

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05647

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高性能化

研究課題名（英文）Improving the performance of transparent solar cells that generate electricity 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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、未利用のNIRを変換する可視光透過型の透明色素増感型太陽電池の高性能化を目的とした。この太陽電池に使用するNIR吸収色素の吸収幅は狭く、変換効率は低い。この問題を解決するために、新規なドナー-アクセプター(D-A)型NIR吸収有機色素の設計と合成を実施した。ドナー部分を変換することで、NIR領域での最大吸収波長を変化できることを明らかにした。また、アンカー基としてカルボキシ基を二つ有するD-A型NIR吸収有機色素の設計と合成も実施し、ダブルアンカーのD-A型NIR吸収有機色素は、モノアンカー型色素よりも高い安定性を示し、その結果、高い変換効率を示すことも明らかにした。

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色素増感型太陽電池ができる。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。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to improve the performance of transparent dye-sensitized solar cells with visible light transmission that convert unused NIR. The NIR-absorbing dyes used in these solar cells have a narrow absorption bandwidth and low conversion efficiency. To solve this problem, we designed and synthesized novel donor-acceptor (D-A) type NIR-absorbing organic dyes. It was found that the maximum absorption wavelength in the NIR region can be changed by converting the donor moiety. We also designed and synthesized D-A type NIR-absorbing organic dyes with two carboxy groups as anchor groups, and found that the double-anchored D-A type NIR-absorbing organic dyes show higher stability than mono-anchored dyes, and consequently, higher conversion efficiency.

研究分野：有機機能化学

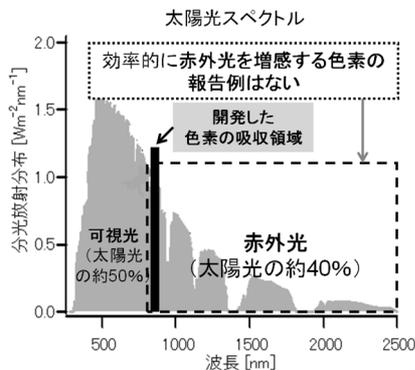
キーワード：色素増感型太陽電池 近赤外光吸収有機色素 赤外光

### 1. 研究開始当初の背景

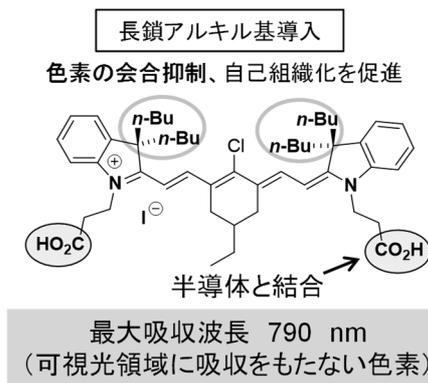
絶え間なく降り注ぐ太陽光を用いる太陽電池は、地球温暖化防止と原子力発電の代替の電源として最も重要なものの一つである。中でも、色素増感型太陽電池 (DSSC) は、従来のシリコン型太陽電池に比べて、製造への投入エネルギーや製造コストが少ないことから、次世代エネルギーとして注目されている。現在、DSSC の研究は、当初の7%台であった変換効率は、1) 高性能色素の開発、2) ヨウ素に代わるレドックス対の開発により、その性能は、格段に向上してきた。しかしながら、太陽光の約40%を占める赤外光の利用は、いまだ不十分である【図1】。

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。



【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

### 2. 研究の目的

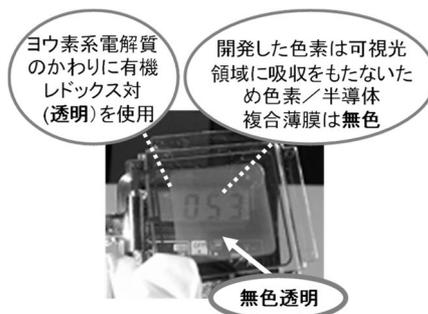
本研究では、申請者が独自に開発した従来、未利用の赤外光を変換する可視光透過型「無色透明」色素増感型太陽電池 (DSSC) の高性能化には何が必要かを、学術的な各要素技術について明らかにし、高性能化と実用化の可能性を示すことを目的とする

