

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655035

研究課題名(和文)近赤外吸収色素内包型チオフェン dendリマーによる革新的太陽電池用光捕集増感剤開発

研究課題名(英文)Development of innovative photo-harvesting sensitizers based on near-infrared light absorbing dye-cored thiophene dendrimers

研究代表者

久保 由治 (Yuji, Kubo)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：80186444

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ボロンジベンゾピロメテン系色素をもとに合成展開をおこない、有機系太陽電池用増感色素の提案に向けた検討を実施した。

1) 近赤外光吸収色素内包型チオフェン dendリマーの合成：種々の分岐オリゴチオフェン類をコア色素に結合させ、目的物の合成に成功した。その物性から光捕集アンテナ効果を評価した。2) 色素増感太陽電池(DSSC)用増感剤への適用：関連色素に対してアクセプター性と酸化チタン結合性を併せ持つチエニルシアノアクリル酸部位の導入をおこなった。得られた色素を組み込んだデバイスはDSSCとして駆動した。

研究成果の概要(英文)：In this study, synthetic expansion, being based on boron-dibenzopyrromethene dyes, has been made to apply the related dyes to organic solar cells.

1) Synthesis of near-infrared light absorbing dye-cored thiophene dendrimers: we succeeded in the preparation of target systems where several branched oligothiophenes were incorporated into the core through Stille coupling reaction. Their photo-harvesting antenna effect has been evaluated.
2) Application to dye-sensitized solar cells: thienyl-cyanoacrylic acid unit which acts as both an anchor to TiO₂-based electrode and an acceptor, was incorporated into boron-dibenzopyrromethene skeleton. The resulting dyes-loaded devices behaved as DSSC.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：近赤外光吸収色素 ボロンジベンゾピロメテン dendリマー チオフェン 有機薄膜太陽電池 色素増感太陽電池

1. 研究開始当初の背景

NEDOが公表した太陽光発電ロードマップ (PV2030+) では、有機薄膜太陽電池の光電変換効率が2025年までに15%の目標値が設定されており、その達成に向けた努力が続けられている。現時点ではp型有機半導体とn型フラレンをブレンドするバルクヘテロ接合型 (BHJ) セルにおいて、約10%の光電変換効率の発現がチャンピオンデータである(2011年7月19日、朝日新聞)。高効率化の達成には、デバイス内における各構成要素の協働性が求められる。われわれは、4~5%の光電変換効率を示すP3HT (3-ヘキシルポリチオフェン) / フラレン型BHJセルの長波長光捕集効率が低いことに注目し、光電変換効率の改善に役立つ近赤外光吸収色素の合成に興味をもつ。その候補となるボロンジベンゾピロメテン色素は、単純な構造ながら、長波長領域に高い吸光係数をもち比較的安定である。その抜群の化学修飾性はチオフェン共役化を可能にし、得られた色素体は有機薄膜太陽電池用光捕集増感剤として機能した (Y. Kubo, K. Watanabe, R. Nishiyabu, R. Hata, A. Murakami, T. Shoda and .H. Ota, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 4577)。

2. 研究の目的

チオフェン共役化ボロンジベンゾピロメテン色素がBHJセル活性層において近赤外光のキャリア変換を達成したので、その光捕集効果を最大限に引き出すためにチオフェンを集積させた表題化合物を分子設計した。その合成アプローチとして、ボロンジベンゾピロメテン系近赤外光吸収色素をコアに採用し、分岐オリゴチオフェン類を結合させる戦略をたてた。一方、ボロンジベンゾピロメテン色素の有機系太陽電池への適応性を確かめる検討もおこなった。具体的には、酸化チタン結合性とアクセプター性を併せ持つチエニルシアノアクリル酸部位をつけた関連色素を合成し、色素増感太陽電池用増感剤としての機能を調べた。

