

報 文

フタロシアニン—ポルフィリン超分子を用いた色素増感太陽電池
Dye Sensitized Solar Cells by use of Supramolecules of Phthalocyanines and Porphyrins

松林 和彦*・兒玉 由貴子*・田中 孝一**・山本 裕**・赤澤 雅子**

ポルフィリン及びフタロシアニンは、可視光領域に強い吸収を持つこと、中心金属や周辺置換基の変換により物性制御が可能などから、生物学、医学、工学など幅広い分野で興味を持たれている化合物であり、基礎から応用まで多くの研究が行われている。我々は特定の置換基を持つポルフィリンとフタロシアニンが、溶液中で自己組織化することで複合体を形成し、吸収波長や酸化還元電位などの物性が大きく変化することを見出した。この複合体の形成機構の解析及びNMRによる構造解析を行い、自己組織化に必要な構造的条件を明らかにすることで、物性と構造の相関関係の解明を試みた。その結果、フタロシアニンとポルフィリンが様々な溶媒中で1:1及び1:2の複合体を形成し、導入する置換基や中心金属種の選択により、その物性や構造を制御可能であることが分かった。さらにこの複合体の実用化の一つとして、色素増感太陽電池の増感色素としての応用の可能性を検討した。その結果、太陽電池の分光感度が近赤外領域まで広がり、変換効率が向上することが明らかになった。

1. はじめに

ポルフィリン (Por) は天然に存在する分子骨格の一つであり、血液中のヘモグロビンや植物のクロロフィル、ビタミンB₁₂などに存在し、恒常性を維持するうえで重要な役割を担っている。Porはピロール環が4個環状につながった構造をしており、可視光領域に強い吸収を持つこと、中心にさまざまな金属を取り込むことが可能なことなどから、幅広い分野で研究が行われている¹⁾。またPorのピロール環の連結部に窒素が導入され、ピロール環にベンゾ基が連結した構造を持つ人工分子であるフタロシアニン (Pc) は、Porと同様に可視光領域に強い吸収を持つこと、中心にさまざまな金属を取り込むこと、さらに耐熱性が高いなどの理由から、顔料や機能性材料として応用されている²⁾。PorやPcは特に光機能分子としての研究が盛んに行われており、光電変換素子や人工光合成の材料などとしても期待されている³⁾。

島根県産業技術センターでは2003年より新エネルギー応用製品開発プロジェクトにおいて色素増感太陽電池(DSC)の実用化を目指し研究開発を行ってきた⁴⁾。DSCの構造を図1(A)に示す。DSCの中で特に重要な役割の材料が光を吸収し電荷分離を行う「色素」である。GrätzelらによるDSCの発明以来⁵⁾、図1(B)に示すルテニウム系色素が最高性能を示してきた。近年PorやPcを用いたDSC⁶⁾も盛んに研究されており、特にPor系色素で高い性能が報告されている⁷⁾。このような背景から、当センター
*有機フレキシブルエレクトロニクス技術開発プロジェクトチーム、**神戸天然物化学株式会社

においてもルテニウム色素に加え、PorやPcを用いた色素の開発を神戸天然物化学株式会社と共同で行ってきた。図2のフタロシアニン色素Pc1や図3のポルフィリン色素HTPP、HTP(図3,表1)などは開発品の一例である^{8)~10)}。我々は研究開発の過程で、特定の構造を持つPcとPorを同時に用いることで、それぞれが吸収を持たない領域の波長の光を吸収し光電変換する、これまでに見られなかった挙動を示すことを発見した¹¹⁾。一般的にDSCにおいて、高効率化を目指し複数の色素を使用した場合、色素間でのエネルギー失活などが起こり、変換効率が低下する傾向がある¹²⁾。複数色素で変換効率が向上した報告もあるが、その場合それぞれの吸収波長の単なる足し合わせによる性能向上になっている¹³⁾。そこでこの吸収波長領域の拡大現象の基本的な理解を進めるとともに、DSCの性能向上を目指し、複合体の物性や構造および増感色素としての活用の可能性を検討したので、その結果について報告する。

2. 試料および方法

2.1 ポルフィリン及びフタロシアニン

実験に用いた図2に示すフタロシアニンPc1-4及び

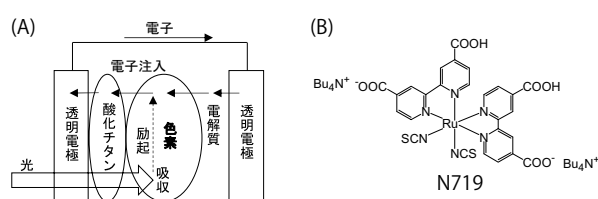


図1 色素増感太陽電池の構造及びルテニウム色素

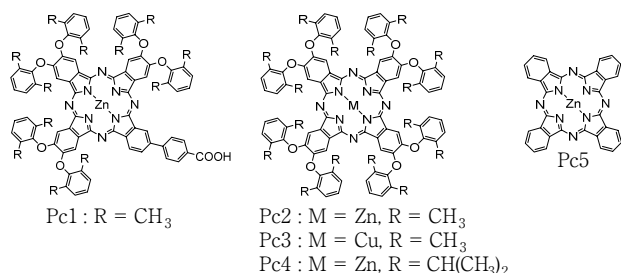


図2 フタロシアニン誘導体の構造

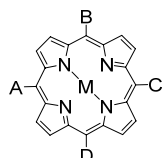


図3 ポルフィリン誘導体の構造

表1 ポルフィリン誘導体(図3)の置換基(A,B,C,D)及び中心元素(M)

Name	A	B	C	D	M
H2TPP					2H
ZnTPP					Zn
CuTPP					Cu
NiTPP					Ni
CoTPP					Co
TCPP					2H
TSPP					2H
HTPP					Zn
TPyP					2H
HTP					Zn
PEP					Zn
TMPP					Zn
Porphin	-H	-H	-H	-H	2H

表1に示すポルフィリン HTPP, HTP, PEP, TMPP は神戸天然物化学株式会社にて合成を行った。図2のフタロシアニン Pc5 及び表1のポルフィリン TCPP, TPyP は東京化成工業株式会社製のものを使用した。表1のポルフィリン H2TPP は株式会社ワコーケミカル製, ZnTPP, CuTPP, NiTPP, CoTPP はシグマアルドリッチジャパン製, TSPP は同人化学研究所製, Porphin はフナコシ株式会社製のものをそれぞれ使用した。

