

# 新規 拡張ポルフィリン類を用いた光合成型太陽電池の構築

## Construction of Photovoltaic Cells Using Novel p-Expanded Porphyrins

愛媛大学大学院理工学研究科 准教授  
山田 容子

Associate Professor, Ehime University, Graduate School of Science and Engineering  
Hiroko Yamada

### 1. 研究概要

緑色植物や光合成細菌で営まれる光合成は、光エネルギーを電気エネルギー、化学エネルギーに効率良く変換するシステムにより、地球上の生き物全ての生命を支えている。光合成反応中心では、クロロフィル類、キノン、カロテノイドなどの色素がタンパク質中に一定の距離配向で埋め込まれており、太陽光によって色素が励起され、電子が色素間を一定方向にほぼ定量的に流れることにより、最終的に水と二酸化炭素から酸素とデンプンを創り出している。本研究では、このような光合成の仕組みを模倣することにより、高効率光電変換システムを構築することを目的とする。具体的には、電極上に数種類の色素を組織的に組み合わせ、光を照射することによって多段階電子移動を引き起こし、一定の方向性を持った電子の流れによって、電気エネルギーを効率よく取り出す人工光合成系を構築する。

### 2. Abstract

In photosynthetic reaction centers of green plants and photosynthetic bacteria, photo energy is converted to electrochemical energy in good yields by effective energy transfer and electron transfer processes. Artificial photosynthesis mimicking the photosynthetic process is very attractive to solve the energy and environmental problems and has been applied to the development of organic solar cells by many researchers. The purpose of this research is the construction of highly efficient photovoltaic cell by mimicking the highly efficient electron transfer reactions of natural photosynthesis using the novel p-expanded porphyrins with electron donor/acceptor molecules, including the design and synthesis of the porphyrins, the development of the preparation method of porphyrin films on optically transparent electrodes, and the evaluation of photoelectrochemical response of the cell using the electrodes modified with porphyrin films.

### 3. 研究目的

近年有機半導体を利用した有機薄膜太陽電池が注目され実用化を視野に入れて活発に研究されている。有機薄膜太陽電池に用いられる有機半導体は、

- 1) 溶液塗布による導電性高分子
- 2) 真空蒸着による低分子有機半導体

を用いた系が主流であるが、導電性高分子は、分子構造が不定で精製が困難であること、低分子有機半導体は平面性が高く精製が難しく、塗布に不向きである、という欠点を有する。そこで今回我々は、**溶液塗布により作成された低分子有機半導体を用いて有機薄膜太陽電池を構築すること**を最終目標に研究を行った。高い光電変換効率を有する有機薄膜太陽電池に求められるのは、できるだけ広い領域の光を利用すること、効率よく電荷分離し、生じた電荷が高効率で陽極と陰極に運ばれることである。そこで以上の点を考慮し、

- 1) 可溶性前駆体を利用した、溶液塗布可能な 共役拡張低分子有機半導体の合成

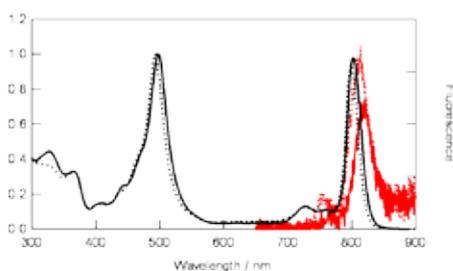
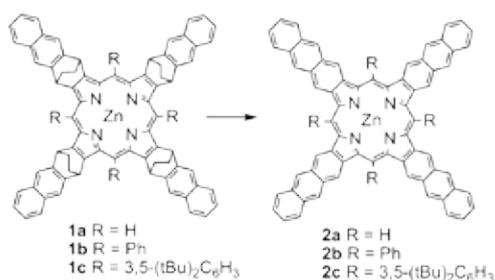


Figure 1 アンストラポルフィリン 2 の合成と吸収 (black line) 及び蛍光スペクトル (red line); solid line: 2b; broken line: 2c.

- 2) 高効率電荷分離を目的としたドナー - アクセプター系の構築

- 3) 溶液塗布による光電変換デバイスの作成の研究を行った。

### 4. 研究経過

- 1) 可溶性前駆体を利用した、溶液塗布可能な 共役拡張低分子有機半導体の合成

ペンタセン、フタロシアニン、ベンゾポルフィリンは、アモルファスシリコンに匹敵する導電性を有する有機半導体として注目されているが、平面性の高い構造のために通常の溶媒への溶解度が低い。すでに当研究室では加熱によりベンゾポルフィリン (BP) へと変換可能な BP の可溶性前駆体 (CP) の合成に成功しており、CP の溶液塗布及び加熱により変換した BP の有機薄膜トランジスタ (OFET) は優れた特性を示すことがこれまでにわかっている。そこで今回さらに 共役の拡張したテトラアンストラポルフィリン **2** やベンゾポルフィリンブタジインダイマー **4** を前駆体 (**1**, **3**) から合成することに成功した (Figure 1, 2) [参

