

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19013

研究課題名（和文）キラル光起電力効果を発現する強誘電性パイ共役液晶材料の開発

研究課題名（英文）Development of Ferroelectric Pi-Conjugated Liquid Crystals that Exhibit Chiral Photovoltaic Effects

研究代表者

吉尾 正史（Yoshio, Masafumi）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：60345098

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：太陽光エネルギーの高効率利用に向けて、強誘電性液晶半導体の創出に関する研究を行った。電子ドナー性と電子アクセプター性からなる棒状の拡張電子共役構造を有する強誘電性カラムナー液晶性を示す分子を開発した。X線電子密度解析によって、ナノ相分離カラムナー分子集積構造を明らかにした。液晶状態で直流電圧を印加することで自発分極を並べ、ダイオード特性を示す新しい光電変換デバイスの構築に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光エネルギーの高効率利用に向けて、有機半導体薄膜を用いる軽量で省エネルギープロセスの太陽電池の構築が重要である。本研究では、光電変換効率の向上、長寿命化に資する新たな提案として、分子が自発的に高効率電荷輸送パスを形成する強誘電性液晶半導体の創出を目指した。強誘電自発分極によって半導体バンドギャップを超える開放電圧が期待でき、電池出力の最大化に貢献できる。また、電極間に液晶半導体を封入するシンプルな構造のため、光電変換デバイスの低コスト化と高信頼性化に資する技術として産業応用に繋がる。

研究成果の概要（英文）：This research focused on the creation of ferroelectric liquid crystal semiconductors for highly efficient utilization of solar energy. We developed new ferroelectric columnar liquid crystal molecules with rod-like extended π -electron conjugated structures consisting of electron donor and electron acceptor moieties. Through X-ray electron density analysis, we clarified the nanophase-separated columnar molecular assembled structures. By applying a direct current voltage in the liquid crystal state, we successfully constructed a new photoelectric conversion device that exhibit photodiode characteristics owing to the spontaneous polarization.

研究分野：有機化学、高分子化学、電気電子デバイス工学

キーワード：液晶 有機半導体 強誘電体 太陽電池 ダイオード 電界発光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次代太陽電池として、有機半導体の薄膜を発電層として用いる有機薄膜太陽電池が注目を集めている。従来のシリコンなどの無機半導体を用いた太陽電池は、真空蒸着法を用いた高温プロセスで製造するのに対し、有機半導体は、溶剤に溶けるため、塗布による低温プロセスで製造できる。有機半導体は、フレキシブルな軽量基板の上にも成膜できるため、無機太陽電池では設置が困難な住宅の窓やビニールハウスなどの局面への導入が期待されている。有機薄膜太陽電池における克服すべき課題は、光電変換効率の向上および長寿命化である。有機薄膜太陽電池は、有機半導体が光を吸収することで生成する励起子を自由電荷に分離し、電極に移動させることで発電できる。紫外光から近赤外光に渡る幅広い光吸収帯域をもち、高効率に電荷分離できる安定な有機半導体が求められている。一般に、2種類の異なる材料(p型およびn型の有機半導体)を混合して、大きなp-n接触界面を形成させることにより、光電変換効率を高めることができる。例えば、初期の有機薄膜太陽電池では、p型半導体であるポリチオフェン誘導体とn型半導体であるフラレン誘導体の混合によって、5%程度の光電変換効率が達成された。近年では、電子ドナー性と電子アクセプター性を共存させた共役ポリマーと非フラレン系電子アクセプターとの混合材料が注目され、変換効率は20%を超えるまで大きく向上している。しかし、シリコン太陽電池の発電効率(約27%)にはまだ及ばない。また近年では、有機無機ハイブリッド材料を用いたペロブスカイト太陽電池が脚光を浴びているが、毒性のない非鉛金属塩の利用や耐水性の向上が喫緊の課題となっている。さらには、光吸収帯域を広げるために、ペロブスカイト太陽電池と有機薄膜太陽電池を積層化させるタンデム構造の太陽電池が、次代デバイスとして期待されている。

有機薄膜太陽電池の最大出力は、電流と電圧の積(開放電圧×短絡電流密度)である。開放電圧は、ドナー材料のHOMO準位とアクセプター材料のLUMO準位で決まる。その差(バンドギャップ)が大きいほど、開放電圧が高くなる。しかし、有機半導体設計の制限によって、単セルの電圧は0.6V程度に留まっている。一方、チタン酸ジルコン酸鉛などの無機強誘電性セラミックにおいて、自発分極に起因した破格の開放電圧(23Vなど)が見出されている。もし、有機半導体に強誘電性を付与することができれば、有機薄膜太陽電池のさらなる高性能化に期待がもてる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、1Vを超える開放電圧を示す強誘電相を発現する有機半導体を創出することである。特に、電場によって分子自身が一方に並ぶ性質を示す革新的な液晶性半導体を開発することを旨とした。