2.2 複合体形成条件と構造評価

2.2.1 スクリーニング試験

相互作用に必要な構造的条件を明らかにするためにスクリーニング試験を行った。Por 及び Pc のエタノール溶液をそれぞれ 5 μM となるよう調製してから溶液中で等量ずつ混ぜ合わせ、紫外可視近赤外分光光度計(日本分

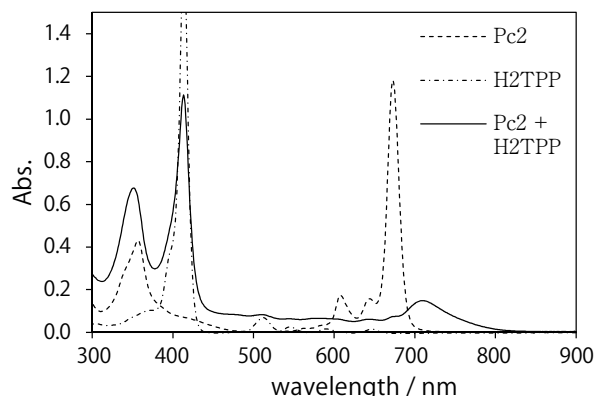


図4 Pc2 (5 μM), H2TPP (5 μM), 及び Pc2 (5 μM) + H2TPP (5 μM) の EtOH 中での UV-Vis-NIR スペクトル

光 V-670) により、吸収スペクトルの変化から相互作用の有無を判定した。例として Pc2 と H2TPP 溶液を混合した場合の吸収スペクトルを図4に示す。この図に示すように溶液の混合により Pc の Q 帯 (680 nm 付近) の吸光度が減少し、長波長側に新たな吸収が現れた場合を「相互作用あり (+)」, 単に足し合わせのスペクトルとなった場合を「相互作用なし (-)」と判定した。Pc1 に対しては表1のすべての Por について、Pc2 に対しては H2TPP, ZnTPP, CuTPP, NiTPP, CoTPP, TSPP, Porphin の7種類, Pc3 に対しては H2TPP, ZnTPP, CuTPP の3種類, Pc4 に対しては H2TPP, ZnTPP の2種類, Pc5 については H2TPP, HTPP, Porphin の3種類の組み合わせで検討を行った。

2.2.2 溶媒の効果

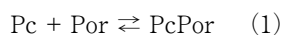
相互作用の様子をより詳細に調べるために溶媒効果を検討した。溶媒はクロロホルム, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF), トルエン, エタノール (EtOH) を用いた。Pc の 5 μM の各種溶媒溶液に、同一溶媒の Por を濃度を変えながら添加し吸収スペクトルを測定した。各種溶媒溶液における幾つかの Pc と Por の組み合わせについて測定したが、ここでは例として Pc2 と ZnTPP の組み合わせに対して EtOH (図5) 及び DMF (図6), Pc3 と CuTPP の組み合わせに対して DMF (図7), Pc4 と H2TPP の組み合わせに対して EtOH (図8) の結果をそれぞれ示した。

2.2.3 軸配位の効果

中心金属に対する軸配位の効果を検討するためにトルエン中 Pc2 (20 μM) と ZnTPP (40 μM) との混合溶液に対し、ピリジンの濃度を変えながら添加し (0 - 120 μM), 吸収スペクトルを測定した。ピリジンは Por の中心金属に対して軸配位することが知られており、このことを利用した自己組織化に関する研究が多く行われている¹⁴⁾。

2.2.4 熱力学的パラメータの算出

相互作用の機構を明らかにするために熱力学パラメータの算出を試みた。溶液中で Pc と Por が 1 : 1 で相互作用する場合の平衡定数 *K* を式 (1), (2) のように定義する。



$$K = \frac{[\text{PcPor}]}{[\text{Pc}][\text{Por}]} \quad (2)$$

ここで [Pc], [Por] および [PcPor] はそれぞれのモル濃度である。Pc に対して Por を 1 段階目の等吸収点を示す濃度範囲で連続的に変化させて吸収スペクトル滴定を行い、吸光度変化 ΔAbs に対して式 (3) を用いた非線形最小二乗法により平衡定数 K を求めた。

$$\Delta\text{Abs} = \frac{l \Delta\epsilon [1 + K[\text{Por}]_0 + K[\text{Pc}]_0] - \{(1 + K[\text{Por}]_0 + K[\text{Pc}]_0)^2 - 4K^2[\text{Por}]_0[\text{Pc}]_0\}^{1/2}}{2K} \quad (3)$$

ここで l は光路長, $\Delta\epsilon$ は 1:1 複合体のモル吸光係数と Pc のモル吸光係数の差, $[\text{Pc}]_0$ および $[\text{Por}]_0$ は各吸収スペクトル滴定点における Pc と Por の初濃度を表す。なお, 実測にあたっては $[\text{Pc}]_0 = 5 \mu\text{M}$ に固定し, $[\text{Por}]_0$ を 0 ~ 32 μM で変化させて, ΔAbs を計測し, 式 (3) から K を導出した。各温度 T (283 K, 298 K, 313 K) で求めた平衡定数の自然対数 $\ln K$ を縦軸に, 横軸に $1/T$ を用いた van't Hoff plot により, 近似的に熱力学パラメータを算出した。

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

式 (4) で R は気体定数, ΔG は Gibbs の自由エネルギー変化, ΔH はエンタルピー変化, ΔS はエントロピー変化を表す。今回は Pc2 と ZnTPP の組み合わせについて検討した結果を示す。

2.3 NMR による構造解析

Pc/Por 複合体の溶液中での構造を明らかにするために NMR による構造解析を試みた。Pc2 及び ZnTPP がそれぞれ 600 μM となるように調製し, 重クロロホルム中で 1 次元 (^1H NMR) 及び 2 次元 (HH-COSY) の NMR スペクトルを測定した。測定は 300 MHz の液体 NMR 装置 (日本電子 AL300) により, 内部標準としてテトラメチルシラン (TMS) を用いた。

2.4 物性評価

2.4.1 電気化学測定

複合体形成が電気的性質に及ぼす影響を調べるために電気化学測定装置 (ECO CHMIE 社 AUTLAB) により, 方形波ボルタンメトリーを行った。三極式で測定を行い, 作用電極は Pt ディスク電極, 対極は Pt ワイヤ, 参照極は Ag ワイヤを用いた。サンプルは Pc1 と ZnTPP の濃度の和を 1 mM になるように保ちながらモル比を連続的に変化させ, 電解液 (0.1 M TBAPF₆, 溶媒 DMF) 中で混合した。内部標準として上記電解液中で 0.45 V の酸化電位を持つことが知られているフェロセン (Fc) を用いた¹⁵⁾。さらに Pc と Por の混合により新たに出現した酸化波 (0.5 ~ 0.7 V) について, Pc1 や Fc の酸化波が重ならない電位 (0.56 V) での電流値を縦軸に, 横軸を ZnTPP のモル分率を用いた Job's plot を行い, 化学量論比を求めた。

