

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02172

研究課題名(和文) 近赤外光吸収色素のバンドギャップ制御による未利用太陽光エネルギー変換

研究課題名(英文) Conversion of Unutilized Solar Energy by using Band-Gap controlled Near-IR Light Absorbing Dyes

研究代表者

木村 睦 (Kimura, Mutsumi)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：60273075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,700,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外光吸収色素を用いたエネルギー変換機能発現のため、色素構造の系統的な合成および構造・機能との相関に関し研究を進めた。特にフタロシアニン色素の構造探索に関し一群の成果を得ることができた。色素間相互作用・エネルギー準位および無機ナノ粒子表面への集積化構造の制御手法を開発し、有機系太陽電池および触媒性能の向上に成功した。これらの成果によって、今後未利用の近赤外光領域の高効率利用が可能となる。

研究成果の概要(英文)：Various results for molecular engineering of near-IR light absorbing dyes was obtained through the systematically synthesis and the investigation of structure-property relationships. Especially, novel phthalocyanines developed by this project showed excellent performances for light-harvesting unit in solar cells and catalytic site in nanospaced materials. These dyes can open new possibilities for various applications to utilize near-IR light energy.

研究分野：機能分子化学

キーワード：近赤外光 色素 フタロシアニン 太陽電池 触媒 相互作用 無機ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景
 太陽光に含まれる近赤外光はエネルギー密度が低く、シリコン太陽電池では光電変換できていない。地上に到達する太陽光の波長のうち40%程度は近赤外光領域にあるため、この領域を発電に使えるようになれば、太陽光エネルギーの有効利用拡大につながり次世代再生可能エネルギー源となる。近赤外光の効率的な利用のために、多接合太陽電池やナノ構造を用いた太陽電池が提案され活発な研究・開発が行われている。しかしながら、報告されている近赤外光領域の光電変換効率は低く十分な近赤外光の利用はできていない。

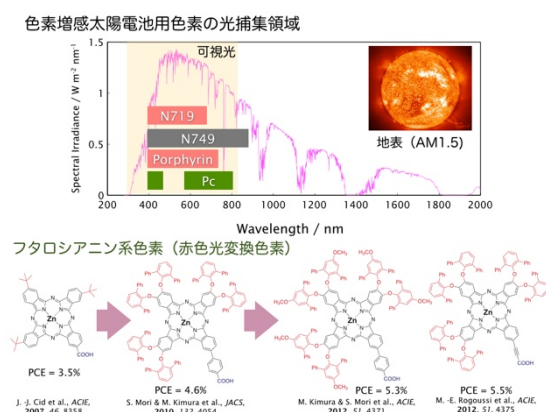


図1 太陽光スペクトルとフタロシアニン系色素の変換効率の変移

近赤外光を吸収できる有機色素として、シアニン化合物、ジチオール金属錯体、ナフトキノン化合物、ジインモニウム化合物、アゾ化合物、フタロシアニン化合物が知られている。これらの色素の中で、フタロシアニン化合物は高安定性や高吸収係数を持つことから、最も期待できる近赤外吸収色素である。フタロシアニン化合物は680nm付近にQ帯と呼ばれる吸収極大を持つ。この吸収極大の近赤外領域への長波長化は、 π 共役系の拡張およびフタロシアニン環への歪みの導入によって可能となる。例えば、ナフタレンへの拡張によってQ帯は100nm程度長波長化する。しかしながら、環拡張によって色素のHOMO準位の不安定化が生じ、太陽電池用色素として利用できない。太陽電池用色素開発は吸収波長の長波長化とともに、色素分子のバンドギャップの精密制御が必要となる。フタロシアニン化合物の長波長化は検討されてきているが、太陽電池への展開に必要なバンドギャップ制御を可能とする分子創製手法は断片的に報告されているのみであった。

1991年に色素増感太陽電池が報告されて以来(O'Reagan & Gratzel, *Nature*, 1991)、様々な色素が色素増感太陽電池用色素として用いられてきた。幅広い吸収領域を持つルテニウム錯体が増感色素として広く用いられ、

