

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05020

研究課題名(和文)優れたn型半導体特性を実現するフレキシブルグラフェンナノリボンの開発

研究課題名(英文) Development of flexible graphene nanoribbons for superior n-type semiconductor properties

研究代表者

高橋 雅樹 (Takahashi, Masaki)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：30313935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ペリレンジイミド(PDI)核を「動的部位」で複数連結した構造を有するフレキシブルグラフェンナノリボンの開発を検討した。「渡環クロスカップリング」および「酸化的渡環反応」によりその基本構造として位置づけられる単核構造体の合成法を確立でき、これらが有機薄膜太陽電池デバイスにおける電子アクセプター材料として優れた発電性能を示すことを明らかにした。これらの合成法の拡張により開発したPDI二量体を電子アクセプター材料とした有機薄膜太陽電池デバイス評価において、単核構造体と同等程度の発電性能を観測できたものの、構造多核化による機能面での特筆すべき利得を見出すことはできなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共役平面構造で形作られる有機半導体は、その高い平面性ゆえに過剰な分子積層化を起こし難溶性を乗じるためデバイス内でのキャリア輸送に問題を生じる。そのため本研究では、共役平面構造に「動的部位」を導入することにより柔軟性を付与した分子構造を開発することについて検討を行った。本研究での検討により、本分子設計による化合物は、溶解性の問題を解決しつつも優れたキャリア輸送を両立できることが示された。本研究で見出した知見は、共役平面構造に柔軟性を導入することが溶液プロセスに適したn型半導体材料を開発するうえで有効であることを実証するものであり、高い学術的および産業的な意義を示す成果と言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the development of flexible graphene nanoribbons with multiple perylene diimide (PDI) cores connected through dynamic sites. First, we established a synthetic method for the family of monomeric PDIs, which serve as a basic structural motif. These monomeric PDIs were demonstrated to exhibit superior power generation performance as electron acceptor materials in organic photovoltaic devices. Furthermore, application of the synthetic method, we successfully developed the construction of dimeric PDIs. Evaluation of these materials in organic photovoltaic devices showed that their power generation performance was only comparable to those of monomeric PDIs. Based on the above observations, we conclude that notable functional gain could not be found in the dimeric and more multimeric structures.

研究分野：有機光化学

キーワード：ペリレンジイミド フレキシブル構造 共役連結 動的部位 n型半導体 有機薄膜太陽電池 渡環クロスカップリング 酸化的渡環反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェンをリボン状に切り取った 共役平面構造をもつグラフェンナノリボン(GNR)は、優れたキャリア輸送性能とバンドギャップを持つことから、既存の無機半導体を超える革新的なエレクトロニクス材料として多様な応用展開が期待されている。しかしながら、従来型 GNR は、剛直で平面性の高い構造を持つゆえに過剰な積層化を起し、有機溶媒に対して難溶性であるといった問題を抱えている。この問題への解決策として、低バンドギャップの有機半導体分子を「共役連結」するアプローチが検討されているものの、このような GNR であっても化合物が難溶性となる問題への根本的な解決には至っておらず、その結果、長鎖アルキル基を導入することで過剰な積層化を回避する方策がとられている。長鎖アルキル基の導入は、キャリアトラップによる無輻射エネルギー損失を引き起こすと考えられ、半導体性能を低下させる要因となる。とりわけ、分子構造の異なる有機半導体同士をバルクヘテロ接合(BHJ)させる有機太陽電池では、BHJ 層の結晶性を高めることがデバイス性能向上に向けた鍵となる。そこで、GNR の主骨格を柔軟性の高い 共役構造とすることができれば、エネルギー損失を引き起こす長鎖アルキル基の使用を最小化しつつも化合物の溶解性確保の課題に対する根本解決を図ることができる。