3. 研究の方法

永久双極子モーメントを有する電子共役系分子を合成し、薄膜状態での光起電力を計測する。分子設計によって、電子共役部位が一次元や三次元に積層したカラムナール液晶相や双連続キュービック液晶相を発現させる。液晶状態にある試料に直流電圧を印加して自発分極を一方に並べた後、外部電圧をゼロにし、電流-電圧計測装置によって、短絡電流を計測する。バイアス電圧を変化させながら、電流が流れなくなる開放電圧を測定する。強誘電性を示す有機半導体において、自発分極を安定的に固定化することができれば、光照射によって発生する電荷が内部電界によって分離し、電極まで到達することが期待される。

4. 研究成果

電子ドナー性のオリゴチオフェン環と電子アクセプター性の1,3,4-オキサジアゾール環からなる拡張電子共役骨格をもつ分子**1a,b**(図1上)を設計・合成した。1,3,4-オキサジアゾール環は、3.3デバイ以上の永久双極子をもつため、外部電場によって並ぶことを期待した。偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定、X線回折測定によって、これらの化合物の液晶性を調べた。化合物**1a**は、105-121の温度範囲でオプリークカラムナール液晶相($a = 4.26 \text{ nm}$, $b = 2.83 \text{ nm}$, and $\gamma = 80^\circ$)を形成することを明らかにした。X線回折像をフーリエ変換し、電子密度マップを解析した。図1下に示すように、高電子密度(赤色)と低電子密度(青色)からなる相分離構造を形成することがわかった。これは、電子が豊富な共役構造と電子密度の低いアルキル鎖とのナノスケールでの分離に相当する。特に、赤色領域において、2つにスプリットした高電子密度部位があることが示唆された。これは、分子構造の中のトリアルコキシベンゼン部位が一次的に集積(紙面に垂直方向)していること由来すると考察した。さらに、コンピュータシミュレーションによる分子長と電子密度マップの相関関係から、拡張電子共役部位が二分子会合しながらカラム軸に対して60°傾きながら集積していると判断された。

化合物 1b も同様にナノ相分離構造を有するオブリークカラムナー液晶構造（液晶相形成温度範囲：100–125 °C）を形成することがわかった。剛直な棒状分子の両端に三本に分岐した柔軟なアルキル鎖を導入する分子設計によって、カラムナー液晶が得られたことは、超分子材料化学の観点から価値がある。

これらの分子の電流-電圧特性を明らかにするために、2 μm ギャップを有する透明ガラス電極付きガラスセルに液晶サンプルを封入した。20 V/μm の直流電界を印加した。その結果、分子が配向することによって、電極間での光透過率が上昇することがわかった（図 2 写真）。ポーリング処理をする前のセルでは、カラム構造に集積した分子がランダム配向するため光散乱状態にある。一方、電圧を印加すると、分子が並んで光透過状態になった。遮光状態および光照射状態（疑似太陽光 AM1.5）における電圧-電流特性を評価した。その結果、光照射状態では電流値が大きくなり、光導電性を示すことが明らかとなった。さらに、ポーリング処理を行わなかった試料では、フォトレジスタ特性を示したのに対し、ポーリング処理後はフォトダイオード特性（整流特性：一方向に電流が流れる性質）が発現することを見出した（図 2）。ポーリング電界の向きを反転させると光電流の向きも反転した。これらの結果は、カラムナー構造で自発分極が並んでいることを裏付けている。さらに本材料において重要な特徴は、バンドギャップを超える 1 V の開放電圧が長期間安定的に保持されたことである。

先行研究として、共役ディスコティック分子からなる強誘電性カラムナー液晶、キラル部位をもつ棒状分子からなる強誘電性スメクチック液晶が報告されている。しかしながら、熱分子運動に伴う自発分極の緩和のために、長期間に渡って開放電圧を維持することが困難であった。本研究では、アキラルな棒状分子を一次元に集積する新しい材料設計によって、自発分極を固定化することに初めて成功した。

さらに興味深いことに、本研究で開発した分子が近赤外光（低エネルギー）を吸収して可視光（高エネルギー）を発光するフロンアップコンバージョン特性を示すことを見出した。また、大気下室温において燐光発光を示すことも見出した。青色レーザーによって励起した場合、サンプル発光と重なることで白色発光が見られ、無機材料の YAG:Ce とほぼ同じ発光量子収率を与えた（図 3）。