様々な最適化によって変換効率11%を超える色素増感太陽電池が報告されている。色素増感太陽電池の更なる高効率化のためには、ルテニウム錯体が十分変換できていない近赤外領域の高効率光電変換色素の開発が求められている。さらに、ルテニウム錯体の metal-to-ligand 遷移におけるモル吸光係数は、 $10000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度と小さく太陽光を吸収するためには酸化チタン膜の厚膜化が必要となる。これに対し、ルテニウム錯体の10倍以上のモル吸光係数を持つ金属ポルフィリン錯体や金属フタロシアニン錯体を増感色素として利用することができれば、酸化チタン膜の薄膜化が可能となりデバイス作製の簡便化に繋がる。カルボン酸などの吸着基を持つ金属フタロシアニン錯体も色素増感太陽電池の増感色素として用いられてきたが、錯体間の会合を制御することができず変換効率1%程度であった。2007年にフタロシアニン配位子の非対称化と吸着基の改善によって、3%程度の変換効率を示す亜鉛フタロシアニン錯体が報告された(Torres et al., *ACIE*, 2007)。しかしながら、錯体間の会合を抑制するための共吸着剤の使用が不可欠であり、3%以上の効率は得られていない。

近赤外領域光電変換色素の高効率化

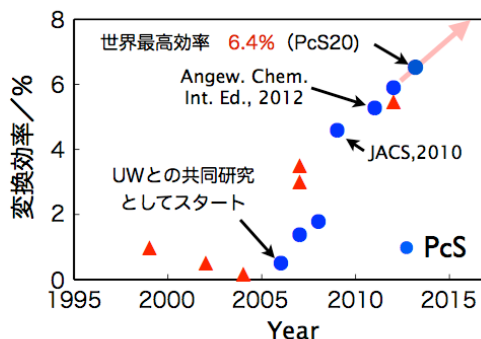


図2. フタロシアニン系色素の変換効率の推移

これに対し、代表者である木村が dendroliamer 等の金属錯体のナノ材料化で培った設計戦略 (*Chem. Commun.*, 1997, *Chem. Eur. J.*, 1999, *JACS*, 2001, *JACS*, 2002, *Chem. Eur. J.* 2009) と、分担者である森による電子寿命拡散測定を含む電子移動過程解析からの色素設計指針 (*J. Phys. Chem. B.*, 2006, *JACS*, 2006, *J. Phys. Chem. C.*, 2007, *Chem. Commun.* 2008, *JACS*, 2008) を融合・展開し、立体障害基によって空間的孤立化した三次元化亜鉛フタロシアニン錯体 **PcS6** を合成し変換効率4.6%を達成した (*JACS* 2010 前ページ図参照)。堅牢な金属フタロシアニン錯体が、従来の色素増感太陽電池で利用でき

なかった赤色領域の光電変換色素として認知され、金属フタロシアニン錯体周辺の三次元化が効率化のための分子設計指針であることを明確にした。次に、立体障害基への電子供与基の導入によって分光感度を向上させ、変換効率の改善 (**PcS15**: 変換効率 **5.3%**) と色素混合によるカクテル型太陽電池における効率向上を見いだした (*ACIE*, **2012**)。加えて、吸着基の変更および立体障害基の大きさの最適化を行った **PcS18** において変換効率 **5.9%** を達成した (*Chem. Eur. J.* **2013**)。さらに、周辺にアルコキシ基を導入した **PcS20** を合成し、変換効率の向上に成功した。**PcS20** の変換効率 **6.4%** は、金属フタロシアニン錯体を増感色素として用いた色素増感太陽電池において世界最高効率である (*Chem Commun*, **2014**)。分光感度の長波長化を目指し、色素増感太陽電池用亜鉛ナフタロシアニン錯体の合成を行った。**NcS2** を合成したところ、変換効率 **3.1%** を示し、**100nm** 程度の分光感度の長波長化に成功した。しかし、**NcS2** の Q 帯での分光感度は **60%** 程度であるため、色素構造変更が必要であることがわかった。

2. 研究の目的

近赤外光領域の高光電変換効率を得るために、密度汎関数理論に基づく電子状態計算法を援用しフタロシアニン配位子の色素増感太陽電池用 バンドギャップ制御手法 と酸化チタン表面における色素間距離・吸着角度等の 光電荷分離界面構造制御手法 を確立し、**900nm** まで分光感度 **80%** 以上を持つ近赤外光電変換色素群を獲得する。

3. 研究の方法

平成 27 年度は、**850nm** まで分光感度を持つ金属ナフタロシアニン錯体の変換効率向上のためのエネルギー準位の制御、酸化チタン上での吸着状態最適化および色素構造と変換効率との相関解析を実施した。色素増感太陽電池における分光感度 **60%** (現状) を **80%** 以上にするために、高収率非対称配位子合成手法開発および密度汎関数理論に基づく電子状態計算法による酸化チタン表面での色素吸着状態解析を進める。28 年度には、**900nm** まで分光感度を拡大できる配位子設計を行った。さらに、電荷分離状態の長寿命化のための電子供与性基と吸着基を併せ持つ色素および酸化還元電解質との相互作用の制御による高開放電圧化に関する検討を行った。29 年度には近赤外光領域のみに分光感度を持つ色素開発を実施した。得られた近赤外光変換色素を用いた色素増感太陽電池を用いた環境発電デバイスを試作した。

