

整理番号	H27-J-125	報告者氏名	高橋 一志
------	-----------	-------	-------

研究課題名

自己組織化により精密構造制御された電荷分離界面と電荷輸送層の創製

<代表研究者> 機関名：神戸大学大学院理学研究科 職名：准教授 氏名：高橋一志

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

太陽電池の高度機能の実現へ向けた基礎的な知見を得るために、一次元梯子状構造を有するハロゲン化銅(I)と架橋π配位子からなる二次元配位高分子錯体が自己組織化により分子集合構造が精密制御されたナノ電荷分離界面と電荷輸送の同時実現した光誘起電荷分離界面を形成する可能性を探索した。

まず、ケンブリッジ結晶データベースを用い、一次元梯子状構造を有するハロゲン化銅(I)と架橋π配位子からなる既存錯体の結晶構造を検索した。ハロゲン原子やπ拡張、置換基の効果を明らかにするため、8つの錯体の得られた原子座標を用い拡張ヒュッケル法による計算からπスタッキング構造のトランスファー積分を計算したところ、架橋π配位子からなるπスタッキング構造がバンドを形成し、電子伝導を担うことが示唆された。

このように計算した錯体のすべての単結晶の作製を検討したところ、 $[(\text{CuI})_2(\text{pym})]_{\infty}$ の結晶外形と結晶面の関係を単結晶X線回折より明らかにすることに成功した。この知見をもとに、πスタッキング方向と二次元シート方向、シート間の三つの方向に対して端子付けを行い電流-電圧特性を測定した。πスタッキングとヨウ化銅(I)一次元梯子状構造方向に高い伝導性を有することが明らかとなった。キセノンランプからの照射下では一桁程度の抵抗の減少を観測した。

続いて、伝導性の高い方向に対して仕事関数の異なる電極を用い電流-電圧特性を調べたところ、整流作用の観測に成功した。さらに照射下で小さいながら光起電力を観測することに成功した。

本研究で比較的小さなπ電子系芳香環を配位結合により配列させることで電荷輸送特性を実現できる可能性を示すことに成功した。計算結果からより高い伝導性が期待される $[(\text{CuI})_2(\text{pyz})]_{\infty}$ と $[(\text{CuI})_2(\text{DMpyz})]_{\infty}$ に関しても上記と同様の知見を集め、今回着目した配位高分子錯体における伝導特性の一般性を確認と光学特性を明らかにすること、πスタッキングカラムとハロゲン化銅一次元梯子状構造の電荷輸送能を個別に評価するため、電界効果トランジスタ特性評価を行っていくことが今後電荷分離界面としての高効率化を本物質系で実現するうえで重要な知見を与えるものと考えられる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【論文発表】

1. “Directional Electron Transfer in Crystals of [CrCo] Dinuclear Complexes Achieved by Chirality-assisted Preparative Method”, S. Kanegawa, Y. Shiota, S. Kang, K. Takahashi, H. Okajima, A. Sakamoto, T. Iwata, H. Kandori, K. Yoshizawa, and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14170-14173 (2016). [査読有]
2. “Above Room Temperature Organic Ferroelectrics: Diprotonated 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane Shifts Between Two 2-Chlorobenzoates,” Z.-S. Yao, K. Yamamoto, H.-L. Cai, K. Takahashi, and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 12005-12008 (2016). [査読有]
3. “Coherent interface structures and intergrain Josephson coupling in dense MgO/Mg₂Si/MgB₂ nanocomposites,” K. Ueno, Y. Nagashima, Y. Seto, M. Matsumoto, T. Sakurai, H. Ohta, K. Takahashi, T. Uchino, *J. Appl. Phys.* **120**, 015102 (10 pages) (2016). [査読有]
4. “The Role of Coulomb Interactions for Spin Crossover Behaviors and Crystal Structural Transformation in Novel Anionic Fe(III) Complexes from a π -Extended ONO Ligand,” S. Murata, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, *Crystals* **6**, 49 (16 pages) (2016). [査読有]
5. “A New Family of Anionic Fe^{III} Spin Crossover Complexes Featuring a Weak-Field N₂O₄ Coordination Octahedron,” K. Takahashi, K. Kawamukai, M. Okai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, *Chem. Eur. J.* **22**, 1253-1257 (2016). [査読有]
6. “Organometallic ionic liquids from half-sandwich Ru(II) complexes with various chelating ligands,” T. Inagaki, K. Abe, K. Takahashi, T. Mochida *Inorg. Chim. Acta* **438**, 112-117 (2015). [査読有]

