

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
大阪府立大学 大学院工学研究科	准教授	前田 壮志

研究テーマ

近赤外光吸収色素を利用した可視光透明な有機太陽電池の開発

研究報告

## 1. 研究の背景と目的

近赤外光は太陽放射エネルギー量の約50%を占め、それを有効に活用することで有機太陽電池(OPV)の効率化が見込める上、可視光透明な太陽電池への展開も期待される。近年、近赤外吸収シアニン系色素(Würthner, *Chem. Mater.*, 2014, 26, 4856.)やインディゴ色素骨格含有共役系ポリマー(Seki, *Polym. Chem.*, 2013, 4, 484.)を用いたOPVが報告され、近赤外光電変換の可能性が示された。これら有機材料に近赤外光吸収を求めるには、その分子のHOMO-LUMOバンドギャップを近赤外光のエネルギー相当まで低下させる必要がある。従来、共役長の拡張や電子供与及び受容成分間の分子内電荷移動により、吸収の近赤外化が行われている(Wang, *Chem. Asian J.*, 2010, 5, 1006.)。しかし、吸収の長波長化と引き換えに、HOMO準位は不安定化し、色素自体の安定性が低下する上、光電変換能への悪影響が避けられない。現状では、この近赤外吸収材料に見られる“長波長化”と“HOMO準位の不安定化”のトレードオフを分子設計の観点で根本的に解決する手段は見出されておらず、新規な近赤外光吸収材料の設計戦略の提案が望まれる状況にあった。

色素分子が近接するとクロモフォア固有の光吸収に代わって、励起子相互作用に基づく吸収の分裂が見られる。これまでに申請者は光電変換材料への応用を指向し、複数のクロモフォアを分子内に持つ色素及び共役系高分子を研究してきた。分子内で2つのクロモフォアを持つマルチクロモフォア系においても励起子カップリングは生起し(Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 4454.)、各クロモフォアの分子内配向を操ることで、吸収波長制御が原理的に可能であるとの知見を得た。この系では励起状態における相互作用により新たな光吸収能が付与されるので、分子自体のHOMO準位は影響されない(Maeda, *Org. Lett.*, 2011)。これらの研究から、本研究では、分子内に配置したクロモフォア間での励起子相互作用により、“長波長化”と“HOMO準位の不安定化”のトレードオフから脱却した近赤外光吸収光電変換材料の創製を目的とした(図1)。

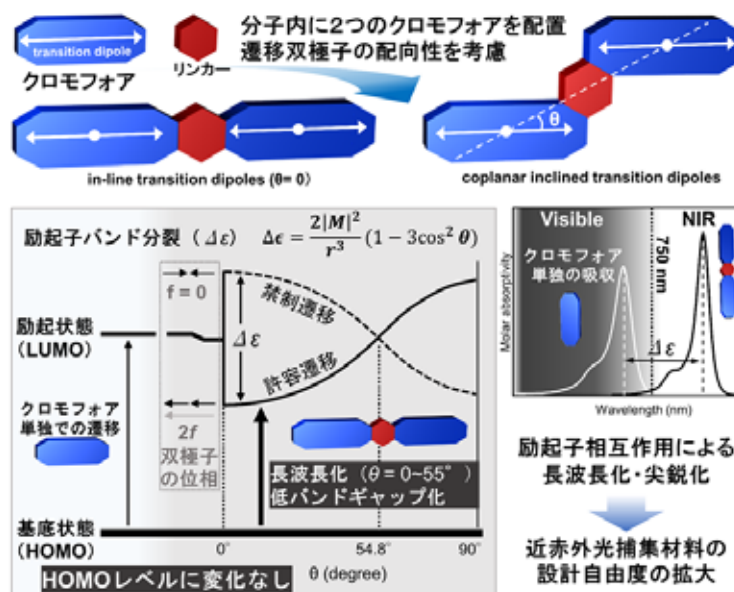


図1. 励起子相互作用による近赤外色素の創製

## 2. 研究成果および考察

励起子カップリング理論によれば、遷移双極子が大きいほど励起子分裂のエネルギーギャップは拡大する。よって、分子内電荷移動による強く鋭い吸収を示し、大きな遷移双極子を有するスクアレン

(SQ)色素をクロモフォアに採用した(図2)．2つのSQクロモフォアを直線的及び同一平面傾斜状に連結した色素の合成に成功した．2つのクロモフォアを持つ色素は，SQ単独の吸収より長波長側の近赤外領域と短波長側の可視光領域に2つの鋭く強い吸収を示した．この2つの吸収は，分子内にある2つのクロモフォア

