

光機能性錯体の高収率で廉価な合成法の開発

新井 陽太郎*, 須藤 泰博*, 小林 篤生*, 鈴木 雅美*,
藤原 隆司**, 永澤 明**, 田島 尚***¹, 栗原 英紀****²,

Development of less expensive synthetic processes with higher yield for photofunctional metal complexes

ARAI Yohtarō*, SUDOH Yasuhiro*, KOBAYASHI Atsuo*, SUZUKI Masami*,
FUJIHARA Takashi**, NAGASAWA Akira** TAJIMA Takahi***¹, KURIHARA Hideki****²,

抄録

二酸化炭素による地球温暖化や原子力問題などのエネルギー問題の解決策として、太陽光のようなクリーンなエネルギー利用法の実用化が活発に研究されている。その利用法の一つとして色素増感太陽電池がある。この電池の色素として用いられる光機能性金属錯体色素は錯体合成に多段階を要することなどから、最終製品が高価となり、市場への浸透性が低いのが現状である。本研究では合成法を改良することによって、より純度の高い色素が廉価で高純度・高収率で得られる合成法を開発・確立することを目指した。

キーワード：光機能性錯体，太陽電池，色素増感型太陽電池，ナノテクノロジー

1 はじめに

現在、我が国の主な電力源は化石資源や原子力であるが、資源枯渇の懸念や化石資源の燃焼によって放出された二酸化炭素の問題や廃棄物処理に関する課題がある。これらの問題解決の糸口として、クリーンな資源としての太陽光の有効利用が挙げられ、太陽電池の実用化が期待されている。

これまでに、シリコン系（ケイ素の単結晶または非晶質固体など）の太陽電池が実用化されているが、製造コストがかかり比較的高価である。一方、グレッツェルらが開発した湿式太陽電

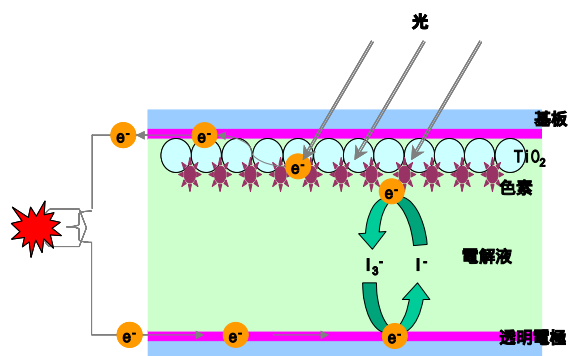


図1 色素増感型太陽電池の模式図

池¹⁾は簡便に太陽電池を作成できるため、製造コストを一般普及可能な実用市場価格レベルまで落とすことが可能であるといわれている。

このような背景から、湿式太陽電池は注目を集め、変換効率を向上させるためのさまざまな試みが行われてきた。色素となる光機能性金属

* 小島化学薬品(株)

** 埼玉大学理学部

***¹ 環境技術部(現 環境管理事務所)

****² 環境技術部

錯体は、研究レベルながら10%前後の光電変換率を達成して注目を集めている。実用化にあたって必要とされる光機能性金属錯体は、ルテニウムを含む錯体 $cis-[Ru(dcbpy)_2(SCN-N)_2]$ (図2、 $H_2dcbpy = 4,4'$ -ジカルボキシルピリジン) におさまりつつある。この錯体色素は、従来の合成法では工程の関係で比較的少量生産でかつ高価である。しかし、実用化のためには大量かつ廉価に合成することが不可欠である。そこで、本研究では段階を縮小するなどにより廉価で高収率な合成法を開発・確立することを目指した。

2 実験方法

2.1 物性測定

金属原料試薬及び錯体試料の電気化学的性質はサイクリックボルタンメトリー (CV) により

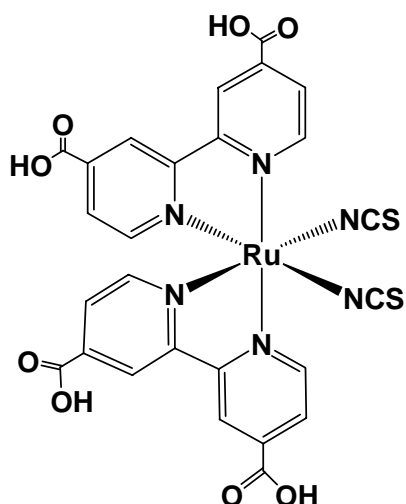


図2 ルテニウム錯体色素 (略称:N3錯体)

調べた。測定はBAS社製およびALS社製の電気化学測定装置を用いて、作用電極をグラッシーカーボン、基準電極を銀-硝酸銀 (0.1 mol/L過塩素酸テトラブチルアンモニウム, アセトニトリル溶液)、対電極を白金、溶媒を過塩素酸テトラブチルアンモニウム アセトニトリル水溶液として行った。核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定はBruker社製AM400を用いて、アルカリ添加重水中で行った。赤外吸収スペクトルはPerkin Elmer System3000を用いてKBrディスクで測定した。単結晶X線構造解析はBruker社製SMART

APEXで、CCD検出器を用いて173Kで反射強度を測定し、解析はSHELX-TLソフトウェアを用いて行った。

2.2 試料の合成

2.2.1 N3錯体の合成

目的とする錯体を大スケールで短時間、高収率で得るため、以下の実験方法で示すように加熱段階でマイクロ波照射を用いた。実際には照射時間や試料濃度などについて種々の条件を検討したが、以下に一例を示す。

100 gの塩化ルテニウムと200 gの H_2dcbpy を、2 Lの丸底フラスコ中で1 Lのジメチルホルムアミドに溶かし、アルゴンガスを15分通じる。この溶液に6時間マイクロ波 (100-500 W)を照射する。さらに $NaSCN$ を加えて6時間マイクロ波を照射する。最後はマントルヒーターで6時間・135℃加熱を行う。その後溶媒を減圧留去して、残渣を5 Lの水に溶解した後、20% CF_3CO_2H 水溶液をpH 2になるまで攪拌しながら加え、生成した沈殿を濾過する。その後、沈殿を10%の水を含む5 Lのアセトンに溶解し溶媒を留去して固体を得る。得られた固体は減圧デシケータにて乾燥する。収率 92 %。

2.2.2 中間生成物の単離

また、製造工程で得られる中間生成物である $cis-[RuCl_2(H_2dcbpy)_2]$ (以下クロライド中間体と略) を単離精製し、これを次工程に用いるというグレッツェルらによって報告されている多段階合成法も同時に試みた。合成法は既報²⁾を参考にし、クロライド中間体の再結晶をdmf-水系からアセトンを用いて蒸気拡散法によって行ったところ単結晶が得られたので、単結晶X線構造解析を行った。このクロライド中間体を用いてN3錯体を合成したところ、最終生成物としてのN3錯体の収率は 20 %であった。

3 結果および考察

3.1 金属原料試薬の純度

太陽電池色素合成の原料となる塩化ルテニウムの電気化学的測定を行った結果、含まれる不純物が製造業者により多少異なることが分かった(図3)。市販品は一般に「塩化ルテニウムRuCl₃・3H₂O」という名称で記載されているが、不純物と

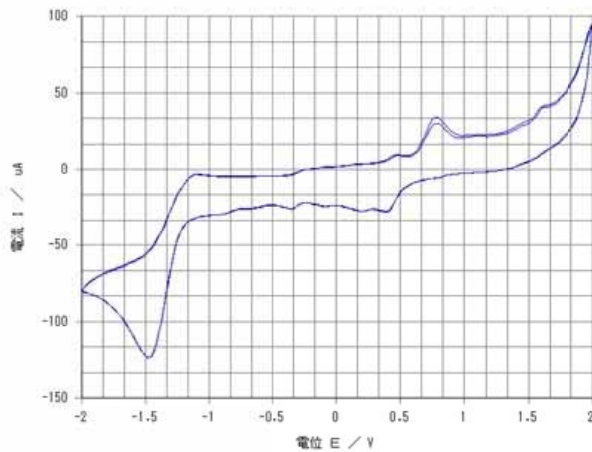


図3 RuCl₃・xH₂Oのサイクリックボルタンメトリー

してはその生成工程上、塩化ルテニウム(III)水和物の他に、オキソ-及びヒドロキソクロロルテニウム(IV)化学種の混入が考えられる。しかし现阶段では混入している不純物の化学種や影響については明らかにすることはできなかった。混入する不純物は最終生成物の収量や性能に大きく影響を及ぼすと考えられるので、より詳細な不純物の同定を行う必要がある。

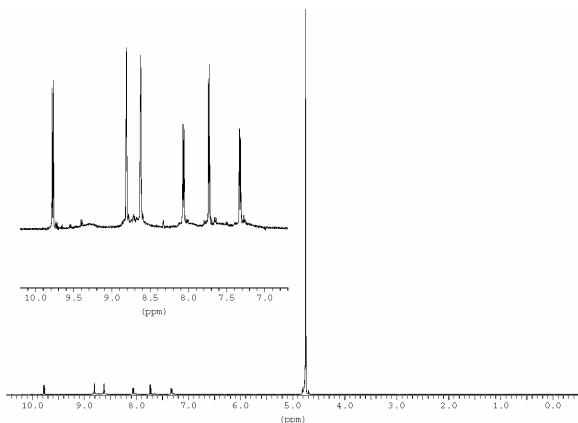


図4 N3錯体の¹H NMRスペクトル
(D₂O/NaOD溶液中)

