

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月30日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750039

研究課題名（和文）機能性発現を指向した新しい球状 π 電子系の創製研究課題名（英文）Synthesis of novel spherical π -electron systems toward development of functional materials

研究代表者

村田 理尚（MURATA MICHIHISA）

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30447932

研究成果の概要（和文）：フラーレン C_{60} の σ 骨格を変換することにより、LUMO 準位が制御された開口 C_{60} 誘導体を合成した。これらの誘導体を電子供与材料であるポリチオフェン誘導体 P3HT と混合して薄膜を作製し、これを活性層とした有機薄膜太陽電池の特性を評価した。その結果、最も高い LUMO 準位をもつ開口 C_{60} 誘導体を用いた素子が、代表的な電子受容材料である PCBM を用いた素子より約 20% 高い開放電圧を示すことがわかった。

研究成果の概要（英文）：Fullerene derivatives have occupied a dominant position in bulk heterojunction (BHJ) solar cells as n-type organic semiconductors. In this work, we developed a method to modify the σ -frameworks of C_{60} and succeeded in the preparation of three types of skeletally-transformed fullerenes **4**, **5**, and **6** with distinct LUMO levels. We also evaluated the performance in the BHJ solar cells consisting of the C_{60} derivative and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as the acceptor and the donor materials, respectively. The electrochemical measurements showed that **6** has the highest LUMO level due to the transformation of one of the carbonyl groups. As a result, **6**:P3HT cell marked the highest open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.74 V, which is 20% higher than that of the cell using the benchmark acceptor material PCBM ($V_{oc} = 0.60$ V).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：基礎化学

科研費の分科・細目：有機化学

キーワード：フラーレン、構造有機化学、有機薄膜太陽電池、電子受容材料、有機半導体

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は低コスト・フレキシブルな光エネルギー変換システムとして注目されており、これまでに精力的な研究が行われてきたが、実用化には未だに多くの課題を抱えている。太陽電池素子の活性層を構成する電子受容材料の研究開発では、ベンチマー

ク化合物である [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM) より高い LUMO レベルをもつフラーレン誘導体を合成することが、素子の開放電圧 (V_{oc}) と光電変換効率 (PCE) を向上させるうえで重要である。

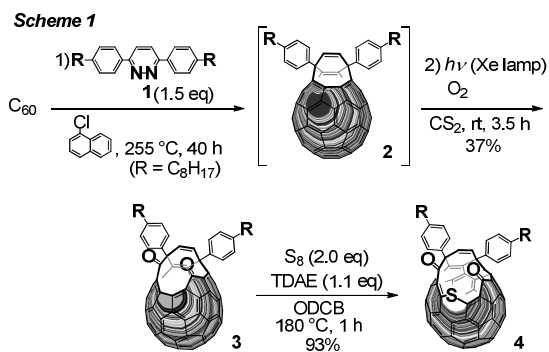
2. 研究の目的

所属する研究室では、これまで C_{60} の σ 骨格を変換することにより 13 員環の開口部をもつ C_{60} 誘導体を合成し、開口部から骨格内部に水素分子を導入することに成功している。開口 C_{60} 誘導体は、開口部における多様な構造修飾が可能であるため、フラーレンの電子状態を制御する新たな方法論になり得る。本研究では、開口 C_{60} 誘導体の構造変換により LUMO 準位を制御し、有機薄膜太陽電池に向け有用な電子受容材料を提供することを目的に以下の検討を行った。

3. 研究の方法

(1) グリニヤール反応剤を用いた開口 C_{60} 誘導体の構造変換

まず、文献既知の合成法を参考に、高い溶解性をもつ新規 13 員環開口フラーレン誘導体 **4** を合成した (Scheme 1)。次に、**4** の THF 溶液に $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 5 当量の MeMgCl を加え、トリフルオロ酢酸で処理したところ、単一の生成物がシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離された。



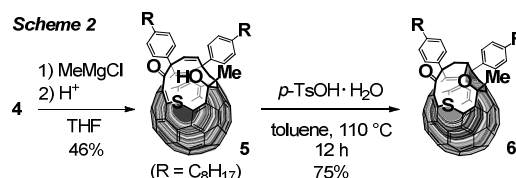
(2) 開口 C_{60} 誘導体を用いた有機薄膜太陽電池の特性

3 種類の開口フラーレン誘導体 **3**, **4**, **6** を電子受容材料、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を電子供与材料に用いてバルクヘテロ接合 (BHJ) 型有機薄膜太陽電池を作製した。ポリ(スチレンスルホン酸) (PSS) : ポリ(エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) 混合層を塗布したインジウムスズ酸化物 (ITO) 電極の上に、フラーレン誘導体と P3HT の混合溶液を塗布して活性層を作製した。さらに、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 6 分間の熱処理によって活性層にマイクロ相分離構造を形成させた。続いて、チタンテトライソプロポキシドのエタノール溶液の塗布と加水分解により TiO_x 層を形成させ、最後にアルミニウム電極を真空蒸着させた。