一方で、有機半導体の開発では、n型材料の開発の進展が著しく遅れている。優れたn型半導体性能実現に向けた材料開発は、有機太陽電池を実用化するうえでの隘路であり、次世代グリーンデバイス実現に向けた喫緊の課題といえる。現状における国内外の開発動向では、有機溶媒に対する溶解性確保の観点から、半導体部位の多核化を避けた低分子構造を分子設計の基本とせざるを得ない。そこで本研究では、有機半導体成分を柔軟な「動的部位」で「共役連結」しつつもn型半導体構造の多核化を図る分子設計を提案することで、化合物の溶解性低下に関する問題を回避する新たな開発プラットフォームを提供するための検討を行った。

2. 研究の目的

本研究では、有用なn型有機半導体材料であるPDI構造を主骨格とし、柔軟な「動的部位」であるオキセピン環構造で「共役連結」することによってPDI構造の多核化を図る分子設計の確立を目指した。また、このような分子設計に基づき構築された「フレキシブルGNR」が、溶液プロセスに適した溶解性と成膜性を実現し、有機太陽電池デバイスにおいて優れた発電性能を発揮するn型半導体材料であることを明示することによって、フレキシブル構造の導入による構造多核化の分子設計が、新たな開発プラットフォームとして有用であることを実証する。

3. 研究の方法

研究代表者が先行研究で確立した「渡環クロスカップリング」を応用することで、PDI構造が「動的部位」であるオキセピン環を介して「共役連結」した「フレキシブルGNR」の部分構造体を構築について検討した。また、文献既知の「酸化的渡環反応」を活用することで、オキセピン環が逆向きに「共役連結」をした単核構造体を構築することについても検討した。これらの手法により合成した一連の「フレキシブルGNR」について、分光測定および電気化学測定、有機太陽電池デバイス評価を実施することにより、n型半導体としての材料特性を明らかにした。

4. 研究成果

研究代表者が先行研究で確立したペリレン核への選択的臭素化を活用することで、PDI構造のベイ位置を選択的に修飾し、その過程に続く「渡環クロスカップリング」によって、「動的部位」であるオキセピン環を含む単核構造体へと誘導できることを示した。単核構造体に導入された湾曲構造については、単結晶X線構造解析にて明確に確認でき、また、その構造柔軟性については、温度可変核磁気共鳴分析により評価した。この単核構造体が通常の無修飾PDIよりも優れた溶解性を示しつつも、PTB7-Thをドナー材料とした有機薄膜太陽電池デバイスの性能評価によって、アクセプタ材料として優れた半導体性能を発揮できることを明らかにした。

また、「酸化的渡環反応」によって構築したオキセピン環が逆向きに「共役連結」した単核構造体については、X線結晶構造解析と温度可変核磁気共鳴分析によって、その分子構造が柔軟性に乏しく剛直性が高いことから強い凝集性を示し、それによって、有機薄膜太陽電池デバイスの発電性能が低調となることが明らかとなった。

「渡環クロスカップリング」にて2つのPDI核をオキセピン環にて「共役連結」することで開発したPDI二量体については、X線結晶構造解析および温度可変核磁気共鳴分析での評価を行い、それらが単核構造体と類似の構造特性を有することを明らかにした。また、PDI二量体をアクセプタ材料として調製した有機薄膜太陽電池デバイスでは、単核構造体と同等程度の発電性能を実現できたものの、PDI構造を多核化することで獲得される機能面での利得は認められなかった。これらの結果から、2つのPDI核を繋ぐ「動的部位」は発電性能の低下をもたらす構造因子と考えられ、「動的部位」をPDI核間に多数配置する「フレキシブルGNR」の基本設計は、n型半導体としての性能向上を図るうえで有効性に乏しいものであり、「動的部位」に代わる平面性の高い「拡張構造」による「共役連結」が有効との理解に至った。

