

平成 22 年 5 月 10 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008 ～ 2009

課題番号：20750150

研究課題名 (和文) 高効率光電変換のための 2 分子会合性フタロシアニン色素の構築

研究課題名 (英文) Development of Non-covalent Assemblies of Phthalocyanines for High Efficiency Photovoltaics

研究代表者

萬閑 一広 (MANSEKI KAZUHIRO)

大阪大学・先端科学イノベーションセンター・招聘准教授

研究者番号：30379135

研究成果の概要 (和文)：次世代太陽電池として注目されている色素増感太陽電池の高性能化を指向して、色素開発の課題となっている近赤外吸収材料の構築を行った。近赤外光領域での分光感度の広域化・高感度化をねらい、フタロシアニン誘導体の会合体構造に着眼した。フタロシアニン二分子間での非共有結合的な会合体構造制御が鍵となることを計算化学的手法により見出し、近赤外吸収材料の新たな分子設計に関する知見を得た。

研究成果の概要 (英文)： This study concerns development of near IR-absorbing materials, directed to the construction of high efficiency dye-sensitized solar cells, which is expected to open up next generation photovoltaics. The research focus is placed on phthalocyanine assemblies being used as near IR dyes with the aim to improve the photon absorption capability to longer wavelengths and higher light-to-electricity conversion efficiency. Density functional theory calculations give new criteria for molecular designs to create near IR-absorbing materials, *i. e.*, structural control of intermolecular non-covalent interaction of phthalocyanine dyes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：光電変換、近赤外色素、会合体、色素増感太陽電池

1. 研究開始当初の背景

次世代の太陽電池として、大量生産に向けた低コスト化の観点から、1991年にGrätzelらが発案した色素増感型太陽電池の開発に拍車がかかっている。光電変換効率を高める重要な要素技術のひとつは、光エネルギーを捕集する色素分子の構造最適化であり、下記2点の現状の中、本研究で新しい色素開発に着手した。

—色素開発の課題—

(1) 可視光の光増感色素として、400nm～700nmに分光感度領域を持つポリピリジル配位子のRu(II)金属錯体、有機色素（例えばシアノアクリル酸系色素）が開発された。一方、これら色素の多くは、芳香環から構成されるため、会合による溶解性低下を回避する必要が生じる。従って、分子内にかさ高い置換基を導入する方法や、コール酸などの共吸着剤を利用する方法が取られた。しかし、電池性能に寄与する半導体上の色素構造については学術的根拠が少ない。

(2) 太陽光スペクトルで高い割合を占める遠赤色光～近赤外光(700～800nm)の活用が不十分であった。この波長領域の光に応答する近赤外色素の開発が変換効率向上の鍵となる。これまでに亜鉛フタロシアニン誘導体、Squaraine有機色素などの研究が進められているが、分子内における π 電子系の拡張を概念とする数例に限られており、さらなる色素構築が望まれている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1)光電変換用のnarrow-band gap色素、すなわち新たなコンセプトに基づく近赤外色素材料の探索であり、(2)電池素子において光吸収の役割を担う色材分子間およびこれらとキャリア輸送材料との界面での電子的相互作用を解明する観点から高効率化の重要因子を明らかにする点である。

目的達成のためのアイデアは、酸化チタンなどの金属酸化物上においてフタロシアニン色素会合体構造を空間制御する点にある。分子内における π -結合拡張以外のコンセプトに基づいて、会合体構造を推定しつつ近赤外光吸収材料の開発を進めることを方針とした。色素増感太陽電池研究において、フタロシアニン会合体形成を利点として捉え、会合挙動を明確化し、電池性能向上のためのブレークスルーを目指す点が本研究の特徴である。

既に亜鉛フタロシアニン近赤外色素を用いた色素増感太陽電池は国内外でいくつか報告されており、例えばコール酸の使用や立体障害が期待される構造の導入で色素凝集を防ぐ方法やpush-pull置換基構造の導入での電子注入高効率化に着目した研究が行われており、いずれも単分子系での分子設計が重要視されている。一方、本課題での具体的な分子設計法として、フタロシアニン誘導体単分子の位置選択的ダイマー形成を誘発させることを考えた。コール酸などの共吸着剤は、分子会合抑制を目的として使用されるが、本研究では2分子会合のための重要なホスト分子とした。申請時点では、会合を促進させるひとつの方法として、例えば1分子内に電

子 rich な芳香環部分と、芳香環と隣接する電子欠乏部分の置換基を設計し、これらを介した2分子間 π スタッキングを形成させることを考えた。また、長鎖アルキル基などの導入によって会合を促進させることを考えた。

3. 研究の方法

(1) 第一段階として narrow-band gap 近赤外吸収材料の候補として π 電子骨格から成るフタロシアニン類の合成に着目した。特に、分子同士を linker で繋ぐ手法を用いず、2分子間での会合特性を生かし、色素会合体構造を空間制御できる系を探索した。分光学的観点から既知のフタロシアニン単分子の吸収スペクトルを考慮しつつ、分子間での電子的相互作用による影響を見出すため、溶媒効果などを調べ、波長シフトや吸光度の変化から会合挙動を明らかにした。

(2) 実際に素子作製の際使用する酸化チタン膜への吸着挙動を調べ、発光測定により色素会合体から酸化チタンへの電子注入の可能性について調べた。

(3) 計算化学的手法を実験系で発見した構造に適用し、分子間での会合形成に基づく電子状態の解明を進め、太陽電池分光感度の広域化・高感度化に寄与する分子構造設計について新たな学術的知見の収集を試みた。

