



## 分子の集まり方をコントロール 低コストの太陽電池実現へ前進

### 分子が自ら高い精度で階層的に組み上がる仕組みを解明

千葉大学大学院工学研究科の矢貝史樹准教授を中心とした研究チームは、分子の自己組織化を制御する仕組みを解明しました。この発見は、太陽電池などの有機デバイスを新たな仕組みで構築し、低コスト化・大面積化を実現するうえで重要な指針となります。

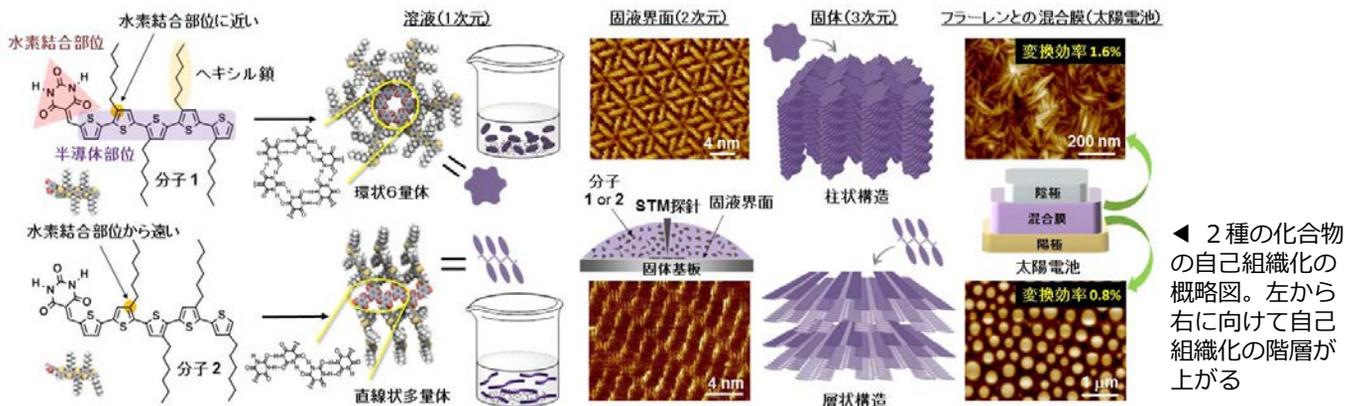
#### ■背景—自己組織化現象とは—

分子が集合して自発的に秩序ある構造と新たな性質を生み出す現象を自己組織化現象と言います。分子は自己組織化構造を組み上げる際に、同じ分子でも条件によって異なる集合構造を持ちます。すなわち、苦勞して狙いの機能をもった分子を設計・合成したとしても、それらが望まない自己組織化構造を形成してしまうために使い物にならない、ということが十分に起こり得ます。このように自己組織化現象を制御することは、分子材料の研究において重要であると言えます。

#### ■本研究の成果

本研究では、多点水素結合と呼ばれる分子間相互作用を利用し、半導体性を持つ分子の自己組織化を極めて精密に制御することができました。研究者らは、「バルビツール酸」と呼ばれる多点水素結合部位を「オリゴチオフェン」と呼ばれる汎用性半導体分子に結合させた、構造の異なる分子2種類を合成し、それらのわずかな違いを利用して、様々な条件下で集合構造を制御することに成功しました。そして、分子が高い精度で階層的に組み上がる仕組みを解明することができました。

さらに、上記の方法で得られた集合構造の1つは、電子物性が異なる材料とよく混ざり合う性質をもち、水素結合性材料としては世界最高の太陽電池としての性能を示すことも明らかになりました。これは、ナノレベルの構造の違いが太陽電池の性能に多大な影響を与えることの証明であるとも言えます。



◀ 2種の化合物の自己組織化の概略図。左から右に向けて自己組織化の階層が上がる

#### ■今後の展望

分子の自己組織化を利用した有機デバイスは、低コスト化・大面積化の観点から無機デバイスや従来の蒸着法を用いた有機デバイスよりも優れており、今後さらに発展する研究開発分野です。これまで、分子がどのように自己組織化するかを分子構造から予測・設計することは困難でしたが、近年になって、次第に狙い通りに分子を自己組織化させることができるようになりつつあります。本成果はその発展をさらに加速化する重要な知見を与えています。自己組織化を利用した太陽電池の実用化も、近い将来実現できると考えられます。

本研究は、科学技術振興機構 (JST) ・戦略的創造研究推進事業 (CREST) の『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』研究領域 (領域代表: 山口真史) における研究課題「革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築」(研究代表者: 山田容子) ならびに、日本学術振興会科学研究費補助金・新学術領域研究『n造形科学』(領域代表: 福島孝典) における研究課題「複合アセンブリ-n造形システム」(研究代表者: 矢貝史樹) の一環として行われました。また、本研究の成果はScientific Reports (No. srep43098) にて日本時間2017年2月22日 (水) 午後7時に公開されます。

本件に関するお問い合わせ

千葉大学大学院工学研究科 矢貝史樹

Tel : 080-4452-2587 Fax : 043-290-3401

E-mail : yagai@faculty.chiba-u.jp

## ■ 研究手法と成果（詳細）

分子の集合経路の制御には、多点水素結合と呼ばれる分子間相互作用が極めて有効である。多点水素結合はDNAやRNAの塩基対形成に利用されており、特定の分子を認識する能力だけでなく、分子の向きや角度を揃えることができる。本研究では、この多点水素結合を利用して半導体性を持つ分子の自己組織化を極めて精密に制御することに成功した。

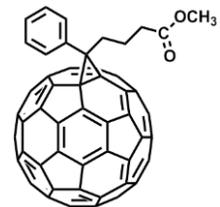
研究者らは、「バルビツール酸」と呼ばれる多点水素結合部位を「オリゴチオフェン」と呼ばれる汎用性半導体分子に結合させた分子1と2を合成した。二つの分子は一見して構造が同じように見えるが、溶解性向上に必須な4本の「ヘキシル鎖」が、半導体分子の左右どちらよりに結合しているかで異なる。分子構造としては些細な違いではあるが、1と2は多くの異なった性質を示す。例えば、1はクロロホルム1 mLに0.3g以上溶解するが、2は0.08gしか溶解しない。研究者らは、プロトン核磁気共鳴スペクトル（<sup>1</sup>H-NMR）を駆使して、この溶解性の違いが、水素結合による集合構造の違いにあることを突き止めた。すなわち、溶液中において、1は環状の6量体を、2は高分子量の多量体を形成する。さらに研究者らは、溶液をグラファイトに載せ、液相と固相の界面における分子配列を走査型トンネル顕微鏡（STM）により観察し、1による美しい環状6量体と2による直線状多量体構造が2次元界面を埋め尽くす様子を可視化することに成功した。

研究者らは次に、集合体の溶液から溶媒を除去すると、自己組織化がさらに進行し、STMで観察された構造が積層し、異なったナノ構造が形成されることを、X線構造解析（XRD）と原子間力顕微鏡（AFM）により明らかにした。つまり、1の環状6量体は一次元的に積層することによって柱状構造を、2の直線状多量体はレンガのように積層して層状構造を形成する。このように、僅かな分子構造の違いによって規制された水素結合パターンが、溶液（1次元）—界面（2次元）—固体（3次元）と、構造を変えることなく階層的に組み上がることで、高い精度で自己組織化が進行することを明らかにした。

さらに研究者らは、自己組織化によって形成される構造の違いが有機デバイスに与える影響を調べるため、オリゴチオフェンと反対の電子的性質を持つ半導体分子であるフラレン誘導体<sup>注1</sup>と溶液中で混合し、乾燥させることで混合薄膜を作成した。この手法は、バルクヘテロ接合法と呼ばれ、有機物を用いた安価な太陽電池<sup>注2</sup>の作製法として期待されている。興味深いことに、1のロッド構造はフラレン誘導体とよく混ざり合うが、2の多層構造はフラレン誘導体が入りこむ隙間がなく、うまく混ざり合わないことが明らかになった。バルクヘテロ接合法による太陽電池は、電子物性が異なる二つの材料がより細かく混ざり合った方が、光励起によって異種材料の界面で電荷がより多く生まれるため、高い性能を示す。実際に混合薄膜に光を照射すると、フラレン誘導体とよく混ざり合った1は2の倍の光電変換効率を示した。1の太陽電池の効率は3.0%を超え、水素結合性材料としては世界最高の性能を示すことも明らかになっている（参照論文）。

## ■ 語句説明

注1）PCBMは、フラレン（C<sub>60</sub>）の誘導体で、[6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-Butyric Acid Methyl Ester（フェニルC<sub>61</sub>酪酸メチルエステル）の省略語である。フラレンは一般的な有機溶媒への溶解性に乏しいが、PCBMはトルエンに10 mg/ml程度の溶解度がある。そのためPCBMは、溶液プロセスに適したn型半導体（電子を輸送する物質）として、p型半導体（ホールを流す）と混合することで有機薄膜太陽電池を作成するのに最もよく使われている。



注2）有機薄膜太陽電池は、シリコンや無機化合物から作られた太陽電池と異なり、光吸収と電荷輸送する層が有機化合物（高分子あるいは低分子材料）から作られた太陽電池である。製造方法が簡単で比較的安価で作ることができる上、デバイスが折り曲げ可能であるといった特徴も持つ。無機系太陽電池と比べると、エネルギー変換効率が低い、デバイスの寿命が短いなどの欠点があるが、実用化されれば革新的エネルギー変換デバイスとして市場を賑わせることが期待されるため、開発が競われている。

## ■ 参照論文

S. Yagai, M. Suzuki, X. Lin, et al., Chem. Eur. J. 2014, 20, 16128–16137.

## ■本研究について

本研究成果は、以下の支援により得られた。

1) 支援団体：独立行政法人科学技術振興機構

戦略的創造研究推進事業CREST

研究領域：『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』

研究総括：山口真史（豊田工業大学 スマートエネルギー技術研究センター）

研究課題：革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築

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）

研究期間：平成22～28年度

2) 支援団体：独立行政法人日本学術振興会

科学研究費補助金 新学術領域研究

研究領域：『 $n$ 造形科学』

領域代表：福島孝典（東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所）

研究課題：複合アセンブリー $n$ 造形システム

研究代表者：矢貝史樹（千葉大学大学院工学研究科）

研究期間：平成26～30年度

### 【発表論文概要】

研究論文名：High-fidelity self-assembly pathways for hydrogen-bonding molecular semiconductors

著者：林旭\*1、鈴木美香\*1、具志堅麻里奈\*1、山内光陽\*1、唐津孝\*1、木崎陽弘\*2、谷侑樹\*2、中山健一\*3、鈴木充朗\*4、山田容子\*4、梶谷孝\*5,6、福島孝典\*5、吉川佳広\*7、矢貝史樹\*1

\*1 千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専攻

\*2 山形大学大学院有機材料システム研究科有機材料システム専攻

\*3 大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻

\*4 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

\*5 東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所

\*6 理研SPRING-8センター（RSC）

\*7 産業技術総合研究所電子光技術研究部門

公表雑誌：Scientific Reports (No. srep43098)

解禁日：日本時間（現地時間）2017年2月22日（水）午後7時  
（英国2月22日 午前10時）