4. 研究成果

(1) 開口体 **4** と MeMgCl との反応により得られた生成物の ^1H & ^{13}C NMR、MS スペクトル測定および理論計算の結果から、 MeMgCl

が 2 個のカルボニル基の一方に選択的に付加したことによる生成物 **5** が得られたことがわかった (Scheme 2)。さらに、**5** を *p*-トルエンスルホン酸存在下トルエン中で加熱すると、ヒドロキシル基が開口部の二重結合に付加したエーテル誘導体 **6** が得られた。



新たに合成した開口 C_{60} 誘導体について、電気化学的な還元挙動をサイクリックボルタメトリー (CV) により検討した結果、開口部の構造変換によって、開口 C_{60} 誘導体の LUMO 準位が顕著に変化していることがわかった。特に、誘導体 **5** および **6** は電子求引性のカルボニル基が変換されたことを反映し、**4** より 0.1 V 程度還元されにくくなり、PCBM より高い LUMO レベルをもつことがわかった。有機薄膜太陽電池において高い開放電圧を得る上で有用な分子と考えられる。

(2) 誘導体 **3**, **4**, **6** を電子受容材料、P3HT を電子供与材料として用いた有機薄膜太陽電池の素子を作製し、特性評価を行った。その結果、全ての素子が光電変換特性を示すことがわかった (Figure 1)。とりわけ、誘導体 **6** は PCBM より LUMO が高いことを反映して、**6**:P3HT 素子の開放電圧 (0.74 V) は PCBM:P3HT 素子 (0.60 V) より 20% ほど高い値となった (Table 1)。

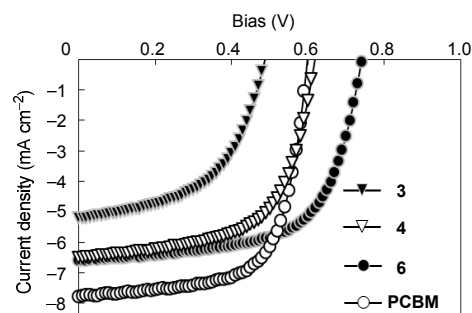


Figure 1. The *I-V* curves for the organic photovoltaic devices.

Table 1. Performance of Devices

acceptor materials	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	PCE (%)
3	0.49	5.20	0.53	1.3
4	0.62	6.45	0.62	2.5
6	0.74	6.57	0.64	3.1
PCBM	0.60	7.76	0.67	3.1

開口 C_{60} 誘導体の LUMO 準位と素子の開放電圧には明確な相関があることが確認され、

フラーレンの σ 骨格の構造変換が LUMO 準位ならびに素子の開放電圧の制御に有効であることがわかった。6:P3HT 素子の PCE (3.1%) は、PCBM:P3HT (3.1%) 素子に匹敵する高い値となった。

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 6 件)

① M. Murata, Y. Morinaka, Y. Murata, O. Yoshikawa, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, *Chem. Commun.*, 査読有, 47 巻, 26 号, **2011**, 7335-7337.

DOI: 10.1039/C1CC12406D

② A. J. Horsewill, S. Rols, M. R. Johnson, Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, M. Carravetta, S. Mamone, M. H. Levitt, J. Y.-C. Chen, J. A. Johnson, X. Lei, and N. J. Turro, *Phys. Rev. B*, 査読有, 82 巻, 8 号, **2010**, 081410 (4 pages).

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.081410

③ Y. Li, X. Lei, S. Jockusch, J. Y.-C. Chen, M. Frunzi, J. A. Johnson, R. G. Lawler, Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, and N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 132 巻, 12 号, **2010**, 4042-4043.

DOI: 10.1021/ja910282p

④ M. Murata, Y. Morinaka, K. Kurotobi, K. Komatsu, and Y. Murata, *Chem. Lett.*, 査読有, 39 巻, 3 号, **2010**, 298-299.

DOI: 10.1246/cl.2010.298

⑤ Y. Morinaka, F. Tanabe, M. Murata, Y. Murata, and K. Komatsu, *Chem. Commun.*, 査読有, 46 巻, **2010**, 4532-4534.

DOI: 10.1039/C0CC00113A

⑥ M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, Molecular Surgery toward Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes, *Chemistry of Nanocarbons*, F. Wudl, S. Nagase, T. Akasaka, Eds., 査読無, Wiley-Blackwell, Oxford, **2010**, 215-237.

[学会発表] (計 18 件)

① 村田理尚・勝谷郷史・村田靖次郎・大久保敬・福住俊一, 「有機色素の直結したアザフラーレンの合成と光物性」, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学, 2012 年 3 月 25-28 日.

② 櫻井悠子・村田理尚・黒飛 敬・若宮淳志・村田靖次郎, 「17 員環開口部をもつ新規フラーレン誘導体の合成と性質」, 日本化学会第

92 春季年会, 慶應義塾大学, 2012 年 3 月 25-28 日.

③ 登 政博・村田理尚・若宮淳志・佐川 尚・吉川 暹・村田靖次郎, 「ダンベル型フラーレン誘導体の合成と光電変換特性」, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学, 2012 年 3 月 25-28 日.

④ 登 政博・村田理尚・森中裕太・若宮淳志・佐川 尚・吉川 暹・村田靖次郎, 「リチウムアセチリドを用いた 1,2-フラーレン誘導体の合成と有機太陽電池特性」, 第 22 回基礎有機化学討論会, つくば, 2011 年 9 月 21-23 日.

⑤ 勝谷郷史・村田理尚・村田靖次郎・大久保敬・福住俊一, 「BODIPY-アザフラーレン連結分子の合成と物性」, 第 22 回基礎有機化学討論会, つくば, 2011 年 9 月 21-23 日.

⑥ M. Nobori, M. Murata, Y. Murata, "Spherical Aromaticity of Fullerene Dianions Studied with Endohedral Dihydrogen as NMR Probe", 第 41 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, 首都大学東京, 2011 年 9 月 5-7 日.

⑦ M. Murata, S. Katsuya, Y. Murata, K. Ohkubo, and S. Fukuzumi, "Synthesis and Properties of Azafullerene-BODIPY Dyads", 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-14), Eugene, Oregon, USA, 24-29 July 2011.

⑧ Y. Morinaka, M. Murata, Y. Murata, O. Yoshikawa, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, "Modification of the σ -Framework of [60]Fullerene for Bulk-heterojunction Solar Cells", 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-14), Eugene, Oregon, USA, 24-29 July, 2011.

⑨ 登 政博・村田理尚・森中裕太・若宮淳志・佐川 尚・吉川 暹・村田靖次郎, 「アルキニル[60]フラーレン誘導体の合成と有機太陽電池への応用」, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 2011 年 3 月 26-29 日.

⑩ 勝谷郷史・村田理尚・村田靖次郎, 「BODIPY-アザフラーレン連結分子の合成と物性」, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 2011 年 3 月 26-29 日.

⑪ 森中裕太・村田理尚・村田靖次郎・吉川 整・佐川 尚・吉川 暹, 「 σ 骨格が変換された C₆₀ 誘導体の有機薄膜太陽電池特性」, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 2011 年

3月26-29日.

⑫ M. Murata, Y. Morinaka, Y. Murata, O. Yoshikawa, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, "Transformation of σ -Framework of [60]Fullerene for Bulk Hetero-Junction Solar Cells", 第1回統合物質国際シンポジウム, 北海道, 2011年1月24-25日.

⑬ Y. Morinaka, M. Murata, K. Kurotobi, K. Komatsu, Y. Murata, "Reaction of Cage-opened Fullerene Derivative with Grignard Reagents and Subsequent Transannular Cyclization", The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, 15-20 December, 2010.

⑭ M. Murata, Y. Morinaka, Y. Murata, O. Yoshikawa, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, "Molecular Surgery of Fullerenes and Development of New Acceptors for Organic Photovoltaic Devices", Japan-Taiwan Joint Symposium on Innovative Synthesis for New Materials Chemistry, Kyoto University, 3-7 October, 2010.

⑮ 森中裕太・村田理尚・村田靖次郎・吉川整・佐川尚・吉川暹, 「開口フラーレンの構造変換と有機薄膜太陽電池への応用」, 第21回基礎有機化学討論会, 名古屋大学, 2010年9月9-11日.

⑯ 登政博・村田理尚・小松紘一・村田靖次郎, 「内包水素分子をNMRプローブとするフラーレンC₇₀の磁氣的性質に関する研究」, 第21回基礎有機化学討論会, 名古屋大学, 2010年9月9-11日.

⑰ 勝谷郷史・村田理尚・村田靖次郎, 「アザフラニルカチオンのピロールへの求電子置換反応」, 第21回基礎有機化学討論会, 名古屋大学, 2010年9月9-11日.

⑱ 村田理尚・森中裕太・登政博・村田靖次郎・小松紘一・吉川整・佐川尚・吉川暹, 「フラーレンの分子手術と有機薄膜太陽電池への展開」, CREST 有機太陽電池シンポジウム, 京都大学, 2010年7月16-17日.

[その他]

ホームページ等

<http://rdb.kuicr.kyoto-u.ac.jp/researchers/view/murata+michihisa>

6. 研究組織

(1)研究代表者

村田 理尚 (MURATA MICHIHISA)

京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：30447932