

配信先：大阪科学・大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会

2025 年 12 月 10 日

大阪公立大学

大阪大学

## 有機太陽電池材料の新たな知見

### ～ナノ構造の違いが光による電荷の動きに影響を及ぼす～

#### <ポイント>

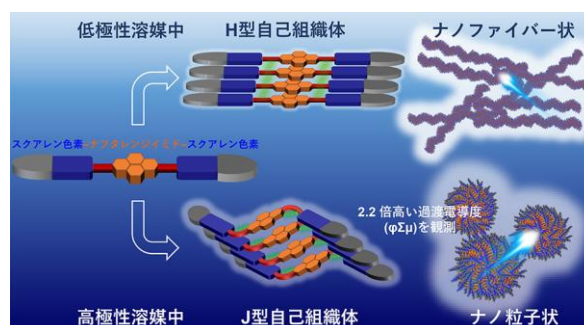
- ◇p 型有機半導体・n 型有機半導体<sup>※1</sup>を一体化した単一分子を開発。単一分子の自己組織化<sup>※2</sup>により、分子中の両成分が分かれて積層し p/n ヘテロ接合<sup>※3</sup>が形成できることを示した。
- ◇溶媒や温度条件に応じてナノ粒子状 J 型自己組織体とナノファイバー状 H 型自己組織体を作り分けることができる。
- ◇J 型自己組織体では、光励起で生じる電荷キャリアの生成量と移動度を反映した過渡伝導度<sup>※4</sup>が H 型自己組織体の約 2 倍に達し、より高い電荷輸送特性を持つことが示唆された。

#### <概要>

有機薄膜太陽電池は軽量で柔軟かつ加工が容易なため、さまざまな応用が期待されています。発電には光で生じた電荷（ホールと電子）を効率よく分離して取り出す必要があります、その役割を担うのが p 型有機半導体・n 型有機半導体と、両者が接する p/n ヘテロ接合界面です。その界面と電荷移動パスを適切に制御することが重要なため、p 型と n 型の半導体成分を同一分子に組み込み、自発的な集積（自己組織化）により p/n ヘテロ接合を形成させる手法が注目されています。しかし、単一分子の自己組織化は複雑で、最適なナノスケールの p/n ヘテロ接合を得ることが難しいという課題がありました。

大阪公立大学大学院工学研究科の前田 壮志准教授、八木 繁幸教授、大阪大学大学院工学研究科の佐伯 昭紀教授、インド・SRM 科学技術大学の Ayyappanpillai Ajayaghosh 教授らの研究グループは、p 型半導体特性をもつスクアレニン色素と n 型半導体特性をもつナフタレンジイミドを一体化した単一分子を開発し、この分子の自己組織化により p/n ヘテロ接合が形成できることを示しました。さらに、溶媒や温度条件に応じてナノ粒子状 J 型自己組織体とナノファイバー状 H 型自己組織体を作り分けられることを明らかにしました。これら 2 種類のナノ構造は FP-TRMC 法で測定される過渡伝導度に大きな違いを生みました。特に J 型自己組織体では、その光電流応答が H 型自己組織体の約 2 倍に達し、より高い電荷輸送特性を持つことが示唆されました。本研究結果は、単一分子の自己組織化が生み出すナノ構造の違いが光電流応答を左右することを示しており、自己組織化により p/n ヘテロ接合を形成する有機薄膜太陽電池に関する議論をさらに発展させる契機となることが期待されます。

本研究成果は、2025 年 11 月 6 日に国際学術誌「Angewandte Chemie International Edition」にオンライン掲載されました。



溶媒条件に応じて形成されるナノ粒子状 J 型およびナノファイバー状 H 型集合体<sup>※5</sup>の模式図

## <研究者からのコメント>

有機分子が自発的に集まって大きな構造へ成長する自己組織化は、溶媒条件のわずかな違いで集合体の構造や特性が大きく変化する点に魅力があります。こうしたボトムアップで形成されるナノ構造と機能の関係に関する知見が、分子レベルで p/n ヘテロ接合を創出するための新しい着想につながり、将来の有機薄膜太陽電池材料の発展を後押しすると期待しています。



前田 壮志准教授

## <研究の背景>

有機薄膜太陽電池の性能向上には、光を吸収して生じた正孔と電子を速やかに分離し輸送できるように、正孔を輸送する p 型有機半導体と n 型有機半導体の混合によって生じる界面「p/n ヘテロ接合」を精密に調整することが不可欠です。一般的には p 型材料と n 型材料を混ぜ合わせて p/n ヘテロ接合を構築しますが、両者の混ざり方や分離状態はわずかな条件変化で大きく揺らぎ、最適構造を安定して得ることが難しいという課題がありました。この問題を根本から解決するために、p 型と n 型の半導体特性をもつ成分を一つの分子内に組み込み、その自己組織化だけでナノスケールの p/n ヘテロ接合を構築するというアプローチが注目されています。しかし、単一分子の自己組織化は複雑で、溶媒や温度の違いによって複数の集合状態が競合するため、最適なナノスケールの p/n ヘテロ接合を得ることが難しいという課題がありました。