### 3. 研究の方法

- (1) 赤外光吸収有機色素群の波長広帯域化に向けた分子設計・合成
- (2) 広帯域の赤外光を吸収する有機色素 / 半導体複合薄膜電極の作成
- (3) 無色有機色素 / 半導体複合薄膜電極を用いた赤外 DSSC セルの作製と性能評価

### 4. 研究成果

- (1) 分子科学研究所のスーパーコンピューターを用い、分子軌道法を用いた赤外光吸収有機色素群の波長広帯域化に向けた分子設計を実施した。その結果、DFT (密度汎関数) 計算を用いた色素の HOMO、LUMO 準位および電子雲分布を予測、TD-DFT (Time-dependent 密度汎関数) 計算を用いて、遷移の種類や最大吸収波長を明らかにした。
- (2) 上記の結果に基づき、赤外光のみに各種吸収波長を有する有機色素群を合成に着手した。すなわち、1) 半導体上での色素の会合体形成を抑制し、配列を制御するために、「色素への長鎖アルキル基の導入」に有効なドナー置換基を有するドナー - アクセプター (D-A) 型近赤外吸収色素およびモノアンカー基やダブルアンカー基を有する D-A 型近赤外吸収色素を合成した【図4】。



【図3】開発中の無色透明 DSSC

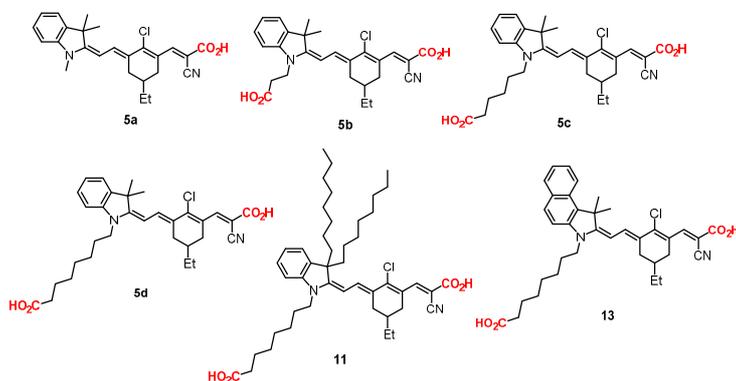
(3)合成した D-A 型近赤外吸収色素を用い、近赤外吸収色素 / 半導体複合薄膜光電極を調製し、まずは、ヨウ素系レドックス対を用いて DSSC デバイスを作成し、その性能評価を実施した【図 5】。

その結果、カルボキシ基を一つ有する D-A 型近赤外吸収色素は、酸化チタンから脱離しやすいのに対して、カルボキシ基を二つ導入したダブルアンカーの D-A 型近赤外吸収色素につ

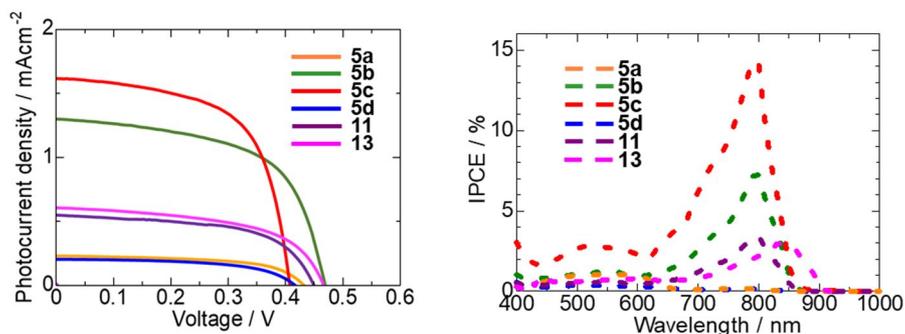
いては脱離が抑制され、ドナー基にカルボキシアキル基を導入することで太陽電池性能を改善することが確認できた。特に、メチレ

ン鎖が 5 個のカルボキシアキル基を導入した色素で最も高い変換効率を示した。これは、長鎖のカルボキシアキル基は、アンカー基として働くだけでなく、半導体上での色素の会合体形成を抑制し、太陽電池特性を向上させたものと思われる。また、IPCE 測定の結果から合成した D-A 型赤外吸収色素の吸収由来の 700 ~ 900 nm での光電変換が確認されたが、変換効率の向上は十分ではなかった。