2.4.2 蛍光測定

複合体形成が励起状態に及ぼす影響を調べるために蛍光

スペクトルを測定した。Pc1 (5 μM), ZnTPP (5 μM), および Pc1 (5 μM) + ZnTPP (5 μM) のエタノール溶液について, 蛍光分光光度計 (日本分光 FP-6500) により 430 nm 励起で測定した。単独分子の発光の影響を小さくするために高濃度条件 (Pc1 : 50 μM , ZnTPP : 100 μM) で 500 nm 励起での測定も行った。

2.5 色素増感太陽電池材料及び作製方法

Pc/Por 複合体の DSC 用色素としての可能性を検討するため, 封止セルを作製し, 太陽電池性能を評価した。ガラス基板に二酸化チタンペースト (触媒化成製 PST - 21NR) をスクリーン印刷し, 乾燥後, 二酸化チタンペースト (触媒化成製 PST - 400C) を印刷, 焼成し, 色素溶液 (色素濃度 : 100 μM , 溶媒 : EtOH) に室温で一晩浸漬し, アノード電極を作製した。このアノード電極と白金被覆チタン板カソードとを接着剤で貼り合わせ, 電解液 (ヨウ素 : 0.1 M, ヨウ化リチウム : 0.1 M, 1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物 : 0.8 M, *N*-メチルベンゾイミダゾール : 0.5 M, 溶媒 : 3-メトキシプロピオニトリル) を注入した。

作製した太陽電池は分光感度 (IPCE) を分光感度測定装置 (分光計器株式会社製 CEP-2000) で測定した。太陽電池特性は基準条件である AM1.5G, 1SUN (100 m W/cm²) の照射条件下で I-V カーブを測定し, 変換効率 (EFF), 開放電圧 (V_{oc}), 短絡電流密度 (J_{sc}), フィルファクター (FF) を算出した。作製後性能測定を行ったセルを, エージングのため 85°C の恒温器に投入し, 4 日後, 及び 42 日後に取り出し性能測定を行い, 耐久性を評価した。

3. 結果

3.1 複合体形成条件と構造評価

3.1.1 スクリーニング試験

スクリーニング試験の判定結果を表 2 に示す。Pc は, 2,6-ジメチルフェノキシ基を持つ Pc1, Pc2, Pc3 及び 2,6-ジイソプロピルフェノキシ基を持つ Pc4 で, Por との相互作用が観測された。2,6-ジメチルフェノキシ基は必ずしも 8 個必要ではなく, カルボキシフェニル基により対称性の崩れた Pc1 でも相互作用を示すが, 置換基を持たない Pc5 では相互作用は全く見られなかった。Por はベンゼン

表 2 EtOH 中での Pc (5 μM) と Por (5 μM) の溶液を混合した場合の相互作用の判定

Pc	Por	相互作用の有無*
Pc1	下記以外の Por	+
	TMPP, Porphin	-
Pc2	H2TPP-CoTPP, TSPP	+
	Porphin	-
Pc3	H2TPP-CuTPP	+
Pc4	H2TPP, ZnTPP	+
Pc5	H2TPP, HTPP, Porphin	-

*) 相互作用が有る場合「+」, 無い場合「-」

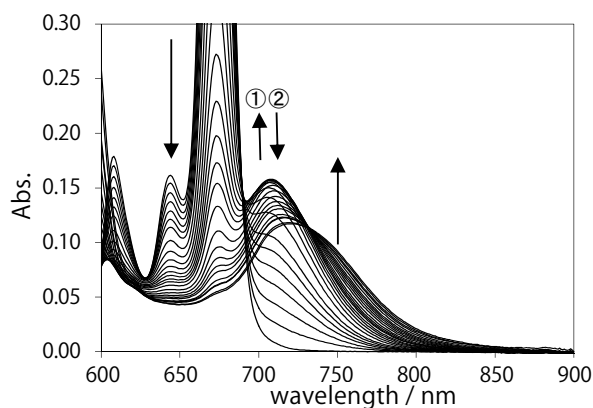


図5 Pc2 (5 μ M) の EtOH 中での Vis-NIR スペクトル に対する ZnTPP (0 - 32 μ M) の添加効果

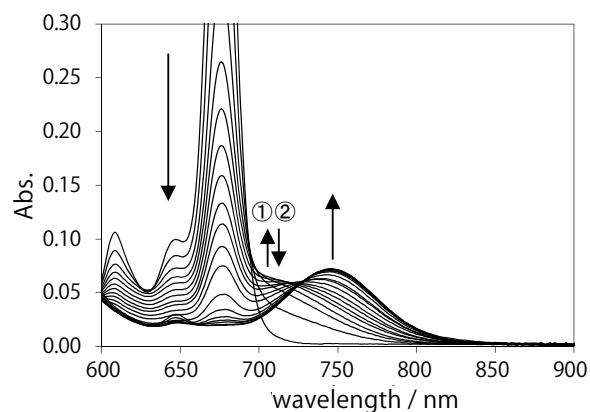


図7 Pc3 (5 μ M) の DMF 中での Vis-NIR スペクトル に対する CuTPP (0 - 10 μ M) の添加効果

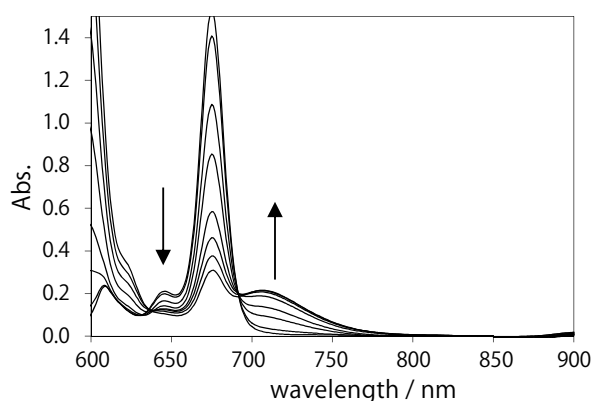


図6 Pc2 (5 μ M) の DMF 中での Vis-NIR スペクトル に対する ZnTPP (0 - 250 μ M) の添加効果

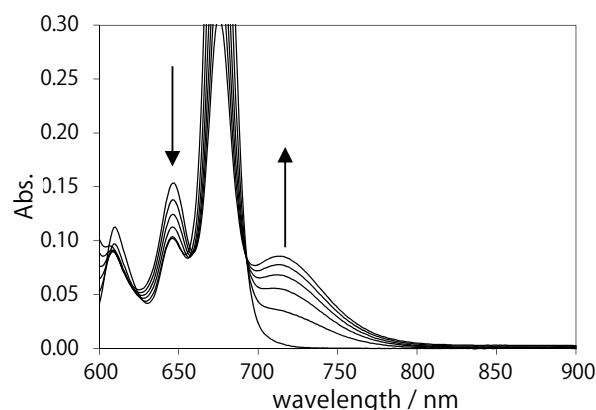


図8 Pc4 (5 μ M) の EtOH 中での Vis-NIR スペクトル に対する H2TPP (0 - 16 μ M) の添加効果

環 (H2TPP), チオフェン環 (HTP), ピリジン環 (TPyP) など芳香環や複素芳香環を持つもので相互作用が観測されたが, TMPP のように芳香環のオルト位に置換基を持つものでは観測されなかった. しかし TCPP, TSPP, HTPP のように芳香環のパラ位には置換基が入っていても相互作用が観測された. アセチル基により対称性の崩れた PEP でも相互作用を示すが, 置換基を持たない Porphin では全く相互作用を示さなかった. また, Pc, Por いずれの場合も中心元素の種類に関わらず相互作用が見られた.

3.1.2 溶媒の効果

Pc2 と ZnTPP との相互作用について溶媒効果を検討したところ顕著な溶媒効果が見られ, クロロホルムや DMF よりも, トルエンの方が, さらに EtOH を溶媒とした場合, 相互作用が起りやすいことが明らかになった. 例として Pc2 の EtOH 及び DMF 中でのスペクトル変化を示す(図5, 6). EtOH 中ではわずか 32 μ M 程度の ZnTPP の添加でスペクトル変化は飽和するが, DMF 中では 250 μ M の添加でも飽和しなかった. また EtOH 中では低濃度の添加では 700 nm 付近に等吸収点を示しながら変化し, さらに高濃度の添加では 740 nm 付近に等吸収点を示しながら変化し, 2段階のスペクトル変化が観測された. 一方 DMF

を用いた場合は, 少なくともこの濃度範囲では 690 nm 付近に等吸収点を示しながら変化する1段階のスペクトル変化のみ観測された. Pc3 の DMF 中での吸収スペクトルに対する CuTPP の添加効果を図7に示す. この場合は低濃度添加では 700 nm 付近に, 高濃度添加では 720 nm 付近に等吸収点を示しながら変化する, 2段階のスペクトル変化が観測された. 図8には Pc4 の EtOH 中での吸収スペクトルに対する H2TPP の添加効果を示す. この場合は単純な1段階のスペクトル変化を示した.

3.1.3 軸配位の効果

図9にトルエン中 Pc2 (20 μ M) と ZnTPP (40 μ M) との混合溶液の吸収スペクトルに対するピリジンの添加効果を示す. 最も長波長側 (750 nm) の吸収は, ピリジンの添加により減少がみられ, やや短波長側 (710 nm) の吸収が増大し, さらには Pc2 の吸収 (680 nm) が増大した. ピリジンの添加によりスペクトル形状が, 相互作用がない場合の形状に近づくことから, この相互作用は可逆的であり, ピリジンは相互作用に対する阻害効果を持つことが明らかになった.

3.1.4 熱力学的パラメータの算出

Pc2 と ZnTPP との EtOH 中での相互作用の平衡定数 K

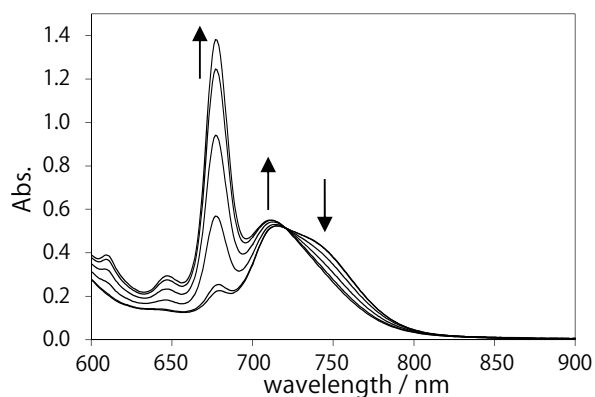


図9 Pc2 (20 μM) + ZnTPP (40 μM) のトルエン中での Vis-NIR スペクトルに対するピリジン (0 - 120 μM) の添加効果

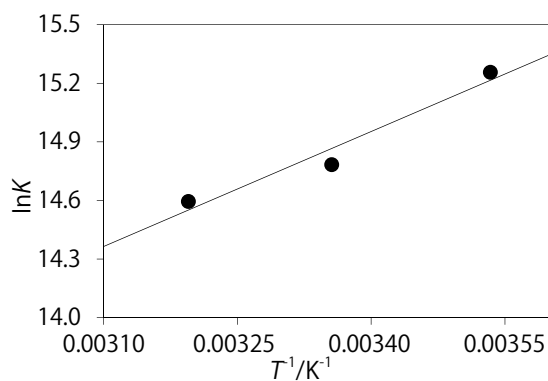


図10 Pc2 と ZnTPP との会合定数の自然対数 $\ln K$ に対する温度の逆数を用いた van' t Hoff plot

は 25°C において $K = 2.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ となり、自由エネルギー変化は $\Delta G = -36.6 \text{ kJ/mol}$ と算出された。図 10 のように van' t Hoff plot は直線を示し、エンタルピー変化は $\Delta H = -0.23 \text{ kJ/mol}$ と小さな負の値を示し、エントロピー変化は $\Delta S = 0.12 \text{ kJ/molK}$ と大きな正の値を示した。

3.2 NMR による構造解析

Pc2 及び ZnTPP の重クロロホルム中での 1 次元 (^1H NMR) 及び 2 次元 (HH-COSY) の NMR の結果を図 11 に示す。HH-COSY からプロトン間の相関関係を明らかにし、全プロトンの帰属を行った。Pc2 はメチル基の H_a やフタロシアニン環の a 位の H_d 、フェノキシ基の H_b や H_c がそれぞれ 1 種類出ていることから、 D_{4h} の対称性を持っていると推測される。一方 ZnTPP はポルフィリン環 H_j のピークは 1 種類であり 4 回対称であるが、フェニル基のプロトン H_{e-i} が 5 種類観測されることから、ポルフィリン環平面に対して非対称な、 C_{4v} の対称性を持つことが分かった。 H_i のピークが大きく低磁場シフトし、 H_j は大きく高磁場シフトしているが、これはおそらく複合体形成によりフタロシアニン環に接近したことによる、環電流効果の影響と考えられる。また積分比から、Pc2 と ZnTPP は 1 : 2 の化学量論比で相互作用していると推察された。以上のこと

