

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19550185
 研究課題名 (和文) フレキシブル酸化亜鉛色素増感太陽電池用インドリントリプルロダニン色素の開発
 研究課題名 (英文) Triple Rhodanine Indoline Dyes for Zinc Oxide Dye-sensitized Solar Cell
 研究代表者
 松居 正樹 (MATSUI MASAKI)
 岐阜大学・工学部・教授
 研究者番号：60108058

研究成果の概要：

インドリントリプルロダニン色素の酸化亜鉛上での電池性能を検討した。その結果、アンカー基をカルボキシメチル基とし、3つのロダニン環のうち、真中のロダニン環の窒素上の置換基にオクチル基が導入された誘導体の電池性能は、既知のトリプルロダニン誘導体の D150 よりも高く、D149 と同等であった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：機能性有機材料

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池の変換効率の向上には増感色素の開発は不可欠である。高変換効率を目指した有機色素として、これまで、スチリル色素、クマリン色素、トリアリールアミンポリエン色素、カルバゾール色素、ジメチルフルオレン色素、インドリン色素等が報告されている。なかでも、D149 や D205 と呼ばれるダブルロダニンインドリン色素が最高の変換効率を示すことが知られている。一方、変換効率の改善には、吸収バンドの長波長化が有効であることも知られている。そこで、

本研究では、ダブルロダニン色素よりも長波長化が期待されるトリプルロダニンインドリン色素の酸化亜鉛上での増感性能を検討した。

2. 研究の目的

酸化亜鉛を半導体とする色素増感太陽電池で、高効率トリプルロダニンインドリン色素を創製する。

3. 研究の方法

目的とするトリプルロダニンインドリン色素の合成と構造決定を行った。その色素の紫外・可視吸収、蛍光スペクトル、酸化電位等の基礎データを得た。次に所定の方法でセルを組み立て、電池性能を評価した。

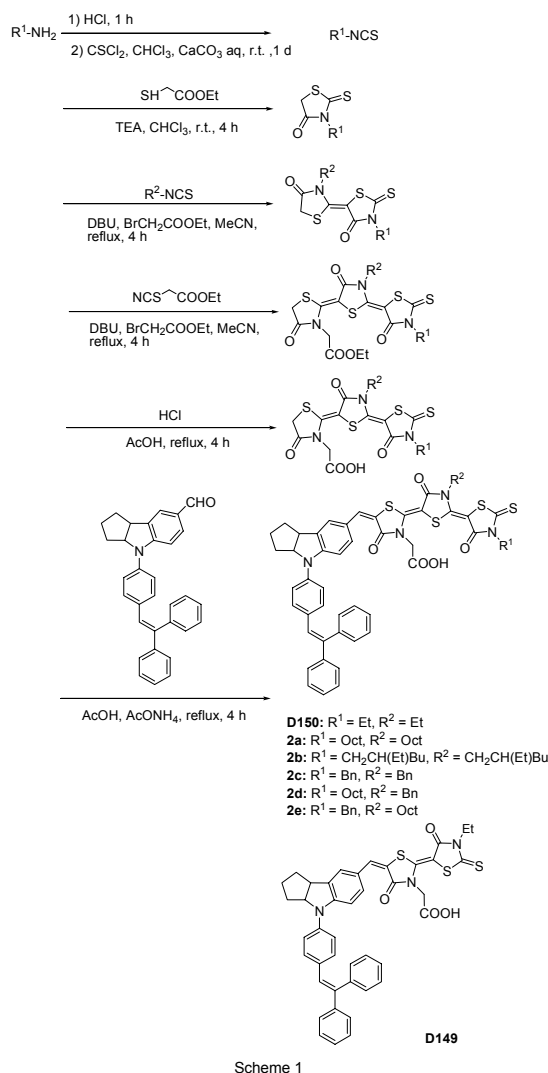
4. 研究成果

ダブルロダニンインドリン色素をトリプルロダニンに誘導体化するため、基本となるインドリン色素のいくつかの置換基の増感性能への影響について調べ、以下の知見を得た。これらの結果は学会発表等で公表されている。