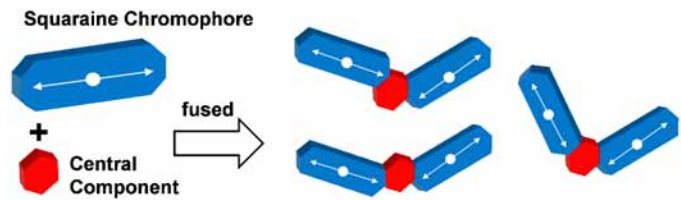


図2. スクアレン発色団からなる2発色団型色素

間での励起子カップリングによるDavydov分裂であることが理論計算から明らかとなった．2発色団系色素の酸化電位はSQ単独のものと一致していることが電気化学測定から明らかとなった．このように，分子内に2つのクロモフォアを配置することで，基底状態のエネルギーを一定に保ちつつ，吸収波長を長波長化させて，色素に近赤外吸収能を付与することに成功した．さらに，クロモフォアの配向性が励起子相互作用による吸収帯の分裂に及ぼす効果について検討するために2つのクロモフォアの配向性が異なる4タイプの2発色団型色素を合成した．いずれの色素もクロモフォア間の励起子相互作用により分裂した吸収帯を持っていたが，Davydov分裂で生じた長波長側と短波長側の吸収強度が大きく異なることが明らかとなった．2つの発色団がほぼ直線状に連結した2発色団型色素の場合，長波長側の吸収帯の吸光度が大きくなり，屈曲した配向を持つ2発色団型色素では低波長側の吸収帯の吸光度が大きくなった．このように，発色団の配向性を制御することで，色素の吸収特性を変化させることが明らかとなった．

本研究で開発した2発色団型色素は励起子相互作用によって吸収帯が分裂するため，基底状態のエネルギー準位が不安定化することなく，吸収端が近赤外光領域へとシフトすることが前項で確認された．2発色団型色素群の最高被占軌道(HOMO)のエネルギーはフラレン誘導体を電子アクセプターとした有機太陽電池の電子ドナーに相当であり，バルクヘテロ接合型太陽電池を作製，評価した．その結果，2発色団型色素からなるセルは，単一の発色団からなる色素を用いたセルに比べて，高い開放電圧および短絡電流密度を持ち，結果として高い性能を示した．これらの結果は，2発色団型色素のエネルギー準位や吸収端の広帯域化と長波長化に起因するものであり，創製した色素群が近赤外光電変換材料として高い機能を有することが示された．以上から励起子相互作用の精密操作に基づく近赤外吸収色素の設計指針が近赤外光電変換に有効であることを明示した．また，励起子相互作用によって吸収帯の広帯域化する2発色団型色素を利用して，色素増感太陽電池を作製し，光捕集域の拡大が光電流の増大と変換効率の向上に繋がるとを明らかにした(図3)．

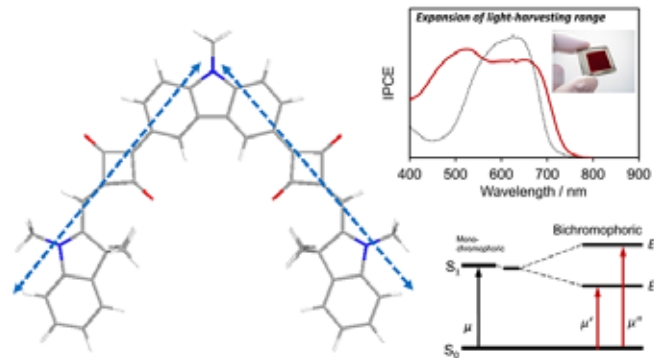


図3. 分子内励起子相互作用を示す色素を用いた有機太陽電池

2発色団型色素では，励起子相互作用による吸収帯の分裂によって，吸収帯は長波長化しうが，用いる発色団本来の吸収帯が遠赤色/近赤外光領域であれば，HOMO準位の不安定化を伴わずに可視光透明な色素薄膜の作製に繋がると期待される．本研究では，卓越した近赤外光吸収能を持つ単一発色団型SQ色素の合成と有機薄膜太陽電池への適用についても検討した．用いたSQ色素は溶液中で883 nm，フィルム状態では991 nmに極大吸収を示した．クロロホルム溶液の写真(図4B)が示す通り，吸収帯は近赤外光領域にあるため，可視光透明であった．この色素とフラレン誘導体を光活性層としたバルクヘテロ接合型太陽電池を作製した．図4Cに写真を示すように，電極部を除いてほぼ透明なテストセルであった．このセルを疑似太陽光照射下で評価すると，色素の光吸収領域に分光感度が見られ(図4E)，この色素が電子ドナー材料として機能することが明らかとなった．現状ではセルの変