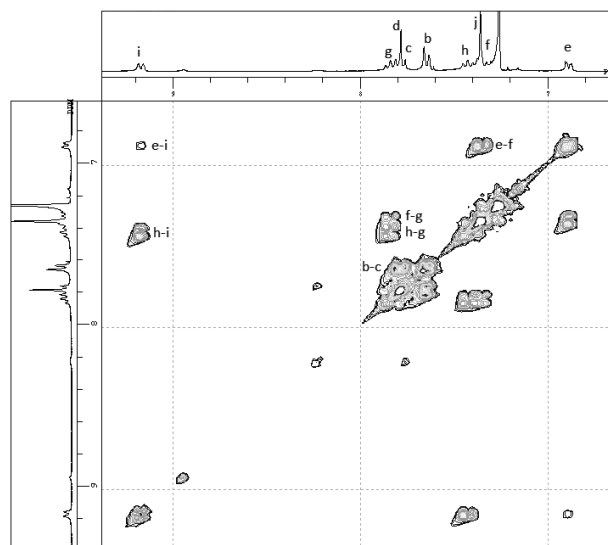
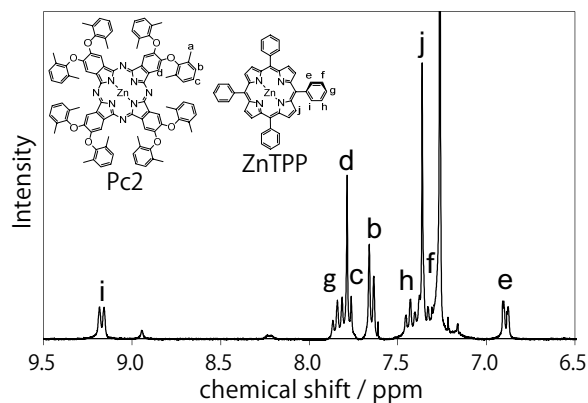


図11 Pc2 (600 μM) + ZnTPP (600 μM) の重クロロホルム中での ^1H NMR 及び HH-COSY

から図 12 のようにフタロシアニン環に対してポルフィリン環が上下から重なった構造をとり、全体としては D_{4h} の対称性を持つ複合体を形成していると推測された。以下に帰属結果を示す。Pc2/ZnTPP : ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 / TMS) δ 2.22 (s, 48H), 6.89 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 8H), 7.35 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 8H), 7.36 (s, 16H), 7.43 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 8H), 7.65 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 16H), 7.77 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 8H), 7.79 (s, 8H), 7.84 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 8H), 9.17 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 8H)。

3.3 物性評価

3.3.1 電気化学測定

図 13 に Pc1 と ZnTPP の複合体の方形波ボルタンメトリーの結果を示す。複合体形成により 0.76 V の Pc1 の酸化ピークが 0.15 V 負側に、0.83 V の ZnTPP の酸化ピークが 0.06 V 正側にシフトした。また負側にシフトした Pc1 の酸化ピークの 0.56 V における Job's plot は、モル分率が 0.5 のときに最大値を示すことから、この測定環境 (濃度 : 1 mM, 溶媒 : DMF) では Pc1 と ZnTPP が 1 : 1 で相互作用することが示された。

3.3.2 蛍光測定

図 14 に Pc1 と ZnTPP 及びそれらの 1 : 1 混合の EtOH 中での吸収及び蛍光スペクトルを示す。Pc1 は 700 nm 付

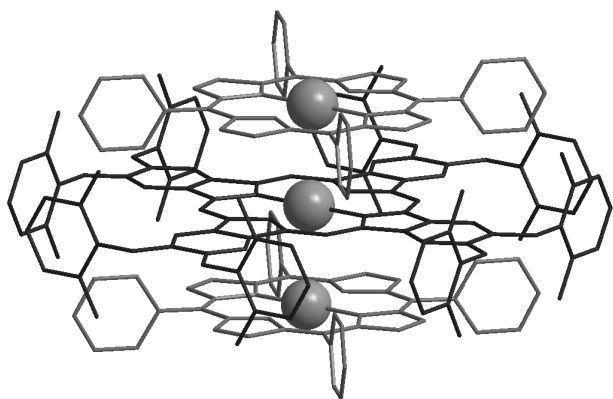


図12 予想される Pc2/ZnTPP 複合体の構造

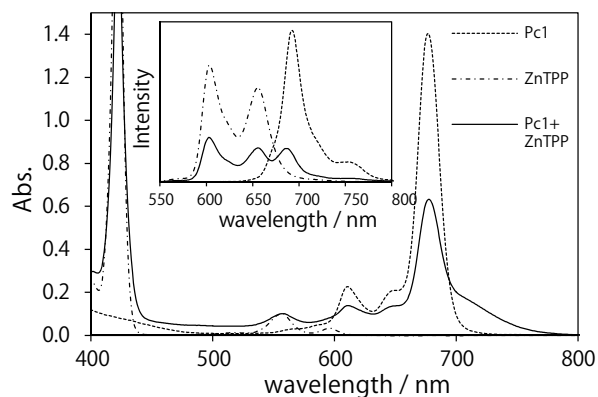


図14 Pc1 (5 μ M), ZnTPP (5 μ M), 及び Pc1 (5 μ M) + ZnTPP (5 μ M) の EtOH 中での吸収及び蛍光スペクトル (430 nm 励起, 図中左上部)

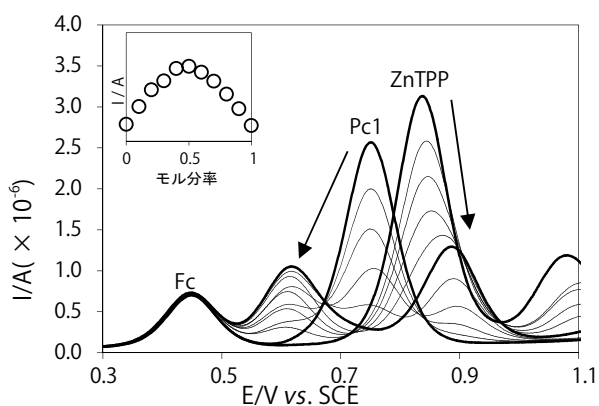


図13 Pc1 と ZnTPP の DMF 中での方形波ボルタムメトリー及び Job's plot (図中左上部)

