

アンテナポルフィリン有機薄膜の作製と有機太陽電池への展開

## **Fabrication of Organic Thin-Film with Antenna Porphyrin for Organic Photovoltaic Cell**

研究代表者：京都大学 エネルギー理工学研究所 准教授 佐川 尚  
Takashi SAGAWA, Associate Professor,  
Institute of Advanced Energy, Kyoto University

持続可能なエネルギー社会をつくる手段の一つに太陽電池の開発がある。本研究では、有機半導体を利用した有機太陽電池の開発を行う。結晶シリコンやルテニウムを部材とする既存の太陽電池のエネルギー変換効率(23%, 11%)と比較して、有機太陽電池は低効率(5%)ながら、製造費用に関しては、はるかに低コストであり、軽量かつ加工が容易であることから、ユビキタス電源として高い汎用性が期待される。そこで本研究は、光合成細菌クロロソームのアンテナ集光色素(バクテリオクロロフィル)会合体のモデルとしてのポルフィリンの集合体を用いた新規な素子構造を提案し、光合成における(1)集光, (2)電荷分離, および(3)電子移動(キャリア輸送), の主要な3つの機能を高効率で人為的に再現することを指向しながら、セル特性の効率アップ、すなわち、光電エネルギー変換効率7%程度(有機薄膜太陽電池としてはトップレベル)をめざす。

Development of photovoltaic cell is one of the useful strategies for sustainable energy system. This research seeks to develop a general strategy for the design of materials for organic photovoltaics (OPVs) by using organic semi-conductors. Although photon-to-electron-conversion efficiencies (quantum yield  $\eta$ ) of OPVs are relatively low ( $\eta = 3 - 5\%$ ) compared to those of crystalline Si ( $\eta = ca. 23\%$ ) and dye-sensitized solar cells ( $\eta = ca. 11\%$ ), organic semi-conductors cost with reasonable price and such materials for OPVs are generally lightweight and easier to be fabricated. Therefore, OPVs will promise to their versatile utilities as ubiquitous power source in future. In particular, construction of novel structure of device is focused on by the utilization of assemblies of synthetic porphyrin as a mimicry of light-harvesting antenna bacteriochlorophyll in chlorosome of *chloroflexus aurantiacus*. In this context, three main functions of (1) highly efficient light-harvesting, (2) charge separation for long half-life (*viz.* stable), and (3) higher rate of electron transfer (carrier transportation) are going to be investigated for the sake of the enhancement of the cell efficiencies up to  $\eta = ca. 7\%$ .

## 1. 研究目的

ドナーとアクセプター分子からなるヘテロ接合型のポリマー系有機薄膜太陽電池（図1）は、次世代太陽電池として開発途上にあり、市場に普及しているシリコン系太陽電池（45円/kwh）と比較して発電コストを大幅に低減できることが期待されている（NEDOのPV2030ロードマップによると2030年までに7円/kwhを目標としている）が、現時点では変換効率がシリコン系の半分以下で、最大でも6%程度の性能しか達成できていない[Kimら, *Appl. Phys. Lett.* 90, 163511 (2007)]。したがって、現状を打破するための新しいコンセプトの導入が強く求められている。

そこで本提案では、天然の光合成細菌クロロソームのアンテナ集光色素会合体が、ほぼ100%の効率で変換する[例えば、Egawaら, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 104, 790 (2007)]ことに着目した機能性分子のモデル化を図る。

## 2. 研究経過

### 2.1 分子設計

光合成系において、光エネルギーの捕集・伝達などの重要な役割を担う光捕集タンパク質 LH2や LH1、あるいはクロロソームの内部では、バクテリオクロフィル等のポルフィリン類が分子集合体である超分子として存在し、単一分

