

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：33401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22334

研究課題名(和文) シランカップリング剤によって二酸化チタン表面に固定化された色素分子に関する研究

研究課題名(英文) Study on dye molecules immobilized on the surface of titanium dioxide by a silane coupling agent

研究代表者

竹下 達哉 (Takeshita, Tatsuya)

福井工業大学・環境情報学部・講師

研究者番号：80881903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シランカップリング剤に基づく自己組織化単分子膜の形成が与える、有機色素の配向・配列および色素増感太陽電池(DSSC)の光電変換効率への影響を明らかにすることを目的とした研究を行った。初年度は、シランカップリング剤と結合したクレシルバイオレット(CV)の量子化学計算を実行し、DSSCの光増感色素として機能することを明らかにした。次年度は、シランカップリング剤と結合したCVで増感された酸化チタン電極の作製およびその酸化チタン電極を用いたDSSCの作製と評価を行った。シランカップリング剤は酸化チタン表面上で生じるCVの凝集を抑制し、結果としてDSSCの光電変換効率の向上をもたらした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

色素増感太陽電池(DSSC)の光電変換では、光励起された有機色素から酸化チタン(TiO₂)への電子注入が鍵となる。効率的な電子注入のために、DSSCの有機色素には、物性に関わる設計と配向・配列の制御に関わる設計が組み込まれており、その構造は複雑化している。そのため、合成には多段階のステップとコストが必要となる。本研究では、配向・配列の制御に関わる部分において、TiO₂表面をシランカップリング剤で化学修飾する方法を用いた。そのシランカップリング剤と有機色素を結合させることで、TiO₂表面上で生じる有機色素の凝集が抑制され、DSSCの光電変換効率が向上することを見出した。

研究成果の概要(英文)：This study, carried out, with the object of determining the influence of the self-assembled monolayers based on the silane coupling agents on the orientation and arrangement of photosensitizing dyes and the photoelectric conversion efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSC). During the first year, quantum chemical calculations of cresyl violet (CV) covalently attached to a silane coupling agent were performed, and revealed that the its dye has potential as a promising photosensitizer for DSSCs. In the next fiscal year, dye-sensitized titanium oxide electrode using CV covalently attached to a silane coupling agent was prepared, and fabrication and characterization of a DSSC containing above-mentioned titanium oxide electrode. As a result, it was concluded that the silane coupling agent treated onto the titanium oxide surface prevents the aggregation of CV, resulting in the enhancement of the photoelectric conversion efficiency of the DSSC.

研究分野：物理化学

キーワード：クレシルバイオレット シランカップリング剤 二酸化チタン 色素増感太陽電池 DFT TD-DFT

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化をはじめとする地球環境問題は、近年ますます深刻化しており、解決に向けて世界的な取り組みが進められている。解決に向けて掲げられた「持続可能な開発目標(Sustainable Development Goals: SDGs)」の中には、エネルギー問題に関する目標も設定されており、再生可能エネルギーや環境負荷の低いエネルギー開発技術の促進が求められている。この目標を達成するための技術の1つとして、太陽電池は重要な役割を担うと予想される。

色素増感太陽電池(DSSC)は有機材料を用いた太陽電池の1つであり、安価な製造コスト・高い意匠性などの特徴を有する。その光電変換効率(PCE)は14.3%に達しており、一部実用化にまで至っている。DSSCの陽極(光電極)は、基板上に堆積させた酸化チタン(TiO_2)の表面に有機色素を吸着させた構造となっており、光励起された有機色素から TiO_2 への電子注入がDSSCの光電変換における最初の反応となる。 TiO_2 へ効率的に電子を注入するために、これまで様々な有機色素の設計と合成が検討されてきた。その設計は主に、物性に関わる設計と配向・配列の制御に関わる設計の二つに大別できると考えられる。前者は、共役の拡張やpush-pull構造(ドナー部位とアクセプター部位)の導入などが挙げられる。後者は、会合抑制基の導入や吸着基の位置の調整などが挙げられる。DSSCに使用される多くの有機色素は上記二つの設計が組み込まれており、その構造は複雑化している。そのため、合成には多段階のステップとコストが必要となる。今後、DSSCを本格的に普及させるためには、各種材料や製造コストを含め、DSSCの材料に適した物性を有する有機色素を低コストで供給する必要があると考えられる。そのためには、合成以外のアプローチとして、有機色素が吸着する TiO_2 表面を改質するアプローチを強化する必要があると考えられる。特に、 TiO_2 表面に有機色素が吸着する際に配向・配列が制御されるようなアプローチの導入が可能であれば、配向・配列の制御に関する有機色素の設計が不要となり、合成ステップ数の減少や低コスト化が見込まれる。