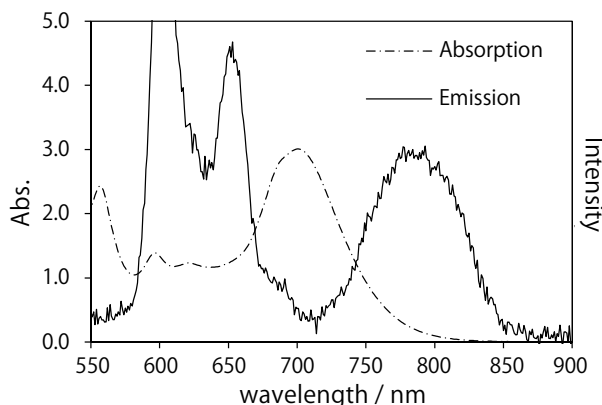


図15 Pc1 (50 μ M) + ZnTPP (100 μ M) の EtOH 中での吸収及び発光スペクトル (500 nm 励起)

近に, ZnTPP は 600 - 700 nm に蛍光を示した. 混合した場合の蛍光は, 単体のものと比較し, スペクトル形状は足し合わせになるが, 蛍光強度は大きく減少した. 励起波長である 430 nm 付近での複合体の吸収強度は ZnTPP と同程度であることから, 複合体形成による吸収の変化が消光の原因ではなく, 複合体の励起状態そのものが無放射遷移により失活することが示された. また, 単独状態の蛍光の影響を受けにくい高濃度領域, 500 nm 励起では, 780 nm 付近にピークを持つ弱い発光が観測された (図 15). 発光スペクトルの形状が吸収スペクトルと鏡像関係を示したので, 吸収と発光の交点の波長 (740 nm) から 0-0 遷移のエネルギーを 1.68 eV と算出した.

3.4 太陽電池性能評価

増感色素として Pc1 単独を用いた場合と, Pc1 に H2TPP, ZnTPP, CuTPP, NiTPP, CoTPP を複合化して用いた場合の太陽電池特性を比較した結果を表 3 に示す. 用いる Por の中心元素の種類により性能が大きく変わり, 特に中心金属が Zn²⁺ の場合, 電流密度 J_{sc} の顕著な向上が見られ, 変換効率 EFF が上昇した. DSC は一般的に数日程度の短期間のエージングにより変換効率が向上することが知られており, 85°C で 4 日間エージングした Pc1/ZnTPP のセルは変換効率が 4% を超えた. また, 42 日経過後でも

Pc1 のみの場合と比較して高い変換効率を維持していることから, 高い耐熱性を有することが示された. すべてのセルについて, 最も変換効率が高かった 4 日経過後の分光感度 (IPCE) を図 16 に示す. 複合体を用いた場合, 単独の色素と比べ一般的に IPCE スペクトルが長波長化とブロードニングによる低感度領域の消失を示し, 可視光から近赤外の広い領域を利用していることが明らかになった. ただし中心金属として Co²⁺ を用いた場合には Pc1 単体の場合とよく似た IPCE スペクトルの形状を示しており, セル中で速やかに複合体形成が解離したと考えられる. また Cu²⁺ や Ni²⁺ を用いた場合は複合体形成に由来する長波長化を示したが, 全波長領域で低感度となり, 低い性能を示した.

4. 考 察

4.1 複合体の形成機構および構造と物性

今回見出した Pc/Por 複合体は, 溶液状態で両溶液を混ぜ合わせるだけで, 容易に自己組織化により形成することが明らかになった. この複合体形成は置換基により完全制御されており, 置換基を持たない Pc や Por では相互作用が全く観測されず, Pc 側にはフェノキシ類が必要であり,

表3 Pcl 及び各種 TPP を用いた色素増感太陽電池の性能評価

Dye	エージング 日数	EFF [%]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF
Pcl	0	2.2	0.59	5.4	0.69
	4	3.6	0.58	8.7	0.71
	42	2.4	0.55	5.8	0.75
Pcl + H2TPP	0	1.6	0.58	3.9	0.71
	4	3.0	0.56	8.0	0.67
	42	3.4	0.54	8.6	0.73
Pcl + ZnTPP	0	3.2	0.59	8.4	0.64
	4	4.1	0.56	11	0.67
	42	3.9	0.54	10	0.72
Pcl + CuTPP	0	0.63	0.55	1.6	0.72
	4	1.2	0.55	3.3	0.66
	42	1.4	0.53	3.6	0.73
Pcl + NiTPP	0	0.61	0.56	1.6	0.68
	4	0.60	0.50	1.7	0.71
	42	0.54	0.49	1.5	0.73
Pcl + CoTPP	0	0.17	0.49	0.50	0.69
	4	1.9	0.55	4.9	0.71
	42	1.7	0.54	4.4	0.72

Por 側は直結した芳香環や複素芳香環が必要であった。しかしそれぞれの置換基が強く相互作用するとは考えにくく、さらに複合体形成の ΔH が小さいことから、非常に弱い結合しかないと考えられ、一方 ΔS が大きいことから、この自己組織化はエントロピー変化が重要であると推測される。つまり分子単独状態では、溶媒中で溶媒分子によって溶媒和されているが、複合体形成により大きな脱溶媒和が起こり、エントロピーが増大すると推測される。そこでそれぞれの置換基は脱溶媒和の促進に寄与していると考えられる。

また Pc2 と ZnTPP の場合、図5に示すように吸収スペクトルの変化が EtOH 中で濃度 (μM オーダー) に依存した2段階の等吸収点を示すことから、1:1 と 1:2 の複合体を段階的に形成すると考えられる。一方 DMF 中では図6のように1段階の変化しか観測されなかった。さらに図3に示す電気化学測定条件の高濃度領域 (mM オーダー) であっても 1:1 複合体が形成することから、DMF 中では 1:2 複合体が非常に形成しにくいと考えられる。しかし図7の Pc3 と CuTPP との組み合わせでは、DMF 中でも2段階のスペクトル変化が観測されることから、DMF そのものが一般的に 1:2 複合体を与えない溶媒というわけではないと考えられる。つまり単独状態、1:1 会合状態、1:2 会合状態それぞれの溶媒和の受けやすさの違いが、置換基や中心元素によって異なるためこのような挙動の差が現れると思われる (図17)。また図9に示すピリジンの添加による複合体形成の阻害効果は、ピリジンが中心金属の Zn^{2+} に軸配位子として配位するため起こると考えられる。溶媒だけでなく、系中に存在する溶質分子との相互作用もこの会合挙動に影響を与え、平衡状態を可逆的に制御できることが分かった。

NMR 構造解析から得た図12の推定構造を見ると、Pc がさらにスタックし、次いで Por と連続的に積み重なり、

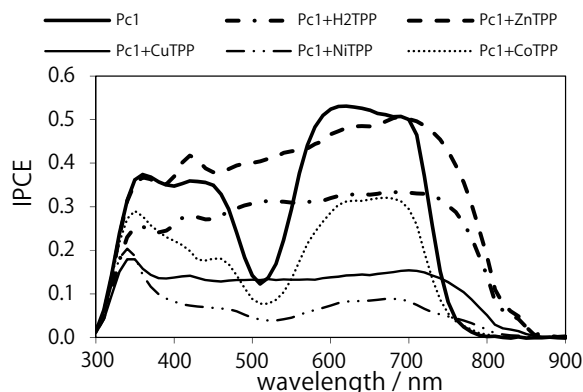


図16 各種増感色素の耐熱性試験4日目のIPCE

分子量が無限大の高分子的な構造体が形成されてもよいようにみえる。しかし実際は、1:1 の中間体を経て、最終的には 1:2 の複合体までで留まる、一義的な複合体のみが形成されており、それ以上の多層の積層構造は確認されなかった (図17)。また Pc 側の置換基をイソプロピル基にした Pc4 では Por の濃度を高濃度側にしても 1:1 の複合体しかできないことが分かった。Por 側はフェニル基のパラ位には水溶性のカルボキシル基やスルホ基、複素環や炭化水素など様々な置換基を入れることが可能で、溶解性の調整や他の材料との連結など複合体の機能化に利用できると考えられる。

NMR による構造解析の結果、複合体はポルフィリン環とフタロシアニン環が face-to-face でスタッキングした H 会合体を形成していると示唆された。一般的に H 会合体であれば吸収スペクトルが短波長化することが知られている。しかし今回の分光測定の結果、複合体形成により吸収スペクトルが全体的にブロードニングし、さらに長波長側の Pc の Q 帯の吸収が長波長化を示したことから、J 会合体形成の可能性も否定できない。しかし異種分子の H 会合体形成の場合は、同一分子の H 会合体の場合禁制遷移であった長波長側の吸収の禁制が弱くなり、弱く許容された長波長吸収が出現することが知られていることから¹⁶⁾、この系で観測された長波長化と吸収強度の減少の傾向と一致する。つまり本複合体はヘテロ H 会合体を形成していると考えられる。また、複合体形成により Pc、Por それぞれの酸化ピークが大きくシフトし、強い蛍光消光や新たな長波長発光が現れるなど、電氣的・光学的性質が大きく変化した。この複合体は、それぞれ単体の物性を特徴づける π 電子系が強く相互作用する程度の近い距離で固定されていると考えられる。

なお脱溶媒和分子の増大に対する側鎖の効果、イソプロピル基の特殊性、スタッキングの形態、一義的な複合体の形成原理については本誌次報¹⁷⁾により詳細に議論する。

4.2 増感色素としての応用

複合体形成にあたり、酸化チタンへのアンカー基とし

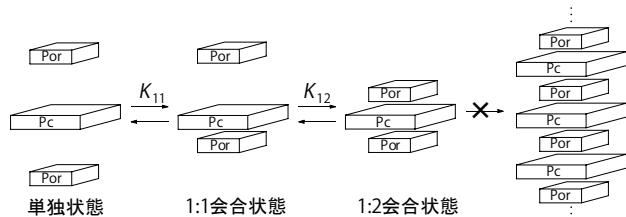


図17 溶液状態での自己組織化モデル

てカルボキシル基をPcに導入し、Porを混ぜ合わせると、複合体形成に由来すると考えられるIPCEの長波長化とブロードニングが観測された。Porはアンテナとして機能しており、光を吸収後、PorからPcへの効率的なエネルギー移動、あるいは電子移動が起こり、それに引き続きPcから酸化チタンへの電子注入が引き起こされていると考えられる(図18)。またPcが吸収した光は、直接酸化チタンへの電子注入に使われると考えられる。PorからPcへのエネルギー移動に関しては、強い蛍光消光の結果などから合理的であると推測され、Pcから酸化チタンへの電子注入に関しては、電気化学測定により複合体の酸化電位は0.61 V、吸収及び発光測定により励起エネルギーは1.68 eVとなり、励起状態の酸化電位は-1.07 Vと見積もられることから支持される。またIPCEが可視光のほぼ全領域で40%を超えていることから、電荷分離状態の生成機構の各素過程が高效率で進行していると考えられる。

またDSCのセル内には様々な溶質が存在し、さらに85℃の高温という厳しい条件にあるにもかかわらず、本複合体は少なくとも42日間その構造を維持し続けた。弱い相互作用で結合しているにもかかわらず熱的に安定であることはDSC用の色素としては重要な要件を満たしていると考えられ非常に興味深い。

用いるPorの中心元素の種類により色素増感太陽電池の変換効率や耐久性が大きく異なったが、これは中心元素によって酸化還元能など電気的物性や複合体の安定性が異なるためであると考えられる。今回はZn²⁺のフタロシアニンに対しH₂, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺のポルフィリンを組み合わせ最適化の検討を行い、Zn²⁺/Zn²⁺の組み合わせが最も良い結果を与えることを見出した。このようにさまざまな金属の組み合わせを、有機合成的な手法だけに頼るのではなく、単に溶液を混ぜ合わせる「自己組織化」により容易に検討できることは、製造効率の面で大きな利点であるといえる。

以上のようにPcとPorを複合化させて用いることで、単にそれぞれの吸収領域の足し合わせではなく、単独では吸収できない波長領域を光電変換に利用できることは非常に有効である。生体で見られる光合成を模倣した、光捕集機能を持った分子をDSCに利用する方法は多く検討されているが¹⁸⁾、実用化に必要な耐熱性も兼ね備えた成果は本

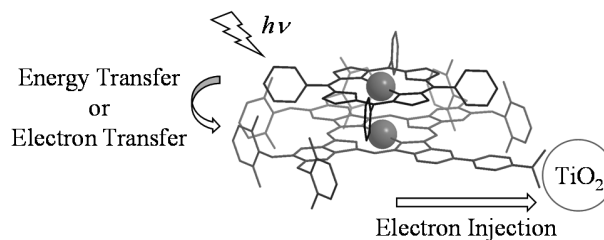


図18 Pc/Por 超分子による増感機構の概略

研究だけであると思われる。本研究で見出した複合体は、非共有結合で自己組織化されたフタロシアニンとポルフィリンが、個々の分子では実現できない機能を発揮した「超分子」であるといえる。

