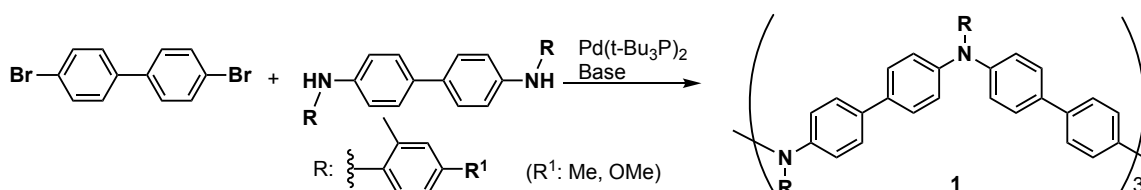


研究成果報告書

研 究 題 目		高効率な正孔輸送を可能とする 新規含窒素パイ共役系材料の開発	実 施 年 度
			2020 年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山理科大学 理学部 化学科	
	氏 名	岩 永 哲 夫	印
1. 研究の目的・背景 【背景】 効率の高い光電変換素子の開発は、光エネルギー（太陽エネルギー）の有効利用と関連した 21 世紀の重要課題の一つである。特に化石燃料使用などによる二酸化炭素排出の増加抑制のために、現在、広く推し進められている SDGs に関連した科学からの極めて重要な取り組みである。そのような取り組みのひとつとして、新しい有機―無機ハイブリッド型太陽電池であるペロブスカイト型太陽電池の開発が注目されている。このような有機系太陽電池の正孔輸送層に用いられる材料として、広いパイ平面を有する芳香族炭化水素やヘテロヘ原子を組み込んだパイ共役系ユニットが利用されている。 本研究では、パイ共役系ユニットを適切な位置に配置して集積させた含窒素パイ共役系材料を用いて、太陽電池素子内で発生した正孔を効率良く伝播させることができる、高効率な正孔輸送能を持つ有機色素の開発を目指す。 【目的】 ペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層に用いられる有機半導体材料は、依然として製造コストが高い化合物が使用されている。これは材料開発のための研究が活発に進められているにも関わらず、既存の材料を凌駕する性能を示す分子が創出できていないためである。 そこで本研究では、窒素を含んだパイ共役系ユニットを精密に配置した拡張パイ共役系化合物の効率合成法を確立し、これらをペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層として利用することで光電変換効率の大幅な向上を目指す。 目的化合物は、含窒素パイ共役系ユニットである 4,4'-ジアミノビフェニルやカルバゾールを環状に連結した構造を有している。この環状構造に基づいて分子同士が重なりやすくなり、正孔が効率よく分子間を伝播するような薄膜を形成できると考えられる。また設計した目的化合物の簡便合成法を確立し、正孔輸送材料の安定供給を目指す。			

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）

はじめに、ビフェニル骨格を組み込んだ含窒素大環状化合物 **1** を合成するために、原料である 4,4'-ジアミノビフェニル誘導体を市販されている 4,4'-ジブロモビフェニルから 2 段階で合成した。目的化合物 **1** は、対応する 4,4'-ジアミノビフェニル誘導体と 4,4'-ジブロモビフェニルとの Buchwald-Hartwig カップリングによりそれぞれ合成した。精製はカラムクロマトグラフィーと再結晶を行い、目的とする環状化合物 **1** を一段階で得ることができた。化合物 **1** は、各種 NMR スペクトルとマスマスペクトルにより分子イオンピークを確認し、それぞれ目的化合物であることを同定した。



正孔輸送層として利用する際に適切な HOMO 準位を有しているか調べるためにサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、化合物 **1(Me)** では 4 対の可逆な 4 電子酸化波が観測された ($E^{1/2} = +0.17, +0.32, +0.47, +0.58 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$)。メトキシ基を有する化合物 **1(OMe)** と比較したところ、第 1 酸化電位が若干低下することがわかった。これらの結果から、化合物 **1** はペロブスカイト層から正孔輸送するのに適した HOMO 準位を有していることがわかった。また化合物 **1** は窒素原子の数から 6 電子まで酸化できると予想されるが、安定な酸化波として観測できたのは 4 電子酸化までであった。合成した大環状化合物をコバルト塩などのドーパントを添加して正孔輸送層に組み込んだ太陽電池素子を実際に作成したところ、**1(Me)** では 9%、**1(OMe)** では 13% の光電変換効率をそれぞれ達成することができた。現在、光電変換効率を向上させるため、膜厚形成の条件を最適化しているところである。

次にカルバゾールユニットの 3,6 位を窒素原子で連結した大環状分子の合成にも取り組んだ。前述した分子の合成で用いた Buchwald-Hartwig カップリングにより、3,6-ジブロモカルバゾール誘導体から様々な環サイズを持つ大環状分子を合成できた。これら分子のサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、カルバゾールユニットの数に応じた酸化還元波が観測された。例えば、環状三量体においては 3 対の 3 電子酸化波 ($E^{1/2} = -0.04, +0.17, +0.33 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) が観測された。現在、これらの分子を組み込んだ太陽電池素子の開発を進めている。

計画の達成度：研究計画で立てた目的化合物の開発に成功し、合成方法を確立できた。また得られた化合物を用いて、太陽電池素子を作製し、その光電変換効率を確かめることができた。当初の計画通りに進んでおり、達成度 70% 程度まで研究を進めることができた。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

経費の使用状況について

消耗品費	800,584 円	試薬類, 溶媒類, ガラス器具類 等
借料損料	173,036 円	学内共通機器費（核磁気共鳴装置）使用料
謝礼金	44,000 円	有機合成実験補助
その他	182,380 円	溶媒回収ユニット部品交換
合計	1,200,000 円	

基本的には申請書に記載した支出計画に従い、予算額に合わせて経費を使用した。消耗品としては、汎用溶媒や触媒、精製用球状シリカゲル、耐圧ゴム管、パスツールピペット、サンプル保管瓶、反応分析用 TLC シートなどに使用した。また借料損料として、学内共通機器（核磁気共鳴装置）の使用料として支出した。大学院生に対して、研究課題に関する有機合成実験補助のアルバイト代として支払った。

実施期間中に合成実験を進めるために必要不可欠な溶媒回収ユニットが故障したため、課題研究を安定的に継続させるため部品交換するための費用を捻出した。この予算の一部にはコロナ禍のため、使用しなかった旅費を部品交換費用に利用した。

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）

本研究により、高効率な正孔輸送を可能とする分子設計指針を見出すことができた。広いパイ平面を持つ化合物は、その分子間相互作用の強さから溶解度が低下することが予想されるが、今回、目的化合物を環状構造に設計することで、程よい溶解性を達成できたことから、溶液プロセスでの素子作成が可能となった。しかしながら、さらなる光電変換効率の向上を達成するためには、側鎖などのチューニングや素子作成の手法の確立など、さらに多くの誘導体を用いて比較・検討することが必要になる。

当初の目標である高効率な光電変換効率は達成できてはいないが、本研究で開発した有機色素の正孔輸送材料としての実効性を見出した。得られたデータを解析し、分子設計へフィードバックすることで高効率な正孔輸送材料の引き続き開発を推し進める。

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）

【学会発表】

- (1) 「アントラセン電子チューニング法に立脚した新奇なパイ共役系化合物の創製」
○岩永哲夫
有機合成化学協会中国四国支部奨励賞受賞講演会，オンライン，2020 年 11 月
- (2) 「トリフェニルアミン骨格を組み込んだ 2,3-置換アントラキノ誘導体の合成と分光学的性質」
○佐藤大幹，岩永哲夫
日本化学会中国四国支部大会 2020，オンライン，2020 年 11 月．
- (3) 「アントラセンビスイミドアントリレンブタジイン直線型オリゴマーの合成と物性」
○田中啓介，岩永哲夫
日本化学会中国四国支部大会 2020，オンライン，2020 年 11 月．
- (4) 「9,10-Bis(*N,N'*-diphenylamino)anthracene bisimide 誘導体の合成と分光学的特性」
○立山博得，岩永哲夫
第 47 回有機典型元素化学討論会，オンライン，2020 年 12 月．
- (5) 「スペーサーを介してトリフェニルアミン骨格を連結した 2,3-置換アントラキノ誘導体の合成と分光学的性質」
○佐藤大幹，岩永哲夫
第 14 回有機 π 電子系シンポジウム，オンライン，2021 年 1 月
- (6) 「アントラセンビスイミドを組み込んだドナー／アクセプター型分子ワイヤーの合成と分光学的性質」
○田中啓介，岩永哲夫
第 14 回有機 π 電子系シンポジウム，オンライン，2021 年 1 月