補助事業番号　2023M-337
補 助 事 業 名　2023年度 新奇強誘電性π共役液晶の創出とバルク光起電力効果の評価補助事業
補助事業者名　東京理科大学 理学部 第二部化学科 青木研究室 関淳志

1 研究の概要

強誘電性バルク光起電力効果（FPVE）は、強誘電体の極性構造に基づき、バンドギャップを超える大きな出力電圧を生じうる現象である。本事業代表者を中心とする研究チームは強誘電性π共役液晶におけるFPVEに注目し、出力特性の向上に取り組んできた。本研究では、化学修飾が容易な非C_{60}系アクセプターとしてフルオレノンに注目し、D部位と連結したD–A型フルオレノン誘導体およびヘテロ原子を含む類似化合物を数種類合成し、それらの液晶性、強誘電性、電荷輸送特性や吸光特性を調べた。合成したヘテロ原子を含むシクロペンタジチオフェン-4-オン誘導体は液晶性を示さなかったが、六種類のD–A型フルオレノン誘導体はいずれも強誘電性液晶相を発現した。強誘電性の物性指標である自発分極はいずれも従来系を上回り、電荷移動吸収帯の発現により可視光の吸収感度の向上が確かめられた一方で、電荷輸送能は従来系よりもわずかに劣る結果となった。分極処理を行った後、白色光を照射すると、光電流応答が認められ、FPVEを発現することがわかった。暗電流が大きく、電流–電圧特性については更なる検討が必要だが、本研究で創製した六種類のD–A型フルオレノン誘導体は従来系のフェニルターチオフェンと比較して、電荷生成過程において有利なことが示唆された。本研究の知見をもとに、電荷輸送能の改善を図ることで優れたFPVE特性を示す材料系の創出につながるものと考えられる。

2 研究の目的と背景

2－1. 研究目的

従来の光電変換素子に利用されているp-n接合を必要とせず、強誘電性液晶相における自発分極由来の内部電場を駆動力として大きな電気出力を生じる新奇有機光電変換材料の創出を目的として研究を行った。強誘電性と電荷輸送特性を兼ね備え、可視光吸収特性に優れる材料系の候補として、分子内電荷移動（ICT）を生じるD-A連結型分子を七種類、設計、合成し、FPVEに関わる物性について評価した。ICT由来の吸収帯が可視光領域にあらわれ、可視光の吸光感度の向上とそれに伴う電荷生成効率の向上を図った。

2－2. 研究背景

天然資源の有効活用と環境負荷の小さなエネルギーシステムの構築が社会的課題となっており、持続可能な社会の実現のため、太陽光の有効活用が試みられている。軽量で柔軟性に富んだ有機薄膜太陽電池の開発が進められてきたが、従来の太陽電池ではp-n接合による局所電場を電荷分離に用いており、原理上、単セルで1Vを超える出力電圧の実現は困難で

ある。本事業代表者を中心とする研究チームは、強誘電性π共役液晶におけるFPVEについて検討してきたが、可視光への応答感度が十分でなく、潜在的に期待される出力特性よりも低い出力にとどまってきた。

3　研究内容

①　新奇強誘電性π共役液晶の合成

図1に示した七種類のπ共役化合物を既知の反応によって合成し、各化合物とも数百mgオーダーの収量で得た。一部の化合物については、当初計画の目標収量に達していないものの物性評価の実験において最低限必要となる試料量を得ることができた。当初計画では、(*R*)-**1b**、(*R*)-**2b**の側鎖長の異なる誘導体を検討対象と考えていたが、合成時の精製処理の手間と後述の物性評価の結果を踏まえ、(*R*,*R*)-**3**、(*R*,*R*)-**4**、(*R*,*R*)-**5**、(*R*,*R*)-**6**を検討対象に追加し、合成を行った。

