

(様式2)

学位論文の概要及び要旨

氏名 松本 恵

題目 Design of Fulleropyrrolidine Derivatives as an Acceptor Molecule in a Thin Layer Organic Solar Cell

(有機薄膜光電変換素子のアクセプターに適用可能なフレロピロリジン誘導体のデザイン)

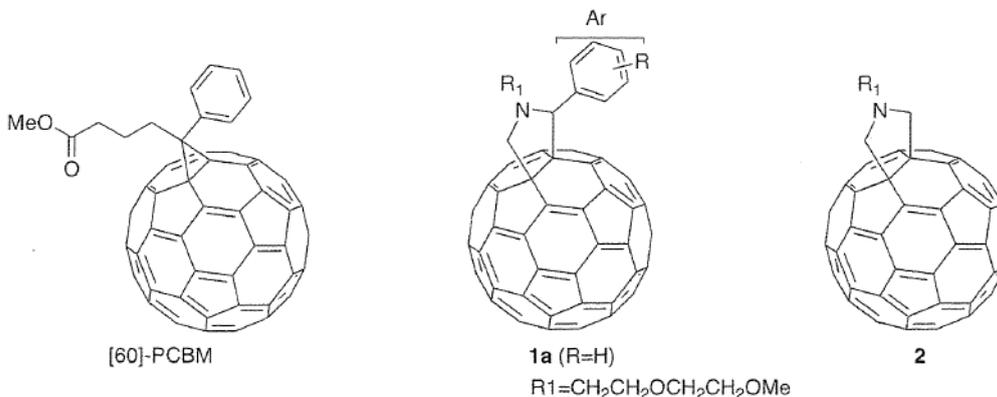
学位論文の概要及び要旨

【概要】

フラーレン誘導体はOPV (有機光電変換素子) やOFET (有機電界効果トランジスタ) への応用がなされており、盛んな研究がなされている。近年、特に有機薄膜光電変換素子は成膜が容易であり、高変換率を示すバルクヘテロ接合型素子の開発が望まれている。近年、フラーレン誘導体は光電変換素子や電解効果トランジスタへの応用がなされており、なかでも、P3HT等のポリマーとフラーレン等を混合して調製した活性層薄膜を用いたバルクヘテロ接合型素子が高い変換効率が期待できることから注目を集めている。今回、P3HTポリマーをドナーとして用い、アクセプターとしてはフレロピロリジン誘導体を用いた光電変換素子の開発を行い、従来、フラーレン誘導体でもっとも優れたいとされていたPCBMをアクセプターとする有機薄膜光電変換素子の光電変換率を凌駕するアクセプターとなるフラーレン誘導体を開発することに成功した。

【要旨】

我々の研究室では、様々な有機溶媒に高い溶解性を示すフレロピロリジニウム塩を報告している[1]。フレロピロリジンをアクセプターとした光電変換素子の創製は試みられており数例の報告がなされていたが、どの素子においても光電変換効率は低く、しかも、系統的な研究がなされていないことに気がついた。我々が合成してきたフレロピロリジン誘導体は有機溶媒によく溶け、スピンコート法による成膜が容易である。そこで、我々のフレロピロリジン誘導体をアクセプターに用いてP3HTポリマーと混合して有機薄膜光電変換素子を作成し光電変換率の評価を行ったところ、フラーレン誘導体として最も良いアクセプターとされていたPCBMに匹敵する変換機能を持つフレロピロリジン誘導体が見つかった。そこで、フレロピロリジン誘導体1をデザインし、これをアクセプターに用いてP3HTをドナーポリマーとする有機薄膜光電変換素子をデザインし、官能基の導入効果を系統的に調べた[2]。



**Table 1.** Characteristic Current-Voltage Parameters under Standard AM 1.5G Conditions

Entry	Fullerene derivative (Ar)	PCE (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - ( <b>1a</b> )	2.81	7.32	0.599	0.641
2	2-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - ( <b>1p</b> )	3.44	7.85	0.660	0.662
3	3-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - ( <b>1q</b> )	3.09	7.49	0.635	0.650
4	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - ( <b>1r</b> )	3.02	7.34	0.639	0.645
5	2-Naphthyl- ( <b>1x</b> )	3.21	7.95	0.659	0.613
6	1-Naphthyl- ( <b>1y</b> )	2.70	7.21	0.637	0.588
7	Thienyl- ( <b>1z</b> )	2.99	7.51	0.606	0.658
8	[C60]-PCBM	2.53	6.85	0.583	0.633
9	2	0.849	2.88	0.562	0.525

フレロピロリジンの合成はPrato法で行い、[C60]フラーレンとアルキルPEG側鎖を有するグリシン誘導体2-(2-(2-methoxyethoxy)ethylamino)acetic acidと各種アルデヒドをベンゼン系溶媒中で加熱還流して、各種のフレロピロリジン誘導体を合成した。ついで、オルトクロロベンゼンにレジオレギュラー-P3HTとフレロピロリジンを1:1の重量比で加えて混合し、ITO基板上に膜厚100 nmでスピコートにより製膜した。電極としてLiF (4nm), Al (100nm), を蒸着して製膜したのち、封止しバルクヘテロ接合型の太陽電池素子として作製した。太陽電池特性はソーラーシミュレータ(OTENTO-SUNII AM.1.5G, 100mW/cm<sup>2</sup>)で評価を行った (Table 1)。

レジオレギュラー-P3HTをドナー化合物に用いた条件で芳香族置換基を導入した**1a** (entry 1)は、2位に芳香環を持たないフレロピロリジン**2** (entry 9) に比べて優れた光変換効率 (PCE)を示した。特にナフタレン環を連結した**1x** (entry 5), **1y** (entry 6)においては良好な光電変換率が得られ、特に、オルト位に電子供与基であるメトキシ基を持つフレロピロリジン**1p** (entry 2)が[C60]-PCBMを超える変換率を示した。フラーレン誘導体で[C60]-PCBMを凌駕した最初の例である。また、メトキシ置換基の置換位置でPCE値が変化し、オルト位置置換体が特によいPCE値を示すことが明らかになった。また、我々が合成したフレロピロリジン誘導体はピロリジン環上にメトキシエトキシエチル基を持つため、有機溶媒への溶解度が高く、スピコート法による成膜が非常に容易であった。しかも、フレロピロリジンは安定性が高く、酸の共存を防ぐことのみ留意すれば、空气中、室温で特に遮光することなく保存ができ、[C60]-PCBMより安定性が高いことがわかった。

太陽電池に実用化するには、さらに安定性や光変換効率を向上させる必要があるが、ドナーポリマーのデザインにより、さらに変換効率を上げることは可能と考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] T. Itoh, M. Mishiro, K. Matsumoto, S. Hayase, M. Kawatsura, M. Morimoto, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 1823-1828.
- [2] Matsumoto K.; Hashimoto, K.; Kamo, M.; Uetani, Y.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *J. Materials Chem.* **2010**, *20*, in press. DOI:10.1039/c0jm01565b.