2. 研究の目的

本研究では、 TiO_2 表面に吸着する有機色素の配向・配列が制御されるような TiO_2 表面の改質方法として、シランカップリング剤を用いた自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayers; SAMs)の形成に着目した。このシランカップリング剤の末端官能基と有機色素を反応させることで、SAMsに沿って配向・配列が揃った状態で有機色素が TiO_2 表面に固定化されると予想した。この方法によって作製した電極を含むDSSCの作製と評価を検討し、シランカップリング剤に基づくSAMsの形成が与える有機色素の配向・配列およびDSSCのPCEに与える影響を明らかにすることを目的とした(図1)。

3. 研究の方法

初年度は、シランカップリング剤と結合した有機色素の構造の理解や、その有機色素がDSSCの光増感色素として機能することを確認するために、Gaussian 09 Wを用いた量子化学計算を行った。本研究では、温和な条件下で進行するエポキシ開環反応に着目し、エポキシ基を有するシランカップリング剤と第一級アミンを有する有機色素を対象とした。シランカップリング剤は4-(triethoxysilyl)butane-1,2-epoxide (OTES)を選定した。有機色素はクレシルバイオレット(CV)を選定した。CVは、高いPCEを示す有機色素に含まれるフェノオキサジン骨格を分子内に持ち、かつ可視光領域に吸収帯を有するため選定した。また、CVと共通構造を含むアゾベンゼン色素(4-[(4-methoxyphenyl) diazenyl] naphthalen-1-amine: MPDNA)についても検討した。

次年度は、シランカップリング剤と結合した有機色素で増感された TiO_2 電極およびその電極を用いたDSSCの作製と評価を行った。シランカップリング剤は、OTESと類似の構造を持ち、かつ安価に入手が可能な3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GPTMS)を選定した。光増感色素は次年度で選定したCVを用いた。CVは対イオンを持つカチオン性オキサジン色素であり、プロトン体(CV^+)はH-ダイマーおよびH-凝集種を形成することが知られている。 TiO_2 表面に化学修飾したGPTMSによる配向・配列の制御が可能であれば、 TiO_2 電極表面上で生じる CV^+ のH-ダイマーおよびH-凝集種を形成が抑制されると予想した。

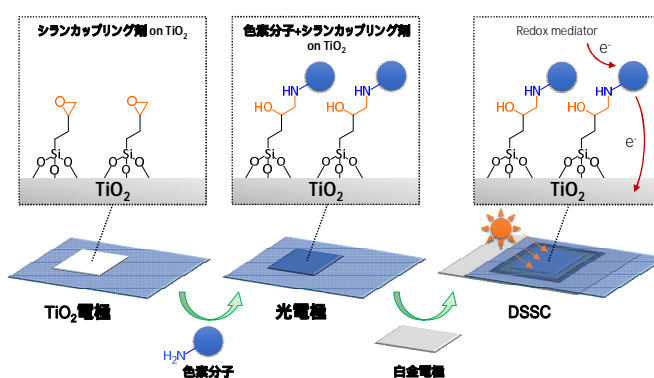


図1. シランカップリング剤を含む色素増感太陽電池

4. 研究成果

(1) OTES と共有結合した CV (CV-OTES) の量子化学計算

対イオンを持つカチオン性オキサジン色素である CV は中性構造(9- iminobenzo[a]phenoxazin-5-amine および 5- iminobenzo[a]phenoxazin-9-amine) とプロトン付加した構造(9-amino-5H-benzo[a]phenoxazin-5- iminium) をとり得る。それぞれを CV_0 、 CV_{iso} 、 CV^+ と表記した。ここでは CV_0 に対する密度汎関数理論(DFT) および時間依存 DFT(TD-DFT) 計算の結果を報告する。

CV_0 -OTES の構造最適化を実行した結果、エポキシ開環反応によって生成する水酸基の酸素原子と CV_0 の 1-ナフチルアミン部位の水素原子との間に CH-O 相互作用が存在することが確認された。この CH-O 相互作用は、 CV_0 -OTES のコンフォメーション間に 13.2 kJ/mol のエネルギー差をもたらした。この結果より、 TiO_2 表面上における色素分子のコンフォメーションが SCAs によって規制され、配向・配列が変化することが示唆された。

構造最適化に続いて、紫外可視吸収スペクトル計算および分子軌道(FMO)計算を実行した。エタノール中における CV_0 -OTES の光捕集効率は吸収極大波長 530 nm において 0.84 と得られた。また、FMO 計算の結果、 CV_0 -OTES の最低空軌道(LUMO) および最高被占軌道(HOMO) は、それぞれ -2.61 eV、-5.17 eV と算出された。得られた LUMO レベルは、 TiO_2 の伝導帯のエネルギー(-4.0 eV) より高く、また HOMO レベルは、DSSC の一般的な酸化還元対として用いられるヨウ化物イオンの酸化還元ポテンシャル(-4.8 eV) よりも低いことが確認された。これらの結果より、 CV_0 -OTES から TiO_2 への電子注入およびその結果生じた酸化された CV_0 -OTES が電解液中で再生することが示唆された。すなわち、 CV_0 -OTES が光増感色素として機能することが明らかとなった。

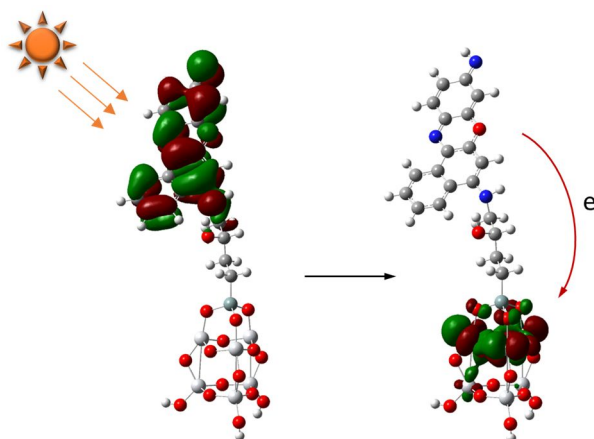


図2. FMO 計算の結果に基づいて作成した CV_0 -OTES から TiO_2 への電子注入のイメージ

CV_0 -OTES から TiO_2 への電子注入を明確にするために、 TiO_2 クラスタに吸着した CV_0 -OTES の構造最適化と分子軌道計算を実行した(図2)。 TiO_2 クラスタに吸着した CV_0 -OTES の HOMO は CV_0 部分に分布している一方で、LUMO は OTES と結合した TiO_2 に分布していることが確認された。この結果と状態密度スペクトルおよび静電ポテンシャルマップの結果を考慮して、光励起された CV_0 -OTES から TiO_2 への電子注入が生じると結論付けた。最後に、DSSC の電流密度に関する電子注入の駆動力(G_{inject})を算出・評価した。

CV の知見を基に、共通構造である 1-ナフチルアミン部位を持つ MPDNA についても同様に検討し、trans 配座の MPDNA-OTES が -1.61 eV の G_{inject} を示すことを見出した。

(2) TiO_2 表面上における CV の凝集に対する GPTMS の影響

溶液中におけるクレシルバイオレット酢酸塩(CVA)の吸収スペクトル測定を行い、文献にて報告されているように、 CV^+ が H-ダイマーおよび H-凝集種を形成することを確認した。その後、 TiO_2 表面上における CV^+ の凝集に対する GPTMS の影響を確認するために、薄膜調製を行った。スライドガラス上に調製した TiO_2 薄膜に GPTMS を化学修飾し、続いて CV^+ を吸着させた。ここで、リフ

