

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05422

研究課題名(和文)ホウ素錯体をクロモフォアとする太陽電池色素の高性能化

研究課題名(英文)Development of Dye Sensitizers Containing Organoboron Complexes as Chromophores

研究代表者

小野 克彦(ONO, Katsuhiko)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20335079

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ホウ素錯体をクロモフォアにもつ太陽電池色素の高性能化について研究を行った。本課題では、色素の光吸収特性と電子輸送性の改良を目的に新たなホウ素錯体色素を開発した。この物性および太陽電池特性を調査したところ、光吸収・励起・電子注入の過程がスムーズに起こることを確認した。その結果、最大外部量子効率が80%台である色素増感太陽電池の作製に成功した。また、変換効率は5.2%を記録し、これはホウ素錯体色素の中で良好な値であった。本研究により、色素増感太陽電池で使用するホウ素錯体色素に関して有用な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：We studied the improvement of dye sensitizers containing organoboron complexes as chromophores. In this study, we focused on the light absorption and the charge transfer properties of dyes, and synthesized new organoboron dyes for dye-sensitized solar cells. Study of these photovoltaic characteristics suggested that the process of light absorption・excitation・electron injection in solar cells occurred smoothly. Thus, we successfully observed maximum external quantum efficiencies of 80% range. As the result, the conversion efficiency reached 5.2%, which was a good value among the power conversion efficiencies of organoboron dyes. These results are significant information in the development of organoboron dyes for dye-sensitized solar cells.

研究分野：化学

キーワード：ホウ素錯体色素 色素増感太陽電池 電荷移動遷移 電子注入効率 双極子モーメント

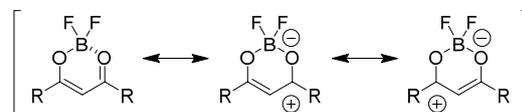
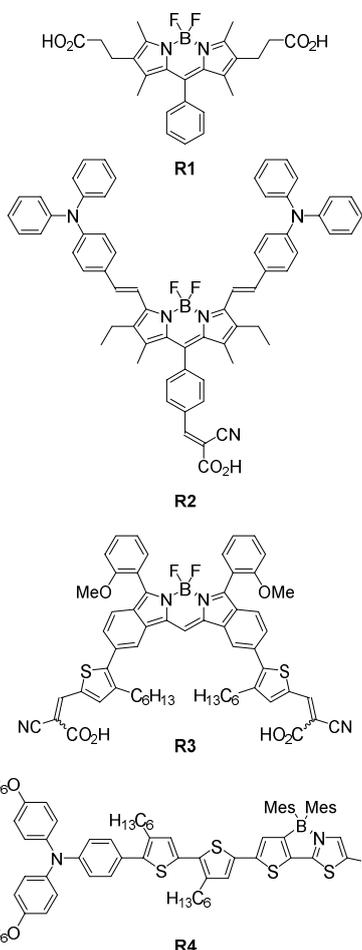
1. 研究開始当初の背景¹⁾

色素増感太陽電池の高効率化技術の一つとして高性能色素の開発が挙げられる。これまでにさまざまな色素が合成されており、大別すると金属錯体色素と有機色素に分類される。金属錯体色素はレッドダイ (N3 色素、N719 色素など) やブラックダイと呼ばれるルテニウム錯体であり、色素増感太陽電池の発展において重要な役割を果たしてきた。近年では、貴金属を含まない有機色素 (ポルフィリン色素など) や金属を全く含まない金属フリー有機色素が活発に開発されている。これらの有機色素を用いた太陽電池の光電変換効率は 10% に達し、金属錯体色素に匹敵するまでになった。この分子骨格には、ポルフィリン、チオフェン、キノキサリン、ジケトピロピロール、インドリン、アントラセン、スチルベンなどがあり、さまざまな π 電子系が利用されている。我々は、こうした分子骨格の一つとしてホウ素錯体化合物に着目し、これを用いた色素開発を行った。