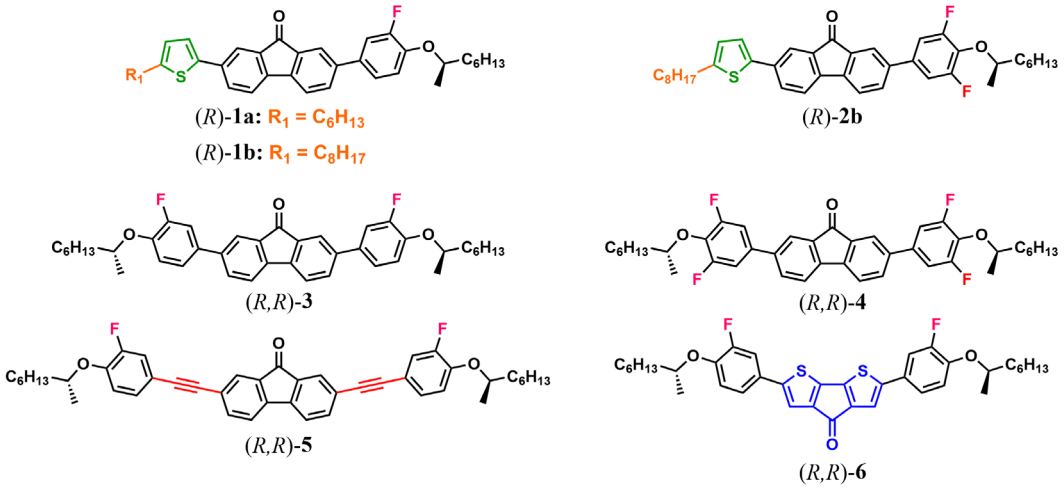


図1. 本研究で合成した標的化合物の化学構造

②　新奇強誘電性π共役液晶の物性評価

合成したπ共役化合物の液晶性は、偏光顕微鏡（POM）観察、示差走査熱量分析（DSC）、温度可変X線回折（VT-XRD）により評価した。これまでに得られた結果より、分子中央にシクロペンタジチオフェン-4-オン骨格を有する(*R*,*R*)-**6**は液晶相を発現しなかったが、フルオレノンを中心コアとする5つの化合物はいずれも液晶性を示すことが分かった。七種類の標的化合物の相転移挙動を表1にまとめて示した。(*R*)-**1a**、(*R*)-**1b**、(*R*)-**2b**、(*R*,*R*)-**3**、(*R*,*R*)-**4**、(*R*,*R*)-**5**については、強誘電性が期待できるSmC*相の発現が確認された。

これらの化合物の溶液および薄膜における吸収スペクトルでは、分子内電荷移動に由来するブロードな吸収帯が400−550 nm付近に認められた。従来系と比較して、吸収端が50 nm

以上長波長シフトし、可視光に対する吸収感度が向上した。蛍光スペクトルにおいても、長波長領域にブロードな発光帯が認められ、吸収スペクトルと同様に分子内電荷移動状態の形成を示唆する結果が得られた。

SmC*相の発現が確認された六種類の化合物について強誘電性評価を行ったところ、いずれの化合物とも、SmC*相において、分極ヒステリシスが観測され、強誘電性を示すことがわかった（図2）。六種の化合物群の強誘電性を比較したところ、(*R*,*R*)-**3**が最も大きな自発分極を示し、110 ºCで 3.0 × 10^2 nC cm^{-2} であった。また、これらの化合物のうちで自発分極が最小であった(*R*)-**2b**でも、130 ºCで 86 nC cm^{-2} に達し、従来系のフェニルターチオフェン誘導体を上回る自発分極を示した。(*R*)-**2b**を除く五種類のフルオレノン誘導体の自発分極は当初計画で設定した目標値を上回っており、液晶構造中で電荷分離の促進に十分な内部電場を形成しうるものと考えられ、従来系よりも高い電荷生成効率が期待できる結果が得られた。