3.2 N3錯体の大量合成法

従来報告されている多段階合成法^{3),4)}では、各段階はヒーターなどの熱源を用いて、長時間還流することで行われていた。しかしその収率は比較的低い(20%程度)。本研究では光や電磁波(マイクロ波など)を用いた合成法により、合成時間を大幅に短縮し、工程を縮小することで廉価な色素製造法を開発することを目指している。近年、実際に有機合成や金属錯体合成にマイクロ波照射による加熱を行うことで、反応時間の大幅な短縮(10~1000倍)や単一化合物のみが生成するという結果が多数報告されている。今回のマイクロ波照射による合成でも、その反応時間を大幅に短縮し、高収率で目的化合物を合成できることを確認した(特許出願中⁵⁾)。得られた錯体を¹H NMRスペクトルにて確認したところ、錯体の構造から推測されるように、配位子H₂dc bpy(図2参照)に帰属される6本のシグナルが得られたため、ほぼN3錯体が単一に得られたことを確認した(図4)。

さらに大容量化を図るため、マイクロ波照射合成が可能な装置(最大4リットルの容器が使用可能)を用いての合成条件(試料濃度、照射時間など)の検討を行っている。

3.3 クロライド中間体の構造と合成

反応中間体である*cis*-[RuCl₂(H₂dc bpy)₂]を単結晶として単離し、その結晶及び分子構造を明らかにした(図5)⁶⁾。結晶中には錯体1分子に対して1つの水分子が含まれており、結晶化する際に水和水として結晶内に取り込まれていることが分かった。このクロライド中間体を用いてN3錯体の合成を行ったが、多段階合成法のため、最終生成物としてのN3錯体の収率は比較的低くなり、この方法は本来の目的である工程縮小と大量合成という目的には適さないことが分かる。また、N3錯体の原料であるH₂dc bpyを水酸化テトラエチルアンモニウムで中和することによって(Et₄N)₂dc bpyを得、単結晶X線構造解析を行い

その構造について検討した⁷⁾。

4 まとめ

金属錯体色素を高収率かつ廉価に得るために、金属原料の純度の検討や合成工程の短縮のため

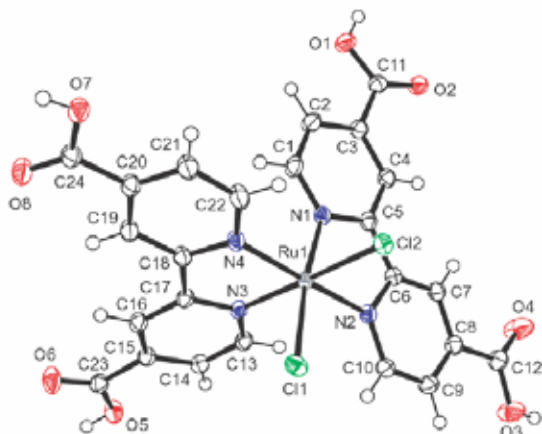


図5 クロライド中間体の構造

に種々の合成条件についての検討を行ったところ、以下のような知見が得られた。

(1) 金属原料の純度について

電気化学的測定から詳細な化学種の同定には至らなかったものの、異なる原子価をとる不純物が混入していることが確認された。不純物の混入は電池を作成した場合に、その性能に影響を及ぼす可能性もあるため、今後詳細な化学種の同定が必要であると考えられる。

(2) マイクロ波照射による合成について

従来のヒーターによる加熱還流法や、中間体を取り出す多段階合成法と比較して、本研究でのマイクロ波照射を用いる合成方法では反応時間の短縮と収率の向上が見られた。

今後は高収率でさらに大量の最終製品を得るため、大型のマイクロ波照射装置での反応条件の最適化を行う予定である。

また、変換効率の理論値に近い高性能な電池が作成可能な「色素としての性能」について、合成した色素錯体をIPCE・変換効率を測定して評価することを検討している。

この研究は、平成15年度及び16年度の「彩の国コンソーシアム研究推進事業」として行われたものである。

参考文献

- 1) Graetzel M., *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Revs.* **4**, (2003)145
- 2) 新井 陽太郎：“太陽エネルギー変換のエース「色素増感太陽電池」”，*工業化学*，**40**，(2004)8
- 3) Liska, P., Vlachopoulos, N., Nazeeruddin, M. K., Comte, P., & Graetzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, (1988)3686
- 4) Nazeeruddin, M. K. & Graetzel, M., *Inorg. Synth.*, **33**, (2002)185
- 5) 須藤泰博，石谷 治：ルテニウム錯体の製造方法，特願平11-361429
- 6) 小林 篤生，田中 左門，岩井 美穂：金属錯体の合成方法，特願2004-006133
- 7) Fujihara, T., Kobayashi, A., Iwai, M., & Nagasawa, A., “*cis*-Bis(2,2'-bipyridine-4,4'-Dicarboxylic acid)dichlororuthenium(II) monohydrate”, *Acta Cryst.*, **E60**, (2004)1172
- 8) Fujihara, T., Kobayashi, A., & Nagasawa, A., “Bis(tetraethylammonium) 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate tetrahydrate”, *Acta Cryst.*, **E60**, (2004)353