4. 研究成果

(1) 合成により得た近赤外吸収材料は、遠赤色～近赤外領域にかけて吸収を示す亜鉛フタロシアニン誘導体であり、非極性溶媒中あるいは酸化チタンへの色素吸着の際、共吸着剤として使用されるコール酸の存在下で、非共有結合的に会合して特異な π スタッキング構造を形成することを見出した。例えばブトキシ基を置換基として有する亜鉛フタロシアニン誘導体、Zinc1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxyphthalocyanine では、MALDI-TOF-MASS スペクトルの結果(図1)から、ダイマーに由来するピークを確認した。

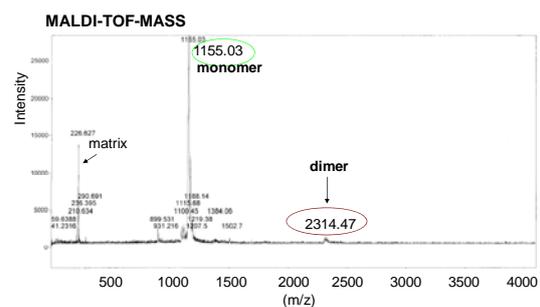
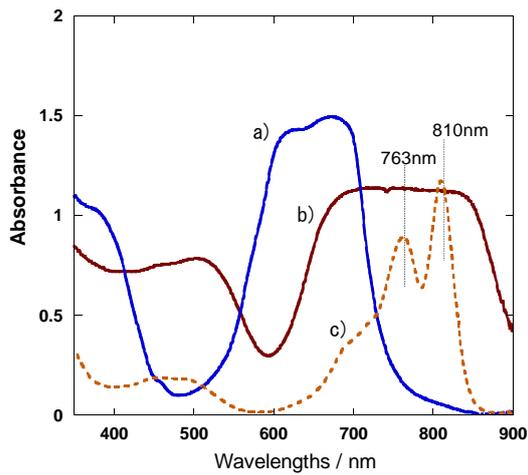


図1 MALDI-TOF-MASS スペクトル

この色素会合体は図2の点線c)で示すようにQ帯の位置する700-800nm付近のさらに長波長側に新たな吸収帯を示し、モル吸光係数が 10^5 程度と高いことを見出した。一方対応するメタルフリー配位子では会合しないことが判明し、Znイオンとブトキシ酸素原子との弱い配位結合形成が π スタッキング会合体形成に寄与するものとわかった。



- a) — Znフタロシアニン無置換体が吸着した酸化チタン膜の吸収 (Reference)
- b) — 合成したZnフタロシアニン (会合体) が吸着した酸化チタン膜の吸収
- c) - - - b)の色素のジクロロメタン中での吸収



図2 色素の吸収スペクトル

また、多孔質酸化チタンへの吸着挙動を調べた。亜鉛フタロシアニン会合体は溶液中、室温で発光を示す(ストークスシフトはかなり小さくRigidな会合体構造形成が示唆される)。一方、酸化チタン膜中では消光することから、この実験で用いた酸化チタンへの光励起による電子注入が可能であると示唆された。

(2) 実験事実として示された分子間で誘発される集合構造の発現について、研究協力者2名が保有する計算設備を利用して会合体の帰属を試みた。吸収スペクトルのシュミレーション解析から、分子軌道計算により判明した特徴の一例として、2分子会合体構造での重なり方、つまり置換基であるブトキシ基部分を含めた π スタッキングの位置選択的制御が吸収帯Redシフトの制御に重要であることを付きとめた。電子状態変化が二

分子間相互作用によるLUMOの安定化に起因すると考えられ、また、その他の特徴を見出すため、引き続き解析を続行している。

自然界の光合成中心において、電子的に相互作用し得る会合ユニットが、長波長光(近赤外光)の効果的捕集サイトとして、また、電荷分離中心として重要な構造因子となっていることを考慮すると、会合体構造形成を利点と捉えた本研究は意義深く、高効率光電変換が可能となる色素会合構造を見出す上で、今後さらなる発展が期待できるテーマである。色素増感太陽電池の効率向上に向け、酸化チタン-色素会合体および色素会合体-電解質間を含めた界面設計を考慮しつつ、素子作製・評価を行い会合状態での構造最適化を行うことが重要課題となる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1件)

- ①S. Yanagida, Y. Youhai, K. Manseki, 'Iodine/iodide-free dye-sensitized solar cells', Accounts of Chemical Research (2009), 42(11), 1827-1838. (査読有)

[学会発表] (計 2件)

- ①T. Yasuda, S. Yanagisawa, K. Manseki, S. Yanagida, Y. Morikawa,

'Theoretical Investigation of Phthalocyanine Dimers'

International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials

2010年6月1日、大阪大学コンベンションセンター

② 萬関一広

‘低コスト化を指向した固体型色素増感太陽電池の開発’

第 14 回ユニバーサルソーラーセル研究会
2010 年 5 月 28 日、じゅうろくプラザ（岐阜市文化産業交流センター）

〔図書〕（計 1 件）

① 萬関一広、柳田祥三

「最新太陽電池技術の徹底検証・今後の展開」
2008年11月発行 P.127-136（情報機構）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

萬関 一広 (MANSEKI KAZUHIRO)
大阪大学・先端科学イノベーションセンター・
招聘准教授
研究者番号：30379135

(2) 連携研究者

柳田 祥三 (YANAGIDA SHOUZOU)
大阪大学・先端科学イノベーションセンター・
特任教授
研究者番号：10029126

森川 良忠 (MORIKAWA YOSHITADA)
大阪大学・工学部・教授
研究者番号：80358184