

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月21日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06048

研究課題名(和文)近赤外光電変換に資する近赤外吸収色素の新機軸設計法

研究課題名(英文) Novel design strategy of near-infrared absorbing dyes enabling photo-electric conversion in the near-infrared light

研究代表者

前田 壮志 (Maeda, Takeshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90507956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,200,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、人間の目には見えない近赤外光を活用した高効率な光電変換の実現を目指して、励起子相互作用の精密操作を基盤とした近赤外吸収色素群を創製した。分子内に2つの発色団を近接させて導入すると、発色団間で励起子相互作用が生起することで、色素の光吸収域が長波長化することを明らかにした。また、励起子相互作用が色素の光物理特性に及ぼす効果を解明した。さらに、これら色素を用いて有機太陽電池を試作した。色素のエネルギー準位や吸収端の広帯域化と長波長化といった励起子相互作用によってもたらされた特性に起因して、これら色素は近赤外光電変換材料として高い機能を有することが示され、本設計法の優位性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近赤外光は太陽放射エネルギー量の約50%を占め、その有効活用で有機太陽電池(OPV)の高効率化が見込める上、可視光透明な太陽電池への展開も期待される。本課題では、励起子相互作用に基づく新分類の近赤外吸収色素群を創成した。これらは、近赤外光を利用可能とする次世代有機太陽電池の開発に繋がると予想される。得られる安定な近赤外吸収色素はセキュリティー用途、生体イメージングや光線力学的治療等に高い潜在性を有する上、1 μ mを超える領域に光吸収能を持つ堅牢な色素の創出も期待され、学術・産業的な視点からも波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, near-infrared (NIR) absorbing organic dyes based on the manipulation of exciton interaction were developed for the efficient photo-electric conversion in the invisible NIR light. The fusion of two chromophores in one molecule caused intramolecular exciton interaction between chromophores. As a result, the absorption bands of these dyes were shifted to the long-wavelength region. The photophysical properties of intramolecular exciton-coupled dyes were elucidated by various spectroscopic measurements. Furthermore, organic photovoltaics based on exciton-coupled dyes were fabricated. These dyes exhibited high performance as the light-harvesting materials in the NIR regions due to the properties brought about intramolecular exciton interaction such as energy levels of frontier orbitals, broadening and red-shifting of absorption bands. These results proved the design strategy based on exciton interaction was benefit in the synthesis of NIR absorbing dyes.

研究分野：機能性色素

キーワード：機能性色素 近赤外 励起子相互作用 有機半導体 Davydov分裂 潜在顔料 有機太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近赤外光は太陽放射エネルギー量の約 50% を占め、その有効活用で有機太陽電池 (OPV) の高効率化が見込める上、可視光透明な太陽電池への展開も期待される。近年、近赤外吸収シアニン系色素 (Würthner, *Chem. Mater.* 2014, 26, 4856.) やインディゴ色素骨格含有 π 共役系ポリマー (Seki, *Polym. Chem.* 2013, 4, 484.) を用いた OPV が報告され、近赤外光電変換の可能性が示された。これら有機材料に近赤外光吸収を求めるとは、その分子の HOMO-LUMO バンドギャップを近赤外光のエネルギー相当まで低下させる必要がある。従来、共役長の拡張や電子供与及び受容成分間の分子内電荷移動により、吸収の近赤外化が行われている (Wang, *Chem. Asian J.* 2010, 5, 1006.)。しかし、吸収の長波長化と引き換えに、HOMO 準位は不安定化し、色素自体の安定性が低下する上、光電変換能への悪影響が避けられない。国内外の現状では、この近赤外吸収材料に見られる“長波長化”と“HOMO 準位の不安定化”のトレードオフを分子設計の観点で解決する手段は見出されておらず、新規な近赤外光吸収材料の設計戦略の提案が望まれていた。

2. 研究の目的

色素分子が近接するとクロモフォア固有の光吸収に代わって、励起子相互作用に基づく吸収の分裂が見られる。励起子カップリングは分子内で 2 つのクロモフォアを持つマルチクロモフォア系においても生起し、各クロモフォアの分子内配向を操ることで、吸収波長制御が原理的に可能である (図 1)。このマルチクロモフォア系では励起状態における相互作用により新たな光吸収能が付与されるので、分子自体の HOMO 準位は影響されない。本研究では、分子内に配置したクロモフォア間での励起子相互作用に着目し、近赤外吸収色素に内在する“長波長化”と“HOMO 準位の不安定化”のトレードオフから脱却した新しい近赤外有機材料の設計戦略を確立することを目的とした。さらに、分子内励起子相互作用に基づく近赤外光吸収材料を設計・合成し、励起子相互作用がそれら分子の光物理特性に及ぼす効果を明らかにするとともに、有機太陽電池の光電変換材料としての機能を明らかにすることを目的とした。

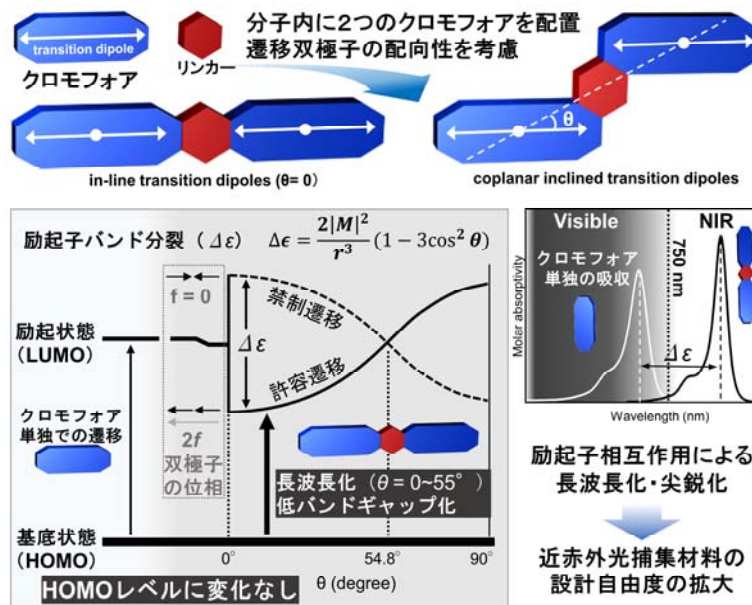


図 1. 励起子相互作用による近赤外色素の創製

3. 研究の方法

励起子カップリングの理論 (Kasha, *Pure. Appl. Phys.* 1965, 11, 371.) では遷移双極子 ($\mu, \mu \leftrightarrow M$) が大きいほど励起子分裂のギャップは大きくなる。よって、強くシャープな電荷移動型吸収を示すクロモフォアを選択し、クロモフォアの遷移双極子が理論上長波長化に寄与する配向性でインストールされたマルチクロモフォア系分子を設計・合成した。SQ 単独とマルチクロモフォア系の吸収スペクトルを比較し、Davydov 分裂を実験的・理論的に解釈した。電気化学測定により酸化電位を測定し、最高非占有軌道のエネルギーを見積もった。さらに、得られた色素の光物理過程は、蛍光スペクトル、蛍光寿命測定、量子収率測定およびフェムト秒過渡吸収分光法にて評価した。測定色素のさらなる堅牢性を求めて、熱処理で脱離する官能基を組み込み、脱離に伴い残される極性官能基間の水素結合をデザインすることで、色素の堅牢化について検討を行った。熱脱離挙動は、フーリエ変換赤外分光法と熱重量分析により評価した。さらに得られた色素を電子ドナー材料、フラーレン誘導体を電子アクセプター材料として、有機薄膜太陽電池を作製し、疑似太陽光照射下 (AM1.5G, 100 mW/cm²) で光電変換能を評価した。電子ドナー及びアクセプターから成る光電変換層のモルフォロジーと結晶性は原子間力顕微鏡と広角 X 線回折測定で評価した。また、励起子相互作用が生起した 2 発色団型色素を色素増感太陽電池にも応用した。

4. 研究成果

(1) 分子内励起子相互作用が生じた2発色団型色素の設計と合成

励起子カップリング理論によれば、遷移双極子が大きいほど励起子分裂のエネルギーギャップは拡大する。よって、分子内電荷移動による強く鋭い吸収を示し、大きな遷移双極子を有するスクアレイン (SQ) 色素をクロモフォアに採用した (図2)。2つのSQクロモフォアを直線的及び同一平面傾斜状に連結した色素の合成に成功した。2つのクロモフォアを持つ色素は、SQ単独の吸収より長波長側の近赤外領域と短波長側の可視光領域に2つの鋭く強い吸収を示した。この2つ吸収は、分子内にある2つのクロモフォア間での励起子カップリングの結果 (Davydov分裂) であることが理論計算から明らかとなった。2発色団系色素の酸化電位はSQ単独のものと同じであることが電気化学測定から明らかとなった。このように、分子内に2つのクロモフォアを配置することで、基底状態のエネルギーを一定に保ちつつ、吸収波長を長波長化させて、色素に近赤外吸収能を付与することに成功した。

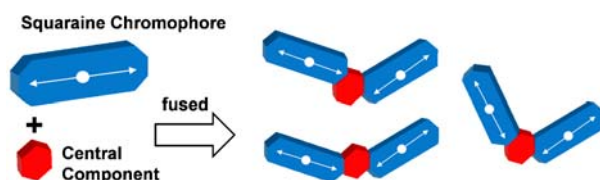


図2. スクアレイン発色団からなる2発色団型色素

(2) クロモフォアの配向性が励起子相互作用による吸収帯の分裂に及ぼす効果

2つのクロモフォアの配向性が異なる4タイプの2発色団型色素は、いずれもクロモフォア間の励起子相互作用により分裂した吸収帯を持っていたが、長波長側と短波長側の吸収強度が大きく異なることが明らかとなった。2つの発色団がほぼ直線状に連結した2発色団型色素の場合、長波長側の吸収帯の吸光度が大きくなり、屈曲した配向を持つ2発色団型色素では低波長側の吸収帯の吸光度が大きくなった。このように、発色団の配向性を制御することで、色素の吸収特性を変化させることに成功した。

(3) デバイスを指向した潜在顔料化

アミンの保護基である*t*-ブトキシカルバメート基は、基質に溶解性を付与するとともに加熱によって容易かつ選択的に分解する。この熱分解反応を利用して、*t*-ブトキシカルバメート基で保護したアミノ基を分子末端に有する近赤外吸収SQ色素を合成した (図3)。得られた色素は各種有機溶媒に可溶であり、スピんキャスト薄膜を作製できた。さらにこの薄膜を加熱すると、カルバメート基が分解して不溶化することが明らかとなり、近赤外吸収色素に潜在顔料に見られるような耐溶媒性を付与することに成功した。

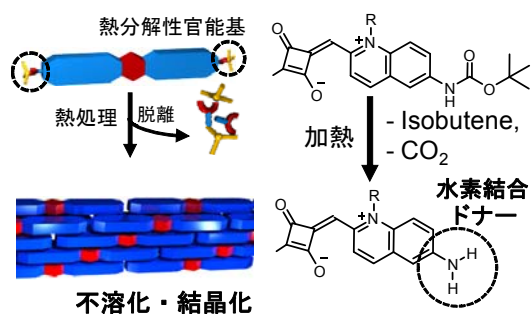


図3. 熱脱離性置換基を持つ近赤外吸収色素

(4) 分子内励起子相互作用が色素の光物理特性に及ぼす効果

2発色団型色素は励起子相互作用による特異な励起状態をとることが予想されたが、それに起因した異常な蛍光特性を観測した。一般的な単一の発色団からなる色素と同様に、2発色団型色素は非極性溶媒中において吸収波長域より長波長側に強い蛍光を示したが、極性溶媒中では吸収波長域より短波長側に非常に弱い蛍光を示した。この著しい消光およびKasha則に反した蛍光発光は、対応する単一発色団型色素では見られないことから、二発色団型色素特有の現象であり、励起子カップリングが関わる新奇な蛍光特性を見出した。海外研究協力者の支援を得て、それら色素の過渡吸収分光測定を行ったところ、2発色団型色素には明確な過渡吸収が認められた。この過渡吸収は非極性溶媒中ではナノ秒オーダー、極性溶媒中ではより短いタイムスケールで減衰することを明らかにし、分子内励起子相互作用を示す2発色団型色素は特異な励起状態をとっていることを実験的に証明するに至った。

(5) 分子内励起子相互作用を示す色素群の有機太陽電池への展開

本研究で開発した2発色団型色素は励起子相互作用によって吸収帯が分裂するため、基底状態のエネルギー準位が不安定化することなく、吸収端が近赤外光領域へとシフトすることが前項で確認された。これら色素群もしくは単一の発色団からなる色素を電子ドナー材料として用い、フルーレン誘導体を電子アクセプター材料として有機薄膜太陽電池を作製、評価した。その結果、2発色団型色素からなるセルは、単一の発色団からなる色素を用いたセルに比べて、高い開放電圧および短絡電流密度を持ち、結果として高い性能を示した。これらの結果は、2発色団型色素のエネルギー準位や吸収端の広帯域化と長波長化に起因するものであり、創製した色

素群が近赤外光電変換材料として高い機能を有することが示された。以上から励起子相互作用の精密操作に基づく近赤外吸収色素の設計指針が近赤外光電変換に有効であることを明示した。また、励起子相互作用によって吸収帯の広帯域化する2発色団型色素を利用して、色素増感太陽電池を製作し、光捕集域の拡大が光電流の増大と変換効率の向上に繋がることを明らかにした(図4)。

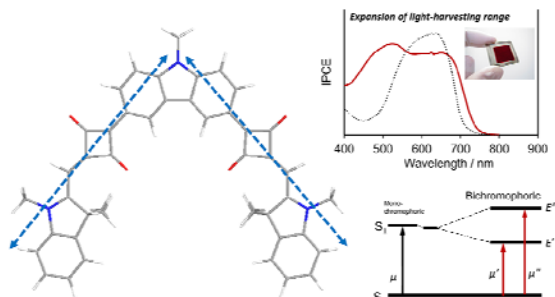


図 4. 分子内励起子相互作用を示す色素を用いた有機太陽電池

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- (1) Takeshi Maeda, Tay V. Nguyen, Xixi. Chen, Kyohei Miyanaga, Hiroyuki Nakazumi, Shigeyuki Yagi, Suraj Soman, Ayyappanpillai Ajayaghosh, Intramolecular Exciton-Coupled Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 122, 21745–21754 (2018). (査読有) DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06131
- (2) Jean-Baptiste Harlé, Shuhei Arata, Shinya Mine, Takashi Kamegawa, Van Tay Nguyen, Takeshi Maeda, Hiroyuki Nakazumi, Hideki Fujiwara, Malachite Green Derivatives for Dye-sensitized Solar Cells: Optoelectronic Characterizations and Persistence on TiO₂, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 91, 52–64 (2018). (査読有) DOI: 10.1246/bcsj.20170289
- (3) Takeshi Maeda, Jin Zhou, Yuya Oda, Hiroyuki Nakazumi, Shigeyuki Yagi, Synthesis and Properties of Functional Dyes with Squaraine–Naphthalene Diimide Hybrid Structure, *Res. Chem. Int.*, 44, 4783–4795 (2018). (査読有) DOI: 10.1007/s11164-018-3284-5
- (4) Jean-Baptiste Harlé, Shinya Mine, Takashi Kamegawa, Van Tay Nguyen, Takeshi Maeda, Hiroyuki Nakazumi, Hideki Fujiwara, Deep Blue Asymmetrical Streptocyanine Dyes: Synthesis, Spectroscopic Characterizations, and Ion-Specific Cooperative Adsorption at the Surface of TiO₂ Anatase Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 121, 15049–15062 (2017). (査読有) DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b03046

[学会発表] (計39件)

- (1) 前田壮志, 励起子相互作用の精密制御による遠赤色/近赤外スーパークロモフォアの構築と機能開拓, 群馬先端材料シンポジウム 2019, 2019年(招待講演)
- (2) Yusuke Yoshikawa, Takeshi Maeda, Shigeyuki Yagi, Synthesis of Functionalized Perylene Bisimides for Optical Sensing Based on Their Electron-Accepting Feature, 日本化学会 第99春季年会 (2019), 2018年
- (3) 前田壮志, 励起子相互作用の精密制御による遠赤色/近赤外スーパークロモフォアの構築, 第38回キャピラリー電気泳動シンポジウム, 2019年(招待講演)
- (4) Takeshi Maeda, Kyohei Miyanaga, Yuki Kuwano, Xixi Chen, Shigeyuki Yagi, Synthesis of Intramolecular Exciton-Coupled Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2018
- (5) Takeshi Maeda, Imari Nakamura, Shigeyuki Yagi, Andreas Liess, Matthias Stolte, Frank Würthner, C_{2v}-Symmetric Squaraine Dyes with Intramolecular Hydrogen-Bonding and Their Application to Organic Field-Effect Transistors, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2018
- (6) 前田壮志, 小田侑哉, 八木繁幸, 分子内励起子相互作用を示す2発色団型スクアレン色素の合成と光物理特性, 第29回基礎有機化学討論会, 2018年
- (7) 前田壮志, 中村伊万理, 八木繁幸, Andreas Liess, Matthias Stolte, Frank Würthner, 分子内水素結合を持つスクアレン色素の合成と有機薄膜トランジスタへの応用, 第29回基礎有機化学討論会, 2018年
- (8) 木下早紀, 前田壮志, 八木繁幸, 対称型スクアレン色素で構成された二発色団型色素の合成と光学特性, 第29回基礎有機化学討論会, 2018年
- (9) 桑野裕貴, 前田壮志, 八木繁幸, カルバメート基を持つスクアレン色素の合成と熱分解性評価, 日本化学会 第98春季年会 (2018), 2018年
- (10) 前田壮志, 励起子相互作用の精密制御～分子から超分子まで～, 第1回先端機能分子材料シンポジウム, 2018年(招待講演)
- (11) Takeshi Maeda, Naoki Okamura, Satyajit Das, Imari Nakamura, Shigeyuki Yagi,

- Ayyappanpillai Ajayaghosh, Construction of p-n Heterojunction by Self-Assembly of Triads Composed of Naphthalene Dimide and Squaraine Chromophores, 13th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2017 年
- (12) Takeshi Maeda, Squaraine-Based Donor-Acceptor-Donor Triads for Bottom-Up Construction of Well-Defined D/A Interfaces, 8th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2017 年 (招待講演)
 - (13) Yuya Oda, Takeshi Maeda, Shigeyuki Yagi, Synthesis and Optical Properties of Cross Conjugated Bichromophoric Squaraine Dyes, 8th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2017 年
 - (14) Yuichiro Ninomiya, Suraj Soman, Takeshi Maeda, Shigeyuki Yagi, Ayyappanpillai Ajayaghosh, Unsymmetrical Squaraine Dyes Bearing a Carbazolyl Carbazol Moiety for Dye-Sensitized Solar Cells, 8th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2017 年
 - (15) Muteki Ishida, Takeshi Maeda, Shigeyuki Yagi, Optical Property of Squaraine Dyes Bound to PVA through Boronic Acid Residue, 90th JSCM Anniversary Conference, 2017 年
 - (16) Yuya Oda, Takeshi Maeda, Shigeyuki Yagi, Synthesis and Extraordinary Optical Properties of Cross Conjugated Bichromophoric Squaraine Dyes, Joint Symposium of Asia Five Universities, 2017 年
 - (17) Yuichiro Ninomiya, Suraj Soman, Takeshi Maeda, Shigeyuki Yagi, Ayyappanpillai Ajayaghosh, Squaraine Sensitizer with a Carbazolylcarbazol Donor Component for Dye-Sensitized Solar Cells, Joint Symposium of Asia Five Universities, 2017 年
 - (18) Yue Liang, Takeshi Maeda, Shigeyuki Yagi, Synthesis of n- and z-Shaped Dicyanovinylene-substituted Squaraine Dyes and Their Application to Organic Photovoltaics, Joint Symposium of Asia Five Universities, 2017 年
 - (19) 中村伊万里, 前田壮志, 岡村奈生己, Satyajit Das, 佐伯昭紀, 八木繁幸, Ayyappanpillai Ajayaghosh, D/A ナノドメインのボトムアップ構築を指向したスクアレンとナフタレンジイミドから成るトリアド分子, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2017 年
 - (20) 小田侑哉, 前田壮志, 八木繁幸, 分子内励起子相互作用を引き起こすスクアレン色素の特異な蛍光挙動, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2017 年
 - (21) Yue Liang, Takeshi Maeda, Shigeyuki Yagi, Synthesis of a Dicyanovinylene-Substituted Squaraine Dye and Its Application to Organic Photovoltaics, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 2017 年
 - (22) 前田壮志, スクアレン色素の合目的的設計・合成と特性, 近畿化学協会機能性色素部会第 9 4 回例会, 2017 年 (招待講演)
 - (23) 二宮裕一郎, 前田壮志, Tay Van Nquyen, 八木繁幸, Suraj Soman, Ayyappanpillai Ajayaghosh, カルバゾール骨格からなる非対称型スクアレン色素の合成と色素増感太陽電池への応用, 日本化学会 第 97 春季年会 (2017), 2017 年
 - (24) 田中翔太, 前田壮志, 藤原秀紀, 八木繁幸, 近赤外吸収スクアレン色素を用いた近赤外光電変換, 日本化学会 第 97 春季年会 (2017), 2017 年
 - (25) Takeshi Maeda, Halochromic Squaric Acid Functionalized Perylene Bisimide Based pH and Humidity Sensor, The 5th KIST-OPU-ECUST-TKU Joint Symposium on Advanced Materials and Application, 2016 年 (招待講演)
 - (26) 前田壮志, 近赤外吸収色素を利用した色素増感型太陽電池の開発, 日本分光学会近赤外分光部会 第 12 回シンポジウム, 2016 年 (招待講演)
 - (27) 前田壮志, 垣尾大輔, 八木繁幸, 中澄博行, 色素増感太陽電池への応用を指向した BODIPY 骨格をもつスクアリリウム色素, 2016 年度色材研究発表会, 2016 年 (招待講演)
 - (28) 西出聖司, 本山智博, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, リチウム-ハロゲン交換反応を利用した新規スクアレン色素の合成, 2016 年度色材研究発表会, 2016 年
 - (29) 田中翔太, 前田壮志, 藤原秀紀, 八木繁幸, 中澄博行, 近赤外吸収対称型スクアレン色素からなる有機薄膜太陽電池, 2016 年度色材研究発表会, 2016 年
 - (30) 前田壮志, 岡村奈生己, 中村伊万里, 八木繁幸, Ayyappanpillai Ajayaghosh, 機能性色素からなるダイアド分子の自己組織化による p-n ヘテロ接合の構築, 第 65 回高分子討論会, 2016 年
 - (31) 田中翔太, 前田壮志, 八木繁幸, 有機薄膜太陽電池のドナー材料へ応用可能な近赤外吸収スクアレン色素, 第 27 回基礎有機化学討論, 2016 年
 - (32) 吉川雄介, 前田壮志, 八木繁幸, 四角酸残基を有するペリレンビスイミドの合成と光学特性, 第 27 回基礎有機化学討論, 2016 年
 - (33) 小田侑哉, 前田壮志, 八木繁幸, 発色団の配向が制御された二発色団型スクアレン色素の合成と光学特性, 第 27 回基礎有機化学討論, 2016 年

その他 6 件

[図書] (計 1 件)

前田壮志, 機能性色素の新規合成・実用化動向 新規合成技術編 第 1 章 新規スクアレン色素の開発, シーエムシー出版, 2016 年

[その他]

ホームページ等

大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻応用化学分野有機機能化学研究グループ
<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka6/index.html>

※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、研究者個人に帰属されます。