本研究の成果として、インドレニン骨格を有する近赤外光吸収色素の場合は、D-A 型近赤外光吸収色素よりも、対称型のほうが高い変換効率を示すことが明らかになった。これらの結果は、今後の研究の方向性を示した。



【図 4】開発したダブルアンカーの D-A 型 NIR 吸収色素



【図 5】NIR DSSC の電池特性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kubota Yasuhiro, Nakazawa Masato, Lee Junheon, Naoi Ryoma, Tachikawa Motoki, Inuzuka Toshiyasu, Funabiki Kazumasa, Matsui Masaki, Kim Taekyeong	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis of near-infrared absorbing and fluorescent bis(pyrrol-2-yl)squaraines and their halochromic properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 6226 ~ 6243
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1Q001169C	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 該当する
1. 著者名 Kubota Yasuhiro, Koide Kenta, Mizuno Yuka, Nakazawa Masato, Inuzuka Toshiyasu, Funabiki Kazumasa, Sato Hiroyasu, Matsui Masaki	4. 巻 46
2. 論文標題 Synthesis and fluorescence properties of unsymmetrical 1,4-dihydropyrrolo[3,2- <i>b</i> ]pyrrole dyes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 1533 ~ 1542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NJ04663B	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 Arisawa Yuta, Kubota Yasuhiro, Inuzuka Toshiyasu, Funabiki Kazumasa	4. 巻 7
2. 論文標題 Photostability and Halochromic Properties of Near Infrared Absorbing Anionic Heptamethine Cyanine Dyes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 e20210421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202104213	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 UEHASHI Yuki, SAITOU Yuki, KUBOTA Yasuhiro, INUZUKA Toshiyasu, FUNABIKI Kazumasa	4. 巻 93
2. 論文標題 Excellent Photostability of Aromatic Fluorinated Trimethine Cyanine Dyes Carrying a Fluorine-Containing Borate Anion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 274 ~ 279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4011/shikizai.93.274	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 Funabiki Kazumasa, Yamada Kengo, Matsueda Hisaki, Arisawa Yuta, Agou Tomohiro, Kubota Yasuhiro, Inuzuka Toshiyasu, Wasada Hiroaki	4. 巻 2021
2. 論文標題 Perfluorophenyl Perfluorophenyl Stacking Promoted Aggregation Induced Emission Enhancement of Crystalline 5 Aryloxy 3 H Indole	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1344 ~ 1350
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202001638	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 Funabiki Kazumasa, Yamada Kengo, Arisawa Yuta, Watanabe Arina, Agou Tomohiro, Kubota Yasuhiro, Inuzuka Toshiyasu, Miwa Yohei, Udagawa Taro, Kutsumizu Shoichi	4. 巻 87
2. 論文標題 Design, Regioselective Synthesis, and Photophysical Properties of Perfluoronaphthalene-Based Donor/Acceptor/Donor Fluorescent Dyes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11751 ~ 11765
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.2c01446	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 Kani Ryunosuke, Kubota Yasuhiro, Inuzuka Toshiyasu, Funabiki Kazumasa	4. 巻 12
2. 論文標題 Aromatic fluorine atom-induced highly amine-sensitive trimethine cyanine dye showing colorimetric and ratiometric fluorescence change	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 25587 ~ 25592
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA04387D	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 Shibayama Mikiko, Uehashi Yuki, Ajioka Shouhei, Kubota Yasuhiro, Inuzuka Toshiyasu, Funabiki Kazumasa	4. 巻 47
2. 論文標題 Vapochromism of indolenine-based heptamethine cyanine dye adsorbed on silica gel	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 5262 ~ 5269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3NJ00060E	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 Hiroki Masuoka, Yasuhiro Kubota, Toshiyasu Inuzuka, Kazumasa Funabik	4. 巻 28
2. 論文標題 Synthesis of Near-Infrared-Absorbing Anionic Heptamethine Cyanine Dyes with Trifluoromethyl Groups	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 4650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules2812465	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 -

