

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620169

研究課題名(和文) 機能性色素の高秩序集積化によるp-nヘテロ接合の構築

研究課題名(英文) Construction of p-n Heterojunction Based on the Highly Oriented Stacking of Functional Dyes

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)・助教

研究者番号：90507956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：電子ドナー性色素がアクセプター性色素に共有結合で連結した新規ダイアド分子群を設計・合成した。得られたダイアド分子は溶媒や温度に反応して自発的に積層し、ドナー及びアクセプター成分を高秩序集積させることに成功した。さらに得られた自己組織体を光電変換層とした有機薄膜太陽電池を作製・評価したところ、光電流が観測された。この結果より、ダイアド分子の自己組織体が両成分間での電荷分離と電荷移動を可能とするp-nヘテロ接合を提供し得ることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：A novel class of diad molecules that electron donating dyes covalently link with electron accepting dye components was designed and synthesized. The obtained diad molecules spontaneously stacked in response to external stimuli such as solvents and temperature and successfully gave highly ordered alignments of the individual component. Conventional organic photovoltaic devices using the self-assembled diad as photoactive layers exhibited photocurrent. Considering about the result, the diad assembly successfully provide p-n heterojunction which contributes charge separation followed by charge transportation in the device.

研究分野：機能性色素化学

キーワード：機能性色素 近赤外光 自己組織化 J会合体 有機半導体 有機太陽電池 分子素子 電荷移動

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、電子ドナーからアクセプターへの光誘起電子移動とそれに続く電荷移動によって動作する。従って、ドナーとアクセプターの接合界面を拡大すると同時に、ホール及び電子の両電極への巨視的な輸送パス (p-及び n-チャンネル) を構築できれば、光電流を獲得できる。このようなバルクヘテロ構造はフラレン誘導体及びドナー材料の結晶性と相溶性のバランスで主に制御されており、アモルファス部分と p/n-チャンネルはランダムに構築される。電子ドナー及びアクセプター成分からなる分子 (D-A ダイアド) は有機薄膜太陽電池の基本要素を分子内に備えており、電荷移動パスを構築できれば、原理的には単一成分で光電変換層とすることが可能である。開発当初までに C60 誘導体やオリゴアレン類をベースとした D-A ダイアド (超) 分子に両親媒性 (Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10252; Aida, Fukushima, *Science* **2004**, *304*, 1481), 液晶性 (Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2486) 等を付与することで、各成分の独立した π スタッキングによりメソスケールで p-及び n-チャンネルを構築した例が報告されていた。電極間での巨視的な電荷移動パスの構築や電荷分離に続く電荷再結合の抑制により、それらを用いたセルの光電変換能は向上しつつあり (変換効率 3.4%, Gong, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1375.), 高速電荷移動可能な p/n-チャンネルの構築を可能とする新規 D-A ダイアドの開発が求められていた。

2. 研究の目的

本課題は機能性色素の優れた光吸収特性や剛直性に着目して、非フラレン系全色素型の D-A ダイアドを合成し、色素の π スタッキングに基づいて p/n-チャンネルの構築を可能とする自己組織体の創製を目指した。ドナー及びアクセプター性色素とそれらの連結ユニットを最適化し、自己組織化の構造的因子を把握し、メソスケールの自己組織体を巨視的な p/n-チャンネル形成へと導く方法を検討した。さらに、D-A ダイアド及び自己組織体の有機電界トランジスタや有機薄膜太陽電池用材料へ応用し、ダイアド中の機能性色素成分の集積により形成される p-n ヘテ

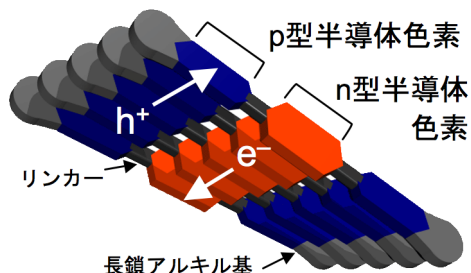


図 1. 機能性色素の自己組織化による p/n-チャンネルの形成

ロ接合の効果を明らかにすることを目的にした。

3. 研究の方法

全色素型 D-A ダイアドの構成成分として可視光から近赤外領域に卓越した吸収能を示すスクアレン色素 (SQ) と SQ の主吸収帯とオーバーラップしないナフタレンジイミド (NDI) 及びペリレンビスイミド (PBI) を選択し、以下の 2 項目で目的とする p-n ヘテロ接合の構築にアプローチした。

