

平成25年度 学内研究助成金 研究報告書

研究種目	<input type="checkbox"/> 奨励研究助成金	<input type="checkbox"/> 研究成果刊行助成金
	<input checked="" type="checkbox"/> 21世紀研究開発奨励金 (共同研究助成金)	<input type="checkbox"/> 21世紀教育開発奨励金 (教育推進研究助成金)
研究課題名	DA型PEデンドリマーを光増感モジュールとした高効率太陽電池の開発	
研究者所属・氏名	研究代表者：理工学部 理学科 教授 山口 仁宏 共同研究者：理工学部 理学科 准教授 大久保 貴志、講師 松本浩一	

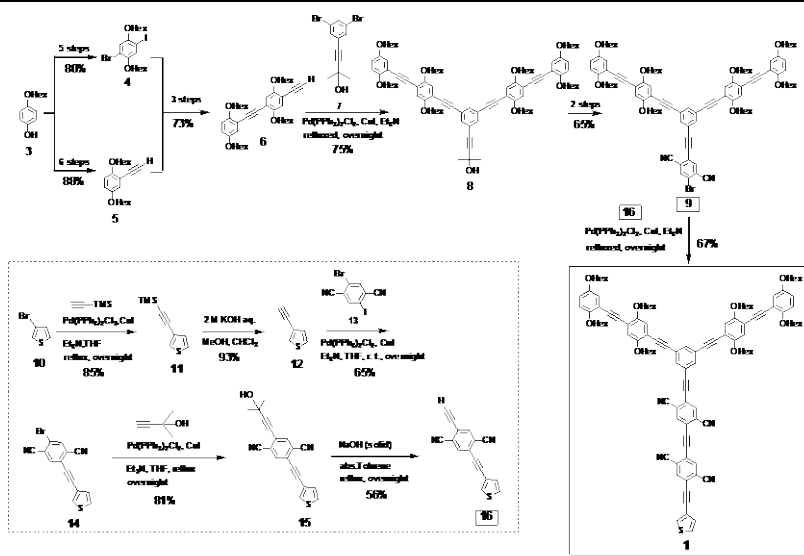
1. 研究目的・内容

本研究では、有機合成を専門とする研究代表者の山口が光増感特性を有するデンドリマーの開発を、共同研究者の大久保が実際の太陽電池の作成と光電変換特性の評価およびそれぞれのデンドリマーユニットの物性評価を、そして共同研究者の松本がデンドリマーを電極基板上に規則的に配列させるための置換基の導入やポリマー鎖への導入を、それぞれ担当し、デンドリマーを光増感モジュールとした高効率太陽電池という新たな分野を開拓することを目的とする。

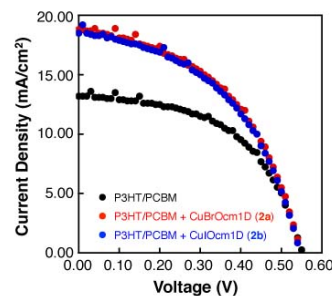
2. 研究経過及び成果

研究代表者の山口は、デンドリマー型目的化合物 (1) の合成を進め、右のスキーム1に示した経路で成功した。すなわち、4-ヘキシルオキシフェノール **3** を出発原料として調製された化合物 **9** と、3-ブロモチオフェン **10** から調製された化合物 **16** の菌頭カップリング反応による経路である。

共同研究者の大久保は、これまでチオフェンポリマーである P3HT とフルーレン誘導体 PCBM からなるバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池に、本研究で開発した配位高分子を添加することで、その光電変換効率 PCE が向上する可能性があることを見出している。しかしながら、配位高分子を添加することで、有機光電変換層の直流抵抗が増大してしまい、フィルファクター FF が減少してしまうことが明らかになっていた。そこで今回、光電変換層にジヨードオクタンを添加したところ、FF の減少がかなり抑えられ、光電変換効率が向上することが明らかになった。図1は本研究で作製した有機薄膜太陽電池の *J-V* 曲線である。配位高分子を添加していない太陽電池 (黒丸) に比べ、配位高分子 CuBrOcm1D (赤丸)、配位高分子 CuIOcm1D (黒丸) を添加することで、短絡電流密度 J_{sc} が大きく向上した。また、FF は僅かに減少しているものの、光電変換効率 PCE は 20% 以上向上することが明らかになった。また、山口らによって合成されたドナー材料



スキーム 目的化合物 (1) の合成経路



	none	2a	2b
J_{sc} (mA/cm ²)	13.226	18.803	18.532
V_{oc} (V)	0.552	0.549	0.547
FF	0.522	0.481	0.472
PCE (%)	3.912	4.963	4.782

図1 有機薄膜太陽電池の *J-V* 曲線

および DA 型増感材料に関して、光電子分光測定 AC2 を行うことで、そのイオン化ポテンシャル (IP) を見積もった (図 2)。その結果、**01** のトリインドロカルバゾールの IP は **5.23 eV** であり、有機太陽電池のドナー材料 (p 型半導体材料) として非常に有用であることが明らかになった。この材料を用いた有機トランジスタを作製し、キャリア輸送特性に関して検討したが、今のところ明瞭なトランジスタ特性は観測できていない。また、**03** の DA 型ポルフィリンに関しては、IP は **5.23 eV** であり、なおかつ P3HT より長波長側に吸収を示すことからバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の増感剤として有用であることが明らかになった。

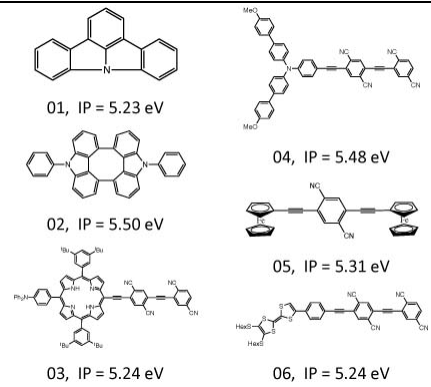


図 2 DA 型増感材料のイオン化ポテンシャル

共同研究者の松本は、前年度に引き続き、既に共同研究者の山口らにより報告されている合成ルートを用いて、チオフェン側鎖上に、ドナー部位とアクセプター部位を有するベンゼン環が炭素-炭素三重結合により連結されている化合物の合成を中心に進めた。具体的にはチオフェン環の 3 位に炭素-炭素三重結合を介して 2 つのシアノ基を有するベンゼン環を菌頭カップリングにより連結させ、そのベンゼン環にはさらに炭素-炭素三重結合を介して、2 つのヘキシルオキシ基を有するベンゼン環を菌頭カップリングにより連結させた化合物をターゲット分子とした。収束型合成により各フラグメントの合成を行い、現在、ターゲット分子を合成する最終工程の段階である。なお、合成の中間体を得るために電解法を用いて、合成ルートを短縮化できるかどうかも別途、検討を行った。それぞれの合成で生じた中間体は、必要に応じて各種スペクトル分析 (NMR、質量分析) を行い、構造を確認しながら合成を進めた。間もなく予定する合成が完了するため、チオフェン誘導体モノマーの酸化・還元電位等の各種物性測定を実施する予定である。

3. 本研究と関連した今後の研究計画

山口は、今年度合成された (**1**) の大量合成を行い、合成後に松本に提供し、電解重合法によるオリゴチオフェン化の検討を進める。また、新たな dendritic 型目的化合物の合成を完成させ、大久保によるバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池作製のための試料を提供する。さらに、トリインドロカルバゾール (**01**) の誘導体の合成も行い、合成後に大久保に提供し、有機太陽電池のドナー材料 (p 型半導体材料) としての評価を行う。

大久保は、配位高分子を増感色素としたバルクヘテロ型薄膜太陽電池に関しては、更なる光電変換特性の向上を実現するために、配位高分子のナノ粒子化を行う必要がある。これまでバルクヘテロ型薄膜太陽電池に添加してきた配位高分子の平均粒径サイズは $1\mu\text{m}$ 程度と大きく、これにより FF が減少してしまう要因となっている。そこで、今後は配位高分子のナノ粒子化を行うために、マイクロミキサを用いたフロー合成を利用する予定である。また、山口、松本らによって合成された DA 型 dendritic 型にも順次その増感効果を検証していく。また、特に上記の DA 型ポルフィリンに関しては増感材料として最適なエネルギー状態を有していることから、このポルフィリン材料を増感色素とした有機薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性を明らかにしていく。

松本は、ドナー部位とアクセプター部位を有するチオフェン誘導体の物性評価を行ったあと、それを用いたポリマー化を検討する。通常の重合以外に、共重合を試み、太陽電池材料としての物性評価を行う予定である。

4. 成果の発表等

発表機関名	種類 (著書・雑誌・口頭)	発表年月日 (予定を含む)
出版社 化学同人 (化学)	学術雑誌 (日本語)	2014.2.1
出版社 WILEY (Acta Cryst. E)	学術雑誌 (英文)	2013.4.10
出版社 Elsevier (Polyhedron)	学術雑誌 (英文)	2013.12.1
第 7 4 回応用物理学会秋期 学術講演会	口頭 (一般講演)	2013.9.19
第 1 9 回錯体化学若手の会 中部・東海地区勉強会	口頭 (招待講演)	2013.9.21

錯体化学会第63回討論会	口頭（一般講演）	2013.11.4
第四回次世代太陽電池研究会	口頭（一般講演）	2014.1.26
第1回東北大学リーディング 大学院研究会	口頭（一般講演）	2014.2.23
分子研研究会「金属クラスター錯体・ 高分子状金属錯体を舞台とした構 造・機能化学の最前線」	口頭（招待講演）	2014.3.12
第38回有機電子移動化学討論会	ポスター発表	2014.6.26