ホウ素錯体色素の中で最も注目されてきた π 電子系はボロンジピロメテン (BODIPY) である。これは、ポルフィリンを半分にした構造であるジピロメテンにホウ素キレートを導入した物質である。BODIPY に関する最初の研究例は、2005 年に福住ら (阪大) から発表された色素 **R1** である。これを吸着さ

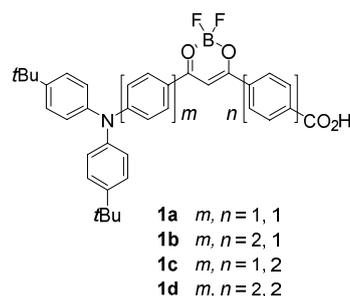
せた酸化チタン (TiO_2) 電極で光電流が観測された (効率 0.16%)。また、2008 年には Akkaya ら (ビルケント大) によりドナー-アクセプタ色素 **R2** が開発され、この色素を使った素子で効率 1.66% が報告された。その後、さまざまなドナー-アクセプタ色素が開発され、2011 年に効率 2.46% が報告された。この効率はしばらくの間 BODIPY 色素の最高値であり、これを超える色素はなかなか得られなかった。しかし、2014 年に久保ら (首都大) によって色素 **R3** による効率 6.06% が報告され、ホウ素錯体色素の最高値が大幅に更新された。他方、BODIPY 色素を除くとホウ素色素の研究例はごくわずかになる。その中で注目すべきものとして、2012 年に特許化された若宮ら (京大) の色素 **R4** が挙げられる。その太陽電池で効率 5.99% が報告された。

我々は、先行研究において β -ジケトネートホウ素錯体をクロモフォア (発色団) とする太陽電池色素の開発を行った。この錯体の特徴は、その構造を共鳴構造式で表記すると理解できる。スキーム 1 によると、ホウ素原子が空の 2p 軌道を満たそうとするため、ホウ素原子上に負電荷の局在化と炭素骨格上に正電荷の非局在化の寄与が認められる。その結果、このユニットをもつ π 電子系では、(i) 高い電子親和性をもつ、(ii) 分極構造を形成してクロモフォアになる、という性質が予想される。



スキーム 1. β -ジケトネートホウ素錯体の共鳴構造式

そこで、電子ドナー部としてトリフェニルアミン、電子アクセプタ部として β -ジケトネートホウ素錯体、アンカー部としてカルボキシル基を有する色素 **1a-d** を開発した。この太陽電池特性を調査した結果、効率 2.7% (**1a**)、3.9% (**1b**)、3.3% (**1c**)、4.2% (**1d**) がそれぞれ観測された。また、色素 **1d** ではセルの最適化により効率 4.4% が得られた。この結果から、 β -ジケトネートホウ素錯体はフルオロフォアとして機能することが分かった。そこで、2014 年にこの結果を論文発表した²⁾。



2. 研究の目的

前述のように、当研究室ではホウ素錯体が太陽電池色素のクロモフォアになることを発見した。そこで本研究では、ホウ素錯体の特性をより有効に活用するため、ホウ素錯体色素の改良を行った。

太陽電池色素では、光吸収によって分子内電荷移動 (ICT) 遷移が生じて分極構造が形成される。その後、色素→TiO₂電極および電解質溶液→色素でそれぞれ電子移動が起こり、太陽電池回路が形成される。色素の役割から **1d** の構造をみると ICT 遷移ベクトルと電子注入ベクトルが 60°傾いている (図 1)。そこで、本課題ではこの改良を研究目的とした。具体的な方法として、色素 **1** の片方のビフェニレン部を 60°折り曲げた色素 **2** と類縁体 **3b** を新規に開発した。これらの色素では、二つのベクトルが揃うため、分子の双極子モーメントが分子骨格軸に沿って増大する。その結果、TiO₂電極への電子注入効率が上昇すると考えられる。実際に色素 **3b** を調査した結果、良好な太陽電池特性が観測され、光吸収から電子注入までの効率が改善されていた。本報告ではこの結果について述べる。

