

研究報告書

「次世代有機薄膜太陽電池創出のための近赤外色素の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 村中 厚哉

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池用の半導体材料として近赤外領域に強い吸収帯を持つ有機化合物が注目されている。しかしながら有機化合物は一般的に紫外線や可視光線を吸収し、近赤外光を吸収できるものは限られている。これまでに開発されてきた近赤外有機色素の多くは、熱的・化学的に不安定であるものが多く、より優れた色素を開発するための分子設計と合成法のブレイクスルーが望まれている。本研究では有機薄膜太陽電池の半導体材料となる安定な近赤外有機色素を開発するために、耐熱性・耐光性に優れているフタロシアニンに着目し、800–1200 nm の近赤外光を強く吸収するフタロシアニン誘導体を合成し、光電変換特性を評価することを研究目的とした。

p型半導体(ドナー)となる有機色素とn型半導体(アクセプター)となるフラレンから構成される薄膜太陽電池を考えた場合、以下の2つのフロンティア軌道の特徴を持つ有機色素分子を合成すると理論的に変換効率が大きくなることが知られている。1つは有機色素のHOMO-LUMO ギャップを狭くすることである。吸収波長の長波長化は理論上短絡電流密度の値を大きくする。2つめは有機色素のHOMO 準位のエネルギーを深くすることである。有機薄膜太陽電池の開放電圧は、ドナーのHOMO 準位とアクセプターのLUMO 準位の差分に起因すると考えられているので、HOMO 準位が深い有機色素だと理論上開放電圧の値が大きくなる。これらの条件を満たすように量子化学計算を用いて分子設計を行い、高効率有機薄膜太陽電池素子を構築することを目指した。

2. 研究成果

(1)概要

密度汎関数理論計算を行い、1)近赤外領域に吸収を持つような小さなHOMO-LUMO ギャップ、2)既存の近赤外吸収フタロシアニン誘導体に比べて深いHOMO 準位、を持つ新規骨格を持つ化合物を探索し、2種類の近赤外吸収フタロシアニン誘導体を設計した。一つは、アズレンユニットが4つ縮合したフタロシアニン誘導体(アズレノシアニン)であり、実際に合成したところ、可視領域から1000 nm を超える近赤外領域まで吸収を持つ近赤外色素を合成することができた。もう一つは、フタロシアニンの誘導体であるヘミポルフィラジンを2電子酸化させることで近赤外領域に吸収を持つ化合物であり、本研究で初めて芳香族性を有するヘミポルフィラジンを合成することができた。また、当初の研究提案には含まれていなかったが、近赤外領域に強い吸収帯を持つ新しいタイプの拡張型フタロシアニンの合成法を開発した。合成した近赤外色素とC₆₀やC₇₀をn型半導体としたバイレイヤー型有機薄膜太陽電池を作製したところ、近赤外領域での光電流を確認することができた。

(2) 詳細

研究テーマ A「アズレン縮合型フタロシアニン誘導体」

フタロシアニンの4つのベンゼン環の代わりにナフタレン環が縮合した化合物はナフタロシアニンと呼ばれ、フタロシアニン系近赤外吸収色素の代表例の一つである。ナフタロシアニンは溶液中約 800 nm に主吸収帯が観測され、通常のフタロシアニンに比べてほぼ 100 nm 長波長シフトするものの、HOMO 準位が高くなり酸化されやすくなる問題があった。そこで、フタロシアニンのベンゼン環の代わりにアズレン環が縮合した化合物（アズレノシアニン）を設計した。密度汎関数理論計算では、アズレノシアニン Zn 錯体の HOMO 準位が -4.78 eV、LUMO 準位が -3.18 eV となり、構造異性体であるナフタロシアニンに比べて LUMO のエネルギーが低くなり、HOMO-LUMO ギャップが小さくなることが計算された。実際に、アズレノシアニン Zn 錯体を合成したところ、THF 溶液中で 934 nm に主吸収帯が観測された。薄膜状態の HOMO、LUMO 準位を UPS と吸収スペクトルから見積もったところ、HOMO 準位が -5.1 eV、LUMO 準位が -3.8 eV となった。この HOMO 準位はフタロシアニン亜鉛錯体と同程度であり、HOMO 準位が深い近赤外色素が得られることが明らかとなった。フタロシアニンの 4 つのベンゼン環の 1 つをアズレン環に置き換えた化合物も合成し、アズレン環による電子構造の変化を明らかにした（発表論文1）。