4. 研究成果

研究期間に得た代表的な成果を示す。

(1) 吸着基の変更による高効率化

酸化チタンへの吸着基をカルボン酸からピリジンに変更した **PcS23** を合成した。フタロシアニンと吸着基間をアセチレンで連結した **PcS23** は、**1sun** 下 **6.1%** の光電変換効率を示した。カルボン酸を持つ **PcS20** よりも吸着密度が低いにも関わらず、ほぼ同等の変換効率を示した。密度汎関数理論に基づく電子状態計算法による酸化チタン表面での色素吸着状態解析によって下記に示すように基底状態においても色素から酸化チタンへ配位結合を通じ電子の流れ込みがあることがわかった。この色素-酸化チタン間での電子的相互作用によって励起色素から酸化チタンへの電子移動が促進され、高い変換効率を得ることができた。

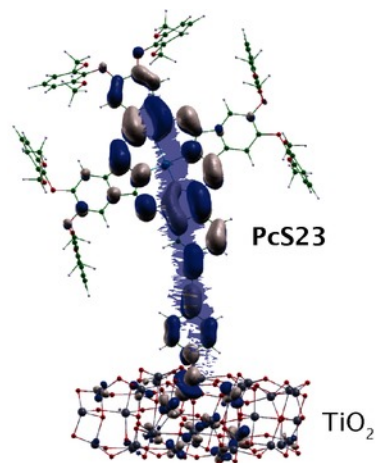


図 3. 酸化チタン上に吸着したピリジン基を持つ **PcS23**

(2) コバルト錯体系での高効率化

色素増感太陽電池の解放電圧は、酸化チタンのフェルミ準位と酸化還元電解質の酸化還元電位の差で決定される。そこで、解放電圧値の向上を目指してコバルト錯体を用いた色素増感太陽電池の評価を行った。これまでに合成してきた色素では、ヨウ素系では **5%** 以上の効率を示すものの、コバルト錯体系では **1%** 以下の効率しか示さなかった。そこで、下記に示すダブルアンカー型の **PcS25** を合成した。この色素を用いて作成した太陽電池は、コバルト錯体系で **3.0%** を示し、解放電圧も **686mV** とこれまでのフタロシアニン系色素増感太陽電池では最高値を示した。これにより、色素および酸化還元電解質との相互作用の制御による高開放電圧化に成功した。

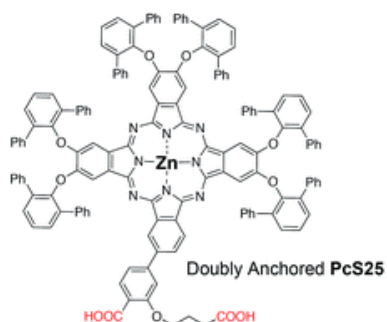


図4. ダブルアンカー型色素 PcS25

(3) 色素複合体による光電変換

非対称性フタロシアニン錯体の合成手法を開発し、フタロシアニンが光吸収できない領域を吸収することのできるポルフィリンとの色素複合体の合成を行った。フタロシアニンの原料となるフタロニトリルの立体障害を利用することにより、ABAB型非対称フタロシアニンの合成に成功した。逐次的なカップリング反応により下記に示す色素を合成し、色素増感太陽電池での性能評価を行った。分子サイズが大きいため酸化チタン上での吸着密度が低いため変換効率 3%程度であったが、近赤外光から可視光領域全体の光電変換が可能となった。

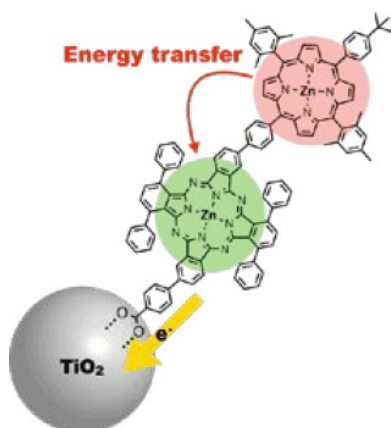


図5. ポルフィリン-フタロシアニン複合色素

(4) 環拡大化による分光感度の拡張

共役系の拡大による光電変換領域の拡張を目指し、下記の **NcS1** を合成した。環拡大により HOMO 準位が不安定化し、酸化還元電解質の酸化還元電位との差が 300mV 以下となった。太陽電池評価を行ったところ、変換効率 3.2%を示し、分光感度は目標の 900nm に達した。