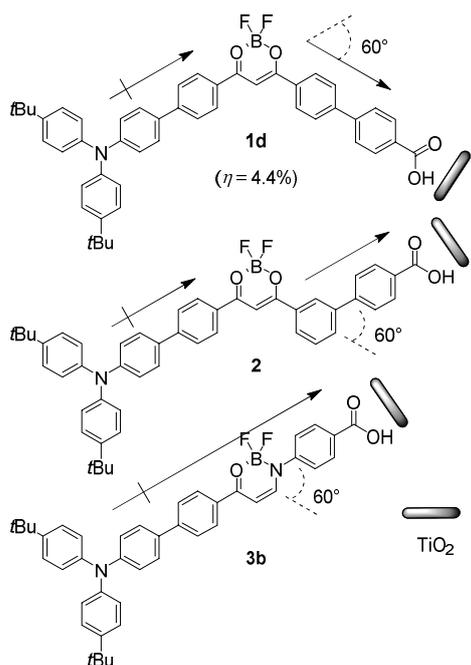


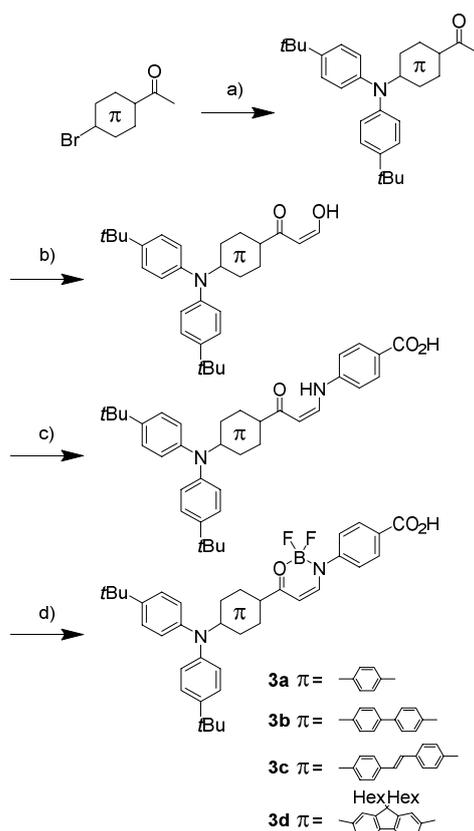
図 1. 新規ホウ素錯体色素の分子設計.

3. 研究の方法

(1) 色素 **1** の合成方法を応用し、色素 **3a-d** を合成した (スキーム 2)。

(2) 色素 **3a-d** の溶液安定性について調査した。これらの色素は β-ケトイミネートホウ素錯体であり、このユニットの耐加水分解性を調査した。

(3) π スペーサの導入効果を調べるため、紫外可視スペクトルを測定した。アミン部から



スキーム 2. 色素 **3a-d** の合成: 試薬と条件: a) ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)アミン, 酢酸, ピラジウム(II), トリ-*tert*-ブチルホスフィン, 炭酸セシウム, トルエン, 還流; 収率 26–50%, b) ぎ酸エチル, カリウム *tert*-ブトキシド, トルエン, 60 °C; 1 M 塩酸による後処理; 収率 61–89%, c) 4-アミノ安息香酸, 酢酸, エタノール, 還流; 収率 48–87%, d) 三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体, トリエチルアミン, ジクロロメタン, 還流; 収率 48–68%.

ホウ素錯体部位への ICT 吸収帯について π スペーサの影響を調査した。

(4) サイクリックボルタンメトリーによる電気化学測定から酸化電位を求め、色素の電子ドナー性を調査した。この測定と(3)の紫外可視スペクトルの結果から、エネルギーダイアグラムを作成した。これを用いて太陽電池回路を検討した。

(5) 密度汎関数法 (DFT) による分子軌道計算から、最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) のエネルギー準位およびオービタル分布を調査した。これを用いてエネルギーダイアグラムを作成し、計算結果と実験データを比較した。

(6) 色素増感太陽電池の作製と評価は、産業技術総合研究所太陽光発電研究センターの船木敬博士との共同研究で実施した。

太陽電池の作製：色素を脱水アセトンに溶かし、濃度 0.2 mM の色素溶液を調整した。その溶液に TiO₂ 電極（面積 0.25 cm²、膜厚 17 μm）を浸し、暗所下で 22 時間静置して色素を吸着させた。これを色素電極とし、対極に白金電極、ポリプロピレン膜をスペーサとするサンドイッチ型セルを作製した。電解質溶液には、0.60 M 1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨウジド、0.05 M ヨウ素、0.10 M ヨウ化リチウムのアセトニトリル溶液を使用した。

太陽電池評価条件：上記で作製した太陽電池の特性評価では、セル表面が Wacom WXS-80C-2 ソーラシミュレータで 100 mW cm⁻² (AM 1.5 solar light) になる条件を設定した。電流密度 (*J*) -電圧 (*V*) 測定では Advantest R6243 ソースメータを使用した。外部量子効率 (IPCE) スペクトル用の光電流密度測定には、Eko Seiki SPM-005B 分光感度特性測定装置を用いた。

4. 研究成果

(1) 色素 **3a-d** を合成した。a) アミン導入反応、b) β-ケトアルデヒド合成反応、c) β-ケトイミン合成反応、d) BF₂キレート形成反応を行った。反応条件と収率をスキーム 2 (前頁) に示した。色素 **3a-d** は朱色および赤色固体として得られた。

(2) 色素 **3a-d** の溶液安定性を調査した。色素を種々の溶媒に溶かしたのち、溶液を 3 週間静置したあとで色変化を観察した。色素 **3a** の調査結果を図 2 に示した。この調査において色変化は観察されなかった。また、色素 **3b-d** についても同様な結果が得られた。一方、色素 **1b** ではアルコール溶液中で加水分解が進行した。ホウ素錯体構造が変化した結果、色素 **3a-d** では溶液中での安定性が向上した。

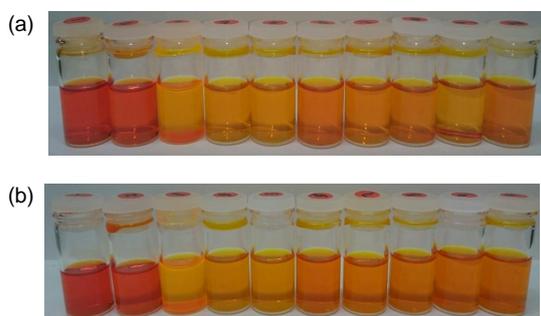


図 2. 色素 **3a** の溶液：(a)初日、(b) 24 日後。溶媒：左からジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、1-プロパノール、エタノール、メタノール。

(3) 色素 **3a-d** の紫外可視スペクトルを測定した。アセトニトリルとクロロホルムのスぺ

クトルにおいて、極大値はそれぞれ表 1 に示す値であった。アセトニトリル溶液の極大値を比較すると、**3b** は **3a** からブルーシフトした。また、**3d** は **3a** とほぼ同じであった。この結果から、πスペーサの非平面性が極大値に影響していることが分かった。一方、クロロホルム溶液の値はアセトニトリル溶液の値からレッドシフトしており、全色素で負のソルバトクロミズムが観測された。また、**3c,d** は **3a** からレッドシフトしており、πスペーサによる拡張効果が確認された。

表 1. 色素 **3a-d** の吸収極大値

	アセトニトリル λ/nm (ε/M ⁻¹ cm ⁻¹)	クロロホルム λ/nm (ε/M ⁻¹ cm ⁻¹)
3a	460 (54000)	478 (51100)
3b	438 (37100)	466 (32600)
3c	458 (46300)	486 (41500)
3d	467 (43000)	497 (41400)

(4) サイクリックボルタンメトリによる電気化学測定を行った。その結果、可逆な酸化波がみられ、還元波は観測されなかった。第一酸化電位は、標準水素電極 (NHE) 電位を基準にして +1.21 V (**3a**), +1.07 V (**3b**), +0.96 V (**3c**), +1.02 V (**3d**) であった。これらの値は色素 **1b** (+1.09 V) とほぼ同じであった。また、上記の吸収末端波長から 0-0 遷移のエネルギー差をそれぞれ 2.37 eV (**3a**), 2.37 eV (**3b**), 2.26 eV (**3c**), 2.25 eV (**3d**) のように見積もった。これらの結果をもとに太陽電池のエネルギーダイアグラムを作成した (図 3)。

色素 **3a-d** の励起準位は TiO₂ 伝導帯末端 (-0.5 V) よりも負側にあり、励起状態から TiO₂ への電子注入が良好に起こることを示した。また、それらは色素 **1b** (-0.99 V) と比較して負側にシフトしているため、電子注入効率の向上が予想された。一方、色素の酸化電位はヨウ素レドックス電位 (+0.4 V) と比べて正側にあるため、色素がヨウ素を介して電子を受け取り再生することが分かった。

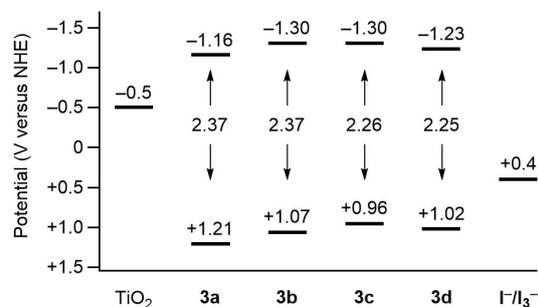


図 3. 色素 **3a-d** のエネルギーダイアグラム：ヨウ素レドックス (I/I₃⁻) 電位に対する基底状態の酸化電位および TiO₂ 伝導帯電位に対する励起状態の酸化電位。

(5) 色素 **3a-d** の分子軌道計算を行い、電池回路について理論計算から考察した。この計算には DFT 法を使用し、B3LYP/6-31G(d) レベルで実行した。各色素における HOMO と LUMO のエネルギー準位およびオービタル分布を図 4 に示した。HOMO 準位の相関関係は実験を再現したが、LUMO 準位では実験結果との相関はみられなかった。HOMO はアミン部位に分布し、LUMO はホウ素錯体部位を中心に分布していた。また、各色素の双極子モーメントは分子軸成分に対して 11.5 D (**3a**), 10.6 D (**3b**), 12.2 D (**3c**), 10.3 D (**3d**) であった。これらの値は色素 **1b** (8.3 D) と比べて大幅に増大した。

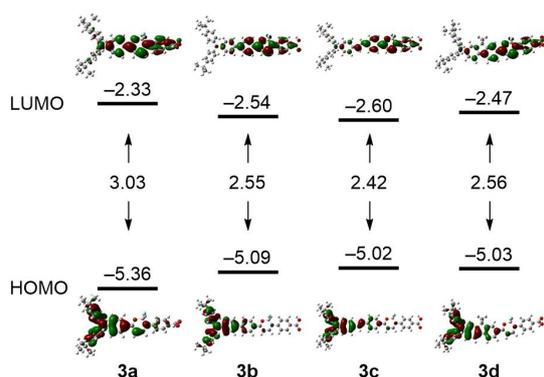


図 4. 色素 **3a-d** の DFT 計算: HOMO と LUMO のエネルギー準位 (eV) およびオービタル分布。

(6) 色素 **3a-d** を用いた太陽電池特性を図 5 および表 2 に示す。電流密度(J)-電圧(V)特性 (図 5a) から、短絡電流密度 (J_{sc} : $V = 0$ V の時の J 値) は色素 **3c** > **3d** > **3b** > **3a** であった。これは、分子構造における π 共役系の拡張度合いを反映していた。また、色素 **3c,d** の J_{sc} 値は色素 **1b** から上昇した。一方、開放電圧 (V_{oc} : $J = 0$ mA cm⁻² の時の V 値) は全色素で同程度であり、色素 **1b** の値より上昇した。曲線因子 (FF) は色素 **1b** で最大であり、色素 **3c** で最小であった。これは、電荷の再結合 (TiO₂ に注入された電子の電解質への移動) による損失のためと考えられる。色素 **3c** の骨格構造は部分的に細いため、電極表面で電解質が色素を通過して TiO₂ 近傍まで接近したと考えられる。光電変換効率 (PCE) は $J_{sc} \times V_{oc} \times FF$ で求められ、色素 **3c** で効率 5.2% が得られた。これは当研究室で開発したホウ素錯体色素の中で最高値であった。また、色素 **3d** でも効率 4.9% が得られ、比較的高い値が得られた。

IPCE スペクトルを図 5b に示す。全色素において 80% を超える IPCE 値が観測された。色素 **1b** の最大値は 66% であり、色素 **3** で大幅な上昇が観測された。この理由として色素 **3** の直線構造が TiO₂ 電極への電子注入効率を改善したことが考えられる。また、色素 **3b** の IPCE 末端は **1b** からブルーシフトしており、

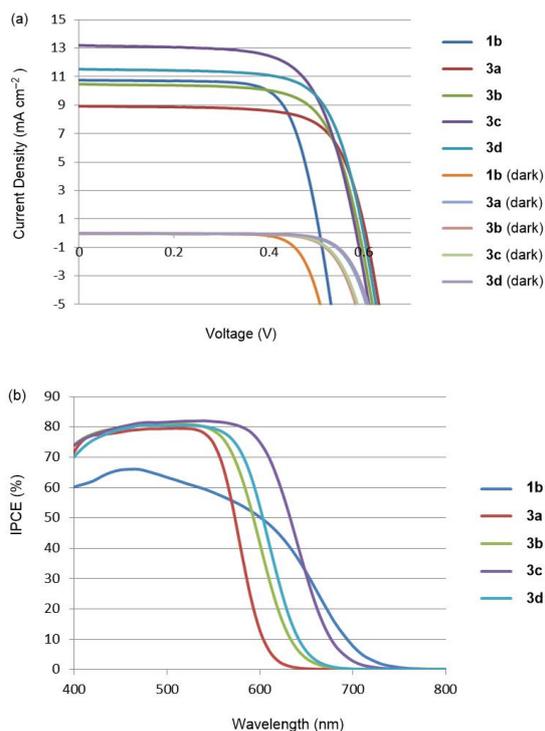


図 5. 色素 **3a-d** を用いた太陽電池特性: (a) 電流密度(J)-電圧(V)特性、(b) IPCE スペクトル。

表 2. 色素 **3a-d** の太陽電池パラメータ

色素	J_{sc} /mA cm ⁻²	V_{oc} /V	FF	PCE/%
3a	8.9	0.60	0.72	3.9
3b	10.5	0.59	0.71	4.4
3c	13.2	0.59	0.68	5.2
3d	11.5	0.60	0.71	4.9
1b	10.8	0.51	0.73	4.0

3b では光電変換波長域が縮小した。しかし、色素 **3c** の IPCE 末端は **3b** からレッドシフトしており、 π 共役系の拡張により光電変換波長域は拡大した。また、色素吸着量は細長い分子構造をもつ色素 **3c** で増加しており、これも高い J_{sc} 値の要因と考えられる。

(7) 本課題では、ICT 遷移ベクトルと TiO₂ 電極への電子注入ベクトルを揃えた新規色素 **2** と **3** を開発した。本期間中には色素 **3a-d** の太陽電池特性を評価し、光吸収→励起→電子注入の過程がスムーズに起こることを確認した。これにより、最大 IPCE が 80% 台である色素増感太陽電池の作製に成功した。その結果、当研究室で最高値となる効率 5.2% を達成した。一方、色素 **3** では狭い光電変換波長域や添加剤による IPCE 低下が課題である。この点を改良すれば、変換効率のさらなる向上が見込まれ、本成果は今後のホウ素錯体色素の開発でブレークスルーとなる。一方、色素 **2** の太陽電池評価に関して現在準備を進めている。色素 **2** の基礎物性調査において、色

素 **3** よりも光吸収帯がレッドシフトしていること、TiO₂電極上での電子物性が色素 **3** と類似していることから、色素 **2** でも最大 IPCE や変換効率が高くなると予想される。今後も本課題を基盤とした研究を継続し、ホウ素錯体色素を改良するとともにホウ素化学の深化を追求する。

<引用文献>

- 1) 小野克彦(分担執筆), 「ホウ素化合物の機能に着目した太陽電池色素の開発」 光合成研究と産業応用最前線, 株式会社エヌ・ディー・エス (2014年12月)
- 2) Y. Mizuno, Y. Yisilamu, T. Yamaguchi, M. Tomura, T. Funaki, H. Sugihara, and K. Ono, *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 13286.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① M. Tsuchikawa, A. Takao, T. Funaki, H. Sugihara, and K. Ono, “Multifunctional organic dyes: anion-sensing and light-harvesting properties of curcumin boron complexes” *RSC Adv.* **2017**, *7*, 36612–36616. 査読有
DOI: 10.1039/C7RA06778J

[学会発表] (計44件)

- ① 佐倉裕規 他, 「拡張型トリフェニルアミンをもつ(1,3-ジケトナト)ボロンジフルオリド誘導体の合成研究」日本化学会第98春季年会 (2018), 2018年3月20日, 日本大学.
- ② Fumina Yumioka, *et al.*, “Boron β -Ketoiminate Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells” 2nd FRIMS International Symposium on Frontier Materials, 2018年2月1日, Nagoya.
- ③ Yuki Sakura, *et al.*, “Synthesis and Properties of BF₂ Complex Dye with Improved Linearity” 2nd FRIMS International Symposium on Frontier Materials, 2018年2月1日, Nagoya.
- ④ 弓岡史奈 他, 「 β -ケトイミネートホウ素錯体色素の太陽電池評価」第28回基礎有機化学討論会, 2017年9月7日, 九州大学.
- ⑤ Fumina Yumioka, *et al.*, “Organic Dyes Containing Boron β -Ketoiminate Moieties for Dye-Sensitized Solar Cells” 2017 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2017), 2017年8月20日, Sun Moon Lake, Taiwan.
- ⑥ 土川将宏 他, 「クルクミンホウ素錯体のクロミズム特性を用いたアニオンセン

- シング」日本化学会第97春季年会 (2017), 2017年3月19日, 慶應義塾大学.
- ⑦ 弓岡史奈 他, 「 β -ケトイミネートホウ素錯体をもつ直線性の高い増感色素」日本化学会第97春季年会 (2017), 2017年3月19日, 慶應義塾大学.
 - ⑧ 土川将宏 他, 「クルクミンホウ素錯体のクロミズム特性と太陽電池特性」第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月2日, 広島国際会議場.
 - ⑨ 土川将宏 他, 「光捕集能及びイオンセンシング機能を有するクルクミンホウ素錯体を用いた太陽電池色素の開発」第42回有機典型元素化学討論会, 2015年12月5日, 名古屋大学.
 - ⑩ 阪野圭亮 他, 「ホウ素錯体色素における折れ曲がり構造と物性の関係」第9回有機 π 電子系シンポジウム, 2015年11月20日, レイクサイド入鹿(犬山).
 - ⑪ Masahiro Tsuchikawa, *et al.*, “Light-Harvesting and Ion-Sensing Properties of Curcumin Boron Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells” The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13), 2015年11月10日, Kyoto.

その他33件

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

研究室ホームページ

<http://ono.web.nitech.ac.jp>

研究者データベースシステム

http://researcher.nitech.ac.jp/html/84_ja.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

小野 克彦 (ONO, Katsuhiko)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20335079