

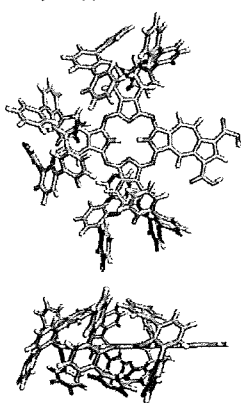
## 1. 研究の目的

色素増感太陽電池はその製造コストが安価になることが期待されていることから、次世代太陽電池として注目されている。高性能色素増感太陽電池を創出するためには、光吸収特性・HOMO, LUMO 準位を制御した新しい色素が必要とされている。これまでに増感色素としてルテニウム系金属錯体が多く使用されてきたが、希少金属を含むためにより安価で高性能な色素分子が求められている。本研究では、ルテニウム錯体の代替となり得る新規の有機光吸収材料の開発を目的とした。高効率増感色素として必要とされる性質として、①太陽光スペクトルの広い波長範囲の光を吸収できること、②励起された状態から半導体への電子移動が効果的に起こること、③電子を半導体に渡した酸化種が電解液中の還元剤により、還元種に再生されること、④増感色素が照射下で長時間安定に存在すること、などが挙げられる。本研究では特に①に着目し、近赤外領域まで光吸収する有機色素分子の合成法の確立を目指した。

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

**【分子設計】**太陽光スペクトルの広い波長範囲の光を吸収するためには、近赤外領域まで光吸収する有機色素分子が必要になるが、近赤外有機色素は一般的に熱や光に不安定であるため、実用可能な色素はこれまで多くは開発されていなかった。筆者らはこれまでにフタロシアニンのテトラアザポルフィリン骨格にアズレンを縮合させることで、近赤外領域に広く強い吸収を持つ安定な有機色素を開発してきた。本研究では、アズレン・フタロシアニンを組み合わせた骨格を利用して、高性能増感色素を設計した。ドナー・ $\pi$  共役系・アクセプターから構成される増感色素を用いた太陽電池がよい効率を示すことから、ドナー部位としてのベンゼンユニット、アクセプター部位としてのアズレンユニットが導入された非対称フタロシアニン誘導体を以下のように設計した。色素が会合すると増感色素としての性能が下がることから、ドナー部位には電子供与性のかさ高い置換基を導入して会合されにくくした。また、色素が電極に効率よく吸着させるためにカルボキシル基が導入されたアズレンを設計した。