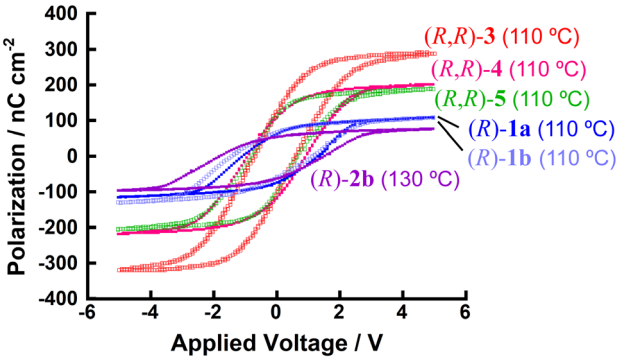


図2. SmC*相を発現した六種のフルオレノン誘導体の分極ヒステリシスループ

Time-of-Flight法によって、(*R*)-**1a**、(*R*)-**1b**、(*R*)-**2b**、(*R*,*R*)-**3**、(*R*,*R*)-**4**、(*R*,*R*)-**5**の電荷輸送特性を評価したところ、(*R*)-**2b**以外の化合物については、ホールと電子それぞれの輸送を示す過渡電流波形が認められ、両極性の電荷輸送能を有することがわかった。(*R*)-**2b**については、電荷生成は認められるが、電荷の寿命が短く、電荷移動度を求めるには至らなかった。(*R*)-**1a**、(*R*)-**1b**、(*R*,*R*)-**3**、(*R*,*R*)-**4**、(*R*,*R*)-**5**のSmC*相における電荷移動度は、正負いずれの電荷についても、10^{-5}–10^{-4} cm^{-2} V^{-1} cm^{-1}であった。コアにチオフェン骨格を含む(*R*)-**1a**、(*R*)-**1b**は、他の三種のフルオレノン誘導体よりも電荷輸送能に優れる傾向が認められた。当初計画で設定した電荷移動度の目標値と同等もしくは一桁劣る結果であった。最も自発分極が大きく、SmC*相における電子移動度が 6 × 10^{-5} cm^{-2} V^{-1} cm^{-1}であった(*R*,*R*)-**3**について、FPVE特性を評価した。(*R*,*R*)-**3**をセル厚 2 μmの液晶セルに封入し、SmC*相で分極処理後、20 mW cm^{-2} の白色LED光を照射したところ、FPVEに由来すると考えられる光電流応答が認められた。この試料セルについて電流-電圧特性を調べたところ、暗電流が大きく、再検討が必要であると判断した。

③　成果発表

以下の学会にて研究成果を報告した（2件については、発表予定である）。

［学会発表］

1. 土井 早雲, **関 淳志**, 青木 健一, ドナー・アクセプター型フルオレノン系液晶の合成と物性, *2023年日本液晶学会討論会*, ポスター発表, PA19, 東京理科大学 (東京).
   ※虹彩賞 (学生ポスター発表賞) 受賞.
   (https://jlcs.jp/about/kousai; https://www.tus.ac.jp/today/archive/20230914_1024.html)
2. **関 淳志**, 土井 早雲, 青木 健一, バルク光起電力効果の特性向上を目的とする強誘電性π共役液晶の開発, *第72回高分子討論会*, 口頭発表, 2F06, 香川大学 (高松).
   (https://main.spsj.or.jp/tohron/72tohron/oral_ja.pdf)
3. 山田 翔太, 鈴木 真緒, **関 淳志**, 青木 健一, フルオレノン系ドナー・アクセプター・ドナー分子からなる刺激応答性超分子ゲル, *日本化学会第104春季年会(2024)*, 口頭発表, C442-2vn-02, 日本大学 (船橋).
   (https://pub.confit.atlas.jp/ja/event/csj104th/presentation/C442-2vn-02)
4. **関 淳志**, 土井 早雲, 青木 健一, キラル側鎖を有するドナー・アクセプター連結分子の機能評価, *日本化学会第104春季年会(2024)*, 口頭発表, C443-3am-05, 日本大学 (船橋).
   (https://pub.confit.atlas.jp/ja/event/csj104th/presentation/C443-3am-05)
5. **関 淳志**, 鈴木 真緒, 山田 翔太, 青木 健一, 多刺激応答性フルオレノン系超分子オルガノゲル, *第73回高分子学会年次大会*, 口頭発表, 3C19, 仙台国際センター (仙台); 発表予定. (https://main.spsj.or.jp/nenkai/73nenkai/73oral_pro240514JP.pdf)
6. **Atsushi Seki,*** Sou-un Doi, Ken'ichi Aoki, The development of π-conjugated compounds exhibiting polar smectic phases for improving the characteristics of bulk photovoltaic effect, *29th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2024)*, Oral presentation, Rio de Janeiro (Brazil); 発表予定. (https://ilcc2024.com/program/)