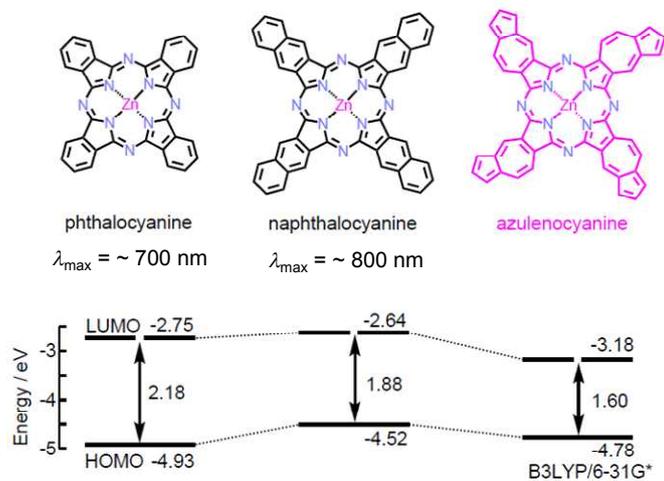


図1. (a) 密度汎関数理論計算による分子設計.

周辺置換基のないアズレノシアニンでは有機溶媒に対する溶解性が乏しく、また真空蒸着法による薄膜生成ができなかったため、周辺置換基を導入したアズレノシアニンを合成した。合成したtert-ブチル基やオクチル基を持つアズレノシアニンは一般的な有機溶媒に可溶であり、2価の金属イオンと錯体を形成した。Cu 錯体、Pd 錯体に対して C_{60} や C_{70} を n 型半導体としたバイレイヤー型有機薄膜太陽電池を作製したところ、変換効率は 0.17%と低いものの、開

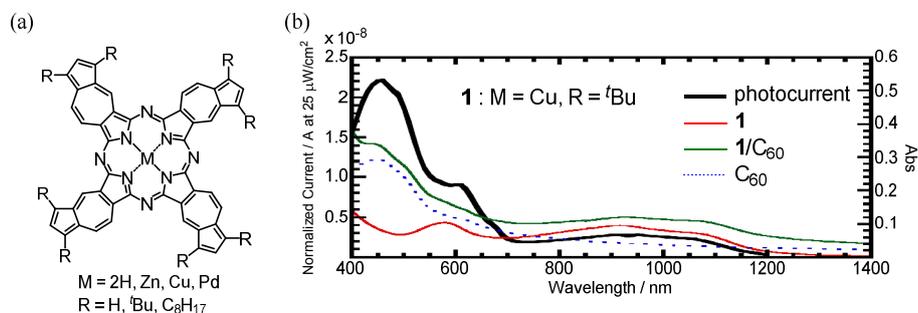


図2. (a) 合成したアズレノシアニンの分子構造. (b) Cu 錯体(1)と C_{60} との太陽電池の光電流アクションスペクトルと吸収スペクトル.

発したアズレノシアニンに由来する 1000 nm を超える近赤外領域での光電流を確認することができた。

研究テーマ B「芳香族性ヘミポルフィラジン」

ヘミポルフィラジンはフタロシアニンの誘導体だが、フタロシアニンよりも 2 電子多い 20 π 電子構造をとるためフタロシアニンとは大きく物性が異なり、これまで有機半導体材料としては注目されていなかった。ヘミポルフィラジンを 2 電子酸化させることができればフタロシアニンと同じ電子構造となり新しい有機半導体材料となる可能性がある。そこで、酸化還元活性なレゾルシノールユニットを 2 つ持つヘミポルフィラジン(2_{red})を設計し、2 電子酸化されたヘミポルフィラジン(2_{ox})の HOMO、

LUMO 準位を計算したところ、対応する 2 置換型フタロシアニン誘導体に比べて LUMO 準位が低く、小さな HOMO-LUMO ギャップになることが予測された。実際に化合物 2_{red} を合成し、DDQ などの酸化剤と作用させたところ、18 π 芳香族性ヘミポルフィラジン

(2_{ox})を得ることに初めて成功した。この化合物は、溶液中約 850 nm の近赤外領域に強い吸収帯を持ち、酸化還元を行うことで、電子構造をスイッチすることができることが明らかとなった(発表論文2、新聞掲載1)。酸化還元できるユニットをフェノールユニットに変えても芳香族性ヘミポルフィラジンが得られることがわかり、また、金属-炭素結合を持つ Pd 錯体を合成することもできた(特許出願1)。

芳香族性ヘミポルフィラジンとフタロシアニンの中間構造となる、フタロシアニンの 4 つのインドリンユニットの 1 つをレゾルシノールに置き換えた化合物(3)を合成した。単結晶 X 線構造解析や NMR 測定より、この化合物は 18 π 電子構造を有し、その芳香族性が置換基や溶媒で制御できることを見出した。

化合物 3 はクロロホルム溶液中 810 nm に主吸収帯を持ち、C₇₀とのバイレイヤー型有機薄膜太陽電池を作製し、開発した近赤外色素が p 型半導体として動作することが確認できた。

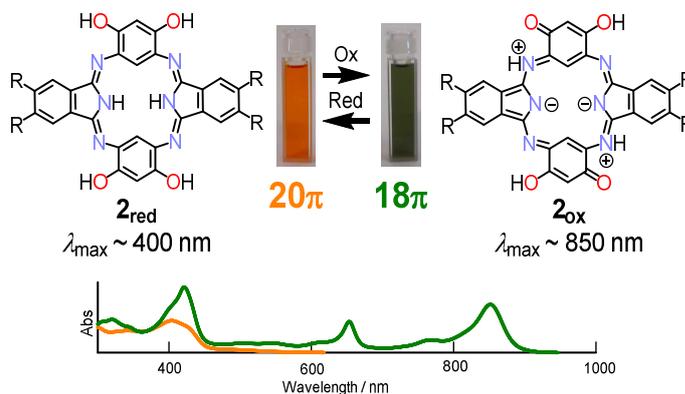


図 3. 芳香族性ヘミポルフィラジンの分子構造と溶液中の吸収スペクトル。

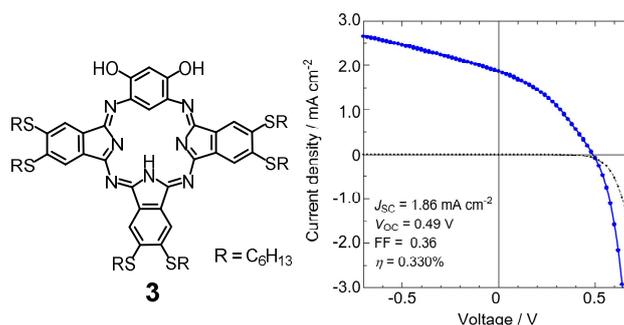


図 4. 化合物 3 の分子構造と C₇₀との太陽電池の I-V 特性。

研究テーマ C「拡張型フタロシアニン」

当初の研究提案にはなかったが、さきがけの研究期間の間に、新しい骨格を持つ近赤外吸収を持つフタロシアニン誘導体を開発することができた。フタロシアニンは、 18π 電子構造を持つが、 π 電子系を拡張することで近赤外領域に吸収を持つようになる。このような π 電子拡張型フタロシアニンはイソインドリンユニットを5つ持つスーパーフタロシアニンしか報告例がなかったが、通常フタロシアニンの合成条件下で新しいタイプの拡張型フタロシアニン(4)がごく少量得られることがわかった。この拡張型フタロシアニン 4 は2つの Mo や W を中心金属とする長方形の錯体で、その電子構造はスーパーフタロシアニンと同じ 22π 電子系であり、800-1200 nm の近赤外領域と紫外領域に強い吸収を持つが可視領域にはほとんど吸収がない、というユニークな性質を示した(発表文献3)。反応条件を検討したところ、グアニジン塩酸塩を用いることで 32% の収率で拡張型フタロシアニンが得られる条件を見つけた。拡張型フタロシアニン 4 と C_{60} とのバイレイヤー型有機薄膜太陽電池を作製したところ、拡張型フタロシアニン由来する 800-1200 nm の光電流を確認することができた。

