

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13669

研究課題名(和文)一重項励起子分裂を経た内部量子効率200%の電荷生成の検証

研究課題名(英文) Proving 200% efficient charge generation via singlet exciton fission

研究代表者

古部 昭広 (Furube, Akihiro)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授

研究者番号：30357933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機固体における一重項励起子分裂過程(二つの三重項励起子が生成)が、量子効率200%の太陽電池へ応用可能か、反応素過程の解明から検証した。ルブレン単結晶では励起子分裂が10psの時定数で起こる。一般的な電子アクセプターであるフラーレンに代わる材料として、酸化スズナノ粒子を検討した。ミクロンオーダー以下の微結晶と酸化スズナノ粒子の混合系の作製に成功した。過渡吸収分光測定の結果、一重項励起子分裂を観測できたが、その後三重項励起子が電荷分離する過程は見られなかった。三重項励起子の拡散距離が小さいためと考えた。この知見に関して学会発表を行った。他の分子系の励起子分裂過程も解明し論文発表した。

研究成果の概要(英文)：We investigated whether singlet exciton fission process in organic solid, where a triplet excitons pair is generated, can be applied to a solar cell with quantum efficiency of 200% from the elucidation of the primary reaction process. For rubrene single crystals, exciton fission occurs with a time constant of 10 ps. Here, tin oxide nanoparticles were studied as a substitute for fullerene, which is a common electron acceptor. We succeeded in producing a mixed system of microcrystals of rubrene and tin oxide nanoparticles. As a result of transient absorption spectroscopy, singlet fission was observed, but there was no process of charge separation of triplet excitons after that. This is because the diffusion length of triplet excitons is small. Conference presentation was made on this finding. Also, the exciton fission process of other molecular systems was elucidated and the result was published.

研究分野：レーザー分光

キーワード：有機太陽電池 励起子分裂 過渡吸収分光 電荷分離 有機分子性結晶 フェムト秒分光 反応ダイナミクス シングレットフィッション

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 分子間の光誘起電荷分離過程は光誘起反応の中でも基本的な過程の一つで、Marcus理論(1992年ノーベル化学賞)の提案および実証研究に代表されるよう、多くの研究者を巻き込んだ長い歴史が知られている。最近では色素増感太陽電池や、有機薄膜太陽電池にその学理が応用されて、実用を見据えた研究開発が多数の大学や企業で行われている。これら有機系次世代太陽電池のエネルギー変換効率は現在10-12%程度で、シリコンや化合物半導体を用いた太陽電池の効率(~20%)より劣るが、安価、軽量、ファッション性といった特徴に基づく異なる市場も期待されている。

(2) しかし、次世代太陽電池のデバイス開発においては効率の向上が期待されるほど進まず、新原理の提案や実証への期待が大きいところである。ごく最近、ウェットプロセスで作製できるペロブスカイト太陽電池が効率を上げているが(~20%)、まだ劣化の問題が大きい。申請者は光電変換として、一つの光子を単に一つの電子に変換するだけでは限界があり、新たな反応機構の探索、理解が必要と考えている。その中で最近、有機固体において、励起一重項状態にある励起子(一重項励起子)が、2つの三重項励起子に分裂する「一重項励起子分裂(singlet fission)」過程が、効率向上のブレークスルーの一つとして注目されている

### 2. 研究の目的

古くから研究されている分子間の光誘起電子移動過程は、太陽エネルギー変換への応用の観点で重要である。最近注目されている有機固体における一重項励起子の分裂過程(三重項励起子を二つ生成)が、内部量子効率200%の太陽電池へ応用可能かどうか、フェムト秒およびナノ秒のレーザー過渡吸収分光に基づく反応素過程の解明から検証することを目的とした。この様な原理検証が成功すれば、デバイス開発の研究者に大きな弾みを与え、次世代太陽電池デバイスの研究開発の新たなブームを生み出す可能性があることを期待している。

### 3. 研究の方法

(1) 開発済みのフェムト秒とナノ秒過渡吸収分光装置(観察時間領域100 fs-1 μs)を用い、光吸収に始まり、励起子分裂、励起子拡散、電荷分離と続く各反応素過程について、反応速度および反応率を定量的に評価し、各エネルギーレベルや、励起子拡散係数、電荷移動速度、電荷分離状態寿命の観点から反応機構を明らかにする。

(2) 測定対象として既に予備的実験を行っているルブレン単結晶とフラーレンとの混合膜を中心に用いる。適宜他の材料を入手しつつ過渡吸収分光のデータを蓄積し、電荷分離の内部量子効率200%を実現するための条

件を考察する。

### 4. 研究成果

(1) 古くから研究されている分子間の光誘起電子移動過程は、太陽エネルギー変換への応用の観点で重要である。最近注目されている有機固体における一重項励起子の分裂過程(三重項励起子を二つ生成)が、内部量子効率200%の太陽電池へ応用可能かどうか検証するために、フェムト秒およびナノ秒のレーザー過渡吸収分光に基づく反応素過程の解明を行った。

(2) H28年度の実施計画は、過渡吸収分光法により一重項励起子分裂過程の定量評価を行うことであった。これまでに、テトラセン誘導体であるルブレンに着目し、単結晶試料における励起子分裂が10 psの時定数で起こることを強く示唆する結果を得ていた。しかし、ルブレン結晶においては、三重項励起子のエネルギーが低く(一重項励起子エネルギーの半分よりさらに小さい)、三重項励起子の電荷分離に必要なドライビングフォースが十分に得られないという問題が生じた。

(3) そこで、ルブレンに代わる新たな有機分子結晶として、数種のペロピレン置換体を検討した。これまでの報告での計算結果で、三重項励起子のエネルギーが一重項励起子エネルギーの半分となることが知られている。しかしながら、過渡吸収分光測定の結果では、最低励起一重項状態からの励起子分裂過程の観測を行うことはできなかった。一方、高位一重項励起状態からの励起子分裂は観測することに成功し、ドライビングフォースが十分であれば一重項励起子分裂が起こることが分かった。さらに定常吸収および発光スペクトルの解析をすすめ、結果的に結晶中における一重項励起子の安定化が、最低励起一重項状態からの励起子分裂を妨げていることが分かった。この知見に関して学術論文(5.-)に発表した。

(4) H29年度の実施計画は、過渡吸収分光法により一重項励起子分裂過程に続く電荷分離過程の定量評価を行うことであった。上述のように、これまで、ルブレン単結晶試料では励起子分裂が10 psの時定数で起こることを強く示唆する結果を得ていた。しかし、問題点として、ルブレン結晶においては、三重項励起子のエネルギーが低く電荷分離に必要なドライビングフォースが十分に得られないことであった。そこで、一般的な電子アクセプターであるフラーレンに代わる新たな材料として、酸化スズナノ粒子を検討した。

(5) 一重項励起子分裂と生成した三重項励起子の界面への移動を同時に担保するため、ルブレンの結晶性と微結晶化を両立すること

が必要となった。この条件達成のため、ルブレイン再結晶法の温度条件を詳細に検討し、ミクロンオーダー以下の微結晶と酸化スズナノ粒子の混合系の作製に成功した。

(6) 過渡吸収分光測定の結果、効率的な一重項励起子分裂が進むことが観測できた。しかし、その後 100 ns 程度の時間領域では、三重項励起子が電荷分離する過程は見られなかった。電子移動のドラビングフォースは十分あると考えられるので、三重項励起子の拡散距離が粒子サイズより小さいためと考えている。この知見の一部に関して学会にて発表を行った。

(7) 2 年間の研究を遂行した以上の結果から、一重項分裂過程とそれによって生成する三重項励起子の電荷分離を同時に達成することは容易ではないことが分かった。今後これを達成するためには、三重項エネルギーレベルが適切（一重項励起子エネルギーの半分以下）な分子を、高結晶性を担保しながらナノサイズ化（三重項励起子拡散長以下）し、適切な電子アクセプターと相互作用するように混合することが要求され、その実現には特に励起子分裂する有機結晶のナノサイズ化の手段を確立することが重要であると分かった。

#### 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 1 件)

Kazuyuki Uchida, Takashi Kubo, Daiki Yamanaka, Akihiro Furube, Hiroyuki Matsuzaki, Ritsuki Nishii, Yusuke Sakagami, Aizitiaili Abulikemu, Kenji Kamada, "Synthesis, crystal structure, and photophysical properties of 2,9-disubstituted peropyrene derivatives" Canadian Journal of Chemistry, 査読有り、95, 2017, 432-444, DOI: 10.1139/cjc-2016-0569

〔学会発表〕(計 6 件)

Akihiro Furube, Singlet exciton fission and interfacial charge transfer in organic crystals revealed by transient absorption spectroscopy: primary process of singlet fission solar cell, SPIE NANOPHOTONICS AUSTRALASIA, 2017

岡崎 理宏, 古部 昭広, Chen Yen-Jhih, Chen Liang-Yih, フェムト秒過渡吸収分光法によるヘマタイト光アノードの電荷分離機構の解明, 光化学討論会, 2017

Akihiro Furube, Daiki Yamanaka, Shinichiro Yanagiya, Hiroyuki Matsuzaki, Kazuyuki Uchida, Takashi Kubo, Transient

absorption study of singlet excitons in crystalline peropyrene derivatives: examination of singlet fission process, 231th ECS Meeting, 2017

山中大樹, 柳谷伸一郎, 古部昭広, 松崎弘幸, 内田一幸, 久保孝史, 過渡吸収測定によるペロピレン誘導体結晶におけるシングレットフィッション過程の検討, 応用物理学会春期学術講演会, 2017

Daiki Yamanaka, Shinichiro Yanagiya, Akihiro Furube, Hiroyuki Matsuzaki, Kazuyuki Uchida, Takashi Kubo, TIME-RESOLVED SPECTROSCOPIC STUDY OF SINGLET EXCITONS IN CRYSTALLINE PEROPYRENE DERIVATIVES: INVESTIGATION OF SINGLET FISSION PROCESS, 2016 International Symposium for Young Chemical Engineers, 2016

山中大樹, 柳谷伸一郎, 古部昭広, 松崎弘幸, 内田一幸, 久保孝史, 時間分解分光測定によるペロピレン誘導体結晶におけるシングレットフィッションの検討, 光化学討論会, 2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

徳島大学の研究者総覧のホームページ URL  
<http://pub2.db.tokushima-u.ac.jp/ERD/person/292878/work-ja.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

古部 昭広 (FURUBE, Akihiro)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部 (理工学域)・教授

研究者番号: 30357933

(2)研究分担者 ( )

研究者番号：

(3)連携研究者 ( )

研究者番号：

(4)研究協力者 ( )