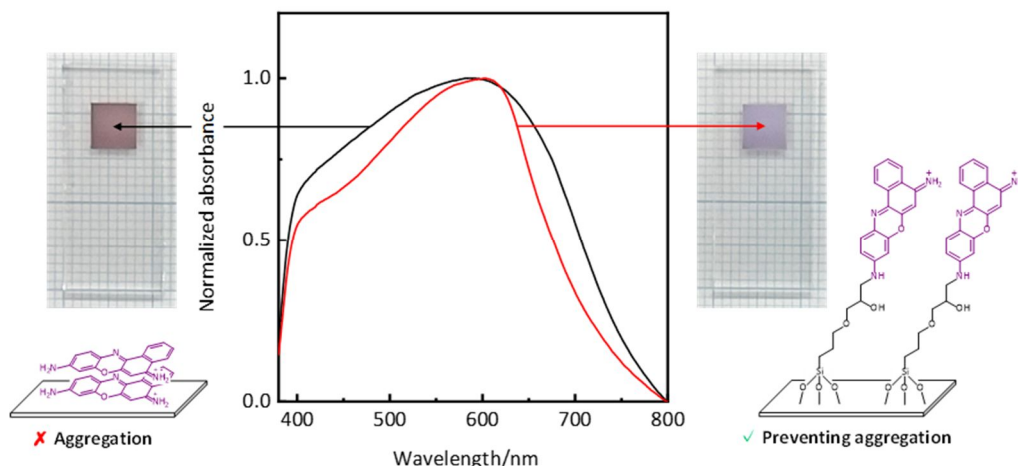


図3. CV^+/TiO_2 (左) および CV^+ -GPTMS/ TiO_2 (右) の全光線透過率スペクトル

ァレンスとして GPTMS 未処理の薄膜も調製した。それぞれを CV^+ -GPTMS/ TiO_2 、 CV^+ / TiO_2 と表記した。二つの薄膜の色調は明らかに異なり、GPTMS によって CV^+ の凝集が抑制されている可能性が示唆された(図 3)。この薄膜の全光線透過率スペクトル測定を行った結果、 CV^+ / TiO_2 ではブロードなスペクトル(黒)が得られた一方で、 CV^+ -GPTMS/ TiO_2 では比較的鋭いスペクトル(赤)が得られた。前述の吸収スペクトル測定や文献より、 CV^+ / TiO_2 における短波長側および長波長側のブロードな吸収帯は、それぞれ H-凝集種および J-凝集種に起因していると確認された。 CV^+ -GPTMS/ TiO_2 では、これらのダイマーバンドが観測されなかったことから、GPTMS による配向・配列制御により、 CV^+ の凝集が抑制されたと結論付けた。

全光線透過率スペクトル測定以外にも、量子化学計算や蛍光寿命測定などを実行し、 CV^+ -GPTMS が DSSC の光増感色素として機能することを明らかにした。また、 CV^+ -GPTMS の電子注入効率(i_{inject}) が 0.82 と比較的高い値を示すことが確認された。 CV^+ と同様に、中性構造である CV^0 についても薄膜調製および各種測定を行い、 CV^0 -GPTMS が光増感色素として機能することを確認した。

(3) DSSC の PCE に与える GPTMS の影響

上記で作製した薄膜をフッ素ドープ酸化スズ導電性ガラス基板上に調製後、白金電極およびヨウ素電解液を用いて DSSC を作製した(図 4)。 CV^+ / TiO_2 および CV^+ -GPTMS/ TiO_2 を含む DSSC の PCE はそれぞれ 0.002% および 0.014% と算出され、GPTMS 処理により PCE が 7 倍に増大した。これは、前項で明らかにした CV^+ の凝集の抑制によって、光電変換特性(短絡電流密度と開放端電圧)が増大したことに起因すると考えられる。また、 CV^0 の場合、PCE が 1.4 倍(0.027% → 0.039%)に増大することが確認された。これらの結果より、 TiO_2 表面に化学修飾した GPTMS は、 CV の凝集を抑制し、結果として DSSC の PCE の向上をもたらすと結論付けた。この知見は、フェノキサジンやポルフィリン、フタロシアニンなどの凝集しやすい光増感色素を含む DSSC の PCE の改善に役立つと期待される。

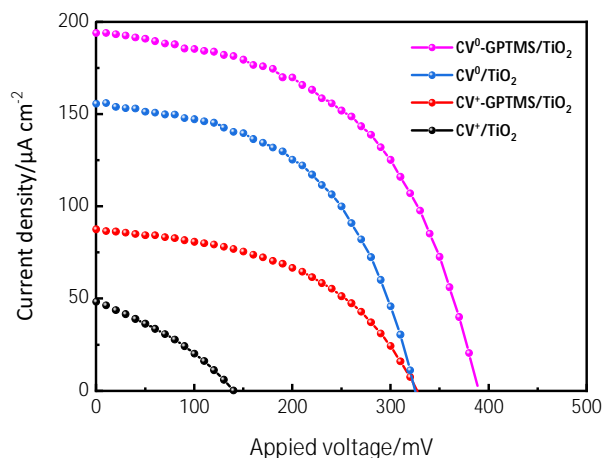


図 4. AM1.5G 照射下における CV/TiO_2 および CV -GPTMS/ TiO_2 を含む DSSC の電流-電圧曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takeshita Tatsuya	4. 巻 10
2. 論文標題 Computational Study of Cresyl Violet Covalently Attached to the Silane Coupling Agents: Application to TiO ₂ -Based Photocatalysts and Dye-Sensitized Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1958 ~ 1958
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano10101958	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takeshita Tatsuya	4. 巻 6
2. 論文標題 DFT and TD DFT Study on Azobenzene Based Dye Covalently Attached to Silane Coupling Agents: Toward Dye Sensitized TiO ₂ Catalyst and Dye Sensitized Solar Cell Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 6011 ~ 6018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202101495	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeshita Tatsuya	4. 巻 286
2. 論文標題 Effect of the TiO ₂ surface modification with 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane on the aggregation of cresyl violet: Application to a dye-sensitized solar cell	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 126196 ~ 126196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2022.126196	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeshita Tatsuya	4. 巻 2022
2. 論文標題 Study on dye molecules immobilised on the surface of titanium dioxide by a silane coupling agent	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Impact	6. 最初と最後の頁 54 ~ 56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.21820/23987073.2022.2.54	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 竹下達哉
2. 発表標題 量子化学計算によるアゾベンゼン誘導体-シランカップリング剤の物性予測
3. 学会等名 2020年度北陸地区講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹下達哉
2. 発表標題 量子化学計算によるアゾベンゼン色素-シランカップリング剤の物性予測
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------