

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410213

研究課題名(和文) 従来未利用な赤外光で発電する透明太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of transparent dye-sensitized solar cell using unused infrared light

研究代表者

船曳 一正 (FUNABIKI, Kazumasa)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：50273123

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、従来未利用の赤外光を変換する可視光透過型で透明なDSSCの開発の変換効率の向上と高耐久化を目標とした。申請者は、すでに独自に開発した有機色素と無色透明有機レドックス対によって、世界初の無色透明DSSCを開発・発表し、注目された。しかしながら、このDSSCは、変換効率と耐久性(耐光性、耐熱性)が不十分であったため、本研究では、特定の位置への含フッ素置換基導入による変換効率向上と高耐久化を実施した。その結果、変換効率は低下したものの、耐光性と耐熱性は向上し、実用化の可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at improving the conversion efficiency and durability of a transparent dye-sensitized solar cell (DSSC), which is a visible light transmission type that conventionally converts unused infrared light. Research leader developed and announced the world's first colorless and transparent DSSC with organic dyes and a colorless transparent organic redox couple, attracted attention. However, since DSSC has insufficient conversion efficiency and durability, in this study, introducing a fluorine-containing substituent at a specific position for improvement of not only its efficiency but also their heat and light resistance was examined. As results, we showed the possibility of practical application due to increasing its durability, although the conversion efficiency was reduced.

研究分野：有機元素化学、有機機能化学

キーワード：色素増感太陽電池 近赤外吸収色素 有機色素 赤外光

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素を排出する化石燃料からの脱却は、地球温暖化防止の為の対策として最も重要な課題の一つである。中でも絶え間なく降り注ぐ太陽光を用いる色素増感型太陽電池(DSSC)は、従来の高純度高品質な無機材料(例えば、シリコン)を用いるものに比べて、製造への投入エネルギーや製造コストが少ないことから、次世代エネルギーとして注目されている。現在は、おおむね可視光(400-760 nm)を吸収する各種色素を使用することが研究開発の中心になっている。特に、赤、黄、青、紫などを呈した各種色素を用いた高性能DSSCは、日本やスイスを中心として盛んに研究が行われている。しかしながら、現在の可視光のみを活用する方法では、限界があり、革新的な部材開発が必須である。すなわち、これまで活用できていない近赤外領域(760 - 1000 nm)の太陽光を効率よく光電変換する新しい増感色素の開発は、必須事項である。

研究代表者は、これまでに、太陽光の近赤外領域のみ(760 -1000 nm 付近)を吸収する新しい色素に注目し、研究開発を行ってきた。その結果、可視光領域に吸収をもたず、800 nm 付近にのみ吸収極大を持つ新規な有機色素の開発に成功した。そして、この独自の色素と半導体として微粒子酸化チタン(TiO₂)を用いて近赤外光吸収色素/TiO₂ 複合薄膜を作成し、ヨウ素系レドックス対を併用してDSSCの電池特性を測定したところ、単一の赤外吸収色素(最大吸収波長 787 nm)を用いて変換効率 2.42%を達成した。

このDSSCに使用したヨウ素系レドックス対は、イオン伝導度が高く、また、酸化状態の色素を還元する速度が速い一方、作用極の導電性ガラス表面や半導体の表面での反応性が低いなど優れた性能を有する。しかしながら、一方では、ヨウ素系レドックス対は、1) その高い金属腐食性のため、DSSCセルの基板に使用できる金属が限定される、2) 高い昇華性のため、封止が難しい、3) 可視領域に強い吸収をもつ、などの問題点がある。この状況の中、最近、いくつかのヨウ素フリーレドックス対の開発が注目されている。中でも、無色透明有機レドックス対は、低い昇華性、低い金属腐食性、無色透明(可視光に吸収を持たない)などの利点を有する。

この有機レドックス対(無色透明)と申請者が開発した近赤外光吸収色素/TiO₂ 複合薄膜を併用して、DSSCを作成したところ、初めての着色していない「白色」シースルーDSSCのセルの作成に成功し、太陽電池として作動することを確認した。

2. 研究の目的

本研究では、従来未利用の赤外光を変換する可視光透過型で透明なDSSCの変換効率と耐久性(耐光性、耐熱性)を向上させることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 理論計算を用いて、DSSCに適したエネルギー準位と赤外領域に強い吸収を持つ色素の設計

(2) 上記設計に基づき、高い変換効率を達成する赤外吸収色素の合成

(3) 色素の耐光性の向上: アミド骨格の導入

(4) 色素の耐熱性向上: アニオン交換

(5) 合成した色素の総合評価: 変換効率、耐久性の指標となる各種特性の計測

(6) 有望な数種の色素について、色素/半導体複合薄膜の光電極作製条件の最適化の検討、および、DSSCの作製とその太陽電池性能の評価を実施した。

4. 研究成果

(1) 分子軌道計算の結果から、有機色素の特定の位置に含フッ素置換基を導入すると赤外光のみを効率よく吸収できることが予測された。

(2) 計算結果をもとにして、有機色素の特定の位置に含フッ素アミド基をもつ赤外吸収有機色素の合成に成功した。得られた色素のUVスペクトルを測定したところ、その最大吸収波長は、長波長化した。酸化電位、還元電位測定結果からも、色素のHOMO, LUMOの差が小さくなっていることが判明した。また、赤外吸収有機色素への含フッ素アミド基の導入は、TG-DTA測定やLEDランプを用いた耐光性試験の結果から、色素の耐熱性および耐光性を大きく向上させることが明らかになった。

(3) 色素の対アニオンへの含フッ素置換基導入も、TG-DTA測定やLEDランプを用いた耐光性試験の結果から、色素の耐熱性および耐光性を向上させることが明らかになった。

(4) 開発した高耐熱性・高耐光性近赤外吸収有機色素を用いたDSSCは、短絡電流値や開放電圧値が低下し、その変換効率は低下した。現在、各種測定を実施し、その原因を解明している。

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3件)

K. Funabiki, K. Yagi, M. Ueta, M. Nakajima, M. Horiuchi, Y. Kubota, M. Mastui, Rational Molecular Design and Synthesis of Highly Thermo- and Photostable Near-Infrared-Absorbing

Heptamethine Cyanine Dyes with the Use of Fluorine Atoms, *Chem. Eur. J.* vol.22, No. 35, pp.12282-12285 (2016) 査読あり。
DOI: 10.1002/chem.201602955

K. Funabiki, K. Yagi, M. Nomoto, Y. Kubota, M. Matsui, Improvement of the thermal stability of near-infrared-absorbing heptamethinecyanine dyes by anion-exchange from an iodide to fluorine-containing anions, *J. Fluorine Chem.* a Special Issue of ICFC2014 Tokyo, vol.174, pp.132-136 (2015) 査読あり。
DOI: 10.1016/j.jfluchem.201502008

K. Funabiki, Y. Saito, M. Doi, K. Yamada, Y. Yoshikawa, K. Manseki, Y. Kubota, M. Matsui, Tetrazole thiolate/disulfide organic redox couples carrying long alkyl groups in dye-sensitized solar cells with Pt-free electrodes, *Tetrahedron Symposia-in-Print*, "Nanotek for Organic Synthesis and Organic Synthesis for Nanotek", vol.70, No. 36, pp.6312-6317 (2014) 査読あり。
DOI: 10.1016/j.tet.201404071

〔学会発表〕(計 13 件)

上田正人・船曳一正・窪田裕大・犬塚俊康・松居正樹、高耐久性近赤外吸収色素の開発と色素増感型太陽電池への利用、日本化学会第 97 春季年会 (2E4-35) 2017 年 3 月 17 日、東京。

上田正人・船曳一正・窪田裕大・犬塚俊康・松居正樹、カルボキシ基を有するヘプタメチンシアニン色素の耐熱性・耐光性評価、第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (1I01) 2016 年 11 月 5 日、愛知。

五藤舜也・船曳一正・窪田裕大・犬塚俊康・松居正樹、オクタフルオロヘプタメチンシアニン色素の合成とその耐熱性・耐光性評価、第 39 回フッ素化学討論会 (O-25) 2016 年 9 月 30 日、佐賀。

船曳一正、フッ素で有機色素を強くする、第 10 回フッ素化学セミナー、2016 年 9 月 28 日、佐賀 (招待講演)。

船曳一正・五藤舜也・松居正樹・窪田裕大、ポリフッ素置換された近赤外吸収有機色素の耐熱性・耐光性評価、日本化学会第 96 春季年会 (3D4-41A) 2016 年 3 月 26 日、京都。

八木一高・船曳一正・窪田裕大・松居正樹、耐熱性・耐光性近赤外吸収有機色素の合成、第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (1C03), 2015 年 11 月 7 日、三重。

八木一高・船曳一正・窪田裕大・松居正樹、含フッ素置換基導入による近赤外吸収有機色素の耐熱性および耐光性改良、第 38 回 フッ素化学討論会 (P-16) 2015 年 9 月 17 日、東京。

船曳一正、有機フッ素化合物：選択的合成と物性値の改良、第 5 回フッ素化学若手の会、2015 年 8 月 18 日、滋賀 (招待講演)。

船曳一正・八木一高・窪田裕大・松居正樹、含フッ素アニオンを有する近赤外吸収有機色素の耐熱性評価、日本化学会第 95 春季年会 (1A8-36A), 2015 年 3 月 26 日、千葉。

船曳一正・山田健太郎・齊藤恭輝・萬関一広・窪田裕大・松居正樹・三浦偉俊、長鎖アルキル基を有するヨウ素フリー有機レドックス対と有機色素を用いた色素増感型太陽電池、第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (1I04), 2014 年 11 月 29 日、愛知。

船曳一正、白色透明太陽電池、第 23 回 ポリマー材料フォーラム、2014 年 11 月 6 日、奈良 (招待講演)。

八木一高・船曳一正・窪田裕大・松居正樹、フッ素原子導入による近赤外色素の耐熱性改良、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, (P8-105), 2014 年 10 月 15 日、東京。

Kazumasa Funabiki, Effect of Fluorine Atoms on Thermostability of Near-infrared Absorbing Organic Dyes, International Conference on Fluorine Chemistry 2014 Tokyo, 2014 年 5 月 29 日、東京。

〔図書〕(計 2 件)

船曳一正、シアニン色素の新展開、機能性色素の新規合成・実用化動向、分担執筆 (監修：松居正樹)、pp.90-103、シーエムシー出版 (2017)。

船曳一正、2-(2,4,5,7-テトラフルオロ-6-ヒドロキシ-3-オキソ-3H-9-キサントニル)安息香酸、フッ素化学入門 2015 フッ素化合物の合成法、分担執筆 ((独)

日本学術振興会・フッ素化学第 155 委員会 編), pp.352-354, 三共出版 (2015)。

〔産業財産権〕

なし

出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

なし

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

<http://www1.gifu-u.ac.jp/~matsui1a/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

船曳 一正 (FUNABIKI Kazumasa)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号 : 50273123

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし