

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05974

研究課題名(和文) 従来未利用な赤外光で発電する高効率透明太陽電池

研究課題名(英文) High-efficiency transparent 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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：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の高性能化を目的とした。現在、この太陽電池に使用している赤外光吸収色素の光の吸収幅は狭く、変換効率が低い。この問題を解決するために、広帯域の赤外光を吸収する新規赤外吸収色素ポリマーの合成を実施した。その結果、開発した色素ポリマーの光の吸収幅は、モノマー型色素に比べて、3倍拡大することができたが、LUMOの低下により、DSSCとしての変換効率が低くなる新たな問題点が明確になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに例のない無色透明DSSCができる。この無色透明という機能は、景色などの可視光を透過させる太陽電池の実現であり、従来太陽電池の利用が難しかった用途や意匠的に今まで予想できなかった用途が開拓できる。また、既存のDSSCでは、ほとんど利用できなかった「太陽光の40%を占める赤外光」を利用できるため、既存のDSSCの上に重ねるタンデム型構造等により、変換効率の飛躍が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to improve the performance of the visible and transparent DSSC that converts conventionally unused infrared light. At present, the infrared absorption dye used in this solar cell has a narrow light absorption width and low conversion efficiency. In order to solve this problem, we synthesized a novel polymer of infrared-absorbing dye that absorbs broadband infrared light. As a result, although it was possible to expand the size three times as compared with the monomer type dye, a new problem was clarified that the conversion efficiency as DSSC was lowered due to the decrease in LUMO.

研究分野：有機機能化学、有機元素化学

キーワード：色素増感型太陽電池 近赤外光吸収色素 赤外光 有機色素

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

絶え間なく降り注ぐ太陽光を用いる太陽電池は、地球温暖化防止と原子力発電の代替の電源として最も重要なものの一つである。中でも、色素増感型太陽電池 (DSSC) は、従来のシリコン型太陽電池に比べて、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、DSSC の研究は、当初の 7% 台であった変換効率は、1) 高性能色素の開発、2) ヨウ素に代わるレドックス対の開発により、その性能は、格段に向上してきた。しかしながら、太陽光の約 40% を占める赤外光の利用は、いまだ不十分である【図 1】。

その中で、申請者は、太陽光の赤外領域のみ (760 ~ 1000 nm 付近) を吸収する新しい色素に注目、研究開発を実施し、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。さらに、この独自の色素 / 半導体複合薄膜を光電極として、ヨウ素系レドックス対の DSSC を作製したところ、赤外光のみで発電する新しい DSSC の糸口を見つけることができた。その後、最適部材とその使用条件の最適化により、その変換効率は、2.42% にまで向上した。さらに、ヨウ素系レドックス対のかわりに、無色透明スルフィド系有機レドックス対を用いることにより、無色透明太陽電池の開発を達成した。

しかしながら、開発した高耐熱性・高耐光性赤外吸収色素の赤外光の吸収幅は狭い。そのため、これらを用いた DSSC の変換効率は理論的に予想される最大値には程遠い。従って、高耐熱・高耐光な広帯域の赤外を吸収できる色素に関する独創的な研究開発がさらに望まれる。

### 2. 研究の目的

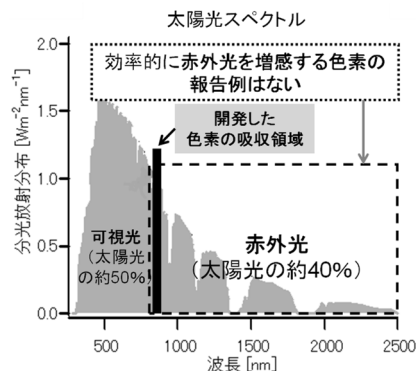
本研究では、色素増感型太陽電池 (DSSC) の変換効率の向上と高機能化を目的とするもので、従来未利用の赤外光を変換する可視光透過型で無色透明な DSSC の高性能化を目標とした。

### 3. 研究の方法

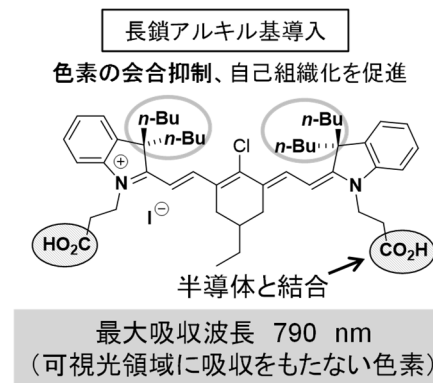
- (1) 分子軌道法を用いた広帯域赤外吸収色素ポリマーの分子設計
- (2) 広帯域赤外吸収色素ポリマー原料(モノマー)の合成
- (3) 広帯域赤外吸収色素ポリマーの合成(吸収波長の広帯域化)
- (4) 色素の物性値評価(変換効率、耐久性の指標となる各種特性の計測)
- (5) 色素ポリマー / 半導体複合薄膜の光電極を用いた DSSC のセル作成、その太陽電池特性の評価を実施した。

### 4. 研究成果

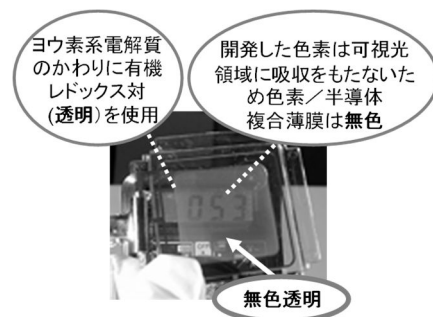
- (1) 名古屋大学のスーパーコンピュータを用い、分子軌道法を用いた広帯域赤外吸収色素ポリマーの分子設計を実施した。その結果、色素の最大吸収波長が、共役の延長で長波長領域にシフトすることが明らかになった。
- (2) 溶解性向上および赤外吸収色素の並び方を制御するのに有効なインドレニン骨格を有する広帯域赤外吸収色素ポリマーの原料(モノマー)を合成した。
- (3) シクロヘキサノンから誘導したジアニリニウム塩と合成したインドレニウム塩から赤外吸収色素ポリマーを合成した。
- (4) モノマー型色素に比べて、開発した色素ポリマーの最大吸収波長は、945 nm まで長波長シフトし、その吸収幅も



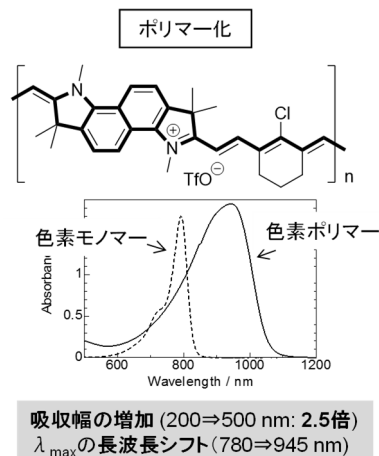
【図 1】未利用領域の太陽光(赤外光)



【図 2】開発した長鎖アルキル基を導入した可視光に吸収を持たない色素



【図 3】開発中の無色透明 DSSC



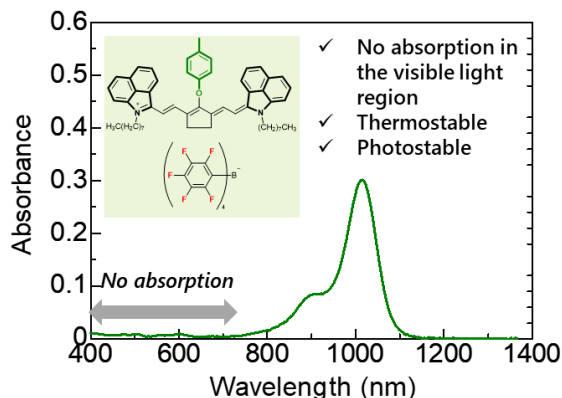
【図 3】合成した赤外吸収色素ポリマー

2.5倍拡大することを明らかにした【図3】。

(5) この色素ポリマーと酸化チタンの複合薄膜電極を作成し、ヨウ素系レドックス系を用いDSSCに利用したところ、その変換効率は極めて低かった。この光电変換効率の低い原因を明らかにするために、色素のサイクリックボルタンメトリーを測定した。その結果、色素のLUMOが酸化チタンのコンダクションバンドよりも低いことに原因があることがわかった。

その他の結果として、最大吸収波長が1000 nmを超える高耐光・高耐熱の新規近赤外光吸収色素も開発した【図4】。さらに、この色素と酸化チタンの複合薄膜電極を作成し、DSSCセルに利用したが、その性能は低いものであった。

本研究の成果として、赤外光をさらに活用するための単一の色素および色素ポリマーの分子設計が、LUMOを酸化チタンのコンダクションバンドよりも高く保ちつつ、かつ、HOMO-LUMOのバンドギャップを小さくするという難しい課題であることが明らかになった。しかしながら、このDSSCを高性能化するためのいくつかの有益な情報を明らかにすることができ、今後の研究の方向性が見えた。



【図4】最大吸収波長が1000 nmを超える高耐光・高耐熱の新規近赤外光吸収色素

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Kubota, K. Kimura, J. Jin, K. Manseki, K. Funabiki, M. Matsui	4. 巻 43
2. 論文標題 Synthesis of Near-Infrared Absorbing and Fluorescing Thiophene-Fused BODIPY Dyes with Strong Electron-Donating Groups and Their Application in Dye-Sensitised Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 1156-1165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8NJ04672G	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 K. Funabiki, Y. Saito, T. Kikuchi, K. Yagi, Y. Kubota, T. Inuzuka, Y. Miwa, M. Yoshida, O. Sakurada, and S. Kutsumizu	4. 巻 84
2. 論文標題 Aromatic Fluorine-Induced One-pot Synthesis of Ring-Perfluorinated Trimethine Cyanine Dye and Its Remarkable Fluorescence Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4372-4380
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b00378	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 K. Funabiki, R. Yanagawa, Y. Kubota, T. Inuzuka	4. 巻 43
2. 論文標題 Thermo- and photo-stable symmetrical benzo[cd]indolenyl-substituted heptamethine cyanine dye carrying a tetrakis(pentafluorophenyl)borate that absorbs only near-infrared light over 1000 nm	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NJ00867E	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 M. Matsui, N. Tanaka, K. Funabiki, Y. Haishima, K. Manseki, J. Jin, Y. Inoue, S. Higashijima, Y. Kubota	4. 巻 74
2. 論文標題 Novel indoline dye tetrabutylammonium carboxylates attached with a methyl group on the cyclopentane ring for dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 5867-5878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2018.08.006	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 M. Matsui, Y. Tsuzuki, Y. Kubota, K. Funabiki, T. Inuzuka, K. Manseki, S. Higashijima, H. Miura, H. Sato, T. Yoshida	4. 巻 74
2. 論文標題 Application of indoline dyes attached with strongly electron-withdrawing carboxylated indan-1,3-dione analogues linked with a hexylthiophenyl group to dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 3498-3506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2018.04.077	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 M. Matsui, T. Yamamoto, K. Kakitani, S. Biradar, Y. Kubota, K. Funabiki	4. 巻 139
2. 論文標題 UV-vis absorption and fluorescence spectra, solvatochromism, and application to pH sensors of novel xanthene dyes having thienyl and thieno[3,2-b]thienyl rings as auxochrome	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Dyes Pigm.	6. 最初と最後の頁 533-540
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2016.11.013	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 M. Matsui, Y. Haishima, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. H. Kim, K. Manseki	4. 巻 141
2. 論文標題 Application of benz[c,d]indolenine-based unsymmetrical squaraine dyes to near-infrared dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Dyes Pigm.	6. 最初と最後の頁 457-462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2017.02.024	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 Y. Kubota, M. Tsukamoto, K. Ohnishi, J. Jin, K. Funabiki, M. Matsui	4. 巻 4
2. 論文標題 Synthesis and Fluorescence Properties of Novel Squarylium Boron Complexes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Org. Chem. Front.	6. 最初と最後の頁 1522-1527
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7QO00225D	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 M. Matsui, R. Kimura, Y. Kubota, K. Funabiki, K. Manseki, J. Jin, A. Hansuebsai, Y. Inoue, S. Higashijima	4. 巻 141
2. 論文標題 Application of indoline dyes having a carboxylated 1,3-indandione ring linked with thienyl or hexylthienyl ring to dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Dyes Pigm.	6. 最初と最後の頁 50-55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2017.07.009	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 Y. Haishima, Y. Kubota, K. Manseki, J. Jin, Y. Sawada, T. Inuzuka, K. Funabiki, M. Matsui	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Wide-Range Near-Infrared Sensitizing 1H-Benzo[c,d]indol-2-ylidene-Based Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 4389-4401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b00070	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 -

〔学会発表〕 計30件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 味岡将平, 窪田裕大, 船曳一正
2. 発表標題 オクタフルオロヘプタメチンシアニン色素の色素増感太陽電池への利用
3. 学会等名 2018年色材研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梁川隆太, 窪田裕大, 船曳一正
2. 発表標題 ベンゾ[cd]インドレニン部位を有するヘプタメチンシアニン色素の合成と性質
3. 学会等名 2018年色材研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤優生・窪田裕大・船曳一正
2. 発表標題 ペルフルオロ含窒素ヘテロ環を用いた蛍光色素の新規合成とその優れた特性
3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 味岡将平・窪田裕大・船曳一正
2. 発表標題 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特性
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梁川隆太・窪田裕大・船曳一正
2. 発表標題 ベンゾ[cd]インドレニン部位を有するヘプタメチンシアニン色素の合成と色素増感型太陽電池への利用
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤優生・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 フッ素原子が誘起する蛍光色素の新規合成とその蛍光特性
3. 学会等名 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 梁川隆太・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 近赤外光吸収色素ポリマーの開発と色素増感型太陽電池への利用
3. 学会等名 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 配島 優生・窪田 裕大・犬塚 俊康・船曳 一正・萬関 一広・松居 正樹
2. 発表標題 種々の置換基を有するベンズ[c,d]インドレニン型スクアリリウム色素の色素増感太陽電池への応用
3. 学会等名 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 窪田 裕大・小出 健太・犬塚俊康*・船曳 一正
2. 発表標題 ピロール縮環BODIPY色素の開発
3. 学会等名 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 上田正人・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 長鎖アルキル基を有するヘプタメチンシアニン色素の合成と色素太陽電池への応用
3. 学会等名 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 河合信之介・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 5位にペルフルオロフェノキシ基を有するインドールの蛍光特性
3. 学会等名 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 窪田 裕大・木村 興誠・萬関 一広・犬塚 俊康・船曳 一正
2. 発表標題 近赤外色素増感太陽電池用チオフェン縮環BODIPYの色素の開発
3. 学会等名 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 齋藤優生・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 フッ素原子が誘起するトリメチンシアニン色素の新規合成
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui
2. 発表標題 Synthesis and Fluorescence Properties of Novel Squarylium Boron Complexes
3. 学会等名 2nd International Conference on Sustainable Materials Science and Technology (SMST2) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui
2. 発表標題 Synthesis and Optical Properties of Boron Complexes
3. 学会等名 8th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yasuhiro Kubota, Motoki Tachikawa, Toshiyasu Inuzuka, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui
2. 発表標題 Optical Properties of Squarylium Dyes and Their Boron Complexes
3. 学会等名 Optical Properties of Squarylium Dyes and Their Boron Complexes (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 梁川隆太・窪田裕大・船曳一正
2. 発表標題 色素増感型太陽電池への利用を目的とした近赤外光吸収色素ポリマーの開発
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤優生・窪田裕大・船曳一正
2. 発表標題 フッ素原子が誘起するトリメチンシアニン色素の新規合成とその優れた蛍光特性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 窪田裕大・谷内優介・船曳一正
2. 発表標題 クロコニウム色素の合成と光学特性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 窪田裕大・水野佑香・赤田宙生・船曳一正・松居正樹
2. 発表標題 アントラキノン二核ホウ素錯体の合成と光学特性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 窪田裕大・小出健太・船曳一正
2. 発表標題 ピロロピロールを母体とする色素の合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 窪田裕大・木村興誠・船曳一正
2. 発表標題 チオフェン縮環BODIPY色素の近赤外色素増感太陽電池用増感色素への応用
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田健吾・窪田裕大・犬塚俊康・吾郷友宏・久保田俊夫・船曳一正
2. 発表標題 芳香環上のフッ素原子が導く蛍光特性の変化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 味岡将平・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 ヘプタメチンシアニン色素へのフッ素原子導入による特性向上
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田裕大・直井良磨・立川元貴・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 近赤外吸収・蛍光ビスピロールスクアリリウム色素の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田健吾・窪田裕大・犬塚俊康・三輪洋平・沓水祥一・和佐田裕昭・吾郷友宏・久保田俊夫・船曳一正
2. 発表標題 ペルフルオロ芳香環をアクセプター部位として有する蛍光分子の光学特性
3. 学会等名 2019年度色材研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 味岡将平・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 ペルフルオロ芳香環を有するシアニン色素の合成とその特性
3. 学会等名 2019年度色材研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松枝央己・山田健吾・窪田裕大・犬塚俊康・吾郷友宏・久保田俊夫・船曳一正
2. 発表標題 F-F相互作用を活用するインドール類の蛍光
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田健吾・窪田裕大・犬塚俊康・三輪洋平・沓水祥一・和佐田裕昭・吾郷友宏・久保田俊夫・船曳一正
2. 発表標題 ペルフルオロ芳香環を有するD-A-D型分子の蛍光特性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田健吾・窪田裕大・犬塚俊康・吾郷友宏・久保田俊夫・三輪洋平・沓水祥一・和佐田裕昭・船曳一正
2. 発表標題 ナフタレン環上のフッ素原子が導く蛍光特性の変化
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 船曳一正	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 11
3. 書名 有機フッ素化合物の最新動向	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----