

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620057

研究課題名(和文)ピラジカロイドの励起状態の特色を活かした高効率太陽光発電材料の開発

研究課題名(英文)Development of OPV materials based on biradicaloid compounds

## 研究代表者

久保 孝史(KUBO, TAKASHI)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60324745

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):本研究は1光子で2つの三重項励起子を生み出すシングレットフィッション(SF)という現象を用いて、有機薄膜太陽電池の光電変換効率向上をねらうものである。本研究ではビスアンテンの効率的合成法の開発に成功した。また、ビスアンテンを基板上に溶液塗布し、形成した膜の過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、SF機構により三重項種が生成していることが示唆された。太陽電池の評価では、ビスアンテンとフラーレンのpn接合を形成し、太陽電池として動作するか確認を行った。太陽電池特性は、短絡電流1 mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧0.34 V、FF 0.48、変換効率0.16%と、単純積層型太陽電池としては良好な値を示した。

研究成果の概要(英文): This study aims for developing highly-efficient OPV organic materials based on biradicaloid molecules, by exploiting singlet fission (SF) phenomenon that produces two triplet excitons from one photon. In this study, we succeeded in the development of efficient synthesis of a biradicaloid, Bisanthene. Furthermore, the transient absorption measurement of a bisanthene film formed on a substrate revealed that the triplet species are generated by the SF mechanism. In the evaluation of the solar cell, a p-n junction was prepared by Bisanthene and fullerene and its solar cell performance was investigated. Solar cell characteristics: short-circuit current 1 mA / cm<sup>2</sup>, the open-circuit voltage 0.34 V, FF 0.48, and conversion efficiency 0.16%: showed a good performance.

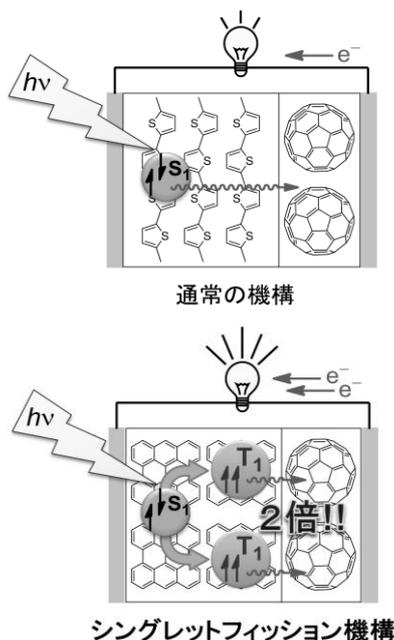
研究分野: 構造有機化学

キーワード: OPV biradicaloid singlet biradical singlet fission

### 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーデバイスの1つである有機薄膜太陽電池は、低コストおよびユニバース性を活かした多種多様な電源確保の場を提供できることから、近年大きな注目を集めている。しかし、その発電効率の低さが問題となっており、効率向上に向けて様々な材料探索が行われている。現在、材料探索はフロンティア軌道準位の制御、吸収帯の広域化、膜のモルフォロジーの制御の観点から行われているが、これに対し我々は、シングレットフィッション(SF)を利用して光励起子の発生量倍増と長寿命化を狙う、という新しい視点からの材料探索アプローチを行う。

SFとは、1光子で2つの三重項励起子が生まれる現象のことである。光励起によって通常の2倍の励起子が生まれ、かつ三重項状態であるため一重項基底状態への失活が遅いという、有機薄膜太陽電池にとって魅力的な性質を有する。この特殊な現象を示す化合物は一部の芳香族分子に限られているが、最近 Michl らにより**ビラジカロイドがSFを示す有力な候補**であることが示されたことから(*Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891)、今後はSFを利用した有機薄膜太陽電池の開発が急速に進むものと思われる。



### 2. 研究の目的

SFを示す化合物が一部の芳香族分子に限られている現状を考えると、SFに適した化合物の創出が高効率有機薄膜太陽電池の開発のカギを握ると思われる。そこで本申請研究では**(1)SFに適したビラジカロイド化合物の設計指針の確立とそれに基づく化合物の合成を最重要課題とし、合わせて、(2)ビラジカロイドの光学測定による励起状態の電子構造の解明、(3)過渡吸収スペクトル測定によるSFの検証、(4)C<sub>60</sub>誘導体をアクセプターとする薄膜太陽電池の評価**を行うことで、有機薄

