

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」
平成22年度採択研究代表者

H24 年度
実績報告

山田 容子

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 教授

革新的塗布型材料による有機薄膜電池の構築

§1. 研究実施体制

(1)「低分子材料開発」グループ

① 研究代表者: 山田 容子 (奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科、教授)

② 研究項目

- ・低分子塗布型有機半導体材料の開発

(2)「超分子材料開発」グループ

① 主たる共同研究者: 矢貝 史樹 (千葉大学大学院工学研究科、准教授)

② 研究項目

- ・超分子塗布型有機半導体材料の開発

(3)「デバイス」グループ

① 主たる共同研究者: 中山 健一 (山形大学大学院理工学研究科、准教授)

② 研究項目

- ・光変換型半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池の作製
- ・自己組織化半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池の作製

(4)「スピンドYNAMICS評価」グループ

① 主たる共同研究者: 生駒 忠昭 (新潟大学大学院自然科学研究科、教授)

② 研究項目

- ・電荷分離状態の緩和過程の解明

(5)「励起子DYNAMICS評価」グループ

- ① 主たる共同研究者: 増尾 貞弘 (関西学院大学理工学部、准教授)
- ② 研究項目
 - 新規有機半導体材料の励起子ダイナミクスの評価

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(1) 低分子材料評価グループ

(1-1) アセンのジケトン前駆体類の合成と光反応、有機デバイスの作製

図1に示すチオフェン連結ジケトン前駆体の合成を系統的に行ない、中山 G との共同研究により、有機薄膜トランジスタ特性、有機薄膜太陽電池特性の評価を行った。その結果、蒸着法と溶液塗布法では、アルキル置換基導入による成膜性への影響が大きく異なることが明らかとなった(文献1)。さらにアントラセンに対してチオフェンが対称的に導入されているもの、非対称に導入されているものなどを系統的に合成し、化合物の構造と光反応量子収率の相関を見いだした。また溶液塗布と光変換における、結晶性の違い、薄膜の吸収スペクトルの違いなどの基礎物性を詳細に検討した。

また、ペンタセンにエチル、プロピル、ヘキシル基を導入した、アルキル置換ペンタセンを新たに合成し、置換基の長さ、薄膜中・結晶中での光反応性、光変換時の結晶性の違いについて詳細に検討した。エチル基を導入することで、ペンタセンの結晶性が大きく低下し、薄膜や結晶中での π - π スタッキングが阻害されることが明らかとなった。

(1-2) ベンゾポルフィリン類の熱変換前駆体の設計合成

ベンゾポルフィリンの 5,15 位に置換アルキニル基を導入した新規ポルフィリンの熱変換前駆体を合成し、その結晶構造を詳細に検討した。中心金属の種類、アルキニル基の置換基の構造により、結晶のスタッキング構造が大きく変化することを見いだした。

(3) デバイスグループ

(3-1) 光変換型半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池

山田 G で新たに合成された、図1に示す光変換型有機半導体材料を用いて系統的に太陽電池性能の評価を行った。その結果、ADTDK と PCBM を積層した系においてこれまでの PDK を越える 0.43%の変換効率を観測した。また、DTAntDK などのアントラセンジケトン骨格が、PCBM との混合膜でも良好な光変換性を示し、混合変換膜で初めて 0.14%の太陽電池性能を得た。

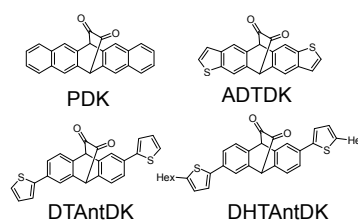


図1 用いた光変換半導体材料

(3-2) 自己組織化半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池の作製

矢貝 G で合成された、図2に示すジケトピロロピロール(DPP)骨格を有する化合物について、PCBM とのバルクヘテロ太陽電池性能を評価した。その結果、EH2TD においてアニールなしで



図2 用いた DPP 化合物

2%を越える変換効率を達成し、これらの化合物の自己組織化構造を制御することにより高性能化を狙う指針が得られた。

(4)「スピンドYNAMICS評価」グループ

(4-1)有機太陽電池におけるキャリア生成過程の評価

中山 G で作製されたペンタセンと C₆₀ の p/n 接合二層膜および単膜素子の磁気伝導効果を測定し、三重項励起子が関与した p 型半導体ペンタセン層におけるキャリアのトラップ過程、n 型半導体 C₆₀ 層におけるキャリアの脱トラップ過程の存在を明らかにした。キャリア密度がトラップと脱トラップ過程を決定する重要な因子であることが分かり、有機太陽電池における磁性素励起が関与する素過程解明法を確立した。Bathocuproin 電子輸送層を p/n 接合二層膜素子に導入することで、素子の直列抵抗と磁気伝導効果の関係を明らかにした。電子スピンをプローブにした新しい解析手法を用いて、バルクヘテロ接合太陽電池に適用し、キャリアダイナミクスが電子供与体/受容体の混合比に依存することを明らかにした。

(4-2)新規化合物の太陽電池材料としてのポテンシャル評価

山田 G で合成されたキノキサリン誘導体 (DPPQ) および矢貝 G で合成されたペリレンビスイミド誘導体 (PBI) を広い禁止帯を有する種々の有機半導体にドーブし、その過渡光伝導を測定した。DPPQ および PBI ともに p 型半導体中で高いキャリア生成効率を示し、有機太陽電池において良好な電子受容体として機能することが分かった。

(5)励起子ダイナミクス評価グループ

(5-1)太陽電池デバイスの顕微分光による評価

山田 G、矢貝 G で合成された化合物を用い中山 G で作製された太陽電池デバイスに対し、顕微分光を駆使し、蛍光強度、および蛍光寿命測定からデバイス中での電荷分離状態を評価した。その結果、デバイスごとに違いが見られ、デバイスの変換効率と相関がみられることを見出した。このことから、顕微分光を駆使することでデバイスにおける電荷分離効率を簡便に評価できることがわかった。

(5-2)ペンタセンジケトン、およびアントラセンジケトンナノ結晶の作製とその光変換評価

山田 G で合成されたペンタセンジケトン、およびアントラセンジケトンを用い、そのナノ結晶の作製を試みた。その結果、共にナノ結晶の作製に成功したが、ペンタセンジケトンナノ結晶は光変換できないとの結果が得られた。一方、アントラセンジケトンナノ結晶は高効率に光変換することがわかった。

(5-3)ペンタセンジケトン、およびテトラセンジケトン結晶の光変換評価

山田 G で合成されたペンタセンジケトン 3 種、およびテトラセンジケトン 3 種を用い、結晶状態に

おける光変換効率と分子構造の相関について検討した。その結果、結晶中における分子配列と光変換効率を相関づけて解釈できることがわかった。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. H. Yamada, C. Ohashi, T. Aotake, S. Katsuta, Y. Honsho, H. Kawano, T. Okujima, H. Uno, N. Ono, S. Seki, K. Nakayama, “FET performance and substitution effect on 2,6-dithienylanthracene devices prepared by photoirradiation of their diketone precursors”, *Chem. Commun.*, 2012, 47, 11136-11138 (DOI: 10.1039/C2CC35439J)
2. S. Yagai, M. Yamauchi, A. Kobayashi, T. Karatsu, A. Kitamura, T. Ohba, Y. Kikkawa, “Control over Hierarchy Levels in the Self-Assembly of Stackable Nanotoroids”, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134(44), 18205-18208 (DOI: 10.1021/ja308519b)
3. S. Yagai, K. Iwai, T. Karatsu, A. Kitamura, “Photoswitchable Exciton Coupling in Merocyanine-Diarylethene Multichromophore Hydrogen-Bonded Complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 9679-9683 (DOI: 10.1002/anie.201205504)
4. S. Yagai, Y. Goto, L. Xu, T. Karatsu, A. Kitamura, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Kikkawa, A. Saeki, S. Seki, “Self-Organization of Hydrogen-Bonding Naphthalene Chromophores into J-type Nanoring and H-type Nanorod: Impact of Regioisomerism”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 6643-6647 (DOI: 10.1002/anie.201201436)
5. S. Yagai, M. Usui, T. Seki, H. Murayama, Y. Kikkawa, S. Uemura, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Asano, S. Seki, “Supramolecularly Engineered Perylene Bisimides Assemblies Exhibiting Thermal Transition from Columnar to Multilamellar Structures”, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 7983-7994 (DOI: 10.1021/ja30257b)
6. Tomohiro Seki, Takashi Karatsu, Akihito Kitamura, Shiki Yagai, “Perylene Bisimide Organogels Formed by Melamine•Cyanurate/Barbiturate Hydrogen-Bonded Tapes”, *Polymer J.* 2012, 44, 600-606 (DOI: 10.1038/pj.2012.22)
7. Y. Yamaguchi, Y. Maruya, H. Katagiri, K. Nakayama, and Y. Ohba, Synthesis, Properties, and

OFET Characteristics of 5,50-Di(2-azulenyl)-2,20-bithiophene (DAzBT) and 2,5-Di(2-azulenyl)-thieno[3,2-b]thiophene (DAzTT), *Org. Lett.* 2012, 14, 2316-2319 (DOI: 10.1021/ol3007327).