- (1) アンカー基となるカルボキシアルキル基の種類を検討：カルボキシプロピル基、カルボキシエチル基、カルボキシメチル基をダブルロダニンの内側のロダニン部位に導入した。その結果、カルボキシメチル基が最も高い変換効率を示した。これはその高い J_{sc} に起因した。メチレン鎖を短くすることで電子移動がより容易になるためと考えられた。
- (2) カルボキシメチル基の導入位置と数の検討：カルボキシメチル基をインドリン環部位、ダブルロダニン部位の内側、外側に導入した。その結果、ダブルロダニン部位の内側に置換させることで、最も高い変換効率を得られた。ダブルロダニン部位の内側と外側では大きな差はなかったが、内側のほうがやや変換効率が高かった。ダブルロダニン部位の両方にカルボキシメチル基を導入すると変換効率が低下した。
- (3) ダブルロダニンベンゾインドリン誘導体の検討：長波長化による変換効率の改善を目指した。ダブルロダニン誘導体では、650 nm 付近での増感作用が見られたが IPCE が低下するため J_{sc} が低下した。ベンゾインドリン誘導体はインドリン誘導体にくらべて酸化電位が負にシフトするため、IPCE が低下する。ベンゾインドリン誘導体の長波長化は十分ではないため IPCE の低下をカバーできず J_{sc} が低下し、変換効率も低下すると考察された。
- (4) 内側のダブルロダニンのアンカー部分をカルボキシメチル基に固定し、外側のロダニン環の窒素上の置換基をアルキル基を中心に検討した。その結果、オクチル基がエチル基よりも良好な変換効率を示した。これは暗電流の低下を防ぐことで開放電圧が高くなるためと結論された。

(5) 本研究のメインとなるトリプルロダニン色素の結果を以下に示す。

スキーム 1 にしたがって目的とするトリプルロダニン誘導体を合成した。



Scheme 1

得られた色素の純度を確認した後、核磁気共鳴スペクトル、質量分析、精密質量分析で構造決定した。

これらのトリプルロダニン色素と対応するダブルロダニン色素(D149)の紫外・可視吸収、蛍光スペクトルを図1と表1に示す。トリプルロダニン誘導体は対応するダブルロダニン誘導体にくらべて約20 nm長波長シフトした。トリプルロダニン誘導体のモル吸光係数はダブルロダニン誘導体よりもやや大きい傾向にあった。

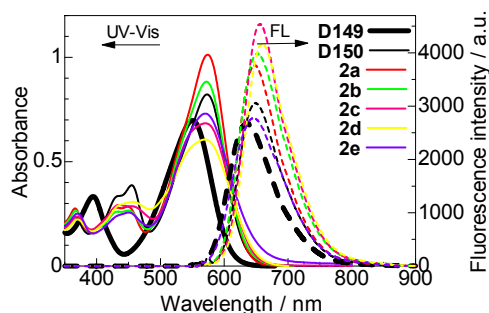


Figure 1. UV-vis Absorption and fluorescence spectra measured in chloroform (1×10^{-5} mol dm^{-3}) at 25°C .

Table 1. UV-vis absorption and fluorescence spectra of triple rhodanine indoline dyes

Compd	λ_{max} (ϵ) ^a / nm	F_{max} ^b / nm	RFI ^c
D149	395 (33300)	635	87
	550 (69700)		
D150	455 (38700)	649	100
	573 (82200)		
2a	440 (28400)	650	123
	574 (101200)		
2b	450 (26600)	652	130
	572 (88300)		
2c	435 (29300)	656	148
	571 (68400)		
2d	457 (30800)	659	136
	570 (60700)		
2e	451 (25700)	662	91
	570 (73000)		

^aMeasured in chloroform. ^bMeasured on 1.0×10^{-5} mol dm^{-3} of substrate in chloroform at 25°C . ^cThe relative fluorescence intensity (RFI) of D150 is 100.

次に、2aの電気化学測定結果を図2に示す。参照電極には銀線を、内部標準にフェロセンを用い、DMF中で測定した。2aの酸化電位(E_{ox})は $+0.96 \text{ V vs Ag}$ (QRE)に、フェロセンの E_{ox} は $+0.60 \text{ V vs Ag}$ (QRE)に観察された。その結果、2aの酸化電位はフェロセンに対して $+0.36 \text{ V}$ と算出された。他の誘導体も同様に測定された。還元電位は測定されなかったことから、 $E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ レベルを計算によって求めた。結果を図5に示す。すべてのトリプルロダニン誘導体の酸化電位は対応するダブルロダニン誘導体よりも負側にシフトした。

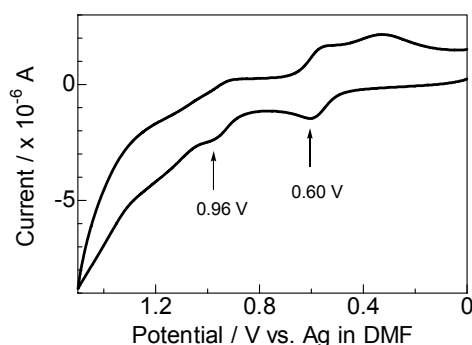


Figure 2. Electrochemical measurement of 2a in the presence of Fc. Measured in acetonitrile (2 ml) containing tetrabutylammonium perchlorate (0.1 M). Ag wire was used as a reference electrode. Platinum wire was used as the working and counter electrodes. The scan rate was 100 mV s^{-1} .