膜太陽電池の光電変換効率向上を目指す。

### 3. 研究の方法

(1) SFに適したビラジカロイド化合物の設計指針の確立とそれに基づく化合物の合成

ペンタセンがSFを効率的に起こすことはよく知られているが、その理由は小さいながらも一重項ビラジカル性を有しているためである。ペンタセン中に含まれる *ortho*-キノイド構造は、ビラジカル性を発現する骨格であることが知られていることから、この骨格を複数個含む化合物もまたビラジカロイドとして振る舞うと期待される。この様な考えに基づいて分子設計を行った結果、キノイド構造を含む縮合多環芳香族分子をSFに適する基本骨格に設定し、これらを合成することとした。

(2)ビラジカロイドの光学測定による励起状態の電子構造の解明

ビラジカロイドは、そのビラジカル的な電子構造のため、①二電子励起状態(電子配置が *gerade* 対称性であるため *g-state* と呼ばれる。以降 *g-state* と略す)がエネルギー的に低い位置にある、②励起三重項状態が通常の化合物よりも随分と低い位置にある、という2つの特徴を有する。*g-state* が最低励起状態(S<sub>1</sub>)であるかどうかは、一光子吸収測定と二光子吸収測定を組み合わせることによって決定できる。まず、通常の可視紫外吸収測定をおこない、一光子吸収に対して許容の励起状態(一電子励起状態)のエネルギー順位を決定する。続いて、二光子吸収測定を行い、二電子励起状態である *g-state* のエネルギー順位を決定する。2つの測定を組み合わせることで、*g-state* とそれ以外の励起状態との位置関係が明らかとなる。

(3)過渡吸収スペクトル測定によるSFの検証

光励起により化合物が *g-state* に至っても、全ての化合物でSFが起きるわけではない。*g-state* からSFが起き、2つの三重項励起子が生まれる確率は、三重項状態のエネルギー準位や固体中での分子の重なり方にも依存する。SFが起きているかどうかは、約100フェムト秒の時間分解能をもつ過渡吸収分光装置をもちいて、対象化合物の溶液中および固体薄膜状態での励起子ダイナミクスを評価することで判断する。

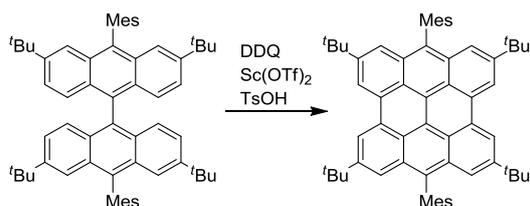
(4)C<sub>60</sub>誘導体をアクセプターとする薄膜太陽電池の評価

有力なビラジカロイドに対して、太陽電池の評価も実施する。*p*型半導体としてビラジカロイドを、*n*型半導体としてC<sub>60</sub>誘導体を用いた薄膜太陽電池を作成する。光電変換効率向上を目指した膜構造の検討を行うとともに、作製した太陽電池の光電流の磁場効果を測定し、SFによる光電流の生成も確認する。この一連の実験で、光電変換効率の高い化合物の絞り込みを行うことを目指す。太陽電池の評価は、これまで共同研究を行ってきた産業技術総合研究所の吉田郵司主任研究

員の協力を仰ぐ。

#### 4. 研究成果

合成目標化合物の一つに設定していたビラジカロイド分子であるビスアンテンの、簡易合成法の確立に成功した。無置換のビスアンテンは文献既知化合物であったが、その合成法は煩雑でかつ多段階を踏む必要があった。我々は DDQ、ルイス酸、ブレンステッド酸を組み合わせることで、容易に合成できるビアンスリル体から一段階でビスアンテンに導く合成法を見出した。本手法により、ビスアンテンの大量合成（グラムスケール）が可能となった。



ビスアンテンの g-state の位置を確認するため、産業技術総合研究所の鎌田賢司主任研究員の協力を得て二光子吸収測定を行った。測定の結果、ビスアンテンは遷移エネルギー 1.7eV にある S1 状態 (u 状態) より低い遷移エネルギーの二光子吸収は見られず、最低励起状態は u 状態であることが分った。摂動論を考慮した CASSCF 計算 (NEVPT2 法) の結果、g-state は S1 状態のすぐ上に存在する S2 状態であることが明らかとなった。

ビスアンテンの薄膜のピコ秒蛍光分光およびフェムト秒過渡吸収分光を用い、励起 1 重項状態がサブピコ秒の時間で緩和し、励起分子数が増加していることを確かめた。またその励起子の寿命は 1ns 以上であった。この励起子分子数の増加が、シングレットからトリプレットへのフィッシュンであることを示唆している。

次に太陽電池化では、産業技術総合研究所の吉田郵司主任研究員の協力のもと、ビスアンテンとフラーレン (C<sub>60</sub>) の p n 接合を形成し、太陽電池として動作するか確認を行った。スピコート法および真空蒸着法により、ビスアンテンの薄膜と C<sub>60</sub> 薄膜を積層して太陽電池とした。太陽電池特性は、短絡電流 1 mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧 0.34 V、FF 0.48、変換効率 0.16 % と、単純積層型太陽電池としては良好な値を示した。

#### 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 4 件)

- (1) Recent Progress in Quinoidal Singlet Biradical Molecules. Kubo, T. *Chem. Lett.* **2014**, *44*, 111-122, DOI: [10.1246/cl.140997](https://doi.org/10.1246/cl.140997). (査読あり)
- (2) Anthenes: Model systems for

understanding the edge state of graphene nanoribbons. Konishi, A.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kubo, T.; Nakano, M.; Kamada, K. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 497-505. DOI: [10.1515/pac-2013-0811](https://doi.org/10.1515/pac-2013-0811). (査読あり)

(3) グラフェンナノリボンを指向したアンテン類の合成と磁気的性質. 久保孝史, *化学工業*, **2014**, *2*, 105-110. (査読あり)

(4) Facile Synthesis and Lateral  $\pi$ -Expansion of Bisanthrenes. Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 592-594. DOI: [10.1246/cl.130153](https://doi.org/10.1246/cl.130153). (査読あり)

[学会発表] (計 9 件)

(1) 田一、内田一幸、蔵田浩之、西内智彦、平尾泰一、久保孝史, フルオレニルを基盤とする新規炭化水素ラジカル, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014.9.7-9, 東北大学

(2) 内田一幸、平尾泰一、西内智彦、久保孝史, フェナレニルラジカルの会合様式に関する研究, 第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2014.5.30-6.1, 東京工業大学

(3) Kubo, T., Investigating the dimerizations of phenalenyl radicals, The International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (招待講演), 2014.4.1-6, Hiroshima.

(4) 岸村篤、小西彬仁、西内智彦、平尾泰一、久保孝史, [5,3]ペリアセンの合成を指向した [3,3]ペリアセンのアームチェア端への反応検討と  $\pi$  拡張, 日本化学会第 94 春季年会 (2014), 2014.3.27-30, 名古屋大学

(5) Konishi, A.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kubo, T., Cyclization of anthracene oligomers using Scholl reaction, The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), 2014.11.29-12.01, Todaiji Temple Cultural Center, Nara

(6) Kubo, T., Syntheses and Physical Properties of Singlet Biradical PAHs, The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (招待講演), 2013.11.17-20, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji

(7) Konishi, A.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kubo, T., Exploring Anti-Ferromagnetic State On Zigzag Edges of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, The 15th Asian Chemical Congress (招待講演), 2013.8.19-23

(8) 岸村篤、西内智彦、平尾泰一、久保孝史, ビスアンテンからビスペンタセンの合成、物性, 第 45 回構造有機化学若手の会 夏の学校, 2013.8.4-6, 道後プリンスホテル, 愛媛

(9) Kubo, T., Exploring Anti-ferromagnetic State On Zigzag Edges Of Polyperiacene, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15) (招待講演), 2013.7.28-8.2, Howard civil service

international house, Taipei, Taiwan.

〔図書〕（計1件）

Konishi, A.; Kubo, T. Chapter 5, in *Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene*, **2013**, pp. 289–351, Pan Stanford Publishing: Singapore.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/Start.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

久保 孝史 (KUBO TAKASHI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60324745