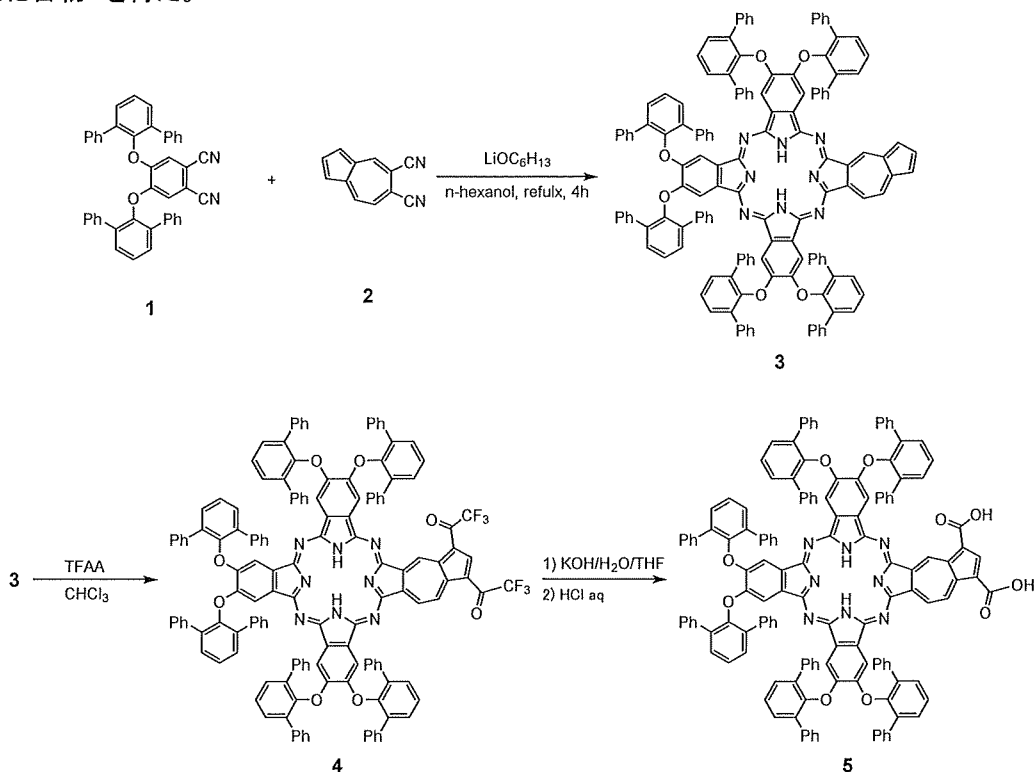
### 本研究における分子設計



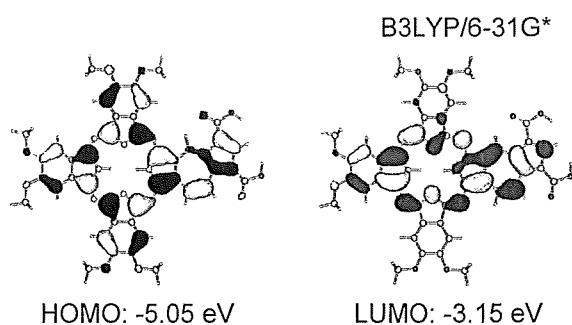
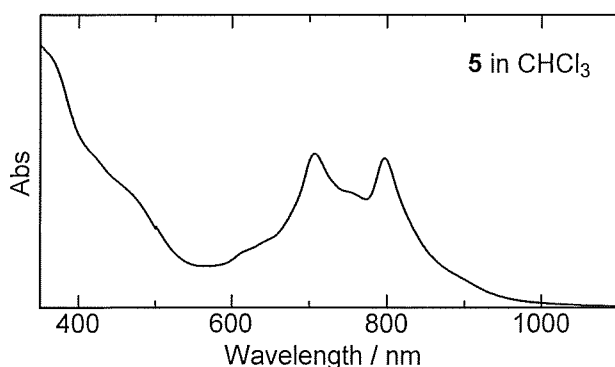
- 【ドナー部位】
  - ・かさ高い置換基によって会合を防ぐ
- 【 $\pi$ 共役系】
  - ・テトラアザポルフィリン骨格を使って HOMO-LUMO遷移の長波長化
- 【アクセプター部位】
  - ・アズレンを使ってHOMO-LUMO遷移を更に長波長化
  - ・アンカーユニットを用い電極に固定化
- 【中心金属】
  - ・ベースメタルを使って HOMO, LUMO準位の微調節

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

【合成】既知法により合成したフタロニトリル (1) とジシアノアズレン (2) を 3 : 1 のモル比で混合して反応したところ、3種類 of フタロシアニン誘導体が得られた。シリカゲルカラムクロマトグラフィー、サイズ排除カラムクロマトグラフィーによって、アズレンユニットが一つ導入されたフタロシアニン誘導体 (3) を分離した。化合物 3 をクロロホルム中トリフルオロ酢酸無水物と反応させることで、アズレンの 1, 3 位にトリフルオロアセチル基が導入されたフタロシアニン誘導体 (4) が合成された。化合物 4 を 10% 水酸化カリウム水溶液とテトラヒドロフランを混合した溶液で反応させることで、カルボキシル基が導入された化合物 5 を得た。



【吸収スペクトル特性・分子軌道計算】カルボキシル基が導入された新規色素5は約 1000 nm の近赤外領域から紫外領域までの光を吸収できることがわかった。通常 of フタロシアニンは主吸収帯を約 700 nm に持つが、この吸収帯は分子の対称性が高いために二重縮退している。非対称の骨格を持つ化合物5では縮退がとけるため約 800 nm と約 700 nm の 2 つの吸収帯に分裂し、通常 of フタロシアニンに比べてより広い波長範囲の光を吸収できる。密度汎関数理論によりモデル化合物の分子軌道を計算したところ、通常 of フタロシアニンよりも長波長の光を吸収する原因は、アズレンユニットを導入することで LUMO 準位が低下することであることを明らかとした。



### 3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、アズレン・フタロシアニンを組み合わせた骨格を利用して新規な色素増感太陽電池用色素を合成した。アズレンユニットが一つ導入されたフタロシアニン誘導体を合成し、電極に効率よく吸着させるためのカルボキシル基を導入する合成法を開発した。合成した新規色素はクロロホルム中、約 1000 nm の近赤外領域から紫外領域まで吸収帯を持つことが明らかとなり、太陽光スペクトルの広い波長範囲の光を吸収する高性能増感色素として期待できる。今後、合成した色素を用いて色素増感太陽電池素子を作成し、光電変換特性を明らかにする予定である。変換効率を上げるためには、合成した色素を金属錯体にするなどで分子軌道準位を微調整するなど、更なる分子設計が必要と考えている。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

##### 1. 社会的価値

色素増感太陽電池は、酸化チタン、増感色素、ヨウ素系電解質など、資源的な制約が少ない低コスト材料で構成されており、高温・高真空プロセスを必要とせず、大量生産に適した構造であることからモジュールの生産コストを無機系太陽電池に比べて大幅に下げる可能性がある。色素増感太陽電池の効率を向上させる方法の一つとして、近赤外領域までの光を吸収できる色素を用いることが考えられている。本研究では、近赤外吸収増感色素の候補の一つであるフタロシアニン色素の吸収波長をさらに長波長にシフトさせる方法を見出した。

##### 2. 学術的価値

フタロシアニン色素は、その分子構造・電子構造がクロロフィルと似ていることから増感色素として期待されているが、通常フタロシアニン系色素を用いた色素増感太陽電池は、色素が会合しやすいこと、励起状態から半導体への電子移動が効率的に起こらないことなどから、他の代表的な増感色素と比べると低い変換効率にとどまっていた。本研究の分子設計によって高効率増感色素が合成されることを証明できれば、優れた有機色素を合理的開発するための新しい指針を与えることになり、基礎化学的分野だけでなく、機能性有機色素を必要とするオプトエレクトロニクス分野にも影響を与えることが期待される。

##### 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

###### 論文予定(未発表)

1. Atsuya Muranaka, Koichiro Mikami, Machiko Hirayama, Takara Yagi, Masanobu Uchiyama, " Design and Synthesis of Azulene-fused Tribenzotetraazaporphyrins for Dye-sensitized Solar Cells" , to be submitted.

###### 学会発表

1. 村中厚哉, 齊藤麻美, 京谷史子, 平山真智子, 内山真伸, "低分子系有機近赤外線吸収材料の設計と合成", 第9回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 京都, 2012年5月31 - 6月1日.
2. Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, " Design, Synthesis, and Electronic Properties of Near-infrared Absorbing Phthalocyanine Analogues" , The 7th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-7), Singapore, 11-14, December, 2012.