5. まとめ

近年ポルフィリン類とフタロシアニン類を積層させた複合体に関する研究が行われており¹⁹⁾、共有結合やイオン結合²⁰⁾、ロタキサン²¹⁾、ケージ化合物²²⁾など、様々な方法を用いた例が報告されている。今回発見した複合体は主に疎水相互作用(疎溶媒相互作用)により組みあがっていると考えられるが、特段結合部位を有した構造ではないにもかかわらず、高い分子認識能により複合体を形成することは非常に興味深い。またアンカー基の導入による酸化チタンとの複合化や、任意の金属の配列の利用による物性制御など、用途に応じたチューニングが自己組織化により容易に可能な点も応用面では非常に有効である。今回は機能として有用性が確認できている高效率増感色素への応用のみ報告したが、様々な金属や置換基の効果を利用できることを踏まえると、本複合体の応用力は非常に高い。今回発見したPc/Por超分子は、今後ポルフィリンやフタロシアニンの利用が期待される様々な分野(光線力学療法、化学センサ、高機能触媒、単分子磁性材料など)に対してこれまでにない発展を提供できる可能性を秘めている。

謝 辞

本報告は島根県が実施した新産業創出プロジェクトの新エネルギー応用製品開発プロジェクト及びそのフォローアップ事業による研究成果の一部を取り纏めたものである。

文 献

- 1) Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R.; Eds. The Porphyrin Handbook. San Diego, CA, Academic Press, 2000, vols. 1-20.
- 2) McKeown, N. B., Ed. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function. Cambridge, Cambridge University Press, 1998.
- 3) Kojima, T.; Honda, T.; Ohkubo, K.; Shiro, M.; Kusukawa, T.; Fukuda, T.; Kobayashi, N. Fukuzumi, S. A Discrete Supramolecular Conglomerate Composed of Two Saddle-Distorted Zinc(II)-Phthalocyanine Complexes and a Doubly

- Protonated Porphyrin with Saddle Distortion Undergoing Efficient Photoinduced Electron Transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, vol. 47, p. 6712-6716.
- 4) Noda, S.; Nagano, K.; Inoue, E.; Egi, T.; Nakashima, T.; Imawaka, N.; Kanayama, M.; Iwata, S.; Toshima, K.; Nakada, K.; Yoshino, K. Development of large size dye-sensitized solar cell modules with high temperature durability. *Synthetic Metals.* 2009, vol. 159, p. 2355-2357.
 - 5) O' Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature.* 1991, vol. 353, p. 737-740.
 - 6) Ragoussi, M.-E.; Ince, M.; Torres, T. Recent Advances in Phthalocyanine-Based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem.* 2013, Issue 29, p. 6475-6489.
 - 7) Bessho, T.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, C.-Y.; Diau, E. W.-G.; Grätzel, M. Highly Efficient Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor-Acceptor-Substituted Porphyrins. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, vol. 49, p. 6646-6649.
 - 8) 島根県, 神戸天然物化学株式会社. 光増感色素ならびに該色素を含む金属酸化物半導体電極および色素増感太陽電池. 特開 2013-163756. 2013-08-22.
 - 9) 島根県, 神戸天然物化学株式会社. 光増感色素ならびに該色素を含む金属酸化物半導体電極および色素増感太陽電池. 特開 2013-164970. 2013-08-22.
 - 10) 島根県, 神戸天然物化学株式会社, 国立大学法人島根大学. 光増感色素ならびに該色素を含む金属酸化物半導体電極および色素増感太陽電池. 特許第 5761768 号. 2015-08-12.
 - 11) 島根県, 神戸天然物化学株式会社. 有機色素複合体およびその製造方法. 特開 2015-86268. 2015-05-07.
 - 12) Numata, Y.; Zhang, S.; Yang, X.; Han, L. Cosensitization of Ruthenium-Polypyridyl Dyes with Organic Dyes in Dye-sensitized Solar Cells. *Chem. Lett.* 2013, vol. 42, p. 1328-1335.
 - 13) Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science.* 2011, vol. 334, p. 629-634.
 - 14) Beletskaya, I.; Tyurin, V. S.; Tsivadze, A. Y.; Guillard, R.; Stern, C. Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins. *Chem. Rev.* 2009, vol. 109, p. 1659-1713.
 - 15) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* 1996, vol. 96, p. 877-910.
 - 16) Asanuma, H.; Fujii, T.; Kato, T.; Kashida, H. Coherent interactions of dyes assembled on DNA. *J. Photochem. Photobiol. C.* 2012, vol. 13, p. 124-135.
 - 17) 牧野正知, 松林和彦, 兒玉由貴子, 今若直人, 水野伸宏, 熊坂崇. フタロシアニン誘導体とテトラフェニルポルフィリンによって構成される自己組織化超分子の結晶構造: 太陽電池用増感色素としての活用に向けた考察. 島根県産業技術センター研究報告. 2016, no. 52, p.10-16.
 - 18) KC, C. B.; Stranius, K.; D' Souza, P.; Subbaiyan, N. K.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; D' Souza, F. Sequential Photoinduced Energy and Electron Transfer Directed Improved Performance of the Supramolecular Solar Cell of a Zinc Porphyrin-Zinc Phthalocyanine Conjugate Modified TiO₂ Surface. *J. Phys. Chem. C.* 2013, vol. 117, p. 763-773.
 - 19) Lo, P.-C.; Leng, X.; Ng, D. K. P. Hetero-arrays of porphyrins and phthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews.* 2007, vol. 251, p. 2334-2353.
 - 20) Gusev, A.V.; Rodgers, M.A.J. Association Complexes between Cationic Metallophthalocyanines and Anionic Metalloporphyrins I: Spectrometric Studies of Electronic Interactions. *J. Phys. Chem. A.* 2002, vol. 106, p. 1985-1992.
 - 21) Yamada, Y.; Mihara, N.; Shibano, S.; Sugimoto, K.; Tanaka, K. Triply Stacked Heterogeneous Array of Porphyrins and Phthalocyanine through Stepwise Formation of a Fourfold Rotaxane and an Ionic Complex. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, vol. 135, p. 11505-11508.
 - 22) Ono, K.; Yoshizawa, M.; Kato, T.; Fujita, M. Three-metal-center spin interactions through the intercalation of metal azaporphines and porphines into an organic pillared coordination box. *Chem. Commun.* 2008, Issue 20, p. 2328-2330.