

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月16日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750179

研究課題名（和文） 蛍光性色素の分子配列・配向性の制御とカラフルな色素増感太陽電池の開発

研究課題名（英文） Control of Molecular Orientation and Arrangement of Fluorescent Dyes and Development of Colorful Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)

研究代表者

大山 陽介（OYAMA YOUSUKE）

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60403581

研究成果の概要（和文）：新規な D- π -A 蛍光性色素を分子設計・合成し、これらの色素を用いて DSSC の光電変換特性に及ぼす TiO₂ 電極上での色素分子の配列・配向性や色素 - TiO₂ 間相互作用の影響について調べた。色素分子の配列・配向性と DSSC の光電変換特性との相関性に関して得られた知見に基づいて、電子求引性基と吸着基を分離した分離型 D- π -A 蛍光性色素やピリジン環を電子求引性・注入性吸着基として有する新型 D- π -A 蛍光性色素を創製することに成功し、新しい DSSC 用 D- π -A 色素の分子設計指針の確立を達成した。

研究成果の概要（英文）：As a new class of donor- π -acceptor (D- π -A) dye sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), we have designed and synthesized a series of D- π -A fluorescent dyes with carboxyl groups on different positions of a chromophore skeleton or with pyridine ring as electron-withdrawing-injecting anchoring group. On the basis of experimental results and MO calculations, we propose that, for developing high performance DSSCs, it is necessary to create an epoch-making molecular design capable of controlling not only photophysical and electrochemical properties of the dyes themselves but also molecular arrangement and/or orientation of the dyes on TiO₂ surface to provide a good electron communication between the dyes and TiO₂ electrode.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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：蛍光性色素・光増感剤・色素増感太陽電池・光電変換効率・分子配列・分子配向

1. 研究開始当初の背景

有機色素を吸着させた TiO₂ ナノ粒子電極を用いる色素増感太陽電池(DSSCs)は、太陽

エネルギーを電気エネルギーに変換する安価でクリーンな次世代太陽光発電システムとして注目されており、国内外で活発な研究

開発が行われている。これまでに、DSSCs に関する多くの研究から、有機色素の化学構造および電子構造と光電変換効率(η)の相関性に関する知見が蓄積されてきた。しかしながら、TiO₂電極上での色素分子の配列・配向や色素分子間相互作用が、DSSCs の光電変換効率(η)や色調に大きな影響を及ぼすことが考えられているが、その詳細については未だ不明な点が多い。蛍光性色素自身の優れた光学・電気化学特性を活かし、高効率かつ色彩豊かなDSSCsの開発を目指す上で、TiO₂電極上での蛍光性色素の配列・配向性や分子間相互作用を考慮した分子設計が重要になると考えられる。

2. 研究の目的

本研究課題では、TiO₂電極上での配列・配向制御が可能な蛍光性色素創製の方法論を確立し、高効率かつ色彩豊かな色素増感太陽電池(DSSCs)の開発を達成する。

(1) 様々な置換基を導入可能な新規な複素多環系蛍光性色素を分子設計・合成し、本蛍光性色素を用いたDSSCsの光電変換特性を評価する。

(2) 粒形サイズや結晶構造が異なる様々な形状のTiO₂ナノ粒子を作製する。TiO₂ナノ粒子の形状が蛍光性色素の配列・配向性や色調に及ぼす影響について調査する。

3. 研究の方法

本研究では、TiO₂電極上に吸着した蛍光性色素の分子配列・配向性を制御する技術を確立し、高効率かつ色彩豊かな色素増感太陽電池(DSSCs)の開発を達成する。具体的な研究計画の流れを下記に示す。

(1) 様々な置換基の導入が可能な複素多環系蛍光性色素の分子設計・合成 (理論計算、蛍光性色素合成)

(2) 溶液および薄膜状態での光物性および電気化学的特性の評価 (吸収・蛍光スペクトル、発光量子収率、蛍光寿命、CV測定)

(3) TiO₂電極上での蛍光性色素の配列・配向と色調、および光電変換効率の相関性の解明 (色素増感太陽電池素子の作製、*I-V*、IPCE測定)

(4) TiO₂ナノ粒子の調整による蛍光性色素の配列・配向性制御とTiO₂電極の色調調整 (TiO₂ナノ粒子の作製)

(5) 蛍光性色素の配列・配向制御の方法論の確立とカラフルな色素増感太陽電池の作製

(研究成果の公表、産業財産権の申請)

4. 研究成果

TiO₂電極との配位結合(N-Ti)による強い電子的相互作用の形成が可能なピリジン環を電子求引性・注入性吸着基として導入した新型D- π -A蛍光性色素NI3-NI6を分子設計・合成した。さらに、色素NI3, NI5に非共役的にカルボキシル基を導入した分離型D- π -A蛍光性色素NI7, NI8を合成した。従来型D- π -A色素NI1, NI2と比較しながら、色素NI3-NI8を用いた色素増感太陽電池(DSSC)の光電変換特性を評価した。色素NI1-NI8を用いたDSSCsの*I-V*測定およびIPCEスペクトル測定から光電変換特性の評価を行った。

(1) 従来型D- π -A蛍光性色素NI1, NI2、新型D- π -A蛍光性色素NI3, NI4および分離系D- π -A蛍光性色素NI7の合成経路を図1, 2に示す。同様に、チオフェン環を有するNI5, NI6, NI8は、図3, 4に示す反応経路を経て合成した。

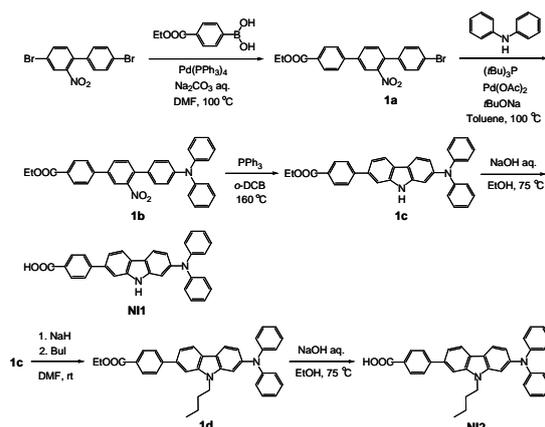


図1 従来型D- π -A色素NI1, NI2の合成経路

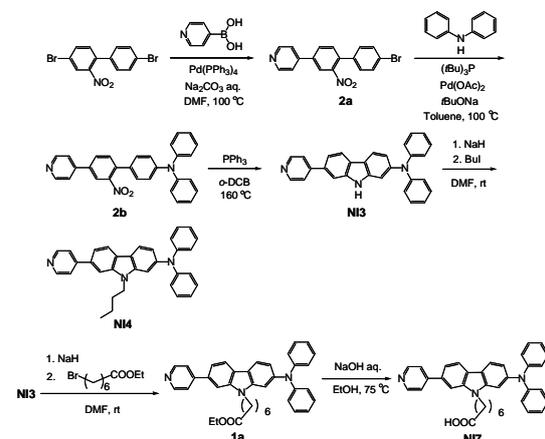


図2 新型D- π -A蛍光性色素NI3, NI4および分離系D- π -A蛍光性色素NI7の合成経路

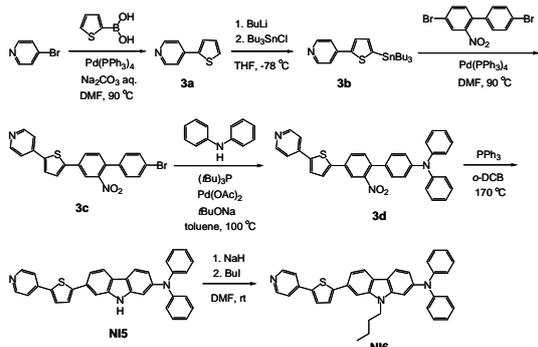


図3 新型 D- π -A 蛍光性色素 NI5, NI6 の合成経路

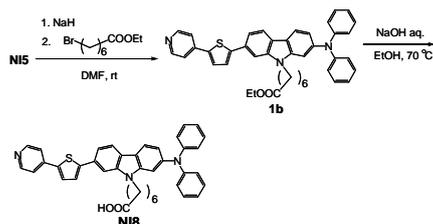


図4 分離型 D- π -A 蛍光性色素 NI8 の合成経路

(2) 1,4-ジオキサン中における光吸収および蛍光スペクトル測定から、NI1-NI8 は 370–400 nm 付近に ICT 特性に由来する吸収帯が出現した (図 5)。NI1, NI2 と NI3, NI4, NI7 は同程度の光吸収特性を示したが、NI1-NI4 と NI7 に比べてチオフェン環を有する NI5, NI6, NI8 の ICT 吸収帯は 20 nm ほど長波長側にシフトしており、大きなモル吸光係数 (ϵ) を有していた。対応する蛍光スペクトルにおいて、NI1-NI8 の蛍光極大波長は 420–470 nm に出現し、蛍光量子収率 (Φ) は 0.58–0.89 であった。NI1-NI8 の CV 測定から、酸化ピークは 0.30–0.42 V (vs. Fc/Fc⁺) に観測され、可逆な一電子酸化波を示した。吸収および蛍光スペクトルと CV 測定から得た半波電位 ($E_{1/2}^{ox}$) を用いて、NI1-NI8 の HOMO と LUMO レベルを評価した結果、NI1-NI8 から TiO₂ 電極への電子注入および I₃⁻/I⁻ から酸化状態の色素への電子授与が熱力学的に可能であることがわかった。

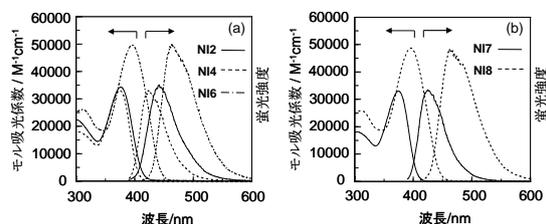


図5 (a) NI2, NI4, NI6 および (b) NI7, NI8 の 1,4-ジオキサン中の光吸収および蛍光スペクトル

(3) NI1-NI8 の光物性および電気化学的特性を理解するために、理論計算を行った結果、1,4-ジオキサン溶液中で観測された第一吸