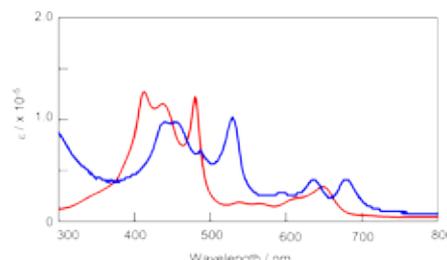
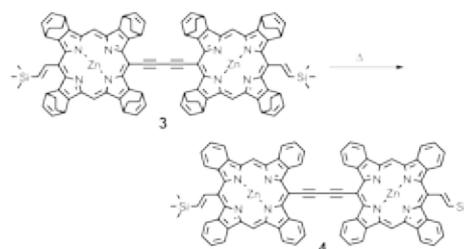


Figure 2 前駆体 3 から BP ダイマー 4 への変換と吸収スペクトル (red line: 3; blue line: 4)

考文献 3,12] .ポルフィリン **1** は 800 nm 付近に強い吸収をもち, またダイマー**2** は幅広い吸収を持つことが特徴である .

また, 光で変換可能な前駆体の合成も行った . 熱の代わりに光を使うことでパターンニングが可能になり, また, プラスチックなどの熱可塑性基板上に, 半導体薄膜を作成することも可能になる . そこで光でペンタセンへと変換可能な前駆体 **5** を合成し定量的にペンタセン **6** へと変換することに成功した (Figure 3)[1, 2] . この光反応を利用したペンタセン薄膜の OFET は  $0.34 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  の電荷移動度を達成した[11] . しかしながらペンタセンは大気中不安定であるため, 酸素に対して安定なチオフェン連結アントラセン **7** のジケトン前駆体 **8** を合成し, 大気下での光による変換にも成功した [5] .

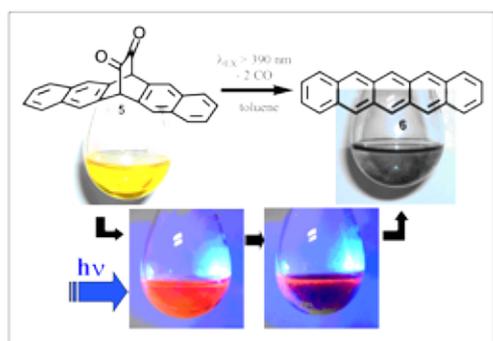
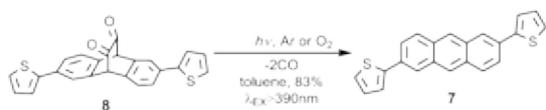


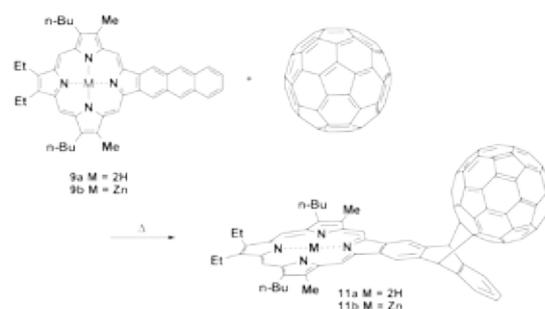
Figure 3 ジケトン前駆体 **5** のトルエン中の光反応

さらに我々はこのジケトン脱離反応をポルフィリンへと応用することに成功した . モノアンスラポルフィリン **9** のジケトン前駆体 **10** の Soret 帯や Q 帯を光照射することで, 効率よく **9** へと変換することに成功した .



## 2) 高効率電荷分離を目的としたドナー - アクセプター系の構築

これまでに様々な高効率電荷分離の達成と超寿命化をめざした様々なドナー - アクセプター系が報告されている . 特にフラレンは再配列エネルギーが小さいため優れたアクセプターとして知られている . 今回我々は, モノアンスラポルフィリン **9** とフラレンとの Diels-Alder 反応を利用した簡便なドナー - アクセプター化合物 **11** の合成に成功し, 分子内電子移動について詳細に検討した .



## 3) 溶液塗布による光電変換デバイスの作成

有機薄膜太陽電池を作成する前段階として, まず, 溶液塗布による光電変換素子の作成を行った . ITO 電極上に BP の p 層, フラレン誘導体である PCBM を n 層に, BP と PCBM の混合膜を中間層 (i 層) に用いて, スピンコート法により電極を作成した . 対極に白金電極, 参照極に  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , 電子受容体にヘキシルピオローゲン (HV) を用いた湿式 3 極系で測定したところ, i 層での BP:PCBM の割合が 7:3 の時に最も高い 7% の IPCE 値を達成した (Figure 4) [8] .