3. 研究の方法

(1) 近赤外光吸収色素内包型チオフェンドリマーの合成

標的化合物の分子構造を図1に示す。多段階合成経路とデバイス活性層への相溶性を考慮して、有機溶剤に易溶になるよう工夫した。コア色素部位の合成は、2-ヘキシルチオフェンから6段階の行程を経て5,5'-ジプロモ体 (1) を好収率で得た。一方、チオフェンエンドロン部位については、分岐ターチオフェン、分岐ヘプタチオフェン、分岐ペンタデカチオフェンの各トリススタニル化物を合成し、先の1とStilleカップリングを施すことで、目的の8T-Dye (第一世代)、16T-Dye (第二世代)、32T-Dye (第三世代) を導いた。なお、32T-Dyeの精製において、僅かながら片方のみ分岐ペンタデカチオフェンが置換したと思われる副生成物の除去が必要とな

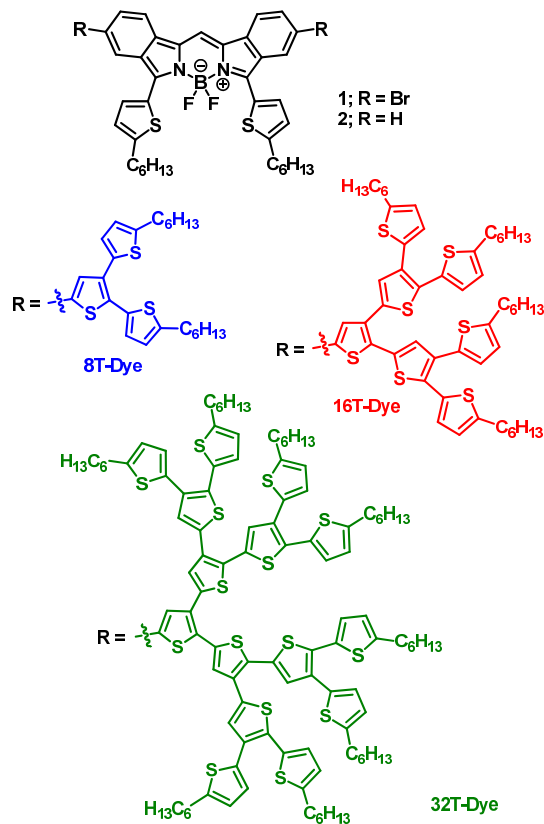


図1 色素 (1, 2, 8T-Dye, 16T-Dye, 32T-Dye) の分子構造。

った。その分離手段の検討を重ねた結果、分取ゲル濾過クロマトグラフィーによる処理によって純粋な 32T-Dye の単離に成功した。各精製物の同定は、¹H NMR, MALDI-TOF MS, 元素分析に基づいておこなわれた。

(2) 色素増感太陽電池用色素への適用

本課題で着目しているボロンジベンゾピロメテン色素の有機系太陽電池への適応性を拡大させる目的として、色素増感太陽電池 (DSSC) デバイスに注目した。そこで、光電極を構成する TiO₂ 多孔質膜への親和性を勘案して、色素母体にシアノアクリル酸部位を結合させた 3 及び 4 (図2) を合成した。精製した目的色素は、各種機器分析より同定された。その過程で、イソインドール環とアニソール部位とを結ぶ炭素-炭素結合で回転障壁が発生し、室温条件でアンチ体とシン体の配座異性体混合物として存在することがわかった。図3には、3の配座異性体平衡を示

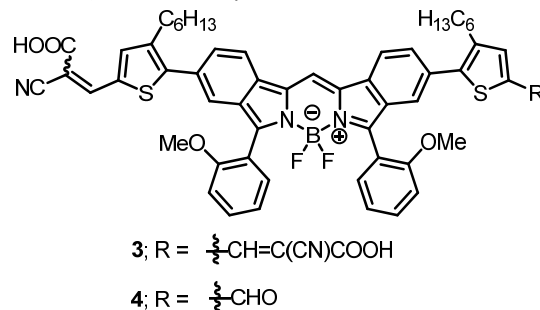


図2 色素 (3, 4) の分子構造。

す ($\Delta G = 77.4 \text{ kJ mol}^{-1}$)。 ^{19}F NMR の測定は、溶液中での両異性体の存在を強く示唆した。

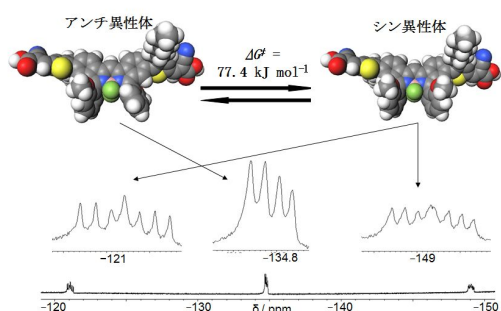


図3 色素(3)の配座異性体構造, 及びそれらの ^{19}F NMR スペクトル, DMSO- d_6 : CDCl_3 (3:7 v/v), 室温.