収帯の遷移特性は、HOMO が分布している電子供与部位のジフェニルアミノ基を含む色素母体骨格から、LUMO が分布している電子求引部位のカルボキシフェニル基 (NI1, NI2 に関して) あるいはピリジン環 (NI3-NI8 に関して) への強い ICT 特性に由来していることがわかった。

(4) 色素を吸着させた TiO₂ 薄膜の光吸収スペクトル測定を行った。THF 中での吸収スペクトルと比べて、TiO₂ 薄膜に吸着した色素の吸収極大波長はそれぞれ、NI3, NI4, NI7 に対して 15 nm、NI5, NI6 に対して 10 nm、および NI8 に対して 30 nm ほど長波長シフトしていた。一方、TiO₂ 薄膜に吸着した NI1, NI2 の吸収極大波長は、1,4-ジオキサン中の場合と良く似ている。これらの結果から、TiO₂ 薄膜に吸着した NI3-NI8 の吸収極大の長波長シフトは、TiO₂ 表面と色素間での相互作用に起因していることが示唆された。

(5) 色素-TiO₂ 表面間の相互作用を調べるために、色素粉末および色素吸着させた TiO₂ 薄膜の IR 測定を行った。従来型 NI1 と NI2 は色素のカルボキシル基と TiO₂ のブレンスレッド酸サイト (OH) 間でエステル結合 (COO-Ti) を形成して吸着しているが、新型 NI3-NI6 は色素のピリジン環の窒素 (N) と TiO₂ のルイス酸サイト (Ti^{IV}) 間で配位結合 (N-Ti) を形成して吸着していることがわかった。また、分離型 NI7, NI8 は、エステル結合と配位結合の両方で吸着していた。したがって、TiO₂ 薄膜に吸着した NI3-NI8 の吸収極大の長波長シフトは、TiO₂ 表面のルイス酸サイト間での配位結合による色素-TiO₂ 表面間の強い相互作用の形成に起因していることが明らかとなった。

(6) NI1-NI8 を用いた DSSCs を作製し、*I*-*V* 測定 (図 6) および IPCE 測定から光電変換特性の評価を行った (図 7)。TiO₂ 電極への色素吸着量が最大値の場合 (NI1, NI2, NI3, NI4, NI7 に対してそれぞれ、10.4 × 10¹⁶, 10.8 × 10¹⁶, 4.9 × 10¹⁶, 4.7 × 10¹⁶, 11.7 × 10¹⁶ molecules cm⁻²)、*J*_{sc} 値と η 値は NI1 (*J*_{sc} = 2.96 mA cm⁻², η = 0.91%) < NI2 (*J*_{sc} = 3.07 mA cm⁻², η = 0.97%) < NI3 (*J*_{sc} = 3.16 mA cm⁻², η = 1.04%) < NI4 (*J*_{sc} = 3.35 mA cm⁻², η = 1.15%) < NI7 (*J*_{sc} = 5.16 mA cm⁻², η = 1.81%) の順に大きくなった。NI1, NI2, NI3, NI4, NI7 の *V*_{oc} 値は 503–568 mV であり、色素間でわずかに相違が見られた。NI1-NI4 間での最大 IPCE 値 (47–55%) に大きな相違は見られなかったが、NI7 の最大 IPCE 値は約 80% と大きな値を示した。