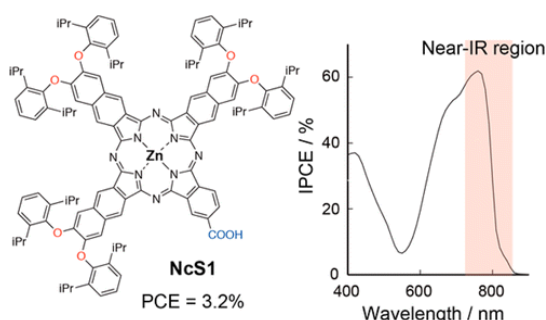


図6. ナフトロシアニン色素 NcS1

(5) 電荷分離状態の長寿命化のための電子供与性基と吸着基を併せ持つ色素

フタロシアニン環の α 位にチオフェンを導入した **α PcS1** を合成した。チオフェンの導入によってフタロシアニンとチオフェン間の電荷移動に基づく 450-550nm 付近にブロードな新たな吸収バンドの出現と Q 帯のブロード化と長波長化が得られた。この色素を用い太陽電池を作製したところ、変換効率 5.5%を示し、400-800nm の領域全体を光捕集できることを見出した。この成果は雑誌の表紙を飾った。

Hybrid Chromophore System

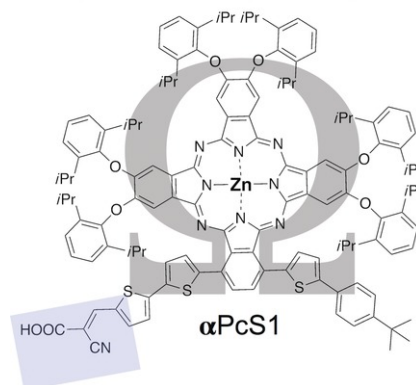


図7. DA フタロシアニン色素

(6) ドナー基を持つ非対称性フタロシアニン

トリフェニルアミンおよびカルバゾールを α 位に導入した色素を合成した。立体障害により選択的に下記に示す構造のみが得られた。この色素をペロブスカイト太陽電池のホール輸送層として利用したところ、変換効率は低いもののホール輸送層として機能することが明らかとなった。

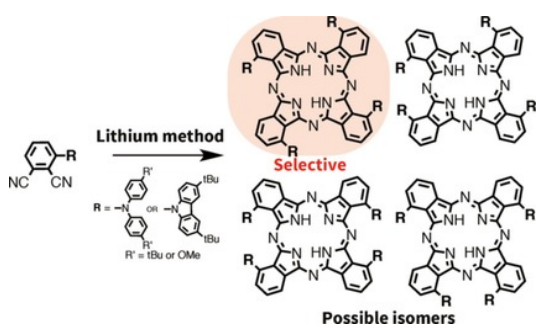


図 8. 非対称生フタロシアニン

(7) 超分子色素による光電変換

サブフタロシアニンにピリジンを導入し、溶液内で下記のような超分子色素を形成させ、酸化チタン上に吸着させた。太陽電池における分光感度スペクトルは、超分子色素の形成を支持していた。

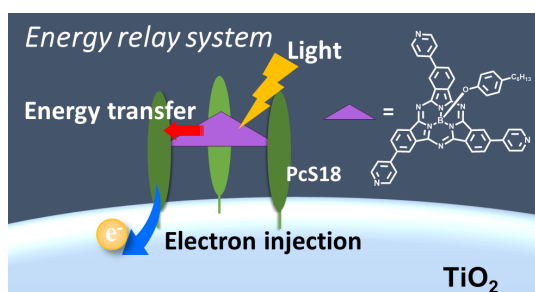


図 9. エネルギー移動による高効率化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 14 件)

