

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 7 月 31 日現在

機関番号：35311

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410061

研究課題名(和文) 含ケイ素ナノサイズ分子の合成と機能材料への応用

研究課題名(英文) Synthesis of silicon-containing nanosize molecules and their application to functional materials

研究代表者

仲 章伸 (Naka, Akinobu)

倉敷芸術科学大学・生命科学部・教授

研究者番号：00289232

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ケイ素-ケイ素結合と様々な π -電子系とを規則正しく交互に有する星型化合物を合成し、機能材料特に色素増感太陽電池への応用を目指すというものであった。最終的には、トリアジンコアを有するベンゾチアジアゾール誘導体を三方向に有する星型化合物の合成法を確立することが出来た。それを色素として用いた色素増感太陽電池を作成し、その光電変換効率の測定を行った。その結果、光電変換効率としては低い値であったが、色素増感太陽電池として機能していることを明らかにすることが出来た。

研究成果の概要(英文)：In this report, we aimed to synthesize star-shaped compounds having regularly and alternately silicon-silicon bonds and various π -electron systems, and to apply them to functional materials, especially dye-sensitized solar cells. we could establish a synthesis method of a star compound having triazine as a core and a benzothiadiazole derivative in three directions. Dye-sensitized solar cells using it as a dye was prepared and its photoelectric conversion efficiency was measured. As a result, the power conversion efficiency was low, but it was able to clarify that it functions as a dye sensitized solar cell.

研究分野：有機元素化学

キーワード：ケイ素 ナノサイズ分子 星型化合物 色素増感太陽電池 機能材料

1. 研究開始当初の背景

これまで、ケイ素-ケイ素結合と π -電子系とを交互に規則正しく有するポリマーの合成に着手し、エチニレン、エテニレン、フェニレン、チエニレンあるいはオリゴフェニレンなどの π -共役を含むジシラニレンポリマーの合成に成功し、それらの合成法を確立した。またこれらポリマーの π -電子がケイ素を介して非局在化していることに着目して、ヨウ素や塩化鉄によるドーピング実験を行い、導電材料として利用可能であることを示した。さらに π -電子の広がりが小さいものに関しては、光照射によりケイ素-ケイ素結合がラジカル的に解裂し、フォトレジスト材料として利用できることを示してきた。

また最近、三次元構造をもつ金属 dendrimer に関心がよせられている。有機ケイ素化学の分野においてもケイ素-ケイ素結合のみを主鎖として持つもの、ケイ素-酸素結合を持つもの、ケイ素-炭素結合を持つものなど3種類の dendrimer が合成され、その性質が明らかにされてきていた。しかし、ケイ素ユニットと π -電子系を含む dendrimer の例は非常に少なかった。当研究室では、これまでにケイ素-ケイ素結合とオリゴチエニレングループを交互に含む星型化合物の合成法を確立し、合成した化合物の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルの測定を行ってきた。その結果、従来の直鎖型ポリマーとは異なり、たいへん高い蛍光量子収率を持つことが明らかとなった。また、遷移状態における長い蛍光寿命も観測することができた。

2. 研究の目的

近年、エネルギーの不足、地球温暖化、炭素資源の枯渇の問題は、人類の未来に深く影を落としてきている中で、化石燃料に依存しないエネルギーとして、太陽光を有効利用するシステムの開発が急務になっている。その高まりの中で、旧来の太陽電池に対し、低コ

ストで耐久性の高い色素増感太陽電池ならびに有機薄膜太陽電池の開発が注目されてきている。特に、色素増感太陽電池は、材料が安価であること、製造プロセスが簡単であることから、発電コストを大幅に下げる可能性があると考えられている。そこで本研究は、ケイ素-ケイ素結合と様々な π -電子系とを規則正しく交互に含む多次元化合物の合成法を確立し、それらを酸化チタンナノ粒子電極に吸着させ、高効率で耐久性の高い色素増感太陽電池の作成を目指すというものであった。ケイ素の特徴を生かし、うまく分子をデザインすることが出来れば、これまででない光電変換を実現することができるようになると考えた。また、有機 EL 素子など他の材料への応用にも持っていけると思われた。

3. 研究の方法

(1) 平成26年度は、電子欠損型芳香族化合物であるトリアジンをコアとし、アーム部としてシリル置換チエニル誘導体を、鈴木-宮浦クロスカップリングを用いることにより結合させ、新規なケイ素系ナノサイズ分子の合成を行った。

2,4,6-トリス(プロモチエニル)-1,3,5-トリアジンとジシラニルチエニルボランをパラジウム錯体触媒存在下で、カップリング反応を行った。

同様の方法で、さらにアーム部の長さを伸ばした星型化合物の合成を行った。

合成した化合物の光学的性質を明らかにするために、紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルの測定を行った。

新規なケイ素星型化合物を吸着させた酸化チタンナノ粒子電極を用いた色素増感太陽電池セルの作成を行った。

(2) 平成27年度は、高効率で耐久性の高い色素増感太陽電池の作成を目指し、平成26年度に合成した化合物よりも、長波長に吸収波長を持つ化合物の合成法の確立を行った。

ベンゾチアジアゾール骨格を有するユニットを組み込み、ジシラニル置換されたドナー-アクセプター型化合物の合成を行った。

チエニル基上のヘキシル基の位置が違う2種類の化合物の合成を行い、紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルの測定を行った。

これらの化合物を用いて色素増感太陽電池のセルを組み立て、光電変換効率の算出を行った。

(3)平成28年度は、可視光の長波長領域に吸収波長をもつ含ケイ素星型化合物の合成を行った。

スティルカップリングを利用し、トリアジンをコアとし、アームとしてベンゾチアジアゾール誘導体を有する含ケイ素星型化合物を合成した。

この化合物の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルなどの光物性を明らかにした。

この化合物を用いて色素増感太陽電池のセルを組み立て、光電変換効率の測定を行った。

4. 研究成果

(1)平成26年度は、トリアジンをコアとし、ジシラニルピチエニルユニットを持つ新規な星型化合物の合成に成功した。これらの化合物の紫外可視吸収スペクトルの吸収極大波長は、400 nm 付近に見られた。蛍光発光スペクトルの極大波長は、450 nm 付近に見られ、アーム部を伸ばした化合物のジオキサン中での蛍光量子収率は、96%と大きな値を示した。これらの化合物群は、発光材料への応用も期待できると考えている。これらの化合物を使用した色素増感太陽電池のセルでは、かなり低い値であったが、機能していることを明らかにすることが出来た。

(2)平成27年度は、ベンゾチアジアゾールとチエニルユニットを有する含ケイ素化

合物の合成法を確立した。チエニル基上のヘキシル基の位置が違う2種類の化合物を得ることが出来、その光物性の測定を行った。その結果、分子内のベンゾチアジアゾール部とヘキシル基を持つチエニル部との平面性の違いが、紫外可視吸収スペクトルに大きく影響を与えることを明らかにした。さらに、これらの化合物を用いて色素増感太陽電池のセルを組み立て、測定を行った。一つは色素を含む溶液の光反応を行うもの、もう一つは光反応と比較するために光を当てずに暗浸漬させたものを作成した。その結果、色素を暗浸漬させた電池のセルの効率の方が良いことが分かった。これは、チタニアコーティングのFTO電極と色素が触れる時間が増えれば吸着量が増え、反応時間に比例した光電変換効率の差が生まれたのではないかと考えている。

(3)平成28年度は、最終目的生成物であるトリアジンをコアとし、アームにベンゾチアジアゾール誘導体を有する含ケイ素化合物の合成に成功した。その化合物の光学的性質を明らかにし、これを用いた色素増感太陽電池のセルの組み立てを行った。光反応で電極に吸着させたもの、暗浸漬させて電極に吸着させたものの2種類を作成したが、光電変換効率は1%以下となり、大きな値を得ることは出来なかった。セルを作成する際の条件検討が必要であると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

1) Akinobu Naka, Kiyoshi Fujishima, Erika Okada, Mao Noguchi, Joji Ohshita, Yohei Adachi, Yousuke Ooyama, Mitsuo Ishikawa
Synthesis of pentamethylidisilanyl-substituted starlike molecule with triazine core and its application to

dye-sensitized solar cells

J. Organomet. Chem., **2016**, 825-826, 63-68.

(査読有)

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.10.022

2) Akinobu Naka, Takashi Mihara, Hisayoshi Kobayashi, Mitsuo Ishikawa

Platinum-catalyzed reactions of 2,3-bis(diethylsilyl)thiophene with alkynes

J. Organomet. Chem., **2016**, 822, 221-227.

(査読有)

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.09.004

3) Akinobu Naka, Kazunari Yoshizawa, Mitsuo Ishikawa

Thermal behavior of benzobis(tetraethylsilylacetylene)

Z. Naturforsch., **2016**, 71b, 227-230.

(査読有)

DOI: 10.1515.znb-2015-0155

4) Akinobu Naka, Kazuki Neishi, Munemasa Nishimoto, Mitsuo Ishikawa

Synthesis and optical properties of silyl-bridged H-shaped multi-thiophenes

J. Organomet. Chem., **2015**, 791, 169-174.

(査読有)

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.05.025

5) Akinobu Naka, Yusuke Hinada, Miho Nakata, Mitsuo Ishikawa

Thermal reactions of pivaloyl- and adamantoyl (*tert*-butylethynyl)bis(trimethylsilyl)silane with 2,3-dimethylbutadiene and diphenylacetylene

J. Organomet. Chem., **2014**, 765, 53-58.

(査読有)

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2014.05.004

[学会発表](計 6 件)

1) 三原 貴司、仲 章伸

「2,3-ビス(ジエチルシリル)チオフェンとアルキンの白金錯体触媒反応」

第97回日本化学会春季年会 2PA-116、平成29年3月17日、「慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)」

2) 野口 真央、仲 章伸

「トリアジンをコアとしたペンタメチルジシラニル置換星型分子の合成と色素増感太陽電池への応用」

第97回日本化学会春季年会 2PA-111、平成29年3月17日、「慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)」

3) Akinobu Naka, Kazuki Neishi, Munemasa Nishimoto

「Synthesis and Optical Properties of Silyl-bridged H-shaped Multi Thiophenes」
The 5th Asian Silicon Symposium P43、平成27年10月19日、「済州島(韓国)」

4) 藤島 聖士、仲 章伸、大下 浄治、大山 陽介

「ペンタメチルジシラニル置換ビス(ピチエニル)ベンゾチアジアゾールの合成と性質」、第62回有機金属化学討論会 P2-88、平成27年9月8日、「関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市)」

5) 藤島 聖士、仲 章伸

「ペンタメチルジシラニル置換ビス(ピチエニル)ベンゾチアジアゾールの合成と性質」
第95回日本化学会春季年会 2PA-001、平成27年3月27日、「日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市)」

6) 仲 章伸、大下 浄治

「ケイ素置換H型化合物の合成とその光学的性質」第63回高分子討論会 3F14、平成26年9月26日、「長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市)」

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

仲 章伸 (Naka Akinobu) 倉敷芸術科学大
学・生命科学部・教授

研究者番号：00289232

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()