図3. 学会における口頭発表の様子 (登壇者: 研究代表者)

4　本研究が実社会にどう活かされるか―展望

現在、天然資源の有効活用が社会的課題となっており、持続可能な社会の実現のため、環境負荷の小さなエネルギーシステムの構築が求められている。特に、太陽光エネルギーの有効活用が試みられ、軽量で柔軟性に富んだ有機薄膜太陽電池の開発が進められている。従来系ではp-n接合による局所電場を電荷分離に用いており、原理上、単セルで 1Ｖ を超える出力電圧の実現は困難である。本研究で注目したFePVEは、強誘電相の極性構造に基づいて電気出力を生じる現象であり、潜在的には1 Ｖ 以上の大きな出力電圧を実現可能である。本研究で得た知見を分子設計に反映させ、材料の最適化が図られれば、将来的な社会実装につながるものと考える。

5　教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究では、これまでの研究で多用してきたコア骨格とは異なる中心コアをもつ強誘電性π共役液晶を新たに創出した。これらの新規強誘電性π共役液晶は、従来系よりも可視光吸収能、強誘電性において優れることが確認されたが、電荷輸送能は従来系よりも若干劣っていた。バルク光起電力効果による光電流応答を確認し、有機光電変換材料として機能しうることがわかった。電流−電圧特性については、光非照射時の暗電流が大きく、不純物等の影響について精査が必要であるが、本研究で得られた知見は今後の研究における分子設計指針に反映でき、太陽光に応答して高い出力を生じる材料系の構築のための基礎的知見となる。

6　本研究にかかわる知財・発表論文等

［原著論文（査読有）］

1. **Atsushi Seki,*** Masahiro Funahashi, Ken'ichi Aoki, Ferroelectric Photovoltaic Effect in the Ordered Smectic Phases of Chiral π-Conjugated Liquid Crystals: Improved Current-Voltage Characteristics by Efficient Fixation of Polar Structure, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **96** (11), 1224–1233 (2023); DOI: 10.1246/bcsj.20230185.
2. Mao Suzuki, **Atsushi Seki,*** Syota Yamada, Ken'ichi Aoki, Multi-Stimuli-Responsive Behaviours of Fluorenone-Based Donor-Acceptor-Donor Triads in Solution and Supramolecular Gel States, *Materials Advances*, under review.

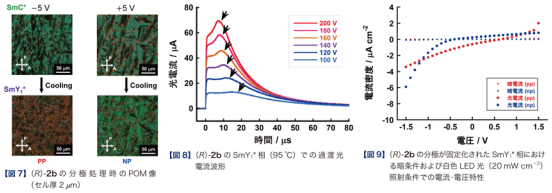
7　補助事業に係る成果物

（1）補助事業により作成したもの

補助金を原資として、印刷、刊行した書籍等はない。

（2）（1）以外で当事業において作成したもの

1. **関　淳志**，強誘電性バルク光起電力効果を示す電場応答性π共役液晶の創製，*東京理科大学 科学教養誌 科学フォーラム*, 2024年6月号，印刷中.
(https://www.tus.ac.jp/about/information/publication/forum/)



【図 7】(*R*)-**2b** の分極処理時の POM 像（セル厚 2 μm）

【図 8】(*R*)-**2b** の SmY1* 相（95 ℃）での過渡光電流波形

【図 9】(*R*)-**2b** の分極が固定化された SmY1* 相における暗条件および白色 LED 光（20 mW cm−2）照射条件での電流–電圧特性

す結果と言える．

強誘電性π共役液晶の電荷輸送能を TOF 法により評価した．代表的な過渡光電流波形を【図 8】に示す．(*R*)-**2a**，(*R*)-**2b**，(*R*)-**2c**，(*R*)-**2d** の SmC* 相におけるホール移動度は 10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1} のオーダーであった．側方にトリフルオロメチル基をもつ (*S*)-**1** は，他の化合物よりも SmC* 相の発現温度が低く，ホール移動度は 80 ℃で 4×10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1} であったが，ホール移動度の温度依存性を考慮すると，従来の液晶性半導体の低次のスメクチック液晶相における電荷輸送能と同程度であるとみなすことができる．また，各化合物の高次の液晶相で，同様に TOF 測定を行ったところ，(*R*)-**2a**，(*R*)-**2b** についてのみ，過渡光電流波形に屈曲点が認められた．特に，(*R*)-**2b** の SmY1* 相（95 ℃）におけるホール移動度は 4×10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1} と見積られ，SmC* 相よりも 1 桁高い移動度を示した．【図 9】にもっとも効率的に極性構造を固定化できた (*R*)-**2a** の極性 SmY1* 状態における電流–電圧特性を示す．順方向に分極させた極性 SmY1* 状態において，V_{oc} は＋0.66 V，J_{sc} は−0.63 μA cm^{-2} に達した．また，従来の p-n 接合型素子では実現困難な素子極性も分極処理時の印加電場のバイアス方向でスイッチングできることが確かめられた．著者らの試みでは未だ従来の BHJ 型素子を凌駕する出力特性の実現には至っていないが，香川大学の研究グループがフラーレン誘導体を少量添加した系において 1 V を超える大きな V_{oc} を実現しており，さらなる出力特性向上の可能性を十分にもつ．これまでの検討結果より，FPVE の出力特性を格段に向上させるためには，強誘電性π共役液晶材料は以下の条件を満たす必要があると考えられる．

①紫外・可視域から近赤外域にかけて広い吸収帯をもち太陽光の吸収効率が高いこと
②自発分極の大きな極性構造を分極処理で安定に形成できること
③分極処理で生じた極性構造を緩和させることなく密な集合構造をもつ高次相へと転移できること
④高次相における電荷輸送能が十分に高いこと

5. おわりに

本稿では，電場に応答して分子配向が変化し，極性構造を形成する強誘電性π共役液晶の FPVE について述べた．この強誘電性π共役液晶は，極性構造中の自発分極の向きをスイッチング可能であり，中心拡張π共役コアの分子軌道の重なりを介した電荷輸送能をもつ．この特長により，従来の p-n 接合を基盤とする有機半導体材料のみでは実現しえない特異な FPVE の発現に寄与する．この FPVE は，分極処理の際に印加する外部電場の向きにより素子の極性を規定でき，大きな出力電圧を実現しうる現象である．筆者は今後も FPVE を示す新たな材料系の開発に取り組み，実用可能なレベルの出力特性の実現につなげたいと考えている．

[謝辞]

本研究を遂行するにあたり，（公財）天野工業技術研究所，ならびに，（公財）JKA の助成を受けた．また，高分解能質量分析では，東京理科大学 薬学部質量分析室 吉村弥生博士，電気的測定では，香川大学創造工学部創造工学科 舟橋正浩教授の支援を受けた．ここに感謝申し上げる．

[参考文献]

1) A. Seki *et al.*, *Crystals* **12**, No. 1278 (2022).
2) A. Seki *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **96**, 1224–1233 (2023).

[謝辞]

本研究を遂行するにあたり，（公財）天野工業技術研究所，ならびに，（公財）JKA の助成を受けた．また，高分解能質量分析では，東京理科大学 薬学部質量分析室 吉村弥生博士，電気的測定では，香川大学創造工学部創造工学科 舟橋正浩教授の支援を受けた．ここに感謝申し上げる．

図4. 東京理科大学 科学教養誌 科学フォーラム掲載紙面の写し

8　事業内容についての問い合わせ先

所属機関名：　東京理科大学 理学部　（トウキョウリカダイガク　リガクブ）
住　　所：　〒162-8601
東京都新宿区神楽坂1-3
担 当 者：　嘱託助教　関 淳志 （セキ アツシ）
担当部署：　第二部化学科　（ダイニブカガクカ）
E-mail：　a_seki_3@rs.tus.ac.jp
URL：　https://www.rs.tus.ac.jp/aokilab/index.html