- ① T. Kawata, Y. Chino, N. Kobayashi, and M. Kimura, Increased Light-Harvesting in Dye-Sensitized Solar Cells through Förster Resonance Energy Transfer within Supramolecular Dyad Systems, *Langmuir*, 2018, in press.
- ② R. Tamura, T. Kawata, Y. Hattori, N. Kobayashi, M. Kimura, Catalytic Oxidation of Thiols within Cavities of Phthalocyanine Network Polymers, *Macromolecules*, 2017, 50, 7978-7983, 査読あり
DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01713
- ③ R. Tamura, T. Kono, S. Mori, M. Kimura, Structural Effect of the Pendant Unit in Thiocyanate-Free Ru^{II} Sensitizers on the Dye-Sensitized Solar Cell Performance, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 43, 5041-5046, 査読あり
DOI: 10.1002/ejic.201700809
- ④ S. Yamamoto, K. Kuribayashi, T. N. Murakami, E. Kwon, M. J. Stillman, N. Kobayashi, H. Segawa, M. Kimura, Regioregular Phthalocyanines Substituted with Bulky Donors at Non-Peripheral Positions, *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23, 15446-15454, 査読あり
DOI: 10.1002/chem.201703105
- ⑤ M. Kimura, H. Suzuki, Y. Tohata, T. Ikeuchi, S. Yamamoto, and N. Kobayashi, Carbazole-fused Zinc(II) Phthalocyanine Sensitizers, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2017, 6, 544-550, 査読あり
DOI: 10.1002/ajoc.201600609
- ⑥ T. Ikeuchi, J. Mack, T. Nyokong, N. Kobayashi, and M. Kimura, Aggregation Control of Robust Water-soluble Zinc(II) Phthalocyanine-based Photosensitizers, *Langmuir*, 2016, 32, 11980-11985, 査読あり
- ⑦ S. Yamamoto, A. Zhang, M. J. Stillman, N. Kobayashi and M. Kimura, Low-symmetrical Ω -shaped Zinc Phthalocyanine Sensitizers having a Panchromatic Light Harvesting Property for Dye-sensitized Solar Cells, *Chemistry-An European Journal*, 2016, 22, 18760-18768 (Selected as frontispiece), 査読あり
DOI: 10.1002/chem.201603705
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b03552
- ⑧ T. Kono, N. Masaki, M. Nishikawa, R. Tamura, H. Matsuzaki, M. Kimura, S. Mori, Interfacial Charge Transfer in Dye-Sensitized Solar Cells Using SCN Free Terpyridine Coordinated Ru Complex Dye and Co Complex Redox Couple, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8, 16677-16683, 査読あり
DOI: 10.1021/acsami.6b03712
- ⑨ T. Ikeuchi, S. Mori, N. Kobayashi, and M. Kimura, Low-symmetrical Zinc(II) Benzonaphthoporphyrzine Sensitizers for Light-Harvesting in Near-IR Region of Dye-Sensitized Solar Cells, *Inorganic Chemistry*, 2016, 55, 5014-5018, 査読あり
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00562
- ⑩ H. Suzuki, N. Kobayashi, and M. Kimura, Contorted Arenes-fused Metallophthalocyanines, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2016, 5, 506-512, 査読あり
DOI: 10.1002/ajoc.201500532
- ⑪ H. Suzuki, K. Kawano, K. Ohta, Y. Shimizu, N. Kobayashi, and M. Kimura, Topological Control of Columnar Stacking made of Liquid-Crystalline Thiophene-fused Metallonaphthalocyanines, *ChemistryOpen*, 2016, 5, 150-156, 査読あり
DOI: 10.1002/open.201500205
- ⑫ S. Yamamoto, S. Mori, P. Wagner, A. J.

Mozer, and M. Kimura, A Novel Covalently Linked Zn Phthalocyanine-Zn Porphyrin Dyad for Dye-sensitized Solar Cells, *Israel Journal of Chemistry*, 2016, 56, 175-180, 査読あり

DOI: 10.1002/ijch.201500023

- ⑬ M. Kimura, Y. Tohata, T. Ikeuchi, S. Mori, Zinc Phthalocyanine Sensitizer having Double Carboxylic Acid Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-based Redox Electrolyte, *RCS Advances*, 2015, 5, 82292-82295, 査読あり

DOI: 10.1039/C5RA16610A

- ⑭ T. Ikeuchi, S. Agrawal, M. Ezo, S. Mori, M. Kimura, Enhanced Charge Separation Efficiency in Pyridine-anchor Phthalocyanine Sensitized Solar Cells by Elongation of Linker Length, *Chem. Asian J.*, 2015, 10, 2347-2351, 査読あり

DOI: 10.1002/asia.201500756

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 睦 (KIMURA Mutsumi)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：60273075

(2) 研究分担者

森 正悟 (MORI Shogo)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：10419418

小林 長夫 (KOBAYASHI Nagao)

信州大学・繊維学部・特任教授

研究者番号：60124575