトカーボナート構造により耐熱性と透明性が高く、さらにカルド構造により有機溶媒に対して高い溶解性を示した。

研究成果の概要(英文)：Novel thermally stable transparency polymers having cardo and aromatic spiroorthocarbonate structures were synthesized. Poly(spiroorthocarbonate)s were synthesized by polycondensation of bis-catechols having cardo structures with tetrachlorobenzodioxole in chlorobenzene solution. Obtained poly(spiroorthocarbonate)s had thermal stability and transparency because of aromatic spiroorthocarbonate structures. Furthermore, polymers were soluble in organic solvents because of cardo structures.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：スピロオルトカーボナート、カルド構造、重縮合、フルオレン、有機薄膜太陽電池、フラーレン相溶性、スピロビスインダン、スピロビスクロマン

## 1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化原因物質と考えられる二酸化炭素の削減や、原子力エネルギーの安全性の観点から、再生可能エネルギーに大きな関心が寄せられている。再生可能エネルギーのなかでも、太陽光エネルギーは地熱に次いでエネルギーが大きく、また大規模水力発電と異なり都市部でもプラントの設置が可能であるため、化石燃料や埋蔵資源に変わらうる可能性を大きく有している。

現在、最も一般的な太陽電池である無機系太陽電池は費用が高く、重量が大きいなどの欠点がある。それに対し、有機薄膜太陽電池は導電性ポリマーなどを原料とするため、比較的安価に大量生産できる。また、薄膜化することにより電池基盤が剛直ではなく柔軟性を持たせることも可能であり、大幅な軽量化も可能である。しかしながら、これまで様々な有機薄膜太陽電池が開発されてきたが、いずれも光電変換効率が5%程度と非常

に低く、実用化には至っていない。

有機薄膜太陽電池ではドナー層とアクセプター層の間の電子及び正孔の移動効率が光電変換効率を向上させる上で非常に重要である。ドナー層とアクセプター層の界面が平面である平面ヘテロ接合型の構造では、移動効率が低く光電変換効率も1%程度である。そこで、ドナー層とアクセプター層の界面面積を大きくするために、バルクヘテロ接合型の構造を持つ有機薄膜太陽電池の開発が盛んに研究されてきた (Figure 1)。

現在、ドナー化合物とアクセプター化合物を完全に混合させた光電変換層を用いる事によって、ナノレベルでの界面接合を試みた研究が主に行われている。

有機薄膜太陽電池のアクセプター化合物としては、高い電子輸送性を備えるフラーレンが一般的に用いられている。一方、ドナー化合物としてはポリチオフェンが使用されており、ドナー性の向上やバンドギャップの

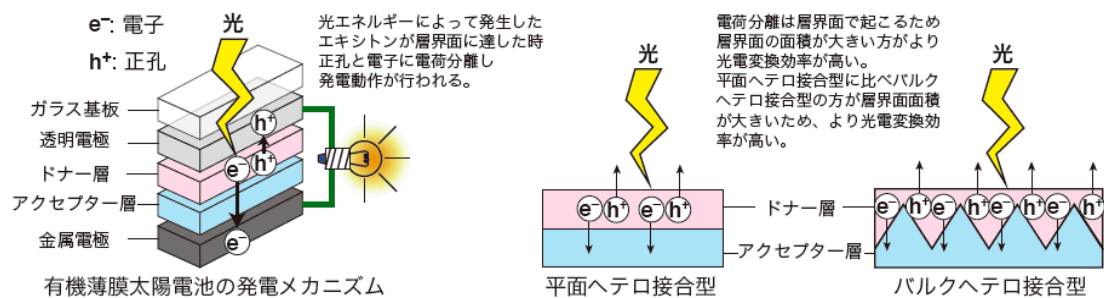


Figure 1. 有機薄膜太陽電池の構造と発電メカニズム

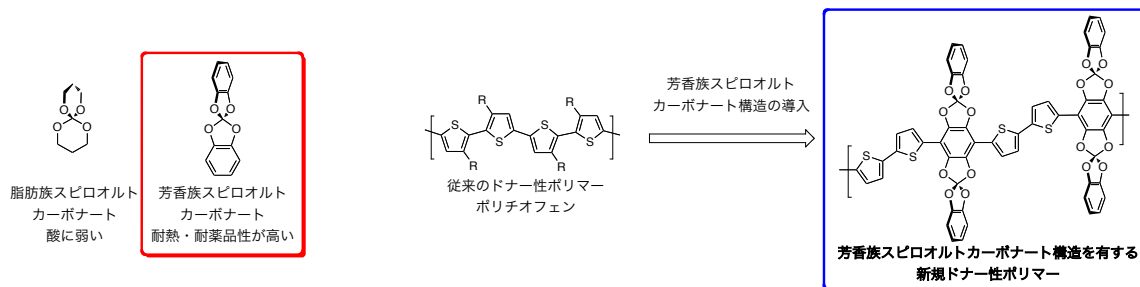


Figure 2. スピロオルトカーボナート構造を有する新規ドナー性ポリマー

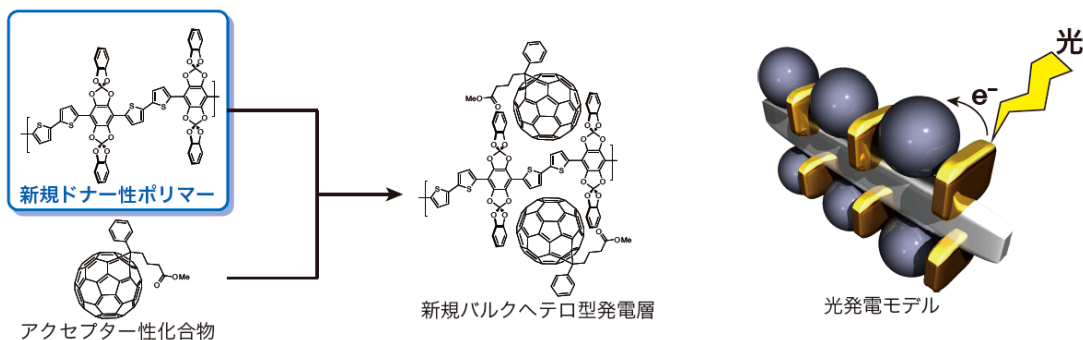


Figure 3. 目的とする新規バルクヘテロ型発電層の構造

低減による光电変換効率の向上を図って側鎖に電子供与性置換基を導入する研究がさかんに行われている。しかしながら、実用化可能な光电変換効率を持った有機薄膜太陽電池の開発には至っておらず、高い光电変換効率を実現する新規ドナー性ポリマーの開発が強く望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、有機薄膜太陽電池において高い光电変換効率を与える新規ドナー性ポリマーを開発することである。

この目的を実現するために、本研究では芳香族スピロオルトカーボナート構造に着目した。芳香族スピロオルトカーボナート構造は、中心のスピロ炭素に四つの酸素原子が結合した構造をしており、中心の  $sp^3$  構造によって二つの面は直角に交わっている。脂肪族のスピロオルトカーボナートは酸に対して弱く、開環してカーボナートになってしまう

が、芳香族のスピロオルトカーボナートは酸に対して耐性があり、熱的、化学的に安定な化合物である (Figure 2)。

この、スピロオルトカーボナート構造によって側鎖の芳香環は主鎖の芳香環に対して常に直角に交わり、ポリマー表面に複雑な構造を生み出している。スピロオルトカーボナートのようなカルド構造を持つ化合物はフラーレンとの親和性が高く、フラーレンを均一に分散させることが知られている。これまでドナー性ポリマーの開発においては、ポリチオフェンのドナー性を向上させたりバンドギャップを減少させる研究が盛んに行われてきた。本研究はドナー性ポリマーとアクセプター化合物であるフラーレンとの親和性に着目し、フラーレンをポリマーの側鎖の間に挟むことによって、より効果的に層界面を活性化する全く新しい概念を提唱するものである (Figure 3)。

### 3. 研究の方法

ドナー性ポリマーとしてポリチオフェンを取り上げる。チオフェンの二量体、三量体などの誘導体を合成し、末端をヨウ素などのハロゲン元素で置換した後、ボロン酸もしくはボロン酸エステルに置換する。また、同時に芳香族スピロオルトカーボナート及びその誘導体を合成し、反応部位をヨウ素などのハロゲン元素で置換する。合成したチオフェン誘導体及び芳香族スピロオルトカーボナート誘導体を、パラジウム触媒を用いた鈴木・宮浦カップリング重合などの重合反応によってチオフェンを主鎖に含むポリフェニレンを合成する。重合条件を検討した上で、得られたポリマーの光電変換効率を測定し、ポリマーの構造と光電変換効率の関係を考察する。得られた知見を元に最適なドナー性ポリマーの構造を設計、合成し、光電変換効率を測定する。以上の操作を繰り返し、より光電変換効率の高い有機薄膜太陽電池の開発を行う。

研究に先立ち、スピロオルトカーボナート構造の溶解性の向上を検討する。芳香族スピロオルトカーボナート構造を含むポリマーは溶解性が悪く分子量が向上しないため、溶解性を向上させる必要がある。具体的にはカ

ルド構造を導入して芳香族スピロオルトカーボナート構造どうしのパッキングを防ぎ、溶解性の向上を図る。

### 4. 研究成果

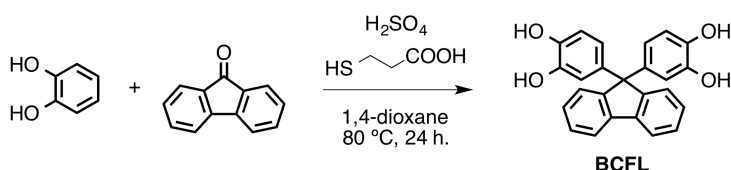
#### (1) モノマーの合成

##### ① ビスカテコールフルオレンの合成

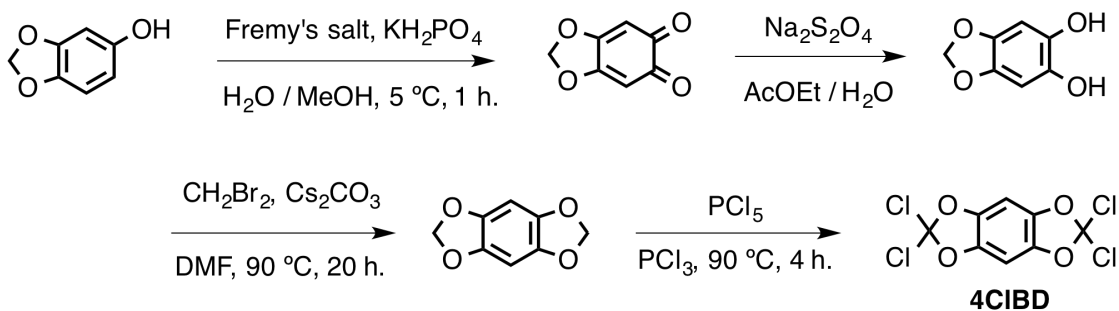
ビスカテコールフルオレン (BCFL) の合成は **Scheme 1** にしたがって行った。4 等量のカテコールと 9 フルオレンンを触媒存在下ジオキサン中 80 °C で 15 時間攪拌することによって 81% の収率で BCFL を得た。

##### ② テトラクロロベンゾビスベンゾジオキソールの合成

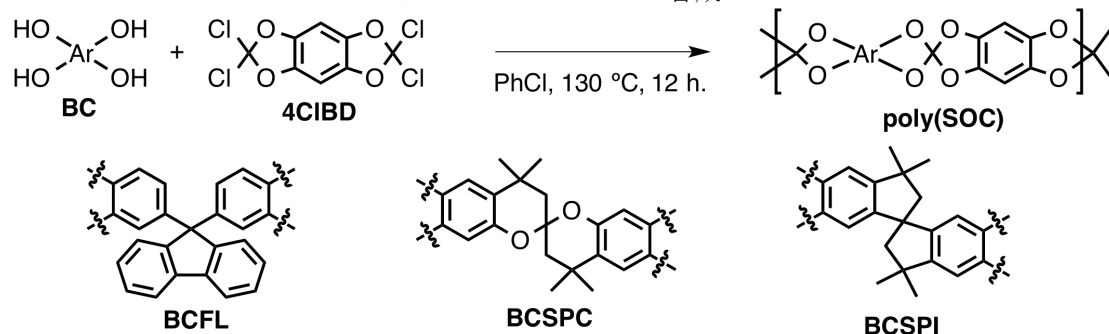
テトラクロロベンゾビスベンゾジオキソール (4C1BD) の合成は **Scheme 2** にしたがって行った。セサモールを酸化、還元することにより、ベンゾジオキソールカテコールを合成し、エーテル化を行うことによって、ベンゾジオキソールを合成した。得られたベンゾジオキソールを五塩化リンによって塩素化することによって 4C1BD を得た。



Scheme 1. BCFL の合成



Scheme 2. 4C1BD の合成



Scheme 3. poly(SOC) の合成

**Table 1.** poly(SOC)の合成結果

entry	bis-catechols	products	yield (%)	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C)	$T_{d5}$ (°C)
1	BCFL	poly(SOC-FL)	92	4,500	10,800	2.42	N.D. <sup>1</sup>	424
2	BCSPC	poly(SOC-SPC)	98	10,000	35,800	3.57	N.D. <sup>1</sup>	399
3	BCSPI	poly(SOC-SPI)	98	N.D. <sup>2</sup>	N.D. <sup>2</sup>	N.D. <sup>2</sup>	N.D. <sup>1</sup>	435

<sup>1</sup> not detected by DSC measurement. <sup>2</sup> not detected (insoluble)

**Table 2.** poly(SOC)の有機溶媒に対する溶解性

poly(SOC)s	toluene	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	THF	dioxane	DMSO	DMF	DMAc	NMP	MEK	CHN
poly(SOC-FL)	-	-	+	++	++	+	++	++	++	-	++
poly(SOC-SPC)	-	++	++	++	++	-	++	++	++	-	++
poly(SOC-SPI)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Qualitative solubility was measured with as 5 mg of polymer in 1 mL of solvent.