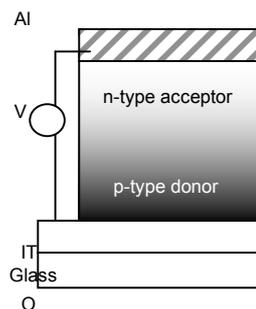


図1 ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池

子では発現し難い高効率エネルギー伝搬を実現している。光捕集系のモデルとして、ポルフィリンを規則的に集積、配向させることができれば、効率のよい電荷分離を容易に実現し、光電子移動に方向性（整流作用）をもたせて太陽電池をはじめとするいろいろな分子デバイスや光スイッチ、導電性物質への適用が期待される。

まず、ポルフィリンを集積、配向させるための分子設計を行った。申請者は、脂質二分子膜類似の二鎖型グルタミド誘導体の頭部に、ポルフィリンを導入した化合物が、ポルフィリン自身をプローブとして、分子スケールから分子集合体スケール、さらには分子集合体同士が階層的に連なったナノ構造体形成に成長するプロセスをモニターすることを容易にすることをすでに確認しているとともに、ポルフィリン以外の種々の化合物、例えばピレンなどを頭部に修飾したヘテロな二鎖型グルタミド誘導体の混合分子集合体は、加温～冷却操作の繰り返しでマイクロ相分離した

階層的な集合体を形成することも実証している[佐川, 伊原ら, *Langmuir*, 18, 7223 (2002)].そこで本研究では、モノカルボン酸テトラフェニルポルフィリンと *N,N'*-ドデシル-L-グルタミン ( $2C_{12}$ -L-Gln) をカップリングさせ、 $2C_{12}$ -L-Gln-テトラフェニルポルフィリン ( $2C_{12}$ -L-Gln-TPP) を得た(図2)。

## 2.2 会合挙動

$2C_{12}$ -L-Gln-TPP のシクロヘキサン / THF (20:1) 溶液を加熱後急冷すると、オルガノゲルが形成された。このゲルを TEM 観察すると最小で5-6nmの幅の繊維状会合体が見られた。 $2C_{12}$ -L-Gln-TPP のシクロヘキサン/THF 溶液の UV-vis スペクトルと CD スペクトルの経時変化を観測すると、UV-vis スペクトル測定において、405 nm と 426 nm に等吸収点が現れた(図3)。これは、 $2C_{12}$ -L-Gln-TPP の会合していない単分子種 (417 nm) 成分と2成分の会合種 (397 nm, 428 nm) の3成分系で起こっていると考えられる。2成分の会合種の内、397 nm に分裂したピークは調製直後に出現した。これは H 会合体であり、CD スペクトルを見ると R キラルな構造を示していた。428 nm のピークは H 会合体よりも遅れて現れた。こちらは J 会合体であり、S キラル構造を示していた。 $2C_{12}$ -L-Gln-TPP の CD ピークは、二つのピークが重なったものと考えら

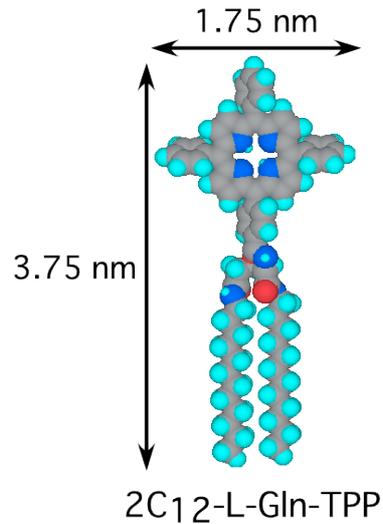


図2  $2C_{12}$ -L-Gln-テトラフェニルポルフィリン

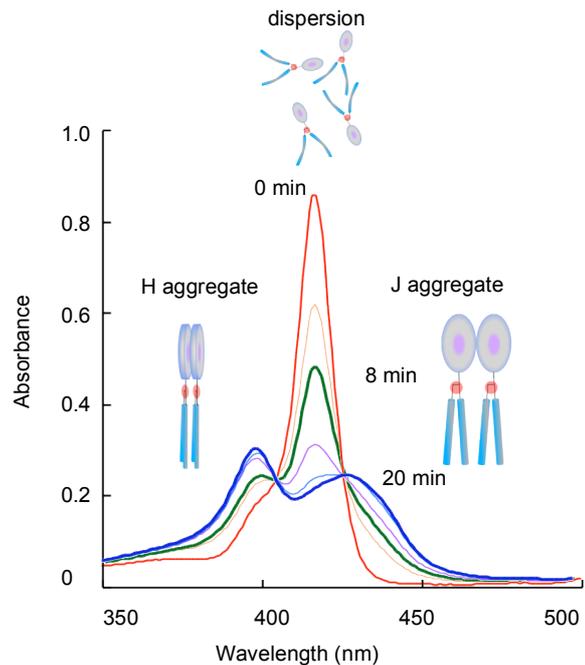


図3 20:1 (v/v) シクロヘキサン/THF 中  $2C_{12}$ -L-Gln-TPP ( $2.5 \times 10^{-4}$  M) の UV-vis スペクトル

れる。正と負の両方のコットン効果が現れている方のピークが分裂後の低波長側 (397 nm) の UV-vis のピーク

と一致しており、負の方向のみに出て  
いるピークはピークトップが分裂後の長  
波長側(428 nm)の UV-vis のピークと  
一致している。428 nm を独立した負の  
コットン効果とする分解法で考えると、  
CD スペクトルの経時変化で、長波長  
側の負のコットン効果のピークがゲル  
化に伴い急激に現れていることに対し  
ても説明がつく。これらのことより、  
2C<sub>12</sub>-L-Gln-TPP のシクロヘキサン/THF  
溶液中での会合機構は、初期過程で  
分子同士が H 会合、R キラルのミクロゲ  
ルを形成し、それが徐々に発達するに  
つれて J 会合 S キラルの繊維状会合体  
を形成すると推定できる。

### 2.3 デバイス作製と評価

前述の現在最も高い変換効率が得ら  
れている有機薄膜太陽電池[Kim ら,  
*Appl. Phys. Lett.* 90, 163511 (2007)]の  
セル構造、すなわち、

ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM/Al  
を基本セル構造として、ポリ(3-ヘキシ  
ルチオフェン)[P3HT] の代わりに Zn を  
2C<sub>12</sub>-L-Gln-TPP に挿入した錯体を導  
入したセルを作製した。セルの光電変  
換特性をソーラーシミュレーターにより  
評価した結果、現時点では光電変換  
効率 0.00155% しか得られなかったもの  
の、アニーリングや膜厚あるいは  
PCBM とのモル比などの項目が未検討  
であり、改善の余地は残されている。

### 3. 研究成果

有機溶媒中での配向、分散状態の調  
査のための溶媒として、分子間水素  
結合を発現させるために疎水性の高  
いシクロヘキサン等を検討した。ま  
ずは、ポルフィリン脂質が有機溶媒  
中で高度な配向構造を形成すること  
を確認した。これは、アクセプター  
分子との複合化による有機薄膜太陽  
電池の開発等の展開を考える上で重  
要な特性である。

### 4. 今後の課題と発展

ポルフィリンとフラーレンの系を中心に、  
ドナーとアクセプターが完全なバルク  
ヘテロ接合を形成し得る条件をさらに  
検討する。本研究の展開により、合成  
化学的な観点から、新しい導電性薄膜  
の作製技術と光電変換効率の改善が  
期待される。

### 5. 発表論文リスト

- (1) T. Sagawa, S. Chowdhury, M.  
Takafuji, H. Ihara,  
*Macromolecular Symposia*, 237,  
28-38 (2006).
- (2) T. Sagawa, M. Takafuji, H. Ihara,  
*Bottom-up Nanofabrication:  
Supramolecules, Self-assemblies,  
and Organic Films*, edited by K.  
Ariga, American Scientific  
Publishers, in prints.