本研究では、新規の共役カラムナー液晶を開発し、光電変換特性および高輝度固体特性を明らかにした。さらに、投稿論文の中では示していないが、ITO セルに封入したシンプルなデバイスが電界発光 (EL) を示すことも予備的に見出している。従来、有機薄膜太陽電池や EL 素子の構築には、ホール輸送層、電子輸送層からなる多層膜・複合膜の形成が不可欠であった。本研究では、液晶性半導体の単層膜を電極に挟むだけで光電子デバイスとして機能することを明らかにした。本技術は、デバイスの低コスト化、高信頼性化に大きく資するものとして、産業応用が期待される。

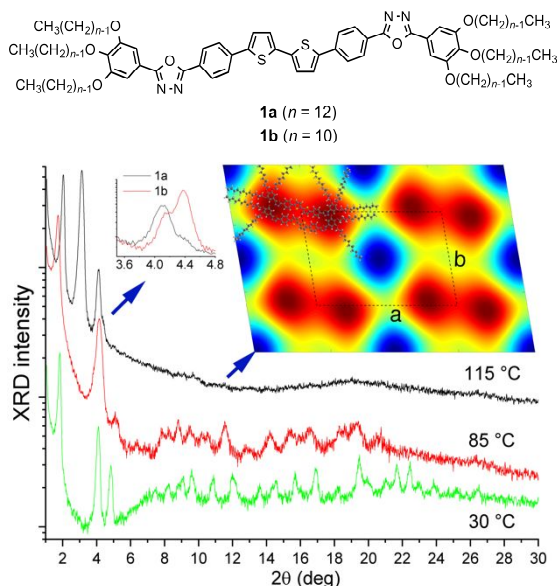


図 1. 電子ドナーアクセプター構造を有するカラムナー液晶性分子の化学構造、温度可変 X 線回折パターンおよびオブリークカラムナー構造における電子密度マップ

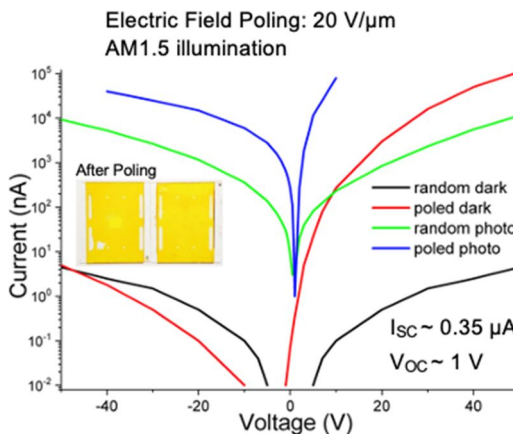


図 2. 化合物 1a を封入した ITO 電極セルのポーリング処理前後の光透過率の違いを示す写真および電流-電圧特性

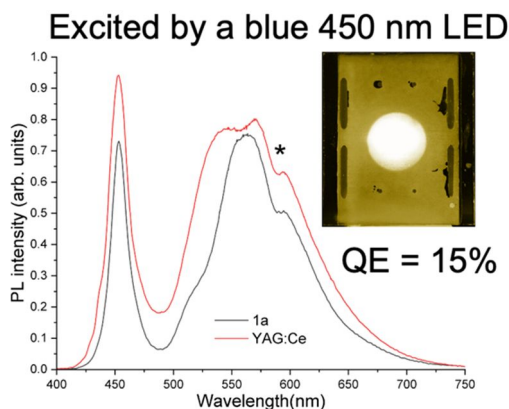


図 3. 化合物 1a の発光スペクトル（参照：および YAG:Ce）および白色発光の写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Konstantin Iakoubovskii, Masafumi Yoshio	4. 巻 -
2. 論文標題 Highly luminescent and photoconductive columnar liquid crystals with a thiophene-oxadiazole backbone	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3CC01797D	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3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 関 淳志, 吉尾 正史, 森 悠喜, 舟橋 正浩
2. 発表標題 二成分系 共役液晶におけるキラル光起電力効果
3. 学会等名 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉尾 正史
2. 発表標題 共役カラムナー液晶性フォトダイオード
3. 学会等名 第72回高分子年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉尾 正史
2. 発表標題 液晶・繊維状分子集合体の動的機能開拓
3. 学会等名 令和4年度第2回高密度共役領域会議
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

分子メカトロニクスグループホームページ
<https://www.nims.go.jp/group/molmechatro/index.html>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------