

## 二国間交流事業 共同研究報告書

平成 23年 4月 4日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 京都大学・エネルギー理工学研究  
所

(ふりがな) さがわ たかし  
職・氏名 准教授・佐川 尚

1. 事業名 相手国 ( 英国 ) との共同研究 振興会対応機関 ( RS )

2. 研究課題名 太陽光発電及び蓄電用機能性有機薄膜の開発

3. 全採用期間

平成 21年 4月 1日 ~ 平成 23年 3月 31日 ( 2年 0ヶ月)

4. 研究経費総額

(1) 本事業により交付された研究経費総額 5,000千円

初年度経費 2,500千円、 2年度経費 2,500千円、 3年度経費 0千円

(2) 本事業による経費以外の国内研究経費総額 4,420千円

5. 研究組織

(1) 日本側参加者

氏名 (ふりがな)	所属・職名	研究協力テーマ
よしかわ すずむ 吉川 暹	京都大学・研究員(産官学連携)	有機太陽電池の性能評価
スラウット シュアンショット Surawut Chuangchote	京都大学・博士課程学生	導電性高分子ファイバーの作製
ティティマ ラッタナヴォラヴィパ Thitima Rattavoravipa	京都大学・博士課程学生	有機無機複合電極の作製
ふじた みちやす 藤田 充康	京都大学・修士課程学生	導電性高分子ファイバーおよびククビド [8]ウリル/アルキルビオロゲン薄膜の 作製と評価
り じゃいひよん 李 在衡	京都大学・修士課程学生	有機薄膜作製プロセスの検討
ピバット ルアンカム Pipat Ruankham	京都大学・修士課程学生	有機無機複合電極の作製
いはら ひろたか 伊原 博隆	熊本大学・教授	チオフェン分子集合体の設計

(2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名 インペリアルカレッジロンドン・准教授(Reader)・Joachim Hans Georg Steinke

(3) 相手国参加者（代表者の氏名の前に○印を付すこと）

氏名	所属・職名(国名)	研究協力テーマ
○ Joachim Hans Georg Steinke	Imperial College London・Reader	ククビド[8]ウリルの化学修飾とモノマー 設計およびホストゲスト複合体形成評価
James Durrant	Imperial College London・Professor	有機太陽電池特性評価
Natasha Shirshova	Imperial College London・Research Associate	キャパシタ機能評価

## 6. 研究概要（研究の目的・内容・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

目的：光電変換機能と蓄電機能を併せもつ超分子材料を分子設計し、機能性有機薄膜として加工ならびに評価して、太陽光発電デバイス（すなわち有機薄膜太陽電池）へ利用する技術を日英共同で開発する。

内容：平成21年度は、アルキルビオロゲンを包接したククビド-[8]-ウリル（CV8）を、疎水性かつイオン性のポリビニルピロリドン（PVP）と混合し、インジウムドープ酸化スズ（ITO）ガラス透明電極基板上に薄膜を作成する条件を検討した。平成22年度は、アルキルビオロゲンと CV8 および PVP の混合溶液を電界紡糸法でナノファイバー化させる条件を検討し、これらの光電変換特性とキャパシタとしての特性をそれぞれ評価した。

成果：CV8 とメチルビオロゲン（ $MV^{2+}$ ）の光還元をガラス基板上の PVP 薄膜中で行い、2分子の  $MV^{2+}$  が CV8 に挿入された三元錯体形成を確認した。この系に 2,6-ジヒドロキシナフタレンを加えると、520 nm の電荷移動吸収帯が観測されたことから、 $MV^{2+}$  と 2,6-ジヒドロキシナフタレンとのヘテロダイマーが CV8 に挿入された錯体形成を確認した。PVP 薄膜中 CV8 にヘテロダイマーが挿入された三元錯体に光照射すると、2,6-ジヒドロキシナフタレンが CV8 から押し出されてメチルビオロゲンモノカチオンラジカル（ $MV^{+\cdot}$ ）の青色ホモダイマーが CV8 に挿入された新たな三元錯体形成が確認され、これを大気に暴露すると、徐々に元の  $MV^{2+}$  と 2,6-ジヒドロキシナフタレンとのヘテロダイマーが CV8 に挿入された錯体が可逆的に復元した。これらの知見を基に、キャパシタ機能の発現と高密度光電流の発生につながる光応答性と光誘起電子移動特性を評価した。すなわち、スピコート法と有機無機複合電極との組合せにより作製した PVP-CV8- $C7V^{2+}$  薄膜デバイスの暗所下での電流-電圧特性の空間電荷制限電流（SCLC）解析と光誘起電流を測定したが、光誘起電子移動と励起電子の貯蔵（長時間の電荷分離状態の保持）ならびに放電機能を裏付ける結果は得られなかった。ただし、CV8 を共存させることにより、移動度が 1,000 倍増大することがわかった。そこで、構成成分 PVP-CV8- $C7V^{2+}$  のそれぞれの空間配置に一次元的な規則性（すなわち結晶性）を付与し（高め）、キャリア移動特性を向上させることを目的として、電界紡糸法による PVP- $C7V^{2+}$  のナノファイバーを作製し、有機無機複合電極と組合せたホールオンリーデバイスのホール輸送特性を調べたところ、薄膜と対比して、ナノファイバー化によりホール移動度が2桁増大する（ $10^{-11} \text{ m}^2/\text{Vs}$  から  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$ ）ことがわかった。さらに、電界紡糸時のコレクターをドラム状にすることによってファイバーの配向を一方向に揃えた場合、分光特性やキャリア移動特性に異方性を付与できることが示唆された。一方、自己組織化により有機溶媒中で一次元の分子集合体を形成し得る低分子のチオフェンモノマーおよびオリゴマー（ターチオフェン）誘導体を合成し、 $25^\circ\text{C}$  および  $90^\circ\text{C}$  における分光特性を評価した。その結果、室温での会合状態と高温での会合状態に可逆的かつ顕著な分子配向制御に基づく変化が観察され、モノマー誘導体においては、低温になるにつれて 360 nm 付近の発光強度の著しい増大が認められ、オリゴマー誘導体においては、高温になるにつれて 450 nm 付近の発光強度の著しい増大（すなわち、低温になるにつれての顕著な消光）を確認した。キャリア移動特性については未評価であるが、可逆的な PL 特性に関して逆の温度依存性をもつ2種の新材料を組合せることにより、太陽電池としての光電変換とキャパシタとしての蓄電に寄与する有効な部材としての用途が将来期待される。