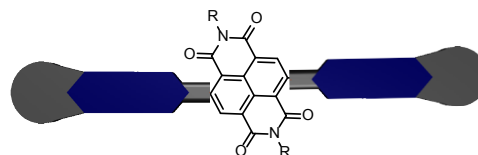
(1) アクセプター成分の π 共役系に SQ 骨格を連結したダイアド分子

遠赤色光から近赤外光領域に強い吸収を示す各種 SQ 色素を設計した。また、NDI 及び PBI に SQ 色素骨格を直接導入するため、パラジウム触媒によるクロスカップリング反応を採用し、SQ-NDI 及び SQ-PBI ダイアドの合成条件について検討した。各成分のみからなるモデル化合物との比較を通して、得られた SQ-NDI ダイアド群の光吸収・電気化学特性を調査した。得られた SQ-NDI ダイアド薄膜からなる電界効果トランジスタを作製し、電荷移動特性を調査した。

(2) NDI のイミド置換部位に SQ 骨格を結合させたダイアド分子

SQ 及び NDI 成分をアルキル鎖で連結された D-A ダイアドを設計し、その合成ルートの最適化を行った。各成分色素との比較を通して、得られた SQ-NDI ダイアド群の光吸収・電気化学特性を調査した。SQ 色素が会合した場合、SQ 発色団間の励起子相互作用によって吸収帯の大幅なシフトが観測されるため、吸収スペクトル変化は凝集体形成のサインとなり得る。よって、用いる溶媒や温度等の条件を換えて吸収スペクトルを測定し、SQ-NDI ダイアドの自己組織化挙動を評価した。さらに、外部環境 (溶媒・温度) が SQ-NDI ダイアドの自己組織化に及ぼす効果を明らかにするとともに、得られた自己組織体の構造を AFM 等により直接観察した。さらに、SQ-NDI ダイアドを光電変換層に用いた有機薄膜太

(1) アクセプター成分の π 共役系に SQ 骨格を連結したダイアド分子



(2) NDI のイミド置換部位に SQ 骨格を結合させたダイアド分子

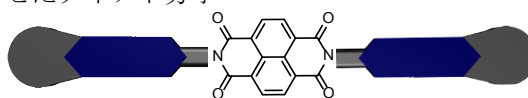


図 2. 合成した 2 系統の非フラレン系全色素型の D-A ダイアド

陽電池を作製・評価し、その結果から p-n ヘテロ接合の構築について調査した。

4. 研究成果

(1) アクセプター成分の π 共役系に SQ 骨格を連結したダイアド分子

SQ 色素の四角酸残基 1,3 位に各種官能基を有する新規 SQ 色素成分を脱水縮合反応により合成した。得られたエチレン基を分子末端に持つ SQ 成分とハロゲン化 NDI の菌頭-萩原クロスカップリングにより、SQ が NDI のナフタレン骨格に直接連結した 5 種類のダイアド分子の合成に成功した。得られたダイアド分子は、各成分に由来した吸収に加えて、近赤外領域にブロードな吸収帯が見られた。分子軌道計算から長波長領域の吸収帯は SQ から NDI への分子内電荷移動であることが示唆され、2 成分連結が光学特性に及ぼす効果を確認した。また、ダイアド分子の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーで評価したところ、SQ の酸化及び NDI の還元由来するピークがともに観測された。得られたダイアド分子を用いて電界効果トランジスタを試作したところ、p 型半導体特性(ホール移動度 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を示すことが明らかとなった。また、SQ 色素成分と PBI を直接連結することにも成功した。得られたダイアド前駆体は特異なハロクロミック特性を示すことが本研究の過程で明らかとなった。