換効率は低く、改善する必要があるが、可視光透明な有機太陽電池の作製に成功した。

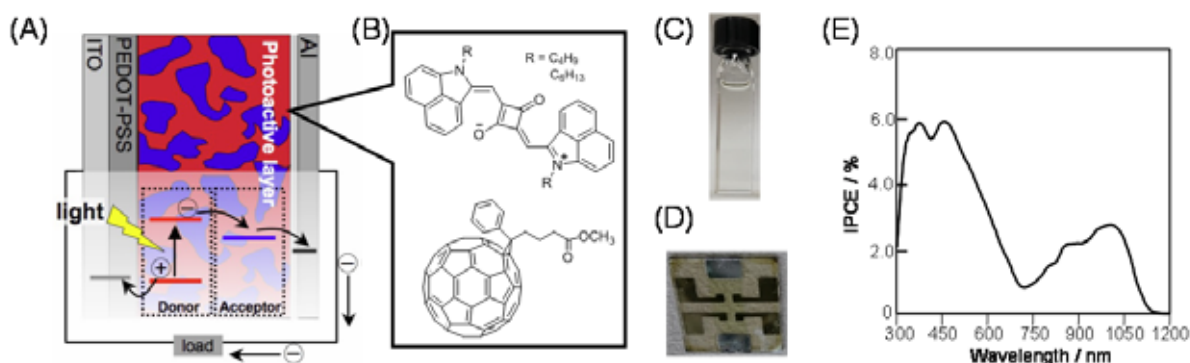


図 4. (A) バルクヘテロ接合型太陽電池の構成, (B) 光活性層に用いた電子ドナー性近赤外光吸収色素と電子アクセプター性フラーレン誘導体の構造, (C) 用いた色素のクロロホルム溶液 (5  $\mu\text{M}$ ) の写真, (D) テストセルの写真, (E) テストセルの分光感度曲線

### 3. 将来展望

本課題では、励起子相互作用による Davydov 分裂に着目して、色素の光吸収領域のモディフィケーションに焦点を当て、光電変換デバイスへの展開を模索した。励起子相互作用によってもたらされる効果は、吸収帯の分裂だけでなく、2つの発色団間で非局在化・分裂した励起状態の形成に伴う特異な蛍光発光や特異な励起状態ダイナミクスに表れる。本課題を進める過程で、2発色団型色素において Kasha 則に反した異常な蛍光特性を観測した。これは特異な励起状態に起因していることは明らかではあるが、詳細は不明である。発色団の近接がそれらの励起状態に及ぼす効果を明示し、その効果が光誘起電子移動に基づく光電変換デバイスに如何に作用するかを明らかにすることが、有機薄膜太陽電池の新展開に繋がると期待している。

一方、デバイスへの展開に目を向けると、本研究で得られた色素群を用いたデバイスの光電変換効率は低いものの、分光感度曲線の立ち上がり波長は 1100 nm 程度であり、近赤外フォトディテクターへの展開も可能である。本研究で得られた知見をもとに、分子内に配置したクロモフォア間での励起子相互作用により、“長波長化”と“HOMO 準位の不安定化”のトレードオフから脱却した近赤外光吸収有機材料を開発できる。それら色素はセキュリティ用途、生体イメージングや光線力学的治療等に高い潜在性を有する上、1  $\mu\text{m}$  を超える領域に光吸収能を持つ堅牢な色素の創出も期待され、学術・産業的な視点からも波及効果が期待できる。

### 4. 研究発表

#### 【原著論文】

1. Takeshi Maeda, Tay V. Nguyen, Xixi. Chen, Kyohei Miyanaga, Hiroyuki Nakazumi, Shigeyuki Yagi, Suraj Soman, Ayyappanpillai Ajayaghosh, Intramolecular Exciton-Coupled Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 122, 21745–21754 (2018).

#### 【学会発表】

1. Takeshi Maeda, Kyohei Miyanaga, Yuki Kuwano, Xixi Chen, Shigeyuki Yagi, Synthesis of Intramolecular Exciton-Coupled Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2018
2. 前田壮志, 小田侑哉, 八木繁幸, 分子内励起子相互作用を示す 2 発色団型スクアレン色素の合成と光物理特性, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018 年
3. 木下早紀, 前田壮志, 八木繁幸, 対称型スクアレン色素で構成された二発色団型色素の合成と光学特性, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018 年