【口頭発表】

7. “Role of Intermolecular Interactions for Functional Spin Crossover Molecular Materials,” K. Takahashi, K. Fukuroi, M. Okai, K. Kawamukai, *Pacificchem 2015*, Honolulu, December 2015.
8. “Origin and Functionalization of Novel Anionic Spin Crossover Complexes: Toward Development of the Multifunctional Compounds,” K. Takahashi, *Post-ICMM Symposium 2015*, Fukuoka, September 2016.
9. “スピントロニクスオーバー錯体における結晶転移と協同性との相関,” 岡井 光信, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁, 山本 崇史, 栄長 泰明
第10回分子科学討論会, 神戸, 2016年9月
10. “鉄(II)錯体の示す脱溶媒誘起結晶相転移とスピントロニクスオーバー協同性との相関,” 高橋 一志, 岡井 光信, 櫻井 敬博, 太田 仁, 山本 崇史, 栄長 泰明
第25回有機結晶シンポジウム, 神戸, 2016年9月

【ポスター発表】

11. “Spin Crossover in Anionic Weak Ligand-Field Fe(III) Complexes,” K. Takahashi, K. Kawamukai, S. Murata, M. Okai, *The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets*, Sendai, September 2016.

他に、口頭発表 5 件、ポスター発表 12 件

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【目的】

エネルギー問題の解決へ向けた取り組みとして、近年、太陽電池や燃料電池の開発研究が盛んに行われている。特に注目される色素増感太陽電池では、金属錯体色素によって電荷分離状態を生成し、電子は二酸化チタンを通し ITO などの透明電極へ、正孔はヨウ化物イオンを經由しアルミニウムなどの電極へ受け渡されることにより起電力を生じる。このように太陽電池は多層サンドイッチ構造をしたデバイスとなるが、界面における光誘起電荷分離状態の生成と、正孔と電子の輸送による電極への取り出しという二つの重要な過程が存在する。

申請者はこれまで電気伝導性を指向した有機—無機ハイブリッド錯体として、配位結合と π スタッキング相互作用により自己組織化した一次元梯子状構造を有するヨウ化銅(I)錯体の合成とキャラクタリゼーションを行ってきた (*Chem. Commun.*, **1996**, 2275-2276)。この錯体は、有機 π 電子アクセプター配位子が一次元 π スタッキング構造を形成し、一次元梯子状構造を有するヨウ化銅(I)と配位結合することで二次元シート構造を形成している (図1 参照)。さらに、この錯体は有機配位子とヨウ化銅(I)との間の電荷移動遷移により黒色を呈し、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ もの電気伝導度を示す半導体である。この錯体の構造は、電子輸送の有機 π スタッキングカラム構造とホール輸送のヨウ化銅(I)梯子状構造が配位結合を介してナノレベルで電荷分離界面を形成しているものと捉えることができる。

本研究では、太陽電池の高度機能の実現へ向けた基礎的な知見を得るために、自己組織化により分子集合構造が精密制御されたナノ電荷分離界面と電荷輸送の同時実現を目指し、上述のようなヨウ化銅(I)錯体のような特徴的な結晶構造を持つ有機—無機ハイブリッド錯体群の電荷分離界面としての特性を明らかにすることを目的とした。

