

# ポリマー・液晶状態を指向した有機太陽電池の開発

Development of organic solar cells towards application to polymers and liquid crystals

研究代表者 小林 由佳 (東京大学大学院工学系研究科・助教)

Yuka Kobayashi, Assistant Professor, The University of Tokyo

太陽電池は、クリーンエネルギーとして、次世代のエネルギー源の重要な柱として注目されている。その中でも、有機化合物を素材とする有機太陽電池は、これまでの主流となってきた Si 系の太陽電池にはない、「軽い」「柔らかい」などの優れた加工性を有するため、その特徴を活かし、ウェアラブルやユビキタスといった生活密着型の バッテリー源としての応用が期待されている。しかしながら、これまでに開発されてきた有機太陽電池は、フタロシアニンや C<sub>60</sub> フラーレン等を半導体層として用いているため、高価だけでなく、化学合成変換性が乏しく、フィルム以外の形態への応用が極めて困難である。そこで本研究では、フィルム(薄膜)だけでなく、ポリマーや、液晶状態へも容易に化学変換が可能かつ、エネルギー変換効率が高い分子を理論設計、合成し、太陽電池に適した有機半導体としてのポテンシャルを探ることを目的としている。

Organic materials have been attracted keen interests due to their advantages such as lightness and softness. Especially, application of organic semiconductors to organic solar cells is desirable because they are expected as an “environment-friendly energy source” for the next generation molecular devices. However, efficiencies of typical organic solar cells such as C<sub>60</sub>-Pc are quite low compared with those of Si-based organic cells. Efficient conductivity would be induced by controlled aggregation of the conducting organic molecules in film, polymer, and liquid crystal. In the present work, novel conducting organic molecules, which are programmed to self-assemble, are synthesized aiming the application to organic solar cells.

1、 研究目的  
有機半導体は今後の太陽電池の素材として極めて有望である。しかし

ながら、有効に電気を流すためには伝導経路を確保するために機能性分子同士が分離積層構造をとるこ

とが望ましく、この制御は大きな課題である。また、発生したキャリアの移動度を高める設計が必要となる。

本研究では、機能性分子に自己集積官能基を持たせて、結晶構造中で望みの分子配列をとるようにプログラミングすることによりこの問題を克服することを考えた(超分子的アプローチ)。

また、これまでに得られた知見から、第一級アミンとブレンステッド酸から成る塩の水素結合ネットワークは、分子同士をカラム状に配列するのに適することが明らかとなっていたため、機能性分子にこのネットワークを導入することとした。機能性部位には、少ないエネルギーで励起し、他の分子に比べて容

## 2、研究経過

まず、文献上にて近接した励起状態を有することが知られている非ベンゼン系化合物であるアズレンに第一級アミノ基を導入する分子設計を計画した。これまでの研究から、第一級アンモニウムとブレンステッド酸から成る水素結合ネットワークは、キャリア発生に何らかの影響を与えており、アズレンと共に水素結合ネットワーク中の電子状態を予め理解することが重要と考え、理論計算を行なった。アズレンエタンアミンと HF (フッ酸) のダイマーをカラム状構造のモデル分子と

易に電子状態を変化させることが可能な非ベンゼン系化合物であるアズレンを用いてアミンを合成し、ブレンステッド酸と塩を形成させることによる伝導性の発現を期待した。また、水素結合ネットワーク自体が伝導性発現の鍵となっている系はほとんど報告されておらず、メカニズムの詳細な検討は今後の材料設計において重要な知見を提供するものと考えた。また、この伝導メカニズムに一般性があるならば、同じ官能基を有する液晶分子やポリマーへと応用することが可能であるため、結晶だけでなく液晶、ポリマーへと形態を自在にコントロールできるのではないかと期待した。

し、CASSCF (8, 8) /6-31G\*により構造最適化を行った。その結果、図1に示すように、アズレン環上のみならず、水素結合部位においても HOMO および LUMO 内での電子の広がりが確認された。これは、双方が励起状態に関与することを示唆するものである。更に、水素結合中のフッ化物イオンの電荷は-0.6、プロトンの電荷は+0.5 であり、いずれも好ましい値であった。この考察から、アズレンエタンアミンとブレンステッド酸との自己集積体はキャリアとなるラジカル発生に有利に働くものと予想された。そこで、アズレンエタンアミンの合成を行なった。

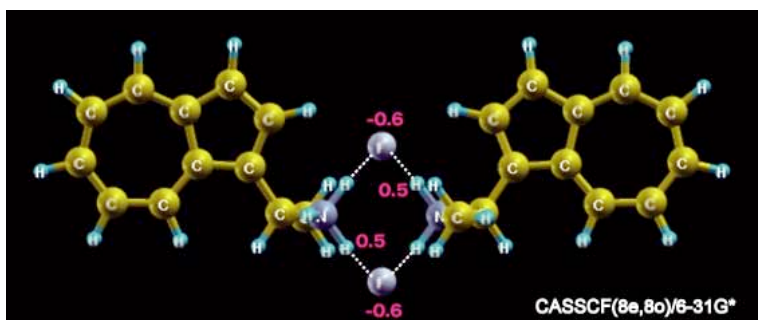
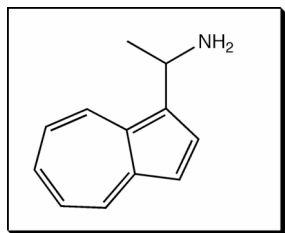