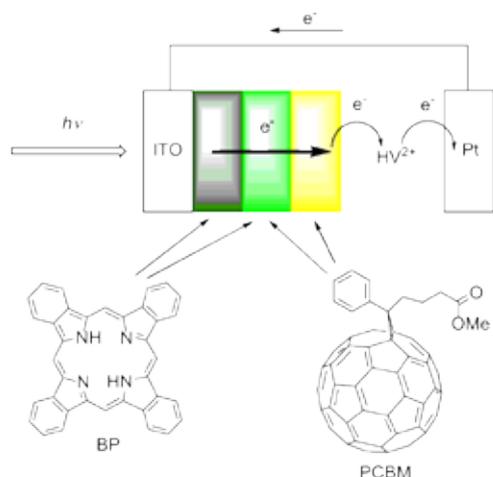


Figure 4 BP と PCBM を用いて作成して光電変換素子

## 5. 今後の課題と発展

今回我々は、熱または光によって変換可能な共役拡張ポルフィリン類の合成に成功した。また、光電変換効率の実験からは、i層の膜構造の重要性が確認できた。現在有機薄膜太陽電池の作成も開始し、pn型では0.2%の光電変換効率を達成した。

今後は、これら前駆体を利用した有機低分子半導体の合成を展開するとともに、溶液塗布による有機薄膜太陽電池の性能向上に向けて共役拡張分子の設計合成とデバイス作成に向けて努力したい。

## 6. 発表論文リスト

- 1) Photo Precursor of Pentacene, H. Uno, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, H. Yamada, T. Okujima, T. Ogawa, and N. Ono. *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 1981-1983.
- 2) Photochemical Synthesis of Pentacene and its Derivatives, H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, and N. Ono, *Eur. J. Chem.*, **2005**, 11, 6212-6221.
- 3) Novel one-pot synthesis of 5-alkenyl-15-alkynylporphyrins and their derivatisation to a butadiyne-linked benzoporphyrin dimer. H. Yamada, K. Kushibe, T. Okujima, H. Uno, and N. Ono. *Chem. Commun.* 383-385, **2006**.
- 4) Synthesis of 4,7-Dihydro-2H-isoindole Derivatives via Diels-Alder Reaction of

Tosylacetylene. T. Okujima, G. Jin, Y. Hashimoto, H. Yamada, H. Uno, N. Ono. *Heterocycles* **2006**, 70, 619-626.

5) Effective photochemical synthesis of an air-stable anthracene-based organic semiconductor from its diketone precursor. H. Yamada, E. Kawamura, S. Sakamoto, Y. Yamashita, T. Okujima, H. Uno, N. Ono. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7501-7504.

6) A New Synthesis of Tetra-(quinoxalino)tetraazaporphyrin by retro Diels-Alder Reaction of a Soluble Precursor. T. Okujima, M. Kikuchi, H. Yamada, H. Uno, N. Ono, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, 10, 1197-1201.

7) Solution-processed nickel tetrabenzoporphyrin thin-film transistors. P. B. Shea, J. Kanicki, L.R. Pattison, P. Petroff; M. Kawano, H. Yamada, N. Ono. *J. Appl. Phys.*, **2006**, 100, 034502 0-7.

8) Synthesis of 4,7-Dihydro-2H-isoindole Derivatives via Diels-Alder Reaction of Tosylacetylene. T. Okujima, G. Jin, Y. Hashimoto, H. Yamada, H. Uno, N. Ono, *Heterocycles* **2006**, 70, 619-626.

9) Photocurrent generation of benzoporphyrin films prepared by solution process. H. Yamada, N. Kamio, A. Ohishi, M. Kawano, T. Okujima, N. Ono. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, 11, 383-389.

10) Polycrystalline tetrabenzoporphyrin organic field-effect transistors with nanostructured channels. P. B. Shea, C. Chen, J. Kanicki, L.R. Pattison, P. Petroff, H. Yamada, N. Ono, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 233107/0-3.

11) Solution-processed polycrystalline copper tetrabenzoporphyrins thin-film transistors. P. B. Shea, L.R. Pattison, M. Kawano, C. Chen, J. Chen, P. Petroff, D. C. Martin, H. Yamada, N. Ono, J. Kanicki. *Synth. Metals*, **2007**, 157, 190-197.

12) Synthesis of phthalocyanine fused with bicyclic 2,2,2-octadienes and thermal conversion into naphthalocyanine. T. Akiyama, A. Hirao, T. Okujima, H. Yamada, H. Uno, and N. Ono, *Heterocycles*, **2007**, 74, 835-843.

13) Synthesis of extremely soluble precursors of tetrabenzoporphyrins. T. Okujima, Y. Hashimoto, G. Jin, H. Yamada, H. Uno, and N. Ono, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 2405-2411.

14) Organic semiconductors based on small molecules with thermally or photochemically removable groups (Review) H. Yamada, T. Okujima, and N. Ono, *Chem. Commun.* **2008**, *In press*.

15) Synthesis and characterization of tetraanthroporphyrins, H. Yamada, D. Kuzuhara, T. Takahashi, K. Uota, Y. Shimizu, T. Okujima, H. Uno, N. Ono, *Org. Lett.*, **2008**, *In press*.

16) Selective synthesis of 5-alkenyl-15-alkynyl-porphyrin and 5,15-dialkynyl-porphyrin by 2+2 acid-catalyzed condensation of dipyrromethane and TMS propynal, H. Yamada, K. Kushibe, S. Mitsuogi, T. Okujima, H. Uno, and N. Ono, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *In press*.