The symbols represent the following: ++, soluble at room temperature; +, soluble on heating; -, insoluble even on heating

## (2) ポリスピロオルトカーボナートの合成

ポリスピロオルトカーボナート (poly(SOC))の合成は **Scheme 3** にしたがって行った。BCFL と 4C1BD をクロロベンゼンに溶解させ、130 °C で 12 時間加熱攪拌した。反応は脱離する塩化水素を系外へ放出するために、窒素気流下で行った。反応終了後、反応液を過剰量のメタノールに加え再沈殿を行い、沈殿物を濾過、乾燥することで白色粉末の poly(SOC-FL) を収率 92% で得た (**Table 1**)。

同様に、市販のビスカテコールスピロビインダン (BCSPC) と 4C1BD を重縮合することによって poly(SOC-SPC) を収率 98% で得た。

また、市販のビスカテコールスピロピクロマン (BCSPI) と 4C1BD を重縮合することによって poly(SOC-SPI) を収率 98% で得た。

得られたポリマーはいずれも白色固体であり、poly(SOC-FL) と poly(SOC-SPC) はいずれもスピノコートによって成膜が可能で、得られたポリマーフィルムは可視光において光透過性が高い透明フィルムであった。

## (3) poly(SOC)の熱物性

得られた poly(SOC) のガラス転移点 ( $T_g$ ) はいずれも DSC 測定において 50 °C から 300 °C の範囲では観察されなかった。

また、5%重量減少温度 ( $T_{d5}$ ) はいずれの poly(SOC) においても 399 °C 以上であった。

以上の結果から、芳香族 poly(SOC) は比較的耐熱性が高いことがわかった。

## (4) poly(SOC)の溶解性

得られた poly(SOC) の有機溶媒に対する溶解性を **Table 2** に示した。poly(SOC-SPI) は検討した全ての有機溶媒に対して溶解しな

かった。これは芳香族 poly(SOC) の溶解性が低く、スピロビインダン構造を導入しても溶解性が改善されなかったためだと考えられる。

それに対して、poly(SOC-FL) および poly(SOC-SPC) はクロロホルムや THF といった様々な有機溶媒に可溶であった。これは poly(SOC) の主鎖どうしのパッキングを BCFL や BCSPC のカルド構造が阻害したために主鎖の結晶性が低下し、溶解性が向上したと考えられる。

## (5) まとめ

4C1BD とカルド構造を含むビスカテコール BCFL、BCSPC もしくは BCSPI を重縮合することによって、カルド構造を導入した芳香族スピロオルトカーボナートポリマーである、poly(SOC-FL)、poly(SOC-SPC)、poly(SOC-SPI) をそれぞれ合成した。得られたポリマーはいずれも比較的耐熱性が高く、399 °C 以下では変形も分解もしなかった。poly(SOC-FL) と poly(SOC-SPC) は様々な有機溶媒に可溶であった。溶媒に可溶であることから、スピノコートによって成膜することが可能で、得られたポリマーフィルムは可視光の透過性が高く透明性の高いフィルムであった。耐熱性、透明性は芳香族スピロオルトカーボナート構造に由来し、溶解性はカルド構造に由来すると考えられ、本研究によって芳香族スピロオルトカーボナート構造とカルド構造の利点を併せ持つ新規耐熱透明溶解性ポリマーが得られた。本研究によって得られた知見により有機薄膜太陽電池の開発において、一定の進歩があった。

## 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0件)

〔学会発表〕(計2件)

- ① 森次 正樹、瀬戸 良太、松本 幸三、遠藤 剛、カルド構造を有する耐熱性ポリスピロオルトカーボナートの合成、第62回高分子学会年次大会、2013年5月29日、国立京都国際会館
- ② 森次 正樹、瀬戸 良太、松本 幸三、遠藤 剛、フルオレン骨格を有する耐熱性ポリスピロオルトカーボナートの合成、第61回高分子討論会、2012年9月20日、名古屋工業大学

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀬戸 良太 (SETO, Ryota)

近畿大学・分子工学研究所・研究員

研究者番号：60621141