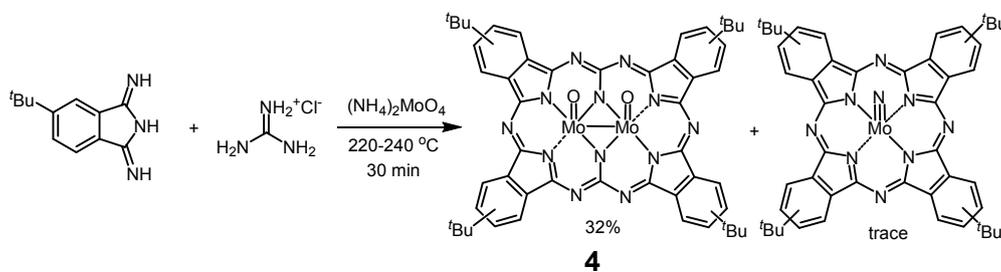


図 5. 拡張型フタロシアニン 4 の合成スキーム。

3. 今後の展開

有機薄膜太陽電池で 1000 nm を超える近赤外光を利用した例はほとんどなく、本研究によって近赤外色素を利活用する有機薄膜太陽電池を開発するための足掛かりを得たと考えている。しかしながら、開発した近赤外色素をドナーとしてフラーレンをアクセプターとしたバイレイヤー型素子では十分な変換効率が得られなかった。有機薄膜太陽電池の変換効率を上げるためには単分子の性質だけではなく、集合体としての薄膜状態の性質を向上させる必要がある。今後、開発した化合物の中心金属や周辺置換基を変えて薄膜状態の性質を制御して、変換効率の向上を目指す。フタロシアニン系色素は有機薄膜太陽電池のドナー材料だけでなく、色素増感太陽電池の色素としても用いられていることから、本プロジェクトで開発した色素骨格を利用して近赤外光を利活用する新規増感色素の開発への展開が可能と考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

本さきがけプロジェクトでは高効率有機薄膜太陽電池創出のための革新的有機 p 型半導体として、800-1200 nm の光を効率的に吸収し、フラーレン類を n 型半導体として用いた場合に高い光電変換を可能にする低分子系近赤外色素の開発を目的とした。本研究によって、近赤外領域に強い吸収帯を持つ新しいタイプのフタロシアニン誘導体の分子設計の指針を得るこ

とができたことは評価できると考えている。特に芳香族性ヘミポルフィラジンの研究に関しては論文発表後、複数の雑誌でハイライトされるなど、国内外で多くの注目を受けている。本プロジェクトをはじめまで太陽電池の研究経験がなかったが、プロジェクトを進めることにより、開発した近赤外色素を用いた有機薄膜太陽電池を作製し、最終的に1000 nmを超える近赤外領域での光電流を確認することができた。しかしながら、研究期間内で作製した素子の光電変換効率は十分に満足できるものではなかった。高効率の素子を開発することは今後の課題である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、フラレン類を n 型半導体として用いた場合に、LUMO 準位を下げることによって狭い HOMO-LUMO ギャップを持つような分子の設計・合成により、次世代有機薄膜太陽電池創出のための革新的有機 p 型半導体として、800-1200 nm の光を効率的に吸収し、高い光電変換を可能にする低分子系近赤外色素の開発を目指している。

これまでに、綿密な分子設計に基づいた近赤外色素の合成に成功し、当初の計画を概ね達成した。耐熱性・耐光性に優れた近赤外光を吸収するフタロシアニン誘導体として、アズレン縮合型、2 電子酸化されたヘミポルフィラジン、拡張型フタロシアニンの合成にチャレンジした。HOMO-LUMO ギャップを狭めて長波長化を達成したばかりでなく、開放電圧を高めるために HOMO を深めることも考慮し、有機薄膜太陽電池に適用が期待される新規なフタロシアニン誘導体の設計と合成検討を行った。具体的には、アズレン縮合型フタロシアニン誘導体の合成に成功し、1000nm 以上の近赤外領域の波長まで光電変換が起こることを実証できた。各種アズレノシアニン調製に成功し、当初計画にある赤外域に吸収を持つ色素を調製した。計画通りの p 型材料開発には成功し、新しい近赤外色素がいくつか合成されているが、太陽電池の高効率化にはつながっていない。地道な材料合成で成果を上げている点は評価したい。今後、n 型材料の設計を含めた取り組みによる最適化が重要となる。近赤外感度をもつ有機半導体を合成し、ヘミポルフィラジンは学会誌にも評価されている。1200nm までの感度を持たせる可能性を示した。さきがけ研究期間で、高 IF のジャーナルに複数掲載され、原著論文3報、特許2件、プレスリリース1件、受賞2件は十分評価できる。

一方、フタロシアニン系近赤外色素を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。アズレン縮合型フタロシアニン誘導体を用いて作製した有機薄膜太陽電池の高効率化を達成することができなかった。励起状態の寿命やエネルギーマッチング等を十分に考えて最適設計を行い、引き続き研究を進めてほしい。今後はこれまで得られた知見を詳細に検討し、新しいアイデアを創出してもらいたい。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、フタロシアニン系近赤外色素を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。そして、デバイス特性向上のためには、フタロシアニン誘導体の長波長化、深 HOMO 化、薄膜化した分子集合体としての物性も考慮して改良を図り、デバイス化についても更に経験を積み、安定(長寿命)で、高効率な太陽電池作成を合成化学者の立場から達成することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. A. Muranaka, M. Yonehara, M. Hirayama, A. Saito, N. Kobayashi, M. Uchiyama, "Synthesis and Electronic Properties of an Azulene-Fused Tribenzotetraazaporphyrin", *Chem. Lett.* 40, 714-716 (2011).
2. A. Muranaka, S. Ohira, D. Hashizume, H. Koshino, F. Kyotani, M. Hirayama, M. Uchiyama, "[18]/[20] π Hemiporphyrzine: A Redox Switchable Near-Infrared Dye", *J. Am. Chem. Soc.* 134, 190-193 (2012) (Highlighted in *JACS Spotlights* and *SYNFACTS*).
3. O. Matsushita, V. M. Derkacheva, A. Muranaka, S. Shimizu, M. Uchiyama, E. A. Luk'yanets, N. Kobayashi, "Rectangular-Shaped Expanded Phthalocyanines with Two Central Metal Atoms", *J. Am. Chem. Soc.* 134, 3411-3418 (2012).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2件

その他 特許出願1件(非公開)

1.

発明者: 村中 厚哉、内山 真伸、大平 詩野

発明の名称: 新規な化合物、及びその利用

出願人: 理化学研究所

出願日: 2011/9/9

出願番号: 2011-197711

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際会議招待講演

1. A. Muranaka, M. Yonehara, A. Saito, M. Uchiyama
Design, Synthesis, and Electronic Properties of Azulene-Fused Tetraazaporphyrins
3rd Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry, 2011, Parry Sound, Canada
2. A. Muranaka, F. Kyotani, M. Hirayama, M. Uchiyama
Synthesis and Electronic Properties of [18]/[20] π Hemiporphyrzines
7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2012, Jeju, Korea
3. A. Muranaka, M. Uchiyama
Design and Synthesis of Near-infrared Absorbing Phthalocyanine Analogues
The First SJTU-RIKEN Workshop on Energy and Environment, 2013, Shanghai, China

受賞

1. 第5回 PCCP Prize (2011/3/28)
2. 第4回 理研研究奨励賞 (2013/3/14)

新聞掲載

1. 「近赤外光吸収する色素:新化合物を合成」、2012年8月1日、日刊工業新聞