## <研究の内容>

本研究グループは、固体状態で p 型半導体特性をもつスクアレン色素ユニットと n 型半導体特性をもつナフタレンジイミド (NDI) ユニットを直列に配置した単一分子を設計し、その自己組織化による p/n ヘテロ接合の構築に挑みました (図 1 a)。そして、溶媒条件に応じて二つの異なる自己組織体を得られることを明らかにしました。電子吸収スペクトルや会合挙動の解析から、極性の高い溶媒中では協同的な核形成-伸長メカニズム<sup>\*6</sup>で J 型自己組織体、極性の低い溶媒中ではアイソデズミックメカニズム<sup>\*7</sup>で H 型自己組織体得られ、溶媒によって自己組織化経路が根本的に異なることが明瞭に示されました。

J 型自己組織体は形成過程で粒子径が徐々に増大し、数百 nm 規模の高次自己組織体へと成長することが確認されました。一方、低極性溶媒中、高濃度、低温条件では H 型自己組織体はオルガノゲル<sup>\*8</sup>を与えました。原子間力顕微鏡 (AFM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による形態観察により、極性溶媒で得られる J 型自己組織体は直径約 200 nm のナノ粒子状構造 (図 1 b)、低極性溶媒での H 型自己組織体は幅数十 nm・長さ数  $\mu\text{m}$  のナノファイバー状構造であることが確認されました (図 1 c)。

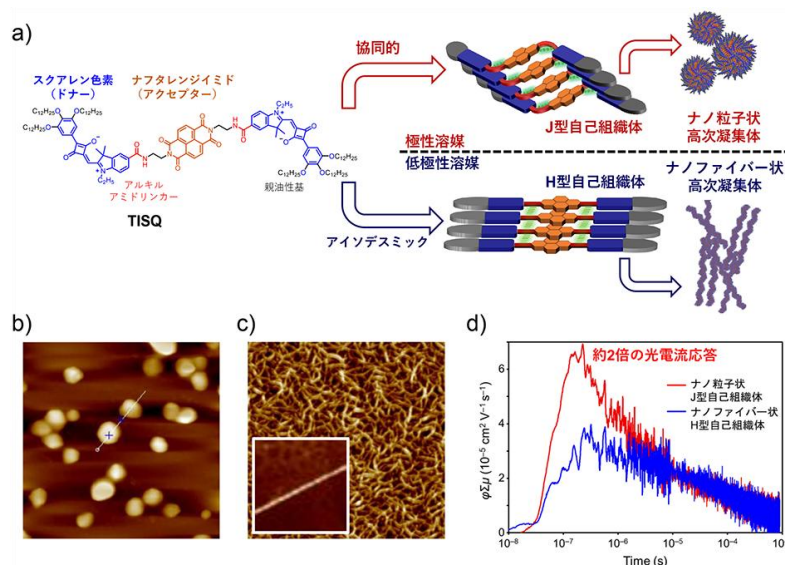


図 1. 溶媒条件に応じて単一分子が形成する J 型ナノ粒子と H 型ナノファイバーの 2 種類の自己組織体

さらに、溶媒によって異なる自己組織体を与える要因を調査しました。ナノ粒子状 J 型自己集積体では分子内水素結合、ナノファイバー状 H 型自己組織体では分子間水素結合が優勢であることが確認され、水素結合様式の変化がナノ構造の違いを生む要因であることが示されました。

電子吸収スペクトルの解析により、どちらの自己組織体でもスクアレン色素と NDI がそれぞれ積層し、その結果として p 型領域と n 型領域がナノスケールで空間的に分離した p/n ヘテロ接合が自発的に形成されることが確認されました。光励起時間分解マイクロ波伝導度 (FP-TRMC) 法によって光電気伝導度を評価したところ、ナノ粒子状 J 型自己組織体は  $6.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の過渡伝導度信号 ( $\phi \Sigma \mu$ ) を示し、ナノファイバー状 H 型自己組織体 ( $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) の約 2 倍に達しました (図 1 d)。この結果から、J 型自己組織体の方がより高い電荷移動特性を示すことが強く示唆されました。広角 X 線回折測定からナノファイバー状 J 型自己組織体は、H 型自己組織体より結晶性が高いことが認められ、電子と正孔が移動しやすい秩序構造が整っているため、高い電荷移動特性を示したと考えられます。

このように、本研究で扱った分子は溶媒条件によって自己組織化経路が変化し、それに応じて p 型ユニットと n 型ユニットの積層様式が異なるナノ構造を形成し、その違いが電荷移動特性として現れることが明らかになりました。この結果から、単一の分子であっても集合様式の違いによって電荷移動特性が大きく変化し得ることが示されました。

#### <期待される効果・今後の展開>

本研究では上述の単一分子を光電変換材料として組み込んだ有機薄膜太陽電池を実際に作製し、そのデバイス特性も評価しました。その結果、光電変換効率は低く、この分子を単独で有機薄膜太陽電池に応用するには性能面で大きな課題があることが明らかになりました。

今後、自己組織化を制御し得る分子構造の工夫や、溶媒極性・濃度・温度といった集合条件の最適化が進めば、分子配列、p/n ヘテロ接合の形成、電荷輸送特性をより精密に調整できる可能性があります。このようなボトムアップアプローチは、有機薄膜太陽電池だけでなく、有機フォトディテクターなど各種有機光電子デバイスの開発にも寄与すると期待されます。

#### <資金情報>

本研究は、DST-JSPS 共同研究プログラム、科研費若手研究 (A) (課題番号: 16H06048)、基盤研究 (B) (課題番号: 24K01573)、CSIR (インド科学産業研究評議会) Bhatnagar フェローシップ (課題番号: CSIRHRD/BFS/2024/03/03)、ENEOS 東燃ゼネラル研究・開発奨励・奨学財団、池谷科学技術振興財団などの支援の下で実施されました。

#### <用語解説>

- ※1 p 型有機半導体・n 型有機半導体：有機半導体とは、導体と絶縁体の中間の電気伝導性をもつ有機化合物を指す。p 型では電荷の一種である正孔（ホール）が動き、n 型では電子が動く。
- ※2 自己組織化：分子が溶媒や温度などの条件に応じて自発的に集合し、秩序だった構造を形成する現象。外部からの加工なしにナノ構造が得られる点が特徴。
- ※3 p/n ヘテロ接合：p 型半導体と n 型半導体が接してできる界面。光によって生じた電荷（正孔と電子）を効率よく分離するために重要な役割を担う。
- ※4 過渡伝導度：単位系は  $\phi \Sigma \mu$ 。時間分解マイクロ波伝導度 (FP-TRMC) 法で得られる指標で、光励起で生成したキャリアの量（量子収率  $\phi$ ）とキャリア移動度の総和 ( $\Sigma \mu$ ) の積に比例する。材料が光照射下でどれだけ効率よく電荷を運べるかを表す。

- ※5 集合体：分子が集合したときの積層様式を指す用語。J型は分子がずれて積層しており、単分子の場合より長波長領域に電子吸収を示す。H型は分子がぴったりと重なるように積層しており、短波長側に電子吸収を示す。
- ※6 核形成-伸長メカニズム：最初に小さな集合核ができ、その後急速に集合体が成長していくプロセス。協同的な集合が見られる典型的な自己組織化様式。
- ※7 アイソデズミックメカニズム：集合の初期から末端まで分子同士の“相互作用の強さ”が変わらず、分子が1つずつ加わっていく連続的な会合様式。協同性がなく、均一な会合過程となる。
- ※8 オルガノゲル：有機溶媒が分子集合体に取り込まれ、ゲル状になったもの。自己組織化による三次元ネットワーク形成を反映する。

#### <掲載誌情報>

【発表雑誌】 Angewandte Chemie International Edition

【論文名】 Solvent-Controlled Supramolecular Polymerization and Morphology-Depended Photoconductivity Modulation in a Squaraine-Naphthalene Diimide-Squaraine Bulk p/n Heterojunction

【著者】 Takeshi Maeda, Naoki Okamura, Satyajit Das, Takuo Ishida, Hideto Kotera, Ayyappanpillai Ajayaghosh, Akinori Saeki, Shigeyuki Yagi

【掲載 URL】 <https://doi.org/10.1002/anie.202516556>

#### 【研究内容に関する問い合わせ先】

大阪公立大学大学院 工学研究科  
准教授 前田 壮志（まえだ たけし）

TEL : 072-254-9329

E-mail : [tmaeda@omu.ac.jp](mailto:tmaeda@omu.ac.jp)

大阪大学 大学院工学研究科  
教授 佐伯 昭紀（さえき あきのり）

TEL : 06-6879-4586

E-mail : [saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp)

#### 【報道に関する問い合わせ先】

大阪公立大学 広報課  
担当：谷

TEL : 06-6967-1834

E-mail : [koho-list@ml.omu.ac.jp](mailto:koho-list@ml.omu.ac.jp)

大阪大学 工学研究科総務課評価・広報係

TEL : 06-6879-7231

E-mail : [kou-soumu-hyoukakouhou@office.osaka-u.ac.jp](mailto:kou-soumu-hyoukakouhou@office.osaka-u.ac.jp)