図1：本研究でデザインした分子(1) (左図) とフッ化物とのダイマー構造および水素結合部位の電荷密度

### 3、研究成果

近接励起状態を有する非ベンゼン系化合物アズレンに水素結合自己集積化の仕掛けとなる第一級アミンを導入した分子である 1-アズレンエタンアミン(1)を安価で大量入手可能なシクロヘキサジエンを出発化合物として、図2に示した合成ルートに従い、8段階、全収率3%で得た。分子1に対して種々のブレンステッド酸(塩酸、臭酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ケイ皮酸)を加え、1:1の塩形成を行った。そのうち、

1・メタンスルホン酸塩に関しては精製に成功し、元素分析にて計算値と一致する結果を得た。この塩の単結晶を調整した後、X線結晶構造解析を行った(図3)。その結果、期待していた通りにカラム状の水素結合ネットワークが形成されていることが確認された。ここでは、アンモニウム部位から3本の水素結合だけでなく、さらに1本の弱い水素結合から成る計4本もの水素結合でカラム状水素結合ネットワークが形成されていた。さらに、結晶内において1の分子構造は、

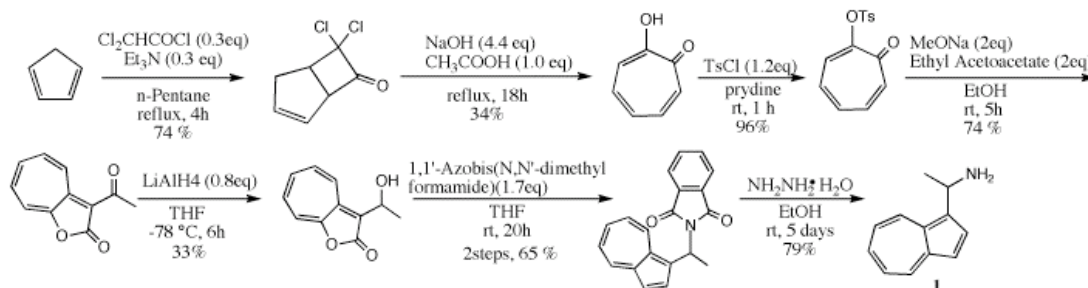


図2 目的化合物1の合成スキーム

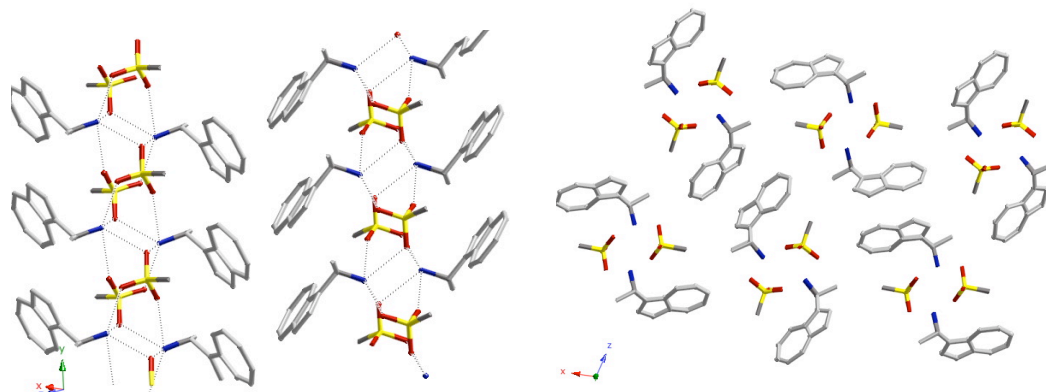


図3 1・メタンサルホン酸塩の単結晶 X 線構造解析 Side View(左図)と Top View(右図)

2-ナフチルエチルアミン・メタンサルホン酸などの他の塩結晶と比較して、不斉炭素周辺に歪みがあることが明らかとなった。これは、1・メタンサルホン酸塩が、メチンプロトンが関与した特異な電子状態を有していることを強く示唆するものである。このことから当初、配列制御のために導入したはずの不斉炭素が電子状態に関しても重要な役割を果たしている可能性が示された。

元素分析にて完全にその組成が一致したサンプルについて簡易的な伝導度確認を行ったところ、絶縁体であった。しかしながら、元素分析にて 0.65 原子分の水を含んでいることが明らかとなっているサンプルについては電気伝導性を確認した。また、このサンプルの拡散反射スペク

トルを測定したところ、800 nm を超える長波長側までピークが観測された。このことから、ごく微量の水が系の電子状態を変化させ、伝導性発現の鍵となっていることが示唆された。

#### 4、今後の研究課題と発展

本研究で合成した 1 は、機能性分子として大きな魅力を有する分子であるが、残念ながら、化学的安定性に欠ける側面があり、他のブレンステッド酸との塩についてはその有効な精製方法が見つからない。伝導体としての能力を向上させるためには、アニオン種および精製法の更なる検討が必要である。

#### 5、発表状況

Y. Kobayashi, M. Yoshioka, K. Saigo  
to be submitted