(2) NDI のイミド置換部位に SQ 骨格を結合させたダイアド分子

前項①では SQ 色素をアクセプター成分の π 共役系に直接導入した。その結果、分子内電荷移動吸収が観測されるなど特異な性質が発現したものの、自己組織体の形成は見られなかった。よって、SQ 色素を NDI のイミド置換基として導入したダイアド分子を設計した。自己組織化を促すリンカーの構造として、エチレンジール基を採用し、所望の SQ-NDI ダイアド分子の合成に成功した。得られたダイアド分子中のエチレンジールリンカーはイミド基との分子内水素結合によって固定され、SQ 成分と NDI 成分間の自由回転を阻害し得ることが予想された。また、SQ 色素の構成成分としてベンゾ[c,d]インドレニン、BODIPY 誘導体、トリアルコキシベンゼン誘導体を設計し、これら骨格を用いて遠赤色から近赤外光領域に強い吸収を示す SQ 色素の合成にも成功した。トリドデシルオキシベンゼン誘導体を SQ 成分に持つダイアド分子 (TISQ) の吸収スペクトルを測定したところ、各成分に由来した吸収帯が観測されたことから、SQ 成分及び NDI 成分は独立した発色団を形成していることが明らかとなった。また、TISQ の蛍光量子収率は、SQ 成分のみを持つモデル化合物に比べて著しく低い値を示した。このことは、SQ 成分の励起状態が NDI 成分によって高効率でクエンチされていることを示しており、SQ-NDI

間での電子移動を示唆している。TISQ に対して、良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にアセトニトリルを用いて溶媒混合による自己組織化を検討したところ、時間経過に伴って、SQ 色素由来の主吸収帯が減少し、長波長領域に新たな吸収帯が出現した。この結果から、上述の混合溶媒系で TISQ は J 会合体を形成していることが明らかとなった。J 会合体を形成する混合溶媒中(クロロホルム-アセトニトリル)の $^1\text{H NMR}$ を種々の温度で測定したところ、分子間及び分子内水素結合の形成が示唆され、溶液中におけるアミド結合由来の水素結合がダイアドの自己組織化に関与していることが示された。一方、TISQ のトルエン-メチルシクロヘキサン混合溶媒中での吸収スペクトルを測定したところ、クロロホルム-アセトニトリル中とは異なり、SQ 成分に比べて低波長側に新たな吸収帯が出現した。この結果から、TISQ はトルエン-メチルシクロヘキサン中で H 会合体を形成することが明らかとなった。このように、TISQ は用いる溶媒の選択により、その自己組織化を制御可能で、J 及び H 凝集体を作り分けできることが示された。この自己組織体の構造を原子間力顕微鏡 (AFM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) で直接観察した。その結果、J 会合体は球状の形態、H 会合体はファイバー状の形態を採っていることが示唆され、溶媒の選択によって会合状態を制御できるダイアド分子の合成に成功した。TISQ を光電変換層として有機薄膜太陽電池を試作・評価した。ITO 基板上に酸化チタン薄膜を作製し、TISQ 溶液を 60 nm の厚みでスピコートした。さらに、酸化モリブデン及び金電極を真空蒸着して、セル面をガラス基板で封止することでセルを完成させた。作製したセルを疑似太陽光照射 (AM 1.5G, 100 mW/cm²) 下で評価したところ、低いながらも光電流が観測された。この結果より、ダイアド分子の自己組織体が両成分間での電荷分離と電荷移動を可能とする p-n ヘテロ接合を提供し得ることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① T. V. Nguyen, T. Maeda, H. Nakazumi, S. Yagi, Linear and Tripodal Squaraine Sensitizers with Triphenylamine Donor Components for Dye-sensitized Solar Cells, *Chem. Lett.*, 45, 291–293 (2016) (査読有) doi:10.1246/cl.151101
- ② T. Maeda, S. Nitta, Y. Sano, S. Tanaka, S. Yagi, H. Nakazumi, Near-infrared Squaraine Sensitizers Bearing Benzo[c,d]indolenine as an Acceptor Moiety, *Dyes Pigms.*, 122, 160–167 (2015). (査読有) doi:10.1016/j.dyepig.2015.06.022
- ③ T. Maeda, D. Kakio, S. Yagi, H. Nakazumi,

Squaraine Dyes with BODIPY Skeletons for the Application to Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Jpn. Colour Mater.*, 88, 208–217 (2015). (査読有)

doi:10.4011/shikizai.88.208

- ④ K. Ouchi, C. L. Colyer, M. Sebaiy, T. Maeda, H. Nakazumi, M. Shibukawa, S. Saito, Molecular Design of Boronic Acid-Functionalized Squarylium Cyanine Dyes for Multiple Discriminant Analysis of Sialic Acid in Biological Samples: Selectivity toward Monosaccharides Controlled by Different Alkyl Side Chain Lengths, *Anal. Chem.*, 87, 1933–1940 (2015). (査読有)
doi:10.1021/ac504201b
- ⑤ T. Maeda, F. Würthner, Halochromic and Hydrochromic Squaric Acid Functionalized Perylene Bisimide, *Chem. Commun.*, 51, 7661–7664 (2015). (査読有)
doi:10.1039/c5cc01691f.

[学会発表] (計 17 件)

- ① T. Maeda, Squarain-based Dyes for Dye-sensitized Solar Cells, EMN Meeting on Photovoltaics (招待講演), 2016 年 1 月 20 日, Eaton Hotel, Hong Kong (China)
- ② 前田壮志, 田中翔太, 藤原秀紀, 八木繁幸, 中澄博行, 近赤外光吸収スクアリリウム色素を用いた低分子系有機薄膜太陽電池, 2015 年 11 月 7 日, 三重大学 (三重県・津市)
- ③ T. Maeda, Squaric Acid Functionalized Perylene Bisimide for Sensing Applications, National Conference on Analytical Science and Technology 2015 (招待講演), 2015 年 9 月 25 日, Hotel Tea County, Munnar, Kerala (India)
- ④ S. Tanaka, T. Maeda, S. Kitagawa, S. Yagi, H. Nakazumi, Near-infrared Absorbing Squaraine Dyes for Donor Materials Used in Organic Photovoltaics, 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2015 年 9 月 4 日, 大阪府立大学 (大阪府・堺市)
- ⑤ T. Maeda, X. Chen, K. Miyanaga, S. Yagi, H. Nakazumi, Interchromophore Arrangement in Branched Squaraine Dyes for DSSCs, 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2015 年 9 月 5 日, 大阪府立大学 (大阪府・堺市)
- ⑥ T. Maeda, H. Fujiwara, S. Yagi, H. Nakazumi, Near-infrared Absorbing Squaraine Dyes for Organic Photovoltaics, 12th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2015 年 7 月 19 日, University of Washington, Seattle (USA)
- ⑦ T. Maeda, F. Würthner, Halochromic and Hydrochromic Perylene Bisimide Bearing Squaric Acid Residues, 12th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2015 年 7 月 19 日, University of Washington, Seattle (USA)
- ⑧ T. Maeda, M. Stolte, F. Würthner, Hydrochromic Perylene Bisimides, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学 (千葉県・船橋市)
- ⑨ 佐野陽平, 本山智博, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, 極性官能基を有する U 字型スクアリリウム色素の合成と色素増感太陽電池への展開, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学 (千葉県・船橋市)
- ⑩ 前田壮志, 北川翔一, 八木繁幸, 中澄博行, 有機太陽電池のための近赤外吸収スクアリリウム色素, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学 (千葉県・船橋市)
- ⑪ 前田壮志, 有機エレクトロニクスへの応用を指向した新規スクアリリウム系色素, 第 45 回中部化学関係学支部連合秋季大会 (招待講演), 2014 年 11 月 29 日, 中部大学 (愛知県・春日井市)
- ⑫ 吉田圭, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, 有機薄膜太陽電池への応用を指向した側鎖にスクアリリウム系色素を持つポリマーの合成と特性, 2014 年色材研究発表会, 2014 年 10 月 23 日, 名古屋市工業研究所 (愛知県・名古屋市)
- ⑬ 新田翔平, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, 拡張 π 電子系を持つ複素環からなる近赤外吸収非対称スクアリリウム系増感色素, 2014 年色材研究発表会, 2014 年 10 月 23 日, 名古屋市工業研究所 (愛知県・名古屋市)
- ⑭ 石田拓生, 周瑾, 前田壮志, 藤原秀紀, 八木繁幸, 中澄博行, NDI を基本骨格に有する新規スクアリリウム系色素の合成及び特性評価, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014 年 10 月 15 日, タワーホール船堀 (東京都)
- ⑮ 佐野陽平, 峯田翔平, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, シアノアクリル基をアンカー基として分子末端に有する U 字型増感色素の合成と色素増感太陽電池への応用, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014 年 10 月 15 日, タワーホール船堀 (東京都)
- ⑯ 石田拓生, 周瑾, 前田壮志, 藤原秀紀, 八木繁幸, 中澄博行, ナフトレンジイミドースクアリリウム色素連結分子の合成と光・電気化学特性, 第 34 回有機合成若手セミナー, 2014 年 8 月 5 日, 大阪大学 (大阪府・豊中市)
- ⑰ 佐野陽平, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, アクセプター性吸着基を有する屈曲型スクアリリウム色素の合成と色素増感太陽電池への展開, 第 34 回有機合成若手セミナー, 2014 年 8 月 5 日, 大阪大学 (大阪府・豊中市)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka6/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

前田 壮志 (MAEDA TAKESHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90507956

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし