

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K04970

研究課題名(和文) 新奇分子リチウム内包フラーレンを用いた有機n型ドーパントの開発と応用研究

研究課題名(英文) Development and application of organic n-type dopant using novel lithium-containing fullerene

研究代表者

岡田 洋史 (Okada, Hiroshi)

東北大学・理学研究科・客員研究者

研究者番号：70518258

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：一価のラジカルである陰イオン性フラーレンC60⁻に陽イオンであるリチウムイオンを取り込んだ中性リチウム内包フラーレン(Li@C60)を用いて、そのドーパントとしての性質を明らかにする研究を行った。特に、通常のフラーレンC60にLi@C60を混合した膜を作成したところ、Li@C60からの電子ドーピングが起こり、有機半導体としてのC60相のフェルミ準位やキャリア密度をコントロール可能であることがわかった。これは、有機半導体の固体状態を乱すことなくドーピングできた初めての例と言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機半導体では、その性質を微調整するために、別の原子を少量加える『ドーピング』と呼ばれる処理が一般的におこなわれます。有機半導体でも同様の処理がおこなわれますが、別の分子を取り込むために、固体構造がドーピング前後で全く異なってしまうという問題がありました。今回、フラーレンの籠状骨格内にリチウム原子を持つリチウム内包フラーレンを用いることで、固体構造を変化させずドーピングを行えることを示しました。

研究成果の概要(英文)：The properties of the Li@C60, which is consisted of lithium cation and anionic fullerene C60⁻, as dopant was investigated. We fabricated thin film of C60 containing Li@C60. In the film, by the electron doping from Li@C60 to C60 solid state, the controlling of Fermi level and carrier density was achieved. This result is first example of doping without disturbing the solid-state structure of organic semiconductor.

研究分野：ナノカーボン化学，有機金属化学

キーワード：フラーレン 内包フラーレン 有機半導体 ドーピング

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2010年になって単離・構造解析が報告されたLiイオン内包フラーレン([Li⁺@C₆₀])は、初めて単離された金属内包C₆₀フラーレンである。申請者のグループは、この材料が単離された直後からその化学修飾検討を開始し、この材料に関する研究を牽引してきた。本研究の申請直前、この材料を有機溶媒中で電解還元することにより、一価のフラーレンラジカルアニオンがリチウムカチオンを内包し、全体で中性となったリチウム内包フラーレン(Li@C₆₀)を得ることに成功した(*Chem. Sci.* **2016**, 7, 5770–5774.)。Li@C₆₀は、そのみの固体中では余分な電子同士による結合を作るが、適切な環境で電荷を受け取る相手を用意すれば、その特性を保ったまま新たな構造を形成できるはずであると考えた。

Li@C₆₀と空のフラーレン(C₆₀)を比較すると、ほとんど同じ外形や分子軌道を有しながら電子が一つだけ多い、あたかも原子番号が一つだけ違う原子同士のようなのであるとの描像を発想した。その観点に立つと、空のC₆₀の集合体の中に少量のLi@C₆₀が含まれた状態は、ある元素単体(例えばSi)の結晶中に原子番号が一つ多い元素(例えばP)が含まれたものと見做せ、つまりは無機半導体におけるn-ドーピングとして把握できる。これまで有機半導体に対するドーピングでは、ドーパントによる結晶構造変化が無視できなかった。C₆₀やその誘導体に対するLi@C₆₀の添加は、これまでにないn型有機半導体構造を与えうるものである。

2. 研究の目的

リチウム内包フラーレン中性体をドナーとして用いた研究を展開する。リチウム内包フラーレンは一価の陽イオンとして単離されるが、これを還元することにより中性のリチウム内包フラーレンが得られる。これをドナーとして用いることにより(a)有機半導体へのn-ドーピング、(b)電荷移動錯体の合成、(c)フラーレンとの電荷移動ナノ粒子合成、を検討する。(a)の検討により有機半導体へのドーピング効果に関する新規の知見が得られ、また(b)においては様々なアクセプターを用いた新しい電荷移動錯体の構造体群が得られ、それらにより電子豊富フラーレン固体の新規物性が評価される。また、(c)の検討によっては、新規フラーレンナノ粒子が得られる。これらの研究により、内包フラーレンを電子ドナーとして用いる新しい研究分野を開拓する。