酸化亜鉛上での吸収スペクトルとIPCEアクションスペクトルを図3に示す。また、電池性能結果を表2に示す。いくつかの組み合わせが考えられるが、内側のロダニン環にカルボキシメチル基を導入し、真中と外側にエチル基、オクチル基、ベンジル基をそれぞれ導入した。真中のロダニン環にオクチル基を導入したトリプルロダニン誘導体2aと2dの変換効率(η)はそれぞれ4.36と4.35%で、D150と呼ばれる既知のトリプルロダニン色素の変換効率3.92%よりも良好であった。また、D149の変換効率4.48%と同等であった。

2aや2dの J_{sc} はD150と大きな差は見られなかった。しかし、2aや2dの V_{oc} と ff はD150よりも大きいために変換効率が大きく改善された。ロダニン環への長鎖アルキル基導入による V_{oc} の改善はダブルロダニンインドリン色素でも観察されている。半導体表面から電解液への電子移動をアルキル基が抑制するためと考えられる。

また、トリプルロダニン色素のIPCEは71-77%で、D149の82%よりもやや低い程度に留まっている。トリプルロダニン色素の E_{ox} は、 $+0.36 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ で、D149の $+0.40 \text{ V}$ よりも約 0.04 V 負側にシフトしているにすぎず、IPCEは大きく低下しない。トリプルロダニン誘導体では650 nm付近でも増感が観察されている。それ故、IPCEの低下をカバーし、 J_{sc} で大きな差が生じないためトリプルロダニン色素の変換効率はD149と同等と考えられる。

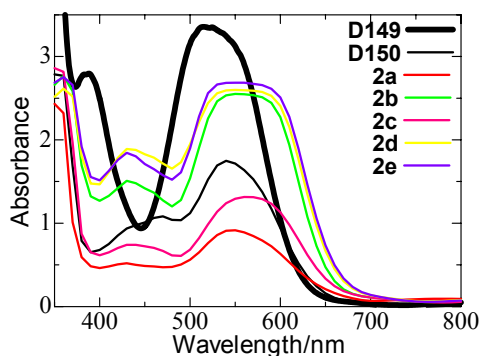


Figure 3. UV-vis Absorption spectra of dyes on zinc oxide film in the presence of CA.

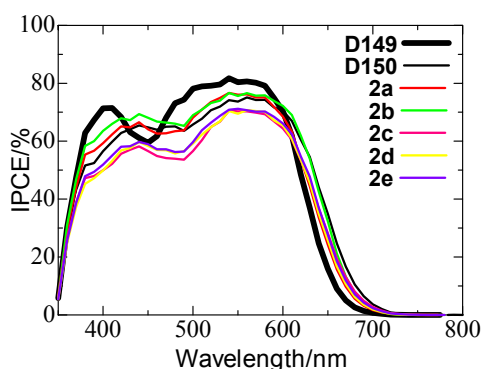


Figure 4. Action spectra of dyes on zinc oxide film in the presence of CA.

Table 2. Cell performance

Dye	CA ^a mM	λ_{max}^b nm	Abs ^b	IPCE ^c %	J_{sc}^c mA cm ⁻²	V_{oc}^c V	ff^c	η^c %
D149	2	516	3.36	82	11.04	0.66	0.61	4.48
D150	1	540	1.75	75	11.19	0.56	0.62	3.92
2a	1	550	0.92	77	10.61	0.62	0.66	4.36
2b	1	550	2.55	77	11.16	0.62	0.60	4.12
2c	1	560	1.31	71	10.28	0.59	0.67	4.09
2d	1	550	2.69	71	10.36	0.65	0.65	4.35
2e	1	550	2.60	71	9.83	0.64	0.69	4.15

^aMolar amount of cholic acid (CA) for dye. ^bMeasured on zinc oxide film.

^cAction spectrum and I-V characteristics under AM 1.5 irradiation (100 mW cm⁻²).

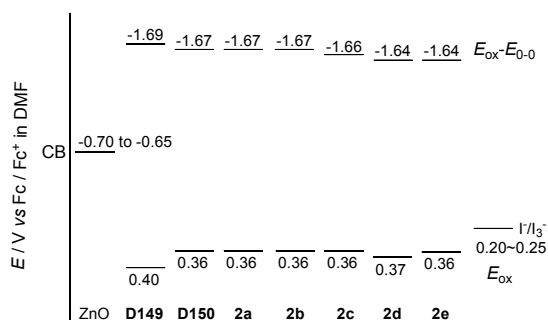


Figure 5. Energy diagram of dyes.

まとめ

酸化亜鉛用増感色素として、新規なトリプルロダニンインドリン色素の増感性能を評価した。その結果、D150と呼ばれるトリプルロダニンよりも性能が優れ、D149と同程度の増感性能を示す色素を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

(1)M. Matsui, A. Ito, M. Kotani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, and H. Miura, The use of indoline dyes in a zinc oxide dye-sensitized solar cell, *Dyes and Pigments*, **80**, 233-238 (2008).査読有.

〔学会発表〕(計11件)

(1)藤田知樹、三浦偉俊、窪田裕大、船曳一正、金継業、吉田司、箕浦秀樹、松居正樹、酸化亜鉛色素増感太陽電池用インドリン色素の分子設計、日本化学会第88春季年会、平成20年3月27日、立教大学

(2)傳谷卓也、小谷雅哉、三浦偉俊、吉田司、箕浦秀樹、金継業、船曳一正、松居正樹、酸化亜鉛色素増感太陽電池用深色インドリン色素の検索、色材協会創立80周年記念会議、平成19年9月13日、東京理科大学九段校舎

(3)小谷雅哉、傳谷卓也、三浦偉俊、船曳一正、金継業、吉田司、箕浦秀樹、松居正樹、酸化亜鉛色素増感太陽電池用インドリン色素の検索、色材協会創立80周年記念会議、平成19年9月13日、東京理科大学九段校舎

(4)小谷雅哉、傳谷卓也、三浦偉俊、窪田裕大、船曳一正、吉田司、箕浦秀樹、松居正樹、異なるロダニン部位を含むインドリン色素の増感性能、第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、平成19年11月10日、三重大学工学部

(5)藤田知樹、傳谷卓也、小谷雅哉、窪田裕大、船曳一正、三浦偉俊、吉田司、箕浦秀樹、松居正樹、置換インドリン色素の色素増感太陽電池用増感剤への応用、第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、平成19年11月10日、三重大学工学部

(6)傳谷卓也、小谷雅哉、三浦偉俊、吉田司、箕浦秀樹、窪田裕大、船曳一正、松居正樹、長波長化インドリン色素の増感剤への応用、第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大

会、平成 19 年 11 月 10 日、三重大学工学部

(7)藤田知樹、窪田裕大、船曳一正、吉田司、三浦偉俊、松居正樹、酸化亜鉛色素増感太陽電池用インドリン色素の検索、2008 年度色材研究発表会、平成 20 年 9 月 11 日、名古屋市工業研究所

(8)傳谷卓也、窪田裕大、船曳一正、吉田司、三浦偉俊、松居正樹、酸化亜鉛色素増感太陽電池用ポリチオフェンインドリン色素、2008 年度色材研究発表会、平成 20 年 9 月 11 日、名古屋市工業研究所

(9)浅村好範、傳谷卓也、窪田裕大、船曳一正、吉田司、三浦偉俊、松居正樹、ペリミジン色素の酸化亜鉛色素増感太陽電池への応用、2008年度色材研究発表会、平成20年9月11日、名古屋市工業研究所

(10)藤田知樹、窪田裕大、船曳一正、吉田司、金継業、三浦偉俊、松居正樹、インドリン色素の構造改変と増感性能、第39回中部化学関連学協会支部連合秋季大会、平成20年11月8日、名古屋大学東山キャンパス

(11)浅村好範、窪田裕大、船曳一正、松居正樹、金継業、吉田司、三浦偉俊、アンカー部位の異なるインドリン色素の酸化亜鉛色素、増感太陽電池への応用、日本化学会第 89 春季年会(2009)、平成 21 年 3 月 29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス

6 . 研究組織

(1)研究代表者

松居 正樹 (MATSUI MASAKI)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：60108058

(2)研究分担者

箕浦 秀樹 (MINOURA HIDEKI)

岐阜大学・工学研究科・教授

研究者番号：40021612

吉田 司 (YOSHIDA TSUKASA)

岐阜大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90273127