[学会発表] 計26件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 有澤祐太・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 アニオン性ヘプタメチンシアニン色素を吸着させた無機材料の酸応答性
3. 学会等名 2021年度色材研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上橋裕輝・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 芳香環フッ素化インドレニン環を有するスクアリリウム色素の光学特性
3. 学会等名 2021年度色材研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本啓陽・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 近赤外領域に吸収・蛍光を持つプッシュ-プル型色素の開発
3. 学会等名 2021年度色材研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上橋裕輝・窪田裕大・犬塚俊康・吾郷友宏・船曳一正
2. 発表標題 含フッ素対アニオンの有無によるスクアリリウム色素の特性変化
3. 学会等名 第52回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有澤祐太・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 新規なアニオン性ヘプタメチンシアニン色素の開発とその特性
3. 学会等名 第52回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 可児龍之介・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 第一級アミンに応答する芳香環フッ素化色素の溶媒依存的なカラリメトリック特性
3. 学会等名 第44回フッ素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上橋裕輝・窪田裕大・犬塚俊康・吾郷友宏・船曳一正
2. 発表標題 含フッ素複素環または含フッ素対アニオンを有するスクアリリウム色素の優れた耐光性
3. 学会等名 第44回フッ素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本啓陽・萬関一広・窪田裕大・犬塚俊康・杉浦隆・船曳一正
2. 発表標題 近赤外領域に吸収を持つプッシュ-プル型色素を用いた色素増感型太陽電池
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田裕也・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 メチン鎖にトリフルオロアセチル基を有するシアニン色素の光学特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 可児龍之介・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 アミンに応答するトリメチンシアニン色素のレシオメトリック蛍光特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴山美紀子・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 非フッ素化ヘプタメチンシアニン色素におけるベイボクロミズム
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 有澤裕太・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 ペルフルオロフェニル基を導入したアニオン性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 2020年度色材研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上橋裕輝・齋藤優生・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 含フッ素アニオンを有する芳香環フッ素化トリメチンシアニン色素の光学特性
3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 有澤裕太・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 ペルフルオロフェニル基を有する新規近赤外吸収有機色素の開発
3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神谷 紗希・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 各種溶媒中での芳香環フッ素化ペンタメチンシアニン色素の特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有澤祐太・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 アニオン性ヘプタメチンシアニン色素の特性における置換基の効果
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上橋 裕輝・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 芳香族フッ素化複素環を有する新規NIR色素の合成とその特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田裕也・窪田裕大・犬塚俊康・吾郷友宏・船曳一正
2. 発表標題 シアニン色素類の位置選択的なトリフルオロアセチル化とその光学的性質
3. 学会等名 第45回フッ素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本啓陽・萬閑一広・窪田裕大・犬塚俊康・杉浦隆・船曳一正
2. 発表標題 ジアンカー基を有する近赤外光吸収D-A色素を用いた色素増感型太陽電池
3. 学会等名 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊有南・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 ヘプタメチンノルシアニン色素の光学特性
3. 学会等名 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田裕也・窪田裕大・犬塚俊康・吾郷友宏・岡本亜結美・船曳一正
2. 発表標題 トリフルオロアセチル化されたシアニン色素の合成とその特性
3. 学会等名 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴山美紀子・窪田裕大・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 シリカゲルに吸着させたヘプタメチンシアニン色素のクロミズム特性
3. 学会等名 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Arina Watanabe・Yasuhiro Kubota・Toshiyasu Inuzuka・Kazumasa Funabiki
2. 発表標題 Unique Optical Properties of Heptamethine Norcyanine Dyes with Various Anions
3. 学会等名 The 95th JSCM Anniversary Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroharu Yamamoto・Kazuhiro Manseki・Yasuhiro Kubota・Toshiyasu Inuzuka・Takashi Sugiura・Kazumasa Funabiki
2. 発表標題 Dye-Sensitized Solar Cells using D-A Dyes with Diancar Groups
3. 学会等名 The 95th JSCM Anniversary Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryunosuke Kani・Yasuhiro Kubota・Toshiyasu Inuzuka・Kazumasa Funabiki
2. 発表標題 Fluorescence Properties of Ring-Perfluorinated Dyes in Response to Amines and CO <sub>2</sub>
3. 学会等名 The 95th JSCM Anniversary Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuya Yamada・Yuki Uehashi・Seiichiro Izawa・Tomohiro Agou・Toshiyasu Inuzuka・Yasuhiro Kubota・Masahiro Hiramoto・Kazumasa Funabiki
2. 発表標題 Highly Photostable Benzoindolenine-Based Squaraine Dyes for Organic Photovoltaic
3. 学会等名 PVSEC-33 (International Photovoltaic Science and Engineering Conference) (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------	---------