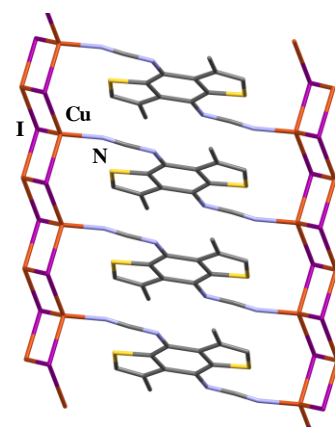


図1. 有機 π 電子アクセプター架橋ヨウ化銅(I)一次元梯子状構造

【研究手法】

①研究対象の化合物群の選定

ケンブリッジ構造データベースの検索により、架橋有機 π 配位子からなる π スタッキング構造を有するハロゲン化銅(I)ポリマー構造を検索する。それらの座標データを用い、拡張ヒュッケル法により π スタッキング構造内と構造間の重なり積分の計算し、重なりの有無で比較対象となる物質を選定する。

②選定された化合物の合成と構造の同定

文献に従い、上記で検索、計算した錯体の単結晶の作製を溶液法で検討する。得られた単結晶について単結晶 X 線構造解析を行い、 π スタッキングと一次元ハロゲン化銅(I)の構造と結晶の外形との関係を明らかにする。

③電流—電圧特性の測定

結晶の外形から一次元構造に対して様々な方向にペースト端子付けを行なう。ソースメータを用いて暗状態での電流—電圧特性から各化合物の伝導性を明らかにする。さらに電場印加下やキセノンランプによる光照射下での電流—電圧特性を測定する。暗状態と外場下での電流—電圧特性の違いから各化合物での電荷分離状態とその輸送特性を明らかにする。さらに、仕事関数の異なる様々な導電性ペーストを利用し、同様の測定を行う。

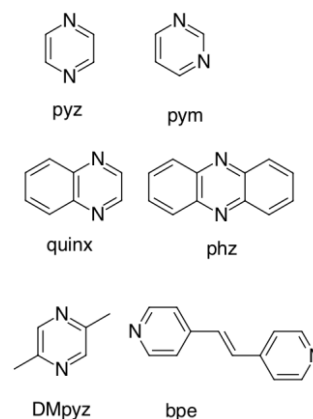
【結果と考察】

①結晶構造検索とトランスファー積分計算

ケンブリッジ構造データベースを用い、配位子の π スタッキング構造とハロゲン化銅(I)の一次元無限鎖状構造を持つ化合物を検索したところ、含窒素芳香環を配位部位とした π 電子系配位子からなるハロゲン化銅(I)錯体が多数見つかった。その中でもハロゲン化銅(I)一次元梯子状構造を架橋する二次元シート構造を形成する配位子に着目し、それらのCIFから原子座標を読み込み、森らにより開発された拡張ヒュッケル計算プログラムを用い、 π スタッキング構造内と構造間の重なり積分を計算し、10 eV をかけることでトランスファー積分を求めた。その結果を表1に示す。

表1. 架橋 π 配位子ハロゲン化銅ポリマーのトランスファー積分

(CuX) ₂ L		π スタック内 / meV		π スタック間 / meV	
CuX	L	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO
CuI	pyz	-52.4	3.54	-0.39	6.25
CuBr	pyz	54.4	-5.42	-0.05, 0.06	14.6, 2.47
CuCl	pyz	-66.3	8.21	-0.15, -0.03	1.16, 9.33
CuI	pym	-1.64	1.81	0.02	-0.20
CuI	quinx	-26.6	2.63	0.27	2.40, -1.53
CuCl	phz	15.8	2.72	4.32, -0.09	-6.20, 7.82
CuI	bpe	-15.7	6.10	3.54, 0.26	5.17, 5.84
CuI	DMpyz	-52.5	4.21	-1.11, 1.35	0.37, 5.38



まず、最小サイズの含窒素芳香環である pyz (ピラジン) のヨウ化銅(I)、臭化銅(I)、塩化銅(I)錯体を比較すると、ハロゲン化物イオンが小さくなるにつれ芳香環の面間隔が狭くなり、 π スタック内のトランスファー積分が大きくなることがわかる。また、LUMO 間のトランスファー積分が著しく大きいことがわかる。これらのことから、 π スタッキング構造を介した電子伝導パスが形成されているものと推定される。窒素原子の置換位置の異なる pym (ピリミジン) では、pyz と比較し芳香環同士の面間隔は短いものの分子軌道の係数分布の違いによりトランスファー積分は非常に小さい。次に、pyz に対する縮環 π 拡張した quinx と phz を比較すると、 π 拡張により LUMO のトランスファー積分が大きくなることが予想されたが、逆に拡張することで小さくなっている。一方、 π スタッキング構造間のトランスファー積分が相対的に大きくなる傾向が認められる。同様の傾向は分子長軸方向への π 拡張配位子である bpe でも認められる。これらの結果は、 π 拡張することで π 電子が非局在化することに起因しているものと考えられる。最後に LUMO のトランスファー積分の大きい pyz に対して薄膜化などの加工性を付与することを考え、メチル基が置換された DMpyz のヨウ化銅(I)錯体について計算した。トランスファー積分の値は母体 pyz とほぼ変化がなく、pyz の 2,5-位に置換基を導入しても π スタッキング構造は保持されることが分かった。以上の計算から π スタッキング構造は LUMO からなる伝導バンドを形成し、電子伝導を担うものと示唆された。

②単結晶作製と面指数付け

以上の計算結果をもとに、上記の錯体の単結晶作製を検討した。文献ではソルボサーマル法を用いた合成法が報告されているものが多いが、溶液プロセスでの薄膜化を検討するため、ハロゲン化銅(I)と配位子との溶液による結晶作成条件を検討した。いずれの錯体も溶液の混合により微結晶を与えた。拡散法による単結晶作製を試みたところ、[(CuI)₂(pyz)]_n、[(CuI)₂(pym)]_nと[(CuI)₂(DMpyz)]_nの比較的大きな単結晶を得ることができた。単結晶 X 線回折を用いて結晶面の面指数付けを検討した [(CuI)₂(pym)]_nの面指数と結晶構造を図2(a)と(b)に示す。結晶長軸方向、厚み方向がそれぞれ *b* 軸、*c* 軸であり、 π スタッキング方向は *a* 軸である。一方、他の二つの錯体は結晶ごとに外形が異なるため、外形のみで結晶面を決めることができなかつた。従って、端子付け測定後に単結晶 X 線回折から結晶の方向を決定することにした。

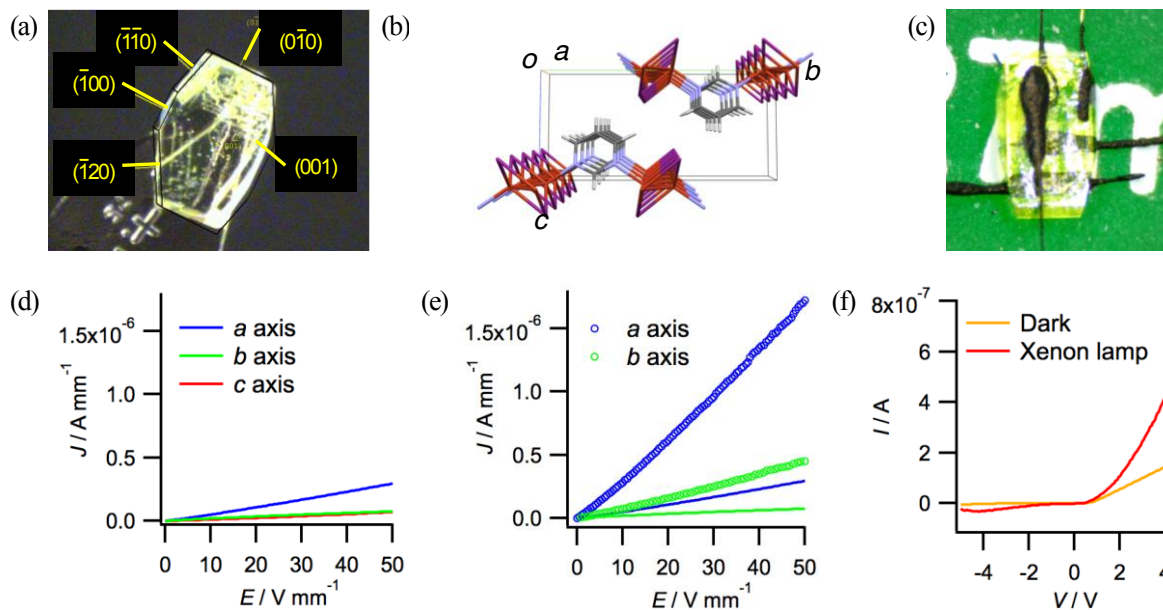


図2. $[(\text{CuI})_2(\text{pym})]_n$ 。単結晶と電流電圧特性 (a) 単結晶の外形と面指数 (b) 結晶構造 (c) 単結晶への端子付け (d) 暗状態での電流-電圧特性 (e) キセノンランプ照射下の電流-電圧特性 (f) カーボンと銀ペーストを端子とした電流-電圧特性

③電流-電圧特性

$[(\text{CuI})_2(\text{pym})]_n$ の単結晶に対する端子付けの様子を図2(c)に示した。結晶構造の a 軸、 b 軸、 c 軸方向に沿ってカーボンペーストを用い全部で五端子を取り付けた。各方向での暗状態での電流-電圧特性を図2(d)に示す。高抵抗ではあるが π スタッキング構造に沿った a 軸方向で他の方向と比較して電流が流れやすいことが分かった。この結果は伝導パスが π スタッキングもしくはヨウ化銅(I)一次元梯子状構造が担っていること示唆している。さらに同じ結晶を用いてキセノンランプ照射下と暗状態との比較を図2(e)に示す。 a 軸、 b 軸方向共に一桁程度抵抗値が小さくなっていることが見てとれる。光照射後に暗状態で再測定するともとの暗状態の特性と一致するため、伝導性の向上は光照射によるキャリア生成の効果によるものと考えられる。

次にカーボンペーストを陽極、銀ペーストを陰極として a 軸方向に二端子付けした単結晶を用いて電流電圧特性を測定した結果を図2(f)に示した。カーボンペーストを用いた場合と異なり、閾値を持つような整流作用が観測された。この整流作用の起源はショットキーバリアもしくはPN接合によるものいずれか現在のところ明らかでないが、太陽電池の発電原理となるダイオード特性を観測することに成功した。キセノンランプを用いて光照射下での電流-電圧特性では、小さいものの光起電力が生じることが分かった。

【まとめと今後の課題】

本研究で着目した一次元梯子状構造を有するハロゲン化銅(I)と架橋 π 配位子からなる配位高分子錯体が太陽電池の基礎となる光誘起電荷分離界面を形成する可能性を探索した。錯体の単結晶を用いた電流-電圧特性を測定した結果、結晶構造の異方性を反映した伝導性を観測した。また、伝導性の高い方向に対して仕事関数の異なる電極を用い電流-電圧特性を調べたところ、ダイオード特性と小さいながら光起電力を観測することに成功した。今後は、他の錯体でも同様の検討を行い、今回着目した配位高分子錯体における伝導特性の一般性の検証と光学特性を明らかにすること、電界効果トランジスタ特性を調べ、 π スタッキング構造とハロゲン化銅(I)の一次元梯子状構造それぞれの電荷輸送特性を明らかにすることが課題である。