

令和元年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04187

研究課題名(和文) マグネシウムポルフィリン錯体を用いた高信頼性低分子塗布型有機薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of highly reliable solution-processed small-molecule organic thin-film solar cells

研究代表者

松尾 豊 (Matsuo, Yutaka)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任教授

研究者番号：00334243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：低分子塗布型有機薄膜太陽電池に用いられる電子ドナーとして、マグネシウムポルフィリン誘導体を合成した。特に、ジケトピロロピロール(DPP)とよばれる有機色素を2つあるいは4つ三重結合を経て連結した誘導体を合成した。これらを電子ドナー、フルーレン誘導体を電子アクセプターとして用いたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池において、最高7.40%のエネルギー変換効率を得ることに成功した。また、マグネシウムポルフィリン錯体に対応する亜鉛錯体よりも高い溶解性、長い励起状態寿命をもつことを明確にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自然界でも光合成で用いられるマグネシウムポルフィリノイドを人工的な太陽電池で用いることの有用性を示すことができた。これにより、軽量でフレキシブルな有機薄膜太陽電池に、自然界でも用いられている物質を光電変換材料としてを適用することへの道筋をつけた。環境に優しい有機色素を用いた有機薄膜太陽電池が実用化されれば、環境や景観への負担が少ない発電施設やIoTなどの自立電源へ利用されるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：We synthesized magnesium porphyrin derivatives as electron donors used for small-molecule solution-processable organic thin-film solar cells. Especially, we synthesize these derivatives by using two or four diketopyrrolopyrroles (DPPs) organic dyes connected to the porphyrin cores through triple bonds. In bulk heterojunction organic thin-film solar cells using these porphyrins as electron donors and fullerene derivatives as electron acceptors, we achieved 7.40% power conversion efficiency. We also revealed that magnesium porphyrins have higher solubility and longer excitation lifetime than zinc congeners.

研究分野：材料化学, 有機化学, 物理化学

キーワード：ポルフィリン 電子ドナー 有機半導体 フルーレン 色素 有機薄膜太陽電池 有機系太陽電池 有機薄膜太陽電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

人類は太陽光エネルギーを電気エネルギーに変える研究を止めてはならない。化石資源は様々な化学物質を作り出すための大切な資源であり、できる限り発電に使わないようにして後世に残すべきである。また、シェール革命などに付随して時々聞かれる太陽電池研究開発不要論にも影響されてはならない。事実、世界の太陽電池の需用は拡大を続け、2014年に設置された太陽電池のキャパシティーは52GWであり、これは2013年と比較し30%増しであるし、5年前と比べて6倍以上である。この拡大していく需用は各国のエネルギー政策に後押しされた形でもあるが、太陽電池の高い発電コスト(製造コストや設置コスト)の負担は大きく、我が国の電力の固定価格買取制度にも無理が生じ始めている。

有機薄膜太陽電池は塗布プロセスにより安価に製造でき、軽量であることから設置コストも低くなると期待されて世界中で研究が行われてきた。そのエネルギー変換効率は10%を超え、商業的な実用可能性は実証されたといえる。しかしながら、変換効率が10%を超える狭バンドギャップ高分子を用いた有機薄膜太陽電池は、安定性とコストに問題を抱えている。真に実用可能な有機薄膜太陽電池をつくるためには、安定性の確保の重視に立ち返って、有機電子共役系化合物半導体のさらなる合目的な設計、有機材料化学だけでなく錯体化学や配位化学の知見を活かす挑戦的な取り組み、および、有機発電層周辺の電荷選択捕集材料に新規無機材料やナノカーボン材料を積極的に活用する検討が必要となる。

## 2. 研究の目的

これまでの常識ではマグネシウムポルフィリンは不安定であると考えられてきた。しかし、有機薄膜太陽電池で高い開放電圧を得るためHOMO準位を下げたポルフィリン(例えば、図1に示すテトラエチルポルフィリン)においては、マグネシウム錯体でも大変に安定であることを見いだした。本研究では研究例の少ないマグネシウムのポルフィリン錯体を特に用いて、錯体化学、有機電子科学、分子集合科学の立場から、優れた有機電子ドナーを開発する。マグネシウム錯体に着目するのは次の4つの理由からである：a) 自然界の光合成において葉緑素がマグネシウムポルフィリノイドを用いていること；b) マグネシウムが軽い元素(有機半導体を構成する元素では炭素、窒素、酸素の次いで軽い)であるため、一重項励起状態の寿命が長いこと；c) マグネシウムに配位する溶媒分子の脱着により溶解度を変えたり、固体表面への吸着が行えるという配位化学・錯体化学の知見を有機電子デバイスの世界に導入できること；d) 原料の塩化マグネシウムは製塩の副産物であり、目指す実用化を考慮しても問題ないこと。

本研究では、次に述べることを目的・目標とし、真に実用化可能な有機薄膜太陽電池を開発目指す。1) 有機発電層に用いる有機半導体の最大の特長は、有機物であるがゆえに塗料のように印刷やスプレー塗布が可能になる点である。素子の耐久性も考慮して、可溶性低分子電子ドナーを用いることとし、低分子化合物の中では10万 $M^{-1}cm^{-1}$ 以上の大きな吸光係数をもつポルフィリン誘導体を用いる。これまでに開発された可溶性ポルフィリン誘導体の電子ドナーとしては、我々の熱変換型テトラベンゾポルフィリン(5.4%)、Pengらにより今年報告された亜鉛ポルフィリン誘導体(7.4%)が高い変換効率を示すが、本研究では、亜鉛より軽い元素であるため一重項励起状態の寿命が長くなるマグネシウムを用いる。これまでに、溶解性を確保するためのトリイソプロピルシリル(TIPS)基と、共役系拡張および分子間相互作用増強のための置換フェニル基を導入し、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)と同等の変換効率を得ることに成功している。しかし、TIPS基の溶解度向上効果は強すぎると感じており、本研究ではTIPS基を保護基と捉え、脱離させるTIPS基を鍵とした新たな合成戦略の確立を目指す。このような検討に

より、自然界の光合成でも用いられているマグネシウムポルフィリン誘導体について、分子設計と配向制御からその能力を最大限に引き出し、高い変換効率と耐久性を兼ね備える電子ドナー材料を開発することを本研究の目的とする。

### 3. 研究の方法

実用化を目指す有機薄膜太陽電池に用いる電子ドナー材料として、吸光係数が大きくかつ HOMO が深いマグネシウムテトラエチニルポルフィリンを基本骨格とする可溶性電子ドナーを開発する。Mg 中心には溶媒分子が配位可能で、THF を加えた有機溶媒中で塗布成膜に問題ない溶解度を与えることがこれまでにわかっている。なお、溶媒が配位した錯体の X 線結晶構造解析にも成功している。錯体を基板に塗布した後、基板を加熱することにより配位溶媒を除去することも確認しており、本系は潜在顔料としても用いることができる。これまでに TIPS 基を可溶化基としてトランス位に用いた Mg-TIPSTEP(既に東京化成から試薬化・販売済)を開発し、P3HT と同等の変換効率を得たが、Mg に配位する溶媒分子による溶解度向上で十分であり、本研究では TIPS 基を取り外し、それを基点とした材料開発を行う。化合物 1 はジピロリルメタンと TIPS プロピナルの反応による環化、Mg の導入、臭素化の 3 段階で比較的高収率で合成できる。この原料化合物も東京化成において大スケール合成され、販売されている。本研究では化合物 2 の TIPS 基をフッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムにより外して化合物 3 へ誘導し、ハロゲン化アリールを用いてアリール基を導入して化合物 4 を合成する。この方法により、性質や大きさの異なる 2 種類の電子共役系を互いにトランスの関係にもつマグネシウムテトラエチニルポルフィリンが合成される。そのため、電子供与的および電子求引的な電子共役系をそれぞれに導入し、バンドギャップが狭く、長波長光を吸収できる可溶性低分子ドナー材料が合成できることになる。異なる 2 種類の電子共役系をもつ化合物を系統的に合成し、有機薄膜太陽電池を作製して特性を評価する。また、2 種類の電子共役系の大きさのバランスを変え、ホール輸送に有利なポルフィリンコアの重なりが大きい系や面外配向制御が可能になる系を見つけ出す。

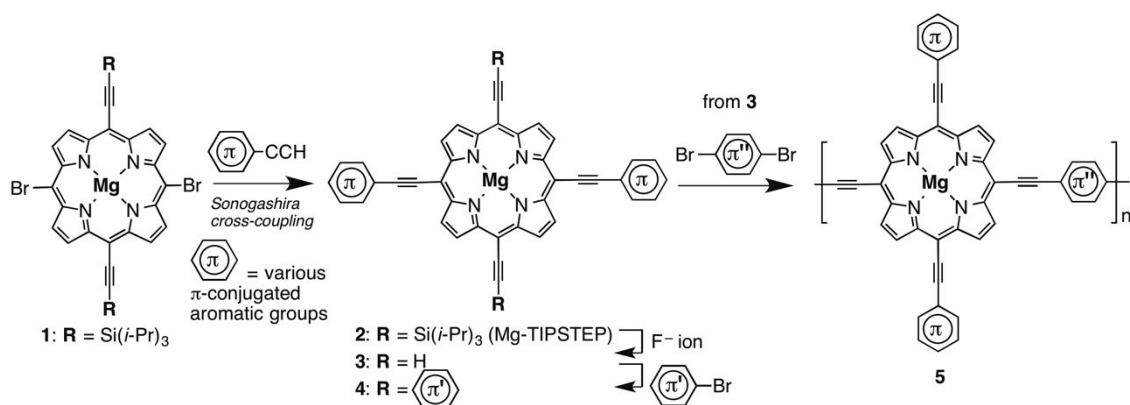


図 1 . マグネシウムテトラエチニルポルフィリンをコアとする電子ドナー材料の合成

また、本研究では素子の耐久性向上を重視するために、主として低分子電子ドナーの開発に注力するが、挑戦的な分岐課題として、マグネシウムポルフィリンを主鎖に含む高分子電子ドナーの合成検討も行う(化合物 5, 図 1)。こうしたポリマーの多くは溶解度に問題をもつが、本系では主鎖に Mg 原子があるため、溶媒分子を配位させて溶解度を向上させて塗布に用いた後、加熱により配位溶媒分子を除去できる。その他、低分子電子ドナーの開発において、対称型テトラアリールエチニルポルフィリンのマグネシウム錯体を合成して用いることも併せて検討する。この場合の合成ルートは、化合物 3 からの合成も可能であるほか、テトラ TIPS エチニルポルフィ

リンの合成，TIPS 基の除去，4 つのアリール基の導入である．シンプルな形状を有する材料が最終的に残る可能性も考慮してこの検討を行う．

#### 4．研究成果

(1) 先行研究においてマグネシウムポルフィリンはテトラエチニル基を導入することで安定性が向上し，配位溶媒を用いることで溶解度の向上およびモルフォロジーの制御ができることを明らかにしている．ここで，長波長光吸収能を志向し，架橋先にアクセプター部位としてジケトピロロピロール (DPP) を導入することで 1000 nm と近赤外光吸収材料を実現した．ピリジンを追加することで高い溶解度も獲得でき，変換効率は 5.73% となった．さらに，このデバイスの色は濃いグレーであり，高層ビルのガラスなどに使用しやすい有用な材料であると言える (図 2) ．

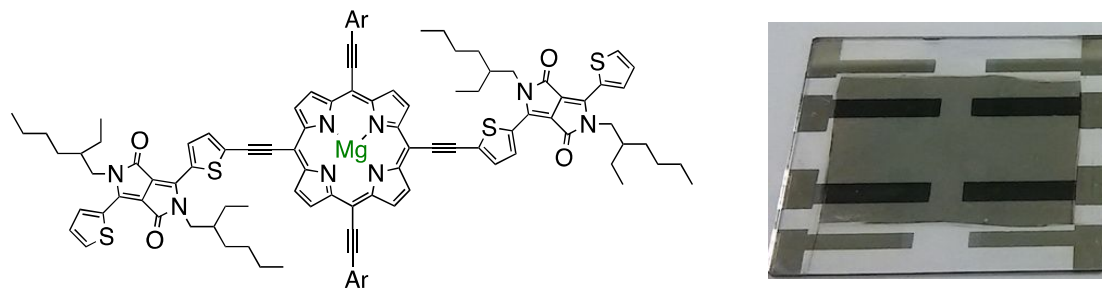


図 2，DPP をアクセプターとして用いたマグネシウムポルフィリンとその成膜後のデバイス

(2) 基礎物性として単純なフェニル基を 4 つもつテトラエチニルポルフィリンを合成し，マグネシウム錯体と亜鉛錯体の励起寿命を比較した．亜鉛錯体が 2.8 ns の励起寿命をもつところ，マグネシウム錯体は 7.4 ns の励起寿命をもつことがわかった (図 3)．より長く励起状態にあることは，有機薄膜中でアクセプター分子との電荷分離において有利に働くと考えられる．また，マグネシウム錯体，亜鉛錯体はそれぞれ 6 配位，4 配位をとりやすいことから，マグネシウムポルフィリンの平面の上下に配位子が配位しやすく，溶解度が高くなる傾向があることを明らかにした．このことも塗布プロセスにおいて有利であると考えられる．

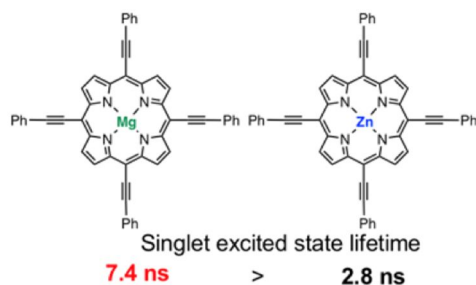


図 3 励起寿命の比較

(3) マグネシウムポルフィリンをコアとする低分子ドナー材料を開発するにあたり，ジケトピロロピロール部位を 4 つもつ誘導体を新たに設計・合成した．ドナー部位であるマグネシウムポルフィリン中心部と，アクセプター部位である辺縁の 4 つのジケトピロロピロールをアルキニル(三重結合)で結ぶことにより，この化合物は長波長の光を効率よく吸収することがわかった．また，ドイツの研究者との共同研究により，分子が光を吸収した後の励起状態や電荷分離状態の寿命などを明らかにした．この新しいマグネシウムポルフィリン分子を電子ドナーとした有機薄膜太陽電池を作製し，溶媒蒸気アニールなどによりモルフォロジーを制御することで，低分子ドナ

ーを用いた有機薄膜太陽電池としては比較的高い値である最高 7.40%のエネルギー変換効率が得られることを明らかにした。

## 5 . 主な発表論文等

### [雑誌論文](計 8 件)

Huan Wang, Qihui Yue, Takafumi Nakagawa, Anna Zieleniewska, Hiroshi Okada, Keisuke Ogumi, Hiroshi Ueno, Dirk M. Guldi, Xiaozhang Zhu, Yutaka Matsuo, Star-shaped Magnesium Tetraethynylporphyrin Bearing Four Peripheral Electron-accepting Diketopyrrolopyrrole Functionalities for Organic Solar Cells, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 4072-4083. 査読有

DOI: 10.1039/c8ta10710f

Takafumi Nakagawa, Huan Wang, Anna Zieleniewska, Hiroshi Okada, Shinobu Aoyagi, Dirk M. Guldi, Yutaka Matsuo, Magnesium Tetra(phenylethynyl)porphyrin: Stepwise Synthetic Route, Crystal Structures, and Longer Singlet Excited State Lifetime than Zinc Congener, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 3032-3039. 査読有

DOI: 10.1002/asia.201800994

Hao-Sheng Lin, Yutaka Matsuo, Functionalization of [60]Fullerene via Fullerene Cation Intermediates, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11244-11259. 査読有

DOI: 10.1039/C8CC05965A

Hiroshi Ueno, Kouya Uchiyama, Yue Ma, Keita Watanabe, Kenji Yoza, Yutaka Matsuo, Hiroshi Moriyama, Octaalkoxyfullerenes: Widely LUMO-Tunable  $C_{2v}$ -Symmetric Fullerene Derivatives, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 10655-10659. 査読有

DOI: 10.1021/acs.joc.8b01485

Xiao-Yu Yang, Hao-Sheng Lin, Il Jeon, Yutaka Matsuo, Fullerene-Cation-Mediated Noble-Metal-Free Direct Introduction of Functionalized Aryl Groups onto [60]Fullerene, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3372-3376. 査読有

DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01295

Yutaka Matsuo, Hiroshi Okada, Yasuhiro Kondo, Il Jeon, Huan Wang, Yun Yu, Takeshi Matsushita, Motoki Yanai, Toshiaki Ikuta, Anthracene-based Organic Small-molecule Electron-injecting Material for Inverted Organic Light-emitting Diodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 11810-11817. 査読有

DOI: 10.1021/acsami.8b00603

小汲佳祐, 藤巻康人, 中川貴文, 松尾 豊, 大気中光電子分光収量分光分析による有機薄膜半導体のエネルギー準位の測定, *分析化学*, **2018**, 67 巻 11 号, 647-651. 査読有

<https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.67.647>

Keisuke Ogumi, Takafumi Nakagawa, Hiroshi Okada, Ryohei Sakai, Huan Wang, Yutaka Matsuo, Substituents Effect in Magnesium Tetraethynylporphyrin with Two Diketopyrrolopyrrole Units for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 23067-23077. 査読有

DOI: 10.1039/C7TA07576F

Zong-Jun Li, Sisi Wang, Shu-Hui Li, Tao Sun, Wei-Wei Yang, Kazutaka Shoyama, Takafumi Nakagawa, Il Jeon, Xiaoniu Yang, Yutaka Matsuo, Xiang Gao, Regiocontrolled Electrosynthesis of [60]Fullerene Bisadducts: Photovoltaic Performance and Crystal Structures of  $C_{60}$  *o* Quinodimethane Bisadducts, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8676-8685. 査読有

DOI: 10.1021/acs.joc.7b01732

### [学会発表](計 17 件)

Keisuke Ogumi, Takafumi Nakagawa, Hiroshi Okada, Yutaka Matsuo, Improvement Solubility in Asymmetric Tetraethynylporphyrin Derivatives for Solution-processed Organic Solar Cells, 日本化学会第 99 春季年会, 2019

中川貴文, 王 歆, 岳 后慧, Anna Zieleniewska, 岡田洋史, 小汲佳祐, 上野 裕, Dirk M. Guldi, 朱 曉張, 松尾 豊, 4 つの DPP テトラエチニル基で架橋されたマグネシウムポルフィリンの合成とその太陽電池特性, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019

Keisuke Ogumi, Takafumi Nakagawa, Hiroshi Okada, Yutaka Matsuo, Magnesium Tetraethynylporphyrin Derivatives for Small Molecule Organic Solar Cells, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2018

Keisuke Ogumi, Takafumi Nakagawa, Hiroshi Okada, Yutaka Matsuo, Tetraethynylporphyrin Derivatives and Application for Solution-processed Organic Solar Cells, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic

Chemistry 2018 (IKCOC-2018), 2018

中川貴文, 王 歆, Anna Zieleniewska, 岡田洋史, 青柳 忍, Dirk M. Guldi, 松尾 豊, テトラエチニルフェニルマグネシウムポルフィリンの合成と機能開発, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018

小汲佳祐, 藤巻康人, 中川貴文, 松尾 豊, 大気中光電子収量分光装置を用いた有機半導体材料の固体・薄膜状態でのエネルギー準位の測定法, 日本分析化学会年会第 67 年会, 2018  
Yutaka Matsuo, Magnesium Porphyrin Complexes as Electron Donors for Organic Solar Cells with Near IR Light Absorption, 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), 2018

Yutaka Matsuo, Magnesium Tetraethynylporphyrins for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-10), 2018

Yutaka Matsuo, Substituents Effect in Magnesium Tetraethynylporphyrin for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, 233rd Electrochemical Society (ECS) Meeting, 2018

Hao-Sheng Lin, Yutaka Matsuo, Guan-Wu Wang, Electrochemical Synthesis of Carbonyl [60]fullerene derivatives, The 98th CSJ Annual Meeting, 2018

Takafumi Nakagawa, Keisuke Ogumi, Hiroshi Okada, Huan Wang, Yutaka Matsuo, Magnesium Tetraethynylporphyrins Linked with Diketopyrrolopyrroles for Small Molecule Organic Solar Cells, The 98th CSJ Annual Meeting, 2018

松尾 豊, フラーレンカチオン中間体を経るフラーレンの機能化, 第 54 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2018

Yutaka Matsuo, Keisuke Ogumi, Hiroshi Okada, Takafumi Nakagawa, Fullerene Cation-Mediated Demethylation/Cyclization to 5- and 7-Membered Cyclo[60]Fullerene Derivatives, 231st Electrochemical Society (ECS) Meeting, 2017

Takafumi Nakagawa, Keisuke Ogumi, Hiroshi Okada, Wang Huan, Yutaka Matsuo, Syntheses of Porphyrin Derivatives for Organic Solar Cells via TIPS-Mg-Porphyrin, The 78th JSAP Autumn Meeting, 2017

Takafumi Nakagawa, Keisuke Ogumi, Hiroshi Okada, Yutaka Matsuo, Syntheses of Low-bandgap Magnesium Porphyrins for Organic Solar Cells, The 78th JSAP Autumn Meeting, 2017

松尾 豊, 有機薄膜太陽電池の開発と応用, NEDO ベンチャー企業等による新エネルギー技術革新支援事業第 1 回有識者会議, 2017 年

Yutaka Matsuo Magnesium Complex of Diporphyrins with Long-Wavelength Light Absorption for Organic Solar Cells, International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines-9(国際学会), 2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 新規なポルフィリン誘導体, ポルフィリン誘導体の製造方法, ドナー材料, 光電変換装置, および光電変換装置の製造方法

発明者: 松尾 豊, 中川貴文, 小汲佳祐,

権利者: 東京都立産業技術研究センター

種類: 特許

番号: 特願 2018-117844,

出願年: 2018

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.matsuo-lab.net>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

(2) 研究協力者

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。