

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：82704

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750223

研究課題名(和文) 特異なパイ共役分子を基盤とする高効率有機薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of High Efficient Organic Photovoltaics Based on Unique pi-Conjugated Molecules

研究代表者

安藤 伸治 (ANDO, SHINJI)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・高効率次世代燃料電池プロジェクト・研究員

研究者番号：10525348

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：高効率な有機薄膜太陽電池の実現には、電子供与体と電子受容体が、それぞれナノサイズの集団として集積化し、幅広い接触面積をもって接合できる新規材料の開拓が重要となる。本研究では、電子供与性・受容性機能団の特異的な集積構造を分子レベルからデザインし、特異なパイ共役系を有する高性能な有機半導体群を構築することに成功した。さらに本研究過程において、高い電子受容性を有する新奇な平面分子が、キャリア輸送に最適な face-on 配向を取る現象を偶然発見し、新奇な光電変換材料を開発した。

研究成果の概要(英文)：Explanation of novel electron donor and acceptor that self-assembly form a heterojunction with a wide interface of hole and electron transporting nanoscale domains is important for the realization of high-efficient thin-film organic solar cells. Through the present work, we succeeded in the development of high performance organic semiconductors with unique pi-conjugated systems. Furthermore, we serendipitously discovered that a novel planar molecule with high electron accepting property is able to adopt a face-on orientation on substrates favorable for carrier transportation. Based on this finding, we developed a novel photomechanical material that can convert light energy into an electrical output.

研究分野：機能材料・デバイス

科研費の分科・細目：有機半導体

キーワード：有機半導体 超分子化学 太陽電池 有機化学 ラセン構造 平面構造 電子供与体 電子受容体

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、無機半導体技術では実現困難な柔軟性と軽量性を持ち、さらに意匠性の高いデバイスを塗布プロセスにより安価に作製可能であることから次世代の発電装置として非常に期待されている。さらに優れた光電変換効率の実現に向けた新しい有機半導体材料群の創製は、自然エネルギーの有効利用や環境問題の観点からも社会的に注目される重要な研究課題である。現在、この薄膜太陽電池の作製方法の主流をなしているのが、バルクヘテロ接合法であり、電子ドナーと電子アクセプター分子、またはそれらの高分子からなる単純な混合物を基板に塗布し、対向する電極で挟む手法である。しかしながら、この手法では、達成されていた光電変換効率が、5%程度に留まっており、活性層中にキャリア輸送経路が十分に確保できないことが主な要因として挙げられていた。さらに、本研究分野のもうひとつの問題点として、有機電界発光(EL)素子や有機電界効果トランジスタ(FET)素子などの他の有機デバイスにおける物質の多様性とは対照的に、有機薄膜太陽電池に有用な材料が電子ドナーとしてポリチオフェン誘導体やポリフェニレン誘導体、電子アクセプターとしてはPCBMに代表されるフラーレン誘導体しかない状況であった。

2. 研究の目的

そこで本研究では上記状況を打破するため、分子の立体構造と分子間相互作用を協奏的に利用した分子設計に基づいて、電子供与体と電子受容体の分離集積構造の制御が可能で、かつ優れた光吸収特性とキャリア輸送能を有する特異な有機半導体群の創製を目的とした。また開発した材料を活性層に用いたデバイスを作製することにより、高効率な薄膜太陽電池を構築することを目指した。

3. 研究の方法

具体的には、3次元および平面構造を有する特異な電子供与体と電子受容体、およびそれらをコンポーネントとしたドナー・アクセプター型高分子化合物の合成研究であり、開発した新規有機半導体材料の構造については、2次元NMR法、単結晶X線構造解析および粉末X線回折法を用いて検討した。また熱・光・電気化学特性などの各種基礎物性については、示差走査熱量(DSC)測定や紫外・可視吸収スペクトル(UV-vis)測定、サイクリックボルタンメトリ(CV法)を用いて評価し、キャリア輸送特性については、レーザーフラッシュフォトリシス時間分解マイクロ波電動度測定法(FP-TRMC法)やタイム・オブ・フライト法(TOF法)によって調査した。さらに開発した材料を活性層に用いた薄膜太陽電池を作製し、その発電特性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 3次元構造を有する新奇な有機半導体の開発

本研究では、特異なパイ共役系を有する新奇な電子供与体の創製を目指した。その一環として、電子供与体であるジメトキシベンゼンをオルト位で急角度に複数連結したオルトフェニレン(OP)分子を構築し、そのコンフォメーション解析、基礎物性調査、そして固体状態のキャリア輸送特性を詳細に検討した。その結果、このOP類は、末端に適切な官能基を有する場合のみ、疎溶媒効果によって、自己組織化が進行し、複数のパイ電子を高密度に含有する剛直なナノスケール状のラセン構造を形成することを偶然見出した。この特異な高次構造体は、主鎖を構成する芳香環のユニット数が増大するに連れて劇的に安定化し、右巻きおよび左巻きのラセン分子へと光学分割することにも可能であった。このような構造化および動的特性とリンクして、高次OP類は、これまでのパイ共役系化合物には見られないような特異な光・電気化学特性を示し、非常に有効共役長の短いスルーボンド型のパイ共役系を有すると共に、強固な分子内相互作用に基づくエキシマ発光や、多段階かつ複数の可逆な酸化還元挙動を呈することを明らかにした。さらに、この剛直かつ電子活性な集積構造体のキャリア移動度をレーザーフラッシュフォトリシス時間分解マイクロ波電動度測定法(FP-TRMC)によって評価したところ、分子の鎖長が長くなるに連れて光伝導度は飛躍的に向上し、高次OP分子においては、 $1.40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ というアモルファスシリコンに匹敵する非常に高いキャリア移動度が達成された。すなわち本研究においては、基本的なポリフェニレン骨格でありながら合成の困難さ故に未開拓であったOP類の骨格構築法を見出すとともに、いくつかの興味深い性質を明らかにすることに成功した。またこの特異な3次元構造が新奇な有機半導体の構造モチーフとして機能することを提示した。

(2) 平面構造を有する新奇な有機半導体の開発

本研究では、特異な分子間相互作用を有する平面型電子受容体の構築を行った。その中で、電子受容性の高いインダセンテトラオン骨格へ二重結合を挟んでヘテロ環(チオフェン環やピチオフェン環)を導入した化合物が良好な光・電気化学的性質と特異な配向特性を示し、光電変換特性が観測された。具体的には、サイクリックボルタンメトリ(CV)と紫外可視吸収スペクトル(UV-vis)測定によってエネルギー準位を評価した結果、これらの化合物は、フラーレン誘導体と同様のLUMOエネルギー準位を有し、且つ可視部に大きな吸収を呈することを見出し、電荷分離に最適な電子構造を持つことを明らかにした。また、インジウムスズ酸化物(ITO)基板上に作製

した銅フタロシアニンとの積層膜の斜入射 X 線回折で out-of-plane 方向の測定を行ったところ、格子面間隔が 3.34 Å に帰属される回折ピークが広角側に観測され、フタロシアニン薄膜上で、キャリア輸送に最適な face-on 配向をとることを偶然発見した。さらに、この化合物の電子輸送材料としての性能を評価するため、ドナー分子に銅フタロシアニンをういて積層型薄膜太陽電池を作製し、擬似太陽光 (AM1.5, 100 mW cm⁻²) 照射下、大気曝露せずに太陽電池の評価を行ったところ、フラレン誘導体を用いたデバイスに匹敵する優れた短絡電流密度、開放電圧、光電変換効率が観測された。以上のことから、本研究では新奇な平面構造と最適なエネルギー準位を有する新しい電子アクセプター群を構築することに成功し、キャリア輸送に適した配向性を示す特異な分子を偶然見出した。さらにデバイス特性の結果から、この分子が新しい電子輸送材料として機能することを提示した。

(3) 平面構造を有するドナー・アクセプター型高分子半導体の開発

本研究では、良好なキャリア輸送特性と特異な配向性を示したインダセンテトラオン型電子受容体にフォーカスし、この分子に対してアルキルやアルコキシ側鎖を有する様々な電子供与体 (ピチオフェン骨格、ベンゾジチオフェン骨格及びフルオレン骨格) を導入したドナー・アクセプター型高分子半導体の開発を行った。その結果、サイクリックボルタンメトリと紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、開発した高分子化合物は、フラレン誘導体と同様に高い電子親和性を有しながら、近赤外領域までの幅広い吸収を示し、電荷の生成と輸送に適した電子構造を持つことを明らかにした。また、示差走査熱量測定および X 線回折測定により、これら高分子材料は、強い分子間相互作用を有する結晶性の薄膜構造を取ることを見出した。さらに、レーザーフラッシュフォトリソ時間分解マイクロ波電動度測定法および Time Of Flight 法を用いて、溶液プロセスで作成した薄膜のキャリア移動度を検討したところ、アルキルフルオレン骨格およびアルキルピチオフェン骨格を導入した高分子材料では、0.77 および 0.84 cm²/Vs という高い電子移動度が観測され、良好な光吸収特性とキャリア輸送能を有する新奇なドナー・アクセプター型高分子半導体の開発に成功した。

以上の本研究成果は、英科学雑誌「Nature Chemistry」や米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」に掲載され高い評価を得ており、さらに「JACS Spotlights」としてハイライトされるにも至った。また日本化学会や高分子学会など多くの国内学会にも参加して積極的に社会へ発信することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

安藤 伸治、太田 英輔、小阪 敦子、福島孝典、橋爪 大輔、越野 広雪、相田 卓三、Remarkable Effect of Terminal Groups and Solvents on Helical Folding of *o*-Phenylene Oligomers、Journal of the American Chemical Society、査読有、134 巻、2012、110849-11087、DOI. 10.1021/ja303117z

安藤 伸治、太田 英輔、小阪 敦子、福島孝典、橋爪 大輔、越野 広雪、相田 卓三、Functionalized Oligomers Create Foldamers in Solution、Spotlights on Recent JACS Publications、査読無、134 巻、2012、12879-12880、DOI. 10.1021/ja3070107

太田 英輔、佐藤 寛泰、安藤 伸治、小阪敦子、福島 孝典、橋爪 大輔、山崎 幹緒、長谷川 仁子、相田 卓三、Redox-responsive Molecular Helices with Highly Condensed π -Clouds、Nature Chemistry、査読有、3 巻、2011、68-73、DOI.10.1038/nchem.900

安藤 伸治、Charusheela Ramanan、Antonio Facchetti、Michael R. Wasielewski、Tobin J. Marks、Synthesis, characterization, and photoinduced electron transfer properties of core-functionalized perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)s with pendant anthracenes、Journal of Materials Chemistry、査読有、21 巻、2011、19049 - 19057、DOI. 10.1039/c1jm13397g

〔学会発表〕(計 10 件)

赤池 幸紀、安藤 伸治、江野澤 英穂、梶谷 孝、福島 孝典、平行配向を示す非フラレンアクセプターの太陽電池への応用、第 60 回応用物理学会春期学術講演会、2013 年 3 月 27 日、神奈川工科大学 (神奈川県)

安藤 伸治、佐藤 寛泰、太田 英輔、小阪 敦子、福島 孝典、相田 卓三、分子末端にキラルアミド基を有するオルトオリゴフェニレンのラセンキラリティーの制御、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 31 日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

安藤 伸治、佐藤 寛泰、太田 英輔、小阪 敦子、福島 孝典、相田 卓三、キラルアミド化によるオリゴオルトフェニレンのラセンキラリティーの制御、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 26 日、慶應大学日吉キャンパス (神奈川県)

安藤 伸治、太田 英輔、小阪 敦子、福島 孝典、橋爪 大輔、越野 広雪、相田 卓三、Chemistry of Helical *o*-Phenylene

Oligomers with Highly Condensed pi-Clouds、The 2nd RIKEN-McGill University Scientific Workshop、2012年4月25日、理化学研究所和光キャンパス(埼玉県)

安藤 伸治、太田 英輔、小阪 敦子、福島 孝典、橋爪 大輔、越野 広雪、相田 卓三、疎溶媒効果によって安定化されたナノスケールラセン分子の動的コンフォメーション挙動、第60回高分子討論会、2011年9月30日、岡山大学津島キャンパス(岡山県)

安藤 伸治、太田 英輔、小阪 敦子、福島 孝典、橋爪 大輔、越野 広雪、相田 卓三、疎溶媒効果により誘起されるオルトフェニレンオリゴマーのラセン構造その動的および電気化学的特性、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月23日、つくば国際会議場(茨城県)

太田 英輔、佐藤 寛泰、安藤 伸治、小阪 敦子、福島 孝典、橋爪 大輔、相田 卓三、オルトフェニレンのキララアミド化によるラセンキラリティの制御、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月21日、つくば国際会議場(茨城県)

太田 英輔、佐藤 寛泰、安藤 伸治、小阪 敦子、福島 孝典、橋爪 大輔、山崎 幹緒、長谷川 仁子、相田 卓三、オルトフェニレン：電子を高密度で含むラセン分子の構造・動的挙動およびその電子移動による制御、第35回有機電子移動化学討論、2011年6月23日、九州大学病院キャンパス(福岡県)

太田 英輔、佐藤 寛泰、安藤 伸治、小阪 敦子、福島 孝典、橋爪 大輔、相田 卓三、オルトフェニレン：高密度電子含有ラセン分子が示す特異な酸化還元応答、第60回高分子学会年次大会、2011年5月25日、大阪国際会議場(大阪府)

安藤 伸治、太田 英輔、小阪 敦子、福島 孝典、橋爪 大輔、越野 広雪、相田 卓三、オリゴオルトフェニレン：電子供与性または受容性官能基が置換した共役ラセンの構築と動的コンフォメーション挙動、第60回高分子学会年次大会、2011年5月25日、大阪国際会議場(大阪府)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ

http://www.newkast.or.jp/innovation/lab/yamaguchi_project.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安藤 伸治 (ANDO, Shinji)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・高効率次世代燃料電池プロジェクト・研究員

研究者番号：10525348