8. S.Yagai, H. Ohta, M. Gushiken, K. Iwai, A. Asano, S. Seki, Y. Kikkawa, M. Morimoto, A. Kitamura, T. Karatsu “Photoreversible Supramolecular Polymerization and Hierarchical Organization of Hydrogen-Bonded Supramolecular Copolymers Composed of Diarylethenes and Oligothiophenes” *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 2244-2253 (DOI: 10.1002/chem.201103465).

9. P. B. Shea, H. Yamada, N. Ono, J. Kanicki “Solution-processed zinc tetrabenzoporphyrin thin-films and transistors”, *Thin solid film*, 2012, 520, 4031-4035(DOI: 10.1016/j.tsf.2012.01.034)

10. S. Masuo, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya, “Photon Antibunching in Enhanced Photoluminescence of a Single CdSe/ZnS Nanocrystal by Silver Nanostructures,” *J. Photochem. Photobio. A*, 2012, 237, 24-30 (DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.04.001).

11. T. Suzuki, M. Nakamura, T. Isozaki, T. Ikoma,, “"Dark" Excited States of Diphenylacetylene Studied by Nonresonant Two-Photon Excitation Optical-Probing Photoacoustic Spectroscopy” *Inter. J. Thermophysics*.2012, 33, 2046-2954. (DOI: 10.1007/s10765-012-1296-8).

12. H. Uoyama, H. Yamada, T. Okujima, H. Uno, “Synthesis of Bis-Naphthoporphyrins”, *Heterocycles*, 2012, 86, 515-534.

13. H. Naiki, A. Masuhara, S. Masuo, T. Onodera, H. Kasai, and H. Oikawa, “Highly Controlled Plasmonic Emission Enhancement from Metal-Semiconductor Quantum Dot Complex Nanostructures”, *J. Phys. Chem.* 2013, 117, 2455-24509 (DOI: 10.1021/jp305408p)

14. H. Saeki, O. Kurimoto, M. Misaki, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Ueda, “Thermal Conversion Behavior and Morphology Control of Benzoporphycene from a Novel Soluble Precursor”, *Appl. Phys. Express*, 2013, 6, 035601-3 (DOI: 10.7567/APEX.6.035601)

15. G. Sagarzazu, K. Inoue, M. Saruyama, M. Sakamoto, T. Teranishi, S. Masuo and N. Tamai, “Ultrafast dynamics and single particle spectroscopy of Au–CdSe nanorods”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 2141-2152 (DOI: 10.1039/C2CP43458J).

16. T. Aotake, Y. Yamashita, T. Okujima,, N. Shirasawa, Y. Jo, S. Fujimori, H. Uno, N. Ono, H.

Yamada, “Photochemical synthesis of naphthacene and its derivatives for irreversible photo-responsive fluorescent molecules” *Tetrahedron Lett.* 2013, (in press ; DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.01.014)

17. T. Motoyama, T. Kiyota, H. Yamada, and K. Nakayama, “Hetero-Layered Organic Photovoltaic Devices Fabricated Using Soluble Pentacene Photoprecursors” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, (in press).

18. S. Yagai, K. Ishiwatari, X. Lin, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Uemura, “Rational Design of Photoresponsive Supramolecular Assemblies Based on Diarylethene”, *Chem. Eur. J.* 2013, (in press)

19. X. Lin, H. Misaki, T. Karatsu, A. Kitamura, D. Kuzuhara, H. Yamada, A. Saeki, S. Seki, S. Yagai, “Covalent Modular Approach for Dimension-Controlled Self-Organization of Perylene Bisimide Dyes”, *Chem. Eur. J.* 2013, (in press)

20. T. Aotake, H. Tanimoto, H. Hotta, D. Kuzuhara T. Okujima, H. Uno H. Yamada, “In Situ Preparation of Highly Fluorescent Pyrene-Dyes from Non-luminous Precursors Upon Photoirradiation” *Chem. Commun.*, 2013, (in press)

21. C. Ohashi, H. Yamada, and K. Nakayama, “Photo-conversion and structural properties of the drop-casted films of 6,13-pentacene diketone” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2013, (in press)

22. Y. Tani, T. Seki, X. Lin, H. Kurata, S. Yagai, K. Nakayama, “Doping effect of CBP in bulk-heterojunction photovoltaic devices composed of P3HT and soluble perylene bisimide”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2013, (in press).

(3-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)