平面性の高い「拡張構造」をPDI核に「共役連結」した「拡張光環化」について検討を行ったところ、ベイ位置を芳香族基で置換したペリレンテトラエステル体が位置選択的かつ効率的な「拡張反応」を実行することができ、効率良く「拡張構造」へと誘導できることを示すことができた。この構築法は、酸化剤の添加を必要とするPDIの「拡張光環化」とは異なり、添加剤を必要とせず格段に高い反応効率を実現できる点において、既知法を凌駕する方法として位置付けられる。

「動的部位」を形づくる構造部位として、ベンゼン核の代わりにナフタレン核を活用した単核構造体の合成について検討を進めた結果、順方向と逆向きに「共役連結」した2種類の単核構造体を構築することができた。ナフタレン核を導入した単核構造体の吸収特性は、ベンゼン核のものに比べて長波長域に吸収帯を与えることを見出すことができ、それにより、ナフタレン核がPDI共役系と部分共役することで、幅広い波長領域で応答可能となったことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Keisuke Fujimoto, Seiichiro Izawa, Kazuki Yamada, Sota Yagi, Toshiyasu Inuzuka, Kazutaka Sanada, Masami Sakamoto, Masahiro Hiramoto, Masaki Takahashi	4. 巻 -
2. 論文標題 Wavily Curved Perylene Diimides: Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 e202300748
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202300748	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keisuke Santo, Kentaro Uchida, Keisuke Fujimoto, Toshiyasu Inuzuka, Kazutaka Hirakawa, Tetsuya Sengoku, Masaki Takahashi	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis of Highly Emissive Fluorophores Based on Multiply Stacked Anthracene Arrangement	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 ejoc.202201479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202201479	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keisuke Fujimoto, Seiichiro Izawa, Ayumu Takahashi, Toshiyasu Inuzuka, Kazutaka Sanada, Masami Sakamoto, Yasuo Nakayama, Masahiro Hiramoto, Masaki Takahashi	4. 巻 16
2. 論文標題 Curved Perylene Diimides Fused with Seven-Membered Rings	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 690-695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Seiichiro Izawa, Kentaro Uchida, Mayuko Nakamura, Keisuke Fujimoto, Jeremy Roudin, Ji-Hyun Lee, Toshiyasu Inuzuka, Takumi Nakamura, Masami Sakamoto, Yasuo Nakayama, Masahiro Hiramoto, Masaki Takahashi	4. 巻 27
2. 論文標題 Influence of N-Substituents on Photovoltaic Properties of Singly Bay-Linked Dimeric Perylene Diimides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 14081-14091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202102318	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮野 伸吾、法月 健真、藤本 圭佑、仙石 哲也、高橋 雅樹
2. 発表標題 ペリレンジイミド誘導体の可視光駆動型 拡張反応の開発とその位置選択性
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会 (2024)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 八木 颯太、藤本 圭佑、伊澤 誠一郎、高橋 歩、平本 昌宏、高橋 雅樹
2. 発表標題 周辺置換基変換による湾曲型ペリレンジイミドの物性制御
3. 学会等名 第53回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤本 圭佑・高橋 歩・山田 一機・伊澤 誠一郎・平本 昌宏・高橋 雅樹
2. 発表標題 湾曲型ペリレンジイミド誘導体の合成・物性と有機太陽電池への応用
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 歩・藤本 圭介・伊澤 誠一郎・平本 昌宏・高橋 雅樹
2. 発表標題 高効率有機太陽電池を志向した湾曲型ペリレンジイミド二量体の合成
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

静岡大学工学部有機光化学研究室（高橋研究室）ホームページ
<https://wpp.shizuoka.ac.jp/orgphotochem/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	藤本 圭佑 (Fujimoto Keisuke) (10824542)	静岡大学・工学部・助教 (13801)	
研究分担者	平本 昌宏 (Hiramoto Masahiro) (20208854)	分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授 (63903)	
研究分担者	伊澤 誠一郎 (Izawa Seiichiro) (60779809)	東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------