3. 研究の方法

以下に述べる方法を当初計画とした。すなわち、中性のリチウム内包フラーレンLi@C₆₀を電子ドナーとして用いる3つの研究を以下の方法で行い、有機電子素子研究への橋渡しをする。(a)有機n-型ドーパントの開発：有機半導体材料として、特にフラーレンC₆₀やその誘導体への中性Li@C₆₀添加による物性の変化の評価を行う。結晶や塗布により作成した薄膜について電気伝導率やキャリア密度の測定を行い、有機薄膜太陽電池にも添加してその効果を見る。(b)電荷移動錯体の形成：電子アクセプターとしてTCNQやクロラニルを用い、[Li⁺@C₆₀]共存下での電解還元を行う。(c)電荷移動ナノ粒子の形成：無置換のフラーレンまたはフラーレン誘導体存在下での[Li⁺@C₆₀]の電解還元を行う。また、単離した中性のLi@C₆₀とC₆₀を1:12の比率で混合する。粒子の形成は動的光散乱測定や透過型電子顕微鏡により確認する。ナノ粒子としての物性を走査型トンネル顕微鏡等で確認する。

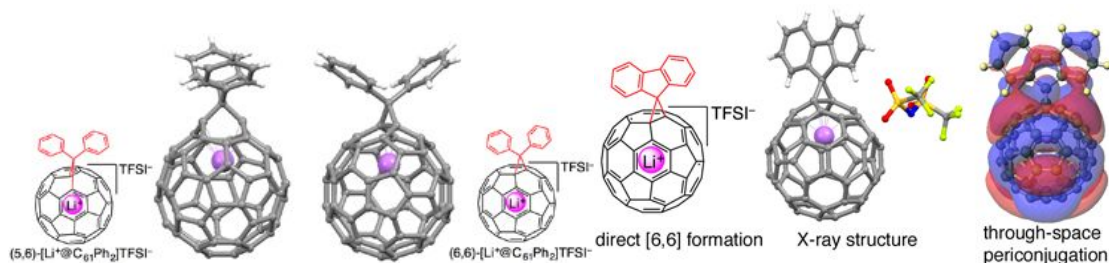
最終的にいくつかの修正が加わったが、詳細は事項で成果とともに述べる。

4. 研究成果

(1) ジフェニルメタノ基により修飾したリチウムイオン内包フラーレンの合成

J. Org. Chem. **2017**, 82, 5868. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 11631

リチウム内包フラーレンの化学修飾として、ジフェニルメタノおよびフルオレノ基をそれぞれ導入したリチウムイオン内包フラーレンについて、各々発表した。いずれにおいても新規化合物の合成であり、それらの興味深い特性を構造化学的な見地と共にまとめた。これら新規のリチウムイオン内包フラーレン修飾分子は、その還元による中性体の取得と、有機半導体膜としてのフラーレン修飾体固体中へのドーピング検討のために用いることが可能である。



ジフェニルメタノおよびフルオレノフラーレンにリチウムイオンを取り込んだ構造(それぞれ左と右).
Copyright © 2017 American Chemical Society

(2) 太陽電池素子におけるホールドーパントとしてのLi⁺@C₆₀と中性Li@C₆₀の抗酸化作用

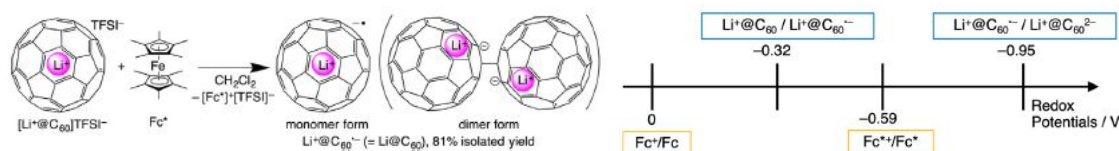
Angew. Chem. Int. Ed., **2018**, 6, 5746.

リチウム内包フラーレンが有機半導体素子中でドーパントとして働くことを示す検討として、

有機無機ペロブスカイト太陽電池のホール輸送層に加えることを試みた。spiro-MeOTAD と呼ばれるホール輸送材料と共に用いたところ、リチウムイオン内包フラーレンからへの電子移動によりホールドープが起こることがわかった。通常このホールドープはリチウム塩を共存させた上で酸素により起こすのが一般的であるが、そのようなプロセスを経ずに素子として働くことがわかった。またホールドープによりリチウムイオン内包フラーレン自体は還元され中性体となり、これが酸素や水等によるペロブスカイト太陽電池素子の劣化を妨げることがわかった。この結果は、直接的にはリチウム内包フラーレンの電子ドナーとしての働きとは違うが、有機半導体素子中でドーパントとして働きうること、また中性リチウム内包フラーレンが酸素に対するドナーとして働くことを示したものである。

(3) 化学還元による簡便な Li@C₆₀ 中性体の合成法 *Carbon* **2019**, 153, 467.

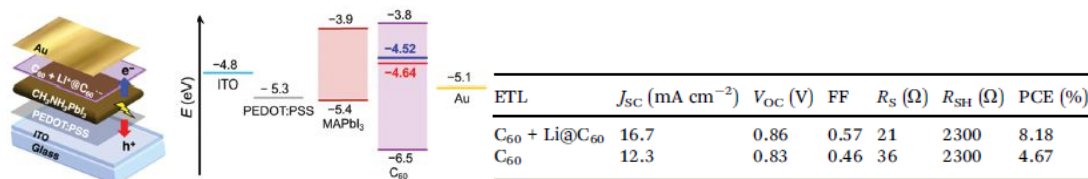
今年度は主にリチウム内包フラーレン (Li@C₆₀) の中性体、つまり、内部に Li⁺イオンを持ち外側の C₆₀ 殻がラジカルモノアニオンになった状態のものを合成・キャラクタリゼーションする検討を行っていた。中性 Li@C₆₀ は陽イオン塩 Li⁺@C₆₀TFSI⁻ (TFSI⁻ = ビス(トリフルオロメタン)スルホニル)イミド)をデカメチルフェロセンにより一電子還元することで、簡便に合成できることがわかった。それまでのプロセスでは長時間を要する電解合成のみが合成方法であり、これにくらべ大幅な時間短縮・スケールアップが可能となった。得られた固体については、フラーレンアニオンラジカル研究の大家である、Kosmas Prassides 教授 (2018 年当初は東北大, 2018 年秋から大阪府立大) との共同研究としてその評価を行い、ラマンスペクトルや XRD 測定により、固体中で結合を作ったダイマー構造をとることが示唆された。また、この化学還元法が開発されたことにより、それまで困難であった Li@C₆₀ 中性体それ自体の物性評価や素子応用への適用が容易になった。



リチウムイオン内包フラーレンとデカメチルフェロセンの反応 (左)。リチウムイオン内包フラーレンの第一および第二還元電位とデカメチルフェロセンの酸化電位 (右)。Copyright © 2019 Elsevier Ltd.

(4) Li@C₆₀ 中性体をドープした C₆₀ 層を電子輸送層として用いた太陽電池 *Chem. Commun.* **2019**, 55, 11837.

上記(3)で述べた方法により得られた Li@C₆₀ 中性体を用いて、有機ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層への適用を行った。それまでも用いられていた C₆₀ フラーレンのみを用いた電子輸送層は、フェルミ準位のマッチングや電荷輸送能が不十分であった。この C₆₀ 層に、外形が全く等しく電子を一つだけ多く持つ Li@C₆₀ 中性体を % のオーダーで混入することにより、そのドーピング効果により性能を向上させることができた。性能の向上は Li@C₆₀ / C₆₀ 比が 1% の場合が最も高かった (変換効率 8.18%, C₆₀ のみの膜では 4.67%)。またこの研究の過程で、Li@C₆₀ 中性体と C₆₀ が溶液中で相互作用し、およそ 120 nm の粒径を持つ粒子として存在することがわかった。



Li@C₆₀ 中性体を用いた太陽電池素子構造とエネルギーダイアグラム (左)。結果として得られた素子特性の比較 (右) Copyright ©The Royal Society of Chemistry 2019.

(5) 有機電荷移動錯体合成の試み

リチウムイオン内包フラーレンを TCNQ (テトラシアノキノジメタン) のラジカルアニオン塩である LiTCNQ と反応させることにより、結晶性の固体が得られることがわかった。しかし、今のところ良好な単結晶が得られておらず、構造解析や物性測定が行えていない。今後の検討課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroshi Okada, Hiroki Kawakami, Shinobu Aoyagi, Yutaka Matsuo	4. 巻 82
2. 論文標題 Crystallographic Structure Determination of Both [5,6]- and [6,6]-Isomers of Lithium-ion-containing Diphenylmethano[60]fullerene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 5868-5872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b00730	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroshi Ueno, Hiroshi Okada, Shinobu Aoyagi, Yutaka Matsuo	4. 巻 82
2. 論文標題 Synthesis and Crystal Structure of Li+@Fluoreno[60]fullerene: Effect of Encapsulated Lithium Ion on Electrochemistry of Spiroannulated Fullerene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 11631-11635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b01893	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Il Jeon, Hiroshi Ueno, Seungju Seo, Kerttu Aitola, Ryosuke Nishikubo, Akinori Saeki, Hiroshi Okada, Gerrit Boschloo, Shigeo Maruyama, Yutaka Matsuo	4. 巻 57
2. 論文標題 Lithium-Ion Endohedral Fullerene (Li+@C60) Dopant in Stable Perovskite Solar Cells Inducing Anti-Oxidation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 4607-4611
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201800816	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hiroshi Okada, Hiroshi Ueno, Yasuhiro Takabayashi, Takeshi Nakagawa, Martina Vrankic, John Arvanitidis, Tetsuro Kusamoto, Kosmas Prassides, Yutaka Matsuo	4. 巻 153
2. 論文標題 Chemical Reduction of Li+@C60 by Decamethylferrocene to Produce Neutral Li+@C60	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 467-47
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.07.028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hiroshi Ueno, Il Jeon, Hao-sheng Lin, Abhishek Thote, Takafumi Nakagawa, Hiroshi Okada, Seiichiro Izawa, Masahiro Hiramoto, Hirofumi Daiguji, Shigeo Maruyama, Yutaka Matsuo	4. 巻 55
2. 論文標題 Li@C60 Endohedral Fullerene as Supraatomic Dopant for C60 Electron-transporting Layer Promoting Efficiency of Perovskite Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 11837-11839
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc06120g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Hiroshi Okada, Takumi Takada, Shota Nagasawa, Yusuke Sasano, Eunsang Kwon, Yutaka Matsuo, Yoshiharu Iwabuchi
2. 発表標題 Installing Various Functional Groups on Li@C60 Using Azide-containing 1,3-Cyclohexadienes
3. 学会等名 The 56th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田 拓実, 長澤 翔太, 笹野 裕介, 岡田 洋史, 権 垠相, 松尾 豊, 岩淵 好治
2. 発表標題 リチウムイオン内包フラーレンと有機小分子の簡便連結法の開発
3. 学会等名 日本薬学会 第139年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yue Ma, Hiroshi Ueno, Hiroshi Okada, Kouya Uchiyama, Hiroshi Moriyama, Yutaka Matsuo
2. 発表標題 Basic Physico-Chemical Properties of C _{2V} -Symmetrical Octasubstituted Fullerene 52 Derivatives
3. 学会等名 The 55th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Okada, H. Ueno, S. Aoyagi, Y. Matsuo
2. 発表標題 Introduction of Methano Groups on Endohedral C60 Complex with Lithium
3. 学会等名 ICCC2018 Sendai Japan 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yutaka Matsuo, Il Jeon, Hiroshi Ueno
2. 発表標題 Highly Stabilized Perovskite Solar Cells by Li-Ion-Containing Fullerene Salt as Both Dopant and Anti-Oxidant
3. 学会等名 233rd Electrochemical Society (ECS) Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Okada, Hiroshi Ueno, Hiroki Kawakami, Shinobu Aoyagi, Yutaka Matsuo
2. 発表標題 Endohedral lithium-ion-containing fullerene bearing diphenylmethano or fluoreno groups
3. 学会等名 The 98th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Okada, Hiroshi Ueno, Yasuhiro Takabayashi, Takeshi Nakagawa, Martina Vrankic, Shinobu Aoyagi, Ken Kokubo, Kimio Akiyama, Kosmas Prassides, Yutaka Matsuo
2. 発表標題 Chemical Reduction of Lithium-ion-encapsulated Fullerene
3. 学会等名 第54回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Okada, Hiroki Kawakami, Yutaka Matsuo
2. 発表標題 Derivatization of Lithium-ion-containing fullerene, Li@C60
3. 学会等名 2nd International Symposium of NanoCarbons (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Ueno, Hiroshi Okada, Shinobu Aoyagi, Yutaka Matsuo
2. 発表標題 Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Lithium Ion-Encapsulated Fluoreno[60]Fullerene
3. 学会等名 第53回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Ueno, Il Jeon, Seungju Seo, Shigeo Maruyama, Yutaka Matsuo
2. 発表標題 High Stability Perovskite Solar Cells by Li+-Containing Fullerene Salt as both Dopant and Anti-Oxidant
3. 学会等名 2017MRS fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Ueno, Il Jeon, Seungju Seo, Ryosuke Nishikubo, Hiroshi Okada, Akinori Saeki, Shigeo Maruyama, Yutaka Matsuo
2. 発表標題 Highly Stabilized Perovskite Solar Cells by Li+-Encapsulated [60]Fullerene as Both Dopant and Anti-Oxidant
3. 学会等名 第54回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Ueno, Il Jeon, Seungju Seo, Shigeo Maruyama, Yutaka Matsuo
2. 発表標題 High Stability Perovskite Solar Cells by Li+-Containing Fullerene Salt as both Dopant and Anti-Oxidant
3. 学会等名 The 98th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yutaka Matsuo, Hiroshi Okada, Hiroshi Ueno, Shinobu Aoyagi
2. 発表標題 Modification of Lithium-Ion-Containing [60]Fullerene: Synthesis and Successful Preparation of Both [5, 6]- and [6, 6]-Isomers
3. 学会等名 231st Electrochemical Society (ECS) Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yutaka Matsuo
2. 発表標題 Chemical Modification of Lithium-ion-containing [60]Fullerene: Synthesis and Structural Characterization of Both [5, 6]- and [6, 6]-Methano[60]fullerene
3. 学会等名 2nd International Symposium on NanoCarbon (ISNC2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Matsuo, Yutaka, Okada, Hiroshi, Ueno, Hiroshi	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Springer Singapore	5. 総ページ数 140
3. 書名 Endohedral Lithium-containing Fullerenes Preparation, Derivatization, and Application	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 n型有機半導体層, 有機半導体装置及びn型ドーパント	発明者 松尾 豊, 上野 裕, 田 日, 岡田 洋史	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-160022	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	松尾 豊 (Matsuo Yutaka) (00334243)	名古屋大学・工学研究科・教授 (13901)	2019年4月1日所属変更