(7) NI1-NI4, NI7 において、色素から TiO₂

電極への電子注入効率の相違を明確にするために、TiO₂電極への色素吸着量に対して J_{sc} 値をプロットした(図8)。色素吸着量の増加に伴う J_{sc} 値の増加(直線の傾き)は、**NI1** = **NI2** < **NI7** < **NI3** = **NI4** の順に増大しており、すなわち、電子注入効率がこの順に高くなっていることを示している。これらの結果から、従来型 D- π -A 色素 **NI1**, **NI2** のエステル結合に比べて、新型 D- π -A 色素 **NI3**, **NI4** の配位結合は、色素から TiO₂ 電極への電子注入効率を高める効果があることが明らかとなり、ピリジン環は「電子吸引性・注入性吸着基」として有望であることが実証された。また、分離系 D- π -A 色素 **NI7** の中程度の電子注入特性は、フレキシブルなアルキル鎖のために、**NI7** のピリジン環と TiO₂ 表面のルイス酸サイト間での弱い配位結合の形成に起因していると考えられる。一方、**NI5** (J_{sc} = 5.80 mA cm⁻², η = 1.89 %), **NI6** (J_{sc} = 5.63 mA cm⁻², η = 1.84 %), **NI8** (J_{sc} = 7.04 mA cm⁻², η = 2.35 %) の J_{sc} 値と η 値は、**NI3**, **NI4**, **NI7** のものよりも高い(図7)。IPCE の最大値は、**NI5**, **NI6** に対して 410-470 nm の範囲で 65-70%(図6)、**NI8** に対して 420-500 nm の範囲で約 80% と大きな値を示した。**NI5**, **NI6**, **NI8** を用いた DSSCs の比較的高い光電変換特性は、色素 π 骨格へのチオフェン環の導入による光吸収帯の長波長シフトに起因していると考えられる。さらに、TiO₂ 表面を BF₃ 処理した TiO₂ 電極を用いることで、新型 D- π -A 色素の J_{sc} 値を 2 倍程度増大させることに成功したが、 V_{oc} の低下を引き起こし、光電変換効率の飛躍的な向上には至らなかった。

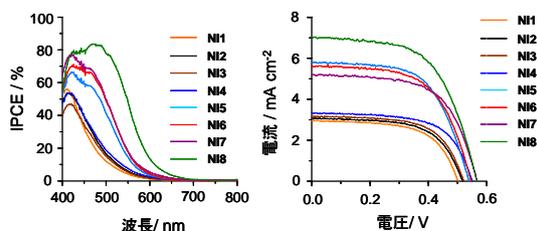


図6 NI1-NI8を用いたDSSCsのIPCEスペクトル

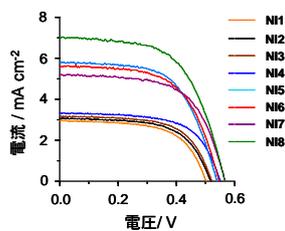


図7 NI1-NI8を用いたDSSCsの電流-電圧(I-V)曲線

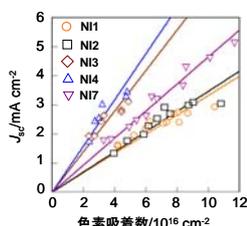


図8 NI1-NI4, NI7におけるTiO₂電極への色素吸着量に対する J_{sc} 値のプロット

本研究から、ピリジン環を電子求引性・注入性吸着基として有する新型 D- π -A 蛍光性

色素 **NI3-NI6** は、カルボキシル基を電子求引性吸着基として有する従来型 D- π -A 色素 **NI1**, **NI2** をはるかに凌ぐ光電変換特性を示すことが明らかとなった。しかしながら、TiO₂ 上に吸着した新型色素の吸着量は少ない。したがって、TiO₂ 電極の表面改質によるルイス酸サイト数の増加を図ることで、新型 D- π -A 色素の吸着量が増加すれば、飛躍的な光電変換特性の向上を達成できるものと期待できる。