4. 研究成果

(1) 近赤外光吸収色素内包型チオフェン dendリマーの光捕集機能

合成した目的色素体の光学特性を調査した。まず、吸収スペクトル特性において、分岐オリゴチオフェンの導入は、コア色素の吸収スペクトルに影響を与えることがわかった。色素(8T-Dye)はTHF中、737 nmに λ_{max} を示す近赤外光吸収帯を有し、その分子吸光係数は $9.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となった。これは、無置換体(2; 図1)の吸収特性に比べて、33 nmの長波長シフトとともに、 λ_{max} 値が1.3倍増加した。一方、16T-Dye及び32T-Dyeの吸収特性は、8T-Dyeのそれと比較して僅かに λ_{max} 値の増加が観測された程度であり、吸収特性に対して、顕著な導入分岐オリゴチオフェンの世代依存性は見出されなかった。しかしながら、蛍光特性を調査したところ、分岐オリゴチオフェンの世代に応じて蛍光スペクトルに差異が観測された(図4)。303 nmの紫外光励起において、世代数が増すにつれて分岐オリゴチオフェンに帰属される蛍光バンドの減少とともにコア色素に帰属される766 nmの蛍光強度が増加した。これは、分岐オリゴチオフェン世代数が増加するにつれて、より効果的な蛍光共鳴エネルギー移動が発現したものと思われる。その効果はアンテナ効果の算出より支持された。以上のように、色素をチオフェン dendリマー内包型に誘導することによって、色素の光捕集機能を増強させることができた。一方、デバイス内へ当該色素系を組み入れることを勘案した場合、その固体フィルム状態での光学的性質を知ることは重要である。そこで、各色素内包型 dendリマーをTHFに溶解させ、スライドガラス上にスピンコートした。乾燥後、UV/Vis スペクトルを測定したところ、800 nmあたりに新しい吸収帯を観測した。興味深いことに、分岐オリゴチオフェン世代数の増加に従いその吸収帯の存在が顕著になった。フィルム状態における色素系間相互作用に起因する現象と考察されたので、そのナノ構造の解析を進めている。また、有機薄膜太陽電

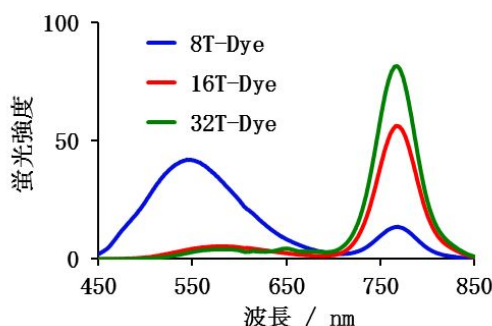


図4 色素(8T-Dye, 16T-Dye, 32T-Dye)の蛍光スペクトル; [8T-Dye] = [16T-Dye] = [32T-Dye] = $1 \mu\text{M}$, THF, 25°C , $\lambda_{\text{ex}} = 303 \text{ nm}$.

池活性層への組み込みについての準備をおこなっている。

(2) DSSC用増感剤

シアノアクリル酸部位を二つ有する色素(3)及び関連モノ置換体(4)の基本物性(吸収スペクトル, 酸化・還元電位など)を調査した後、セルを作成した。疑似太陽光照射下で電池特性を評価した。

色素(3, 4)は、それぞれ、THF中、647 nm及び644 nmに吸収極大を示し、その長波長吸収帯の λ_{max} はそれぞれ 1.57×10^5 及び $1.39 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となった。サイクリックボルタメトリーによる電気化学的測定から、色素のHOMOレベルは酸化還元溶液(I_3^-/I^-)よりも正側にあり、他方、LUMOレベルは酸化チタン電極の伝導帯よりも負側にあることが示唆されたので、DSSCデバイスへの適用が期待された。実際、3を用いたDSSCを作製し、AM1.5フィルターを通した 100 mW cm^{-2} の疑似太陽光照射下での特性評価をおこなった。その結果、短絡電流(J_{sc})、開放電圧(V_{oc})及びフィルファクター(FF)は、それぞれ、 19.24 mA cm^{-2} 、 0.53 V 及び 0.514 となり、光電変換効率(η)は 5.24% と算出された。また、4を組み込んだセルについては、 η は 5.48% となり、比較的良好な電池性能を示すことがわかった。この知見は、ポロンジベンゾピロメテン系色素の太陽電池デバイスに対する高い適用性を示唆するもので興味深い。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Yuji Kubo, Daichi Eguchi, Asaki Matsumoto, Ryuhei Nishiyabu, Hidenori Yakushiji, Koichiro Shigaki and Masayoshi Kaneko, Boron-dibenzopyrromethene-based organic dyes for application in dyesensitized solar cells, Journal of Materials Chemistry A, 査読有, Vol.2, 2014, pp. 5204-5211.

DOI:10.1039/c3ta15340a

〔学会発表〕(計4件)

松本 亜早希,江口 大地,西藪 隆平, 薬師寺 秀典,紫垣 晃一郎,金子 昌 蔵・久保 由治,バタフライ形状をもつポ ロンジベンゾピロメテン系 DSSC 用色素の 合成,日本化学会第94春季年会,4A5-42, 名古屋大学 東山キャンパス,2014年3月 30日.

須田 優紀江,磯崎 あゆ美,西藪 隆 平,久保 由治,ポロンジベンゾピロメテ ン系色素をコアとするチオフェンデンド リマーの合成,日本化学会第94春季年会, 4A5-41,名古屋大学東山キャンパス,2014 年3月30日.

久保 由治,江口 大地,松本 亜早紀, 須田 優紀江,西藪 隆平,紫垣 晃一郎, 金子 昌蔵,有機デバイスへの適用を指向 したチオフェン共役型ポロンベンゾピロ メテン系色素の合成と物性,第24基礎有 機化学討論会,2A05,学習院大学目白キャン パス,2013年9月6日.

江口 大地,松本 亜早希,渡邊 和希, 西藪 隆平,紫垣 晃一郎,金子 昌蔵, 久保 由治,シアノ酢酸基を有するポロン ジベンゾピロメテン系色素の合成,日本化 学会第93春季年会,1A3-09,立命館大学 びわこ・くさつキャンパス,2013年03月 22日.

〔産業財産権〕

出願状況(計4件)

名称:新規化合物及びそれを用いた光電 変換素子

発明者:久保由治・紫垣晃一郎・金子昌蔵
権利者:公立大学法人首都大学東京,日本 化薬株式会社

種類:特許

番号:PCT/JP2014/55243

出願年月日:26年3月3日

国内外の別:外国

名称:新規化合物及びそれを含む光電変 換素子

発明者:久保由治・金子昌蔵・薬師寺秀典・ 紫垣晃一郎

権利者:公立大学法人首都大学東京,日本 化薬株式会社

種類:特許

番号:2014-22658

出願年月日:26年2月7日

国内外の別:国内

名称:新規化合物及びそれを用いた光電 変換素子

発明者:久保由治・金子昌蔵・紫垣晃一郎
権利者:公立大学法人首都大学東京,日本 化薬株式会社

種類:特許

番号:2013-182660

出願年月日:25年9月4日

国内外の別:国内

名称:新規化合物及びそれを用いた光電

変換素子

発明者:久保由治・紫垣晃一郎・金子昌蔵
権利者:公立大学法人首都大学東京,日本 化薬株式会社

種類:特許

番号:2013-42865

出願年月日:25年3月5日

国内外の別:国内

〔その他〕

ホームページ等

首都大学東京 都市環境科学研究科 都市 環境科学環 分子応用化学域 久保研究室
<http://www.comp.tmu.ac.jp/kubolab/kubol abtop.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

久保 由治 (Yuji Kubo)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授
研究者番号:80186444

(2)連携研究者

西藪隆平 (Ryuhei Nishiyabu)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
研究者番号:00432865