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 5 件)

- ① Y. Ooyama, N. Yamaguchi, S. Inoue, T. Nagano, E. Miyazaki, H. Fukuoka, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita and Y. Harima; Mechanofluorochromism of carbazole-type D- π -A fluorescent dyes; *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 529-533. [査読有]
- ② Y. Ooyama, T. Nagano, S. Inoue, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita and Y. Harima; Dye-Sensitized Solar Cells Based on D- π -A Fluorescent Dyes with Pyridine Ring as Electron-Withdrawing-Injecting Anchoring Group; *Chem. - Eur. J.*, **2011**, *17*, 14837-14843. [査読有]
- ③ Y. Ooyama, S. Inoue, T. Nagano, K. Kushimoto, J. Ohshita, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima; Dye-Sensitized Solar Cells Based on New-type D- π -A Fluorescent Dyes with Pyridine Ring as Electron-withdrawing Anchoring Group; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7429-7433. [査読有]
- ④ Y. Ooyama and Y. Harima; Molecular design of mechanofluorochromic dyes and their solid-state fluorescence properties; *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 8372-8380. [査読有]
- ⑤ Y. Ooyama, Y. Shimada, S. Inoue, T. Nagano, Y. Fujikawa, K. Komaguchi, I. Imae and Y. Harima; New molecular design of donor- π -acceptor dyes for dye-sensitized solar cells: control of molecular orientation and arrangement on TiO₂ surface; *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 111-118. [査読有]

[学会発表] (計 10 件)

- ① 大山陽介; 新型 D- π -A 蛍光性色素を用いた色素増感太陽電池の開発; 日本化学会西日本大会 (徳島大学、徳島) 依頼講演 2G-09 (2011年11月13日)

- ② 大山陽介; 光電子特性を制御した新規な蛍光性色素の創製とオプトエレクトロニクスデバイスへの新展開; 第 35 回有機電子移動化学討論会 (九州大学病院キャンパス医学部百年講堂、福岡) 有機電子移動化学奨励賞 受賞講演 (2011 年 6 月 24 日)
- ③ Y. Ooyama; Molecular Design of Mechanofluorochromic Dyes and Their Solid-state Fluorescence Properties; Asian International Symposium -Organic Photochemistry in 91th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan; Kanagawa University, Yokohama, Japan (3C5-29, 28 March, 2011).
- ④ 大山陽介; 分子配列・配向性を制御した D- π -A 型蛍光性色素の開発とオプトエレクトロニクスデバイスへの展開; 日本化学会第 91 春季年会 (神奈川県、横浜) 第 25 回若い世代の特別講演会, 1D4-16 (2011 年 3 月 26 日)
- ⑤ Y. Ooyama, H. Fukuoka, I. Imae, K. Komaguchi, and Y. Harima; Mechanofluorochromism of heteropolycyclic donor- π -acceptor fluorescent dyes, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010) in Hawaii, USA, (December 16, 2010).
- ⑥ 大山陽介; D- π -A 系固体蛍光性色素のメカノフルオロクロミズム; 第 4 回 有機 π 電子系シンポジウム (シーバル須磨、神戸) 招待講演 (2010 年 11 月 19 日)
- ⑦ 大山陽介; D- π -A 系蛍光性色素のメカノフルオロクロミズム; 有機合成化学協会, 第 26 回 若手化学者のための化学道場 (山紫苑、鳥取) 招待講演 (2010 年 9 月 6 日)

[図書] (計 1 件)

- ① 大山陽介、播磨 裕 (分筆); 第 4 章 第 5 節 色素増感太陽電池におけるケルビンプローブ法を用いた仕事関数の評価; *仕事関数/イオン化ポテンシャルの計測・評価と制御・利用 事例集*, p308 - 315、情報機構、2010 年 10 月出版.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ドナー- π -アクセプター型化合物、
 蛍光色素化合物及び色素増感太陽電池用
 蛍光色素化合物
 発明者: 大山陽介、大下 浄治、播磨 裕
 権利者: 広島大学
 種類: 特許

番号: 特願 2011-001709
 出願年月日: 2011 年 1 月 7 日
 国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

http://home.hiroshima-u.ac.jp/orgmtrls/Ohshita_Group/Ohshita_Group-Home.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大山 陽介 (OOYAMA YOUSUKE)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 60403581

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: