

## 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 5 月 24 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750180

研究課題名（和文）色素増感太陽電池への応用を指向した新規有機色素の合成及び凝集構造制御

研究課題名（英文）Synthesis of Aggregation Control of Novel Organic Dyes for Dye-sensitized Solar Cells

研究代表者

前田 壮志 (MAEDA TAKESHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90507956

研究成果の概要（和文）：色素増感太陽電池の高効率化を目的として、優れた光吸収能を有するスクアリリウム系色素に着目し、それらをクロモフォアとした有機増感色素の合成及びそれらの特性について検討した。その結果、拡張された $\pi$ 共役系を有する近赤外吸収スクアリリウム色素群及び三脚型立体構造を有するスクアリリウム色素の合成に成功した。それらを用いた色素増感太陽電池は目標とした近赤外光領域で分光感度を示した。また、三脚型構造が吸着能の向上や電荷再結合の抑制に寄与することを確認した。

研究成果の概要（英文）：Synthesis and characterization of metal-free organic dyes consisting of squaraine chromophores were investigated in order to improve photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs). A variety of near-infrared absorbing squaraine-based dyes with extended  $\pi$ -conjugated system and squaraine-based dyes with tripodal structures were successfully synthesized. DSSCs based on these dyes exhibited spectral response in the long-wavelength region. In addition, the 3D-tripodal structure was found to promote not only the adsorption on titania electrode but also the suppression of charge recombination in the cells.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：スクアリリウム・色素増感太陽電池・近赤外・メタルフリー有機色素・ $\pi$ 共役系

## 1. 研究開始当初の背景

色素を介して、光エネルギーを酸化チタンの酸化力に変換し、ヨウ素の電子を奪う光誘起酸化還元サイクルによって起電力を得る色素増感太陽電池（DSSC）は広く普及しているシリコン系太陽電池に比べ、フレキシビリティや意匠性、低コストなどの利点を有する。その光電変換能の向上を目指して、増

感色素の開発が活発に行われている。有機増感色素は一般的に剛直な分子骨格を有しており、 $\pi$ - $\pi$ スタッキング等によって、凝集体を形成する傾向が強い。酸化チタンに吸着した色素の凝集は電池特性に影響を与えるため、その吸着状態を制御することが DSSC の高効率化にむけた課題の 1 つとして挙げられる。また、可視～近赤外領域におよぶ広

帯域の太陽光をバランス良く光電変換に利用することがセルの変換効率向上に繋がると期待される。しかし、可視光領域に高い光増感効果をもたらす有機色素は数多く報告されているものの、近赤外光領域に対応した色素は報告例が著しく少なく、長波長領域に高い光捕集能を示す増感色素の開発が求められていた。スクアリリウム系色素は長波長領域に強い吸収を示し、長波長光に対応可能な増感色素として有力視されている。これまでに研究代表者は、遠赤色光領域に吸収を示し、種々の極性官能基や電子吸引力コンポネントを分子内に持つスクアリリウム系色素の合成と DSSC への応用について検討し、増感色素として機能することを明らかにした。

## 2. 研究の目的

本研究では、スクアリリウム系色素の長波長領域における優れた光吸収能に着目し、それらをクロモフォアとして、DSSC の高効率化に資する近赤外吸収増感色素の設計指針を示すことを目的としている。特に (1) 酸化チタンへの吸着状態の制御、(2) 長波長領域に高い光増感効果をもたらす色素の開発、という DSSC の高効率化に不可欠な課題に取り組んだ。

(1) 吸着状態の制御：三脚型立体構造を有するスクアリリウム系色素をベースとした増感色素の合成と立体構造が電池特性に及ぼす効果を解明する。

(2) 長波長領域に高い光増感効果をもたらす色素の開発：吸収波長のさらなる長波長化を達成すべく、 $\pi$ 共役系が拡張された種々のスクアリリウム系増感色素を開発し、構造-特性相関を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 吸着状態の制御

トリフェニルアミン及びスクアリリウム系色素をビルディングブロックとして、三脚型立体構造を有する増感色素を合成した。それらの光吸収、電気化学特性について検討するとともに、三脚型構造が酸化チタンへの吸着や DSSC の光電変換特性に及ぼす効果について検討した。

(2) 長波長領域に高い光増感効果をもたらす色素の開発

拡張された  $\pi$  共役系を有する種々の複素環をシクロブテン骨格の 1,3 位に結合させたスクアリリウム系増感色素を合成した。また、シクロブテンジオンの求核的な等価体として 3-スタニルシクロブテンジオンを利用し、直線的に  $\pi$  共役系が拡張されたビススクアリリウム系増感色素の合成を検討した。得られた色素の光吸収、電気化学特性を検討するとともに、それらを用いた DSSC の光電変換特性を評価した。

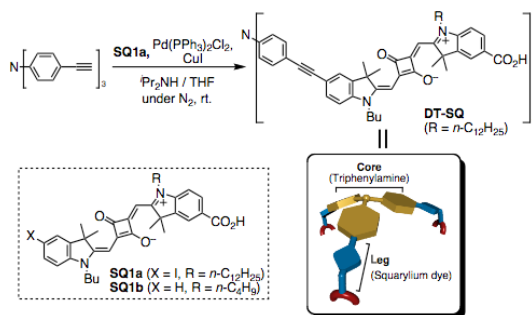
## 4. 研究成果

### (1) 吸着状態の制御：

#### ①三脚型色素の設計・合成

トリフェニルアミンをコアに、インドール骨格を持つスクアリリウム系色素を脚部とした三脚型増感色素 (**DT-SQ**) を設計した。酸化チタンへの吸着サイトとして、スクアリリウム系色素末端にカルボキシ基を配した。トリス (4-エチルフェニル) アミンとヨウ素化スクアリリウム系色素の菌頭クロスカップリングにより、三脚型立体構造を有する増感色素の合成に成功した (スキーム 1)。分子軌道計算では、光励起に伴い電子密度分布が三脚の中心部分から、分子末端へとシフトすることが示され、酸化チタンへの効率的な電子注入が期待された。

スキーム 1. 三脚型色素 **DT-SQ** の合成



#### ②三脚型色素の特性解析

得られた三脚型色素は、スクアリリウム発色団の寄与により、長波長領域に  $10^5$  オーダーの非常に強い吸収を示した (図 1)。また、原料のスクアリリウム系色素に比べて長波長化した。次に三脚型色素の酸化チタンへの吸着能を吸収スペクトルで評価した。色素の吸着量は用いる染色液の濃度に依存するが、スクアリリウム系色素成分の濃度を  $0.04 \text{ mM}$  とした場合、三脚型色素の吸着量は原料の **SQ1a** を大きく上回ることが明らかとなった (図 2)。これは、多点吸着により三脚型色素の酸化チタンへの化学吸着が促進されていることを示唆している。

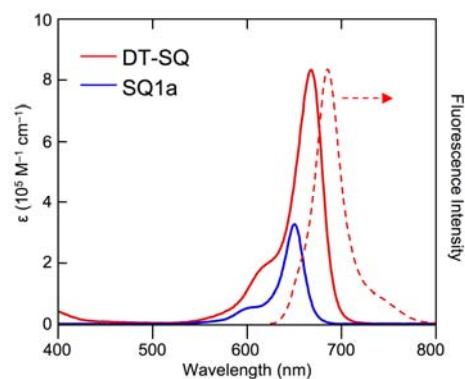


図 1. **DT-SQ** とその前駆体 **SQ1a** のエタノール-トルエン (1/1, v/v) 溶液の吸収・蛍光発光スペクトル



図 2. DT-SQ (左) 及び SQ1a (右) のエタノールトルエン (1/1, v/v) 溶液 (濃度: スクアリリウムユニット換算で 0.12 mM) で染色した酸化チタン電極の写真

三脚型色素で染色した酸化チタンと色素単独の FT-IR スペクトルを図 3 に示す。三脚型色素単独のスペクトルで観測されたカルボキシ基の C=O 伸縮振動 ( $1717\text{ cm}^{-1}$ ) が、酸化チタン上に固定化された三脚型色素では完全に消失し、 $1400\text{ cm}^{-1}$  にブロードな吸収が観測された。これは、三脚型色素に 3 つあるカルボキシ基がすべて酸化チタンとの化学結合に関与していることを示しており、設計通り三脚様に色素が固定化されていることが明らかとなった。

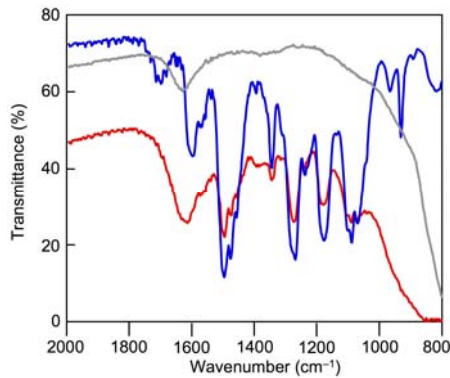


図 3. 酸化チタンに吸着させた DT-SQ (赤), DT-SQ 単独 (青), 酸化チタンのみ (グレー) の FT-IR スペクトル

三脚型色素の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーにより評価した (図 4A)。その結果、 $0-1.0\text{ (V vs Ag/Ag}^+)$  の範囲において、可逆的な一電子酸化還元波を与えた。サイクル数の増加に伴うボルタモグラムの変化は認められず、三脚型色素の電気化学的な安定性が示された。この酸化電位と吸収スペクトルより求めたバンドギャップから、三脚型色素の HOMO および LUMO レベルを見積もった (図 4B)。

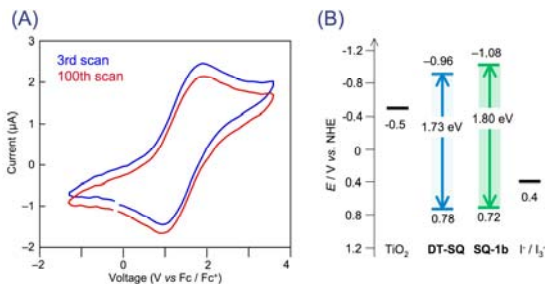


図 4. DT-SQ のサイクリックボルタモグラム (A), とエネルギーレベルダイアグラム (B)

HOMO 準位は電解液に用いるヨウ素のレドックス準位 ( $0.4\text{ V vs NHE}$ ) よりも正で、LUMO 準位は酸化チタンの伝導帯よりも負に位置し、電解液による色素酸化体の還元及び励起色素から酸化チタンへの電子注入が熱力学的に有利であることが示された。

### ③三脚型色素を用いた DSSC の評価

三脚型色素 (DT-SQ) 及び比較対象としてスクアリリウム系色素 (SQ1a) を用いて DSSC を試作し、疑似太陽光照射下 ( $\text{AM } 1.5\text{G}, 100\text{ mW cm}^{-2}$ ) における光電変換特性を評価した (図 5, 表 1)。用いた色素の吸収を反映して、長波長領域において光電変換能が見られた。三脚型色素を用いたセルの短絡電流密度は原料の SQ1a に比べて高い値となった。これは三脚型構造とすることで色素吸着量が向上したことや、一般的なスクアリリウム系増感色素で観測される凝集による電子注入効率の低下が抑制されたことを示唆している。また、開放電圧も SQ1a を用いたセルに比べて高い値となった。これは、トリフェニルアミンをコアに持つ三脚型立体構造が電荷再結合の抑制に寄与しているものと推測される。電流密度と開放電圧が向上した結果、三脚型色素を用いたセルの変換効率は SQ1a を用いたセルに比べて高い値となり、三脚型構造が吸着能、凝集性、及び電荷再結合の抑制の観点から DSSC の高効率化に寄与する有効な分子骨格となり得ることが示された。

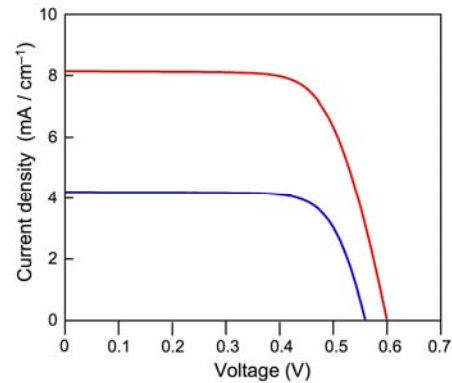


図 5. DT-SQ (赤) 及び SQ1a (青) を用いた DSSC の電流-電圧曲線

表 1. DT-SQ, SQ1a を用いた DSSC のセル特性<sup>a</sup>

Dye	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
DT-SQ	8.1	0.60	0.70	3.4
SQ-1a	4.2	0.55	0.75	1.7

<sup>a</sup> 作製条件 電解液;  $\text{I}_2$  (0.03 M), LiI (0.05 M), BMII (0.6 M), GuSCN (0.05 M), TBP (0.25 M) in AN / VN (85/15, v/v), 染色液; DT-SQ (0.04 mM) or SQ-1a (0.12 mM) with CDCA (100 eq) in EtOH / toluene (1/1, v/v), 酸化チタン;  $12\text{ }\mu\text{m}$  thickness and  $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$  working area.

(2) 長波長領域に高い光増感効果をもたらす色素の開発

①種々の複素環を有するスクアリリウム系増感色素の合成と特性解析

スクアリリウム系色素は構成要素の複素環によって、吸収波長を制御することができる。本研究では、種々の拡張されたπ電子系を有する複素環とカルボキシインドール骨格を持つセミスクアリリウムとの縮合反応により、長波長領域に光増感効果をもたらす近赤外吸収スクアリリウム系増感色素の合成に成功した(図6)。得られた増感色素はいずれも750 nmを越える近赤外領域に強い吸収を示した(表2)。また、それらのHOMO及びLUMOは酸化チタン電極とヨウ素レドックスを用いるDSSCに適用可能な準位に位置していることが、サイクリックボルタンメトリーより明らかとなった。

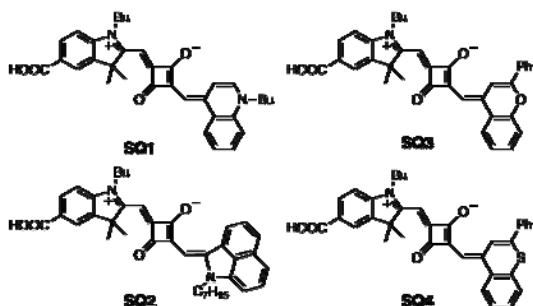


図6. 種々の複素環を有するスクアリリウム系増感色素

表2. SQ1-4の光吸収・電気化学特性

dye	$\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup>	$\log \epsilon$ at $\lambda_{\max}$ <sup>a</sup>	$E_{0-0}$ (V) <sup>b</sup>	$E_{\text{ox}}$ (V vs NHE) <sup>c</sup>	$E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ (V vs NHE)
<b>SQ1</b>	742	5.21	1.51	0.88	-0.63
<b>SQ2</b>	728	4.95	1.46	0.73	-0.73
	782	5.10			
<b>SQ3</b>	679	4.84	1.52	0.89	-0.63
	738	4.79			
<b>SQ4</b>	728	4.93	1.43	0.63	-0.80
	785	4.89			

<sup>a</sup>Measured in EtOH solutions ( $5 \times 10^{-6}$  M). <sup>b</sup> $E_{0-0}$  were determined by onset wavelengths of the corresponding absorptions in EtOH. <sup>c</sup>The oxidation potential was measured in DMF solution with on 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate as supporting electrolyte (working electrode: Pt; reference electrode: Ag/Ag<sup>+</sup> calibrated with ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) and converted to NHE by addition of 0.63 V; counter electrode: Pt).

②直線的にπ共役系が拡張されたビススクアリリウム系増感色素の合成と特性解析

従来のスクアリリウム系増感色素はシクロブテン骨格を分子内に1つ持つものにほぼ限られており、それらの吸収極大は遠赤色光領域に見られるものが殆どであった。本研究

では、シクロブテンジオンの求核的な等価体として3-スタニルシクロブテンジオンを利用して、2つのシクロブテン骨格を直線的に連結することでπ共役系を拡張したビススクアリリウム系増感色素の合成に成功した(スキーム2)。得られた色素は750 nmを越える近赤外光領域に吸収極大が観測された(表3)。また、光励起に伴い電子密度分布が酸化チタンへの吸着部位であるカルボキシ基側にシフトすることが、分子軌道計算より明らかとなり、酸化チタンへの効率的な電子注入が期待された。上記の近赤外増感色素と同様に適切なHOMO及びLUMO準位を有することが電気化学特性等により確認された。

スキーム2. ビススクアリリウム系増感色素の合成

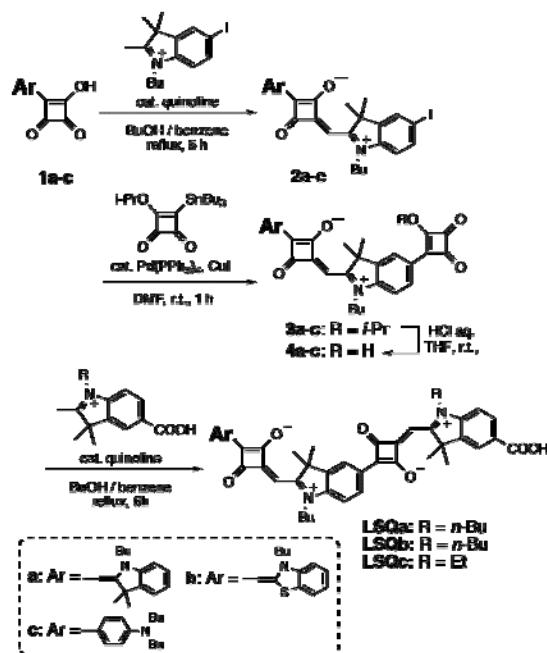


表3. LSQa-cの光吸収・電気化学特性.

dye	$\lambda_{\max}$ nm ( $\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\lambda_{\max}$ nm (on TiO <sub>2</sub> )	$E_{\text{ox}}$ (V vs NHE) <sup>b</sup>	$E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ (V vs NHE) <sup>c</sup>
<b>LSQa</b>	777 (174000)	750	0.85	-0.51
<b>LSQb</b>	779 (180000)	761	0.77	-0.61
<b>LSQc</b>	800 (189000)	769	0.72	-0.69

<sup>a</sup>Measured in CHCl<sub>3</sub> solutions ( $5 \times 10^{-6}$  M). <sup>b</sup>The oxidation potential was measured on 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (working electrode: Pt; reference electrode: nonaqueous Ag/AgNO<sub>3</sub> calibrated with ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>); counter electrode: Pt). <sup>c</sup>The  $E_{0-0}$  value was estimated from the onset of the absorption spectrum.

③近赤外吸収色素を用いたDSSCの評価

①と②で得られた近赤外吸収増感色素を用いたDSSCを試作し、疑似太陽光照射下

(AM 1.5G, 100 mW·cm<sup>-2</sup>) での太陽電池特性を評価した (図 7-8, 表 4). その結果, 近赤外領域において分光感度が見られ, 増感色素として十分機能することが示された.

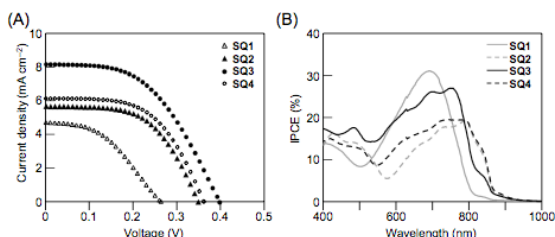


図 7. SQ1-4 を用いた DSSC の電流-電圧曲線 (A) と IPCE スペクトル (B)

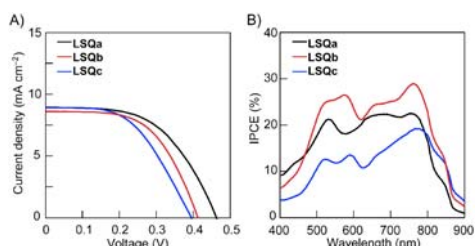


図 8. LSQa-c を用いた DSSC の電流-電圧曲線 (A) と IPCE スペクトル (B)

表 4. SQ1-4 及び LSQa-c を用いた DSSC のセル特性<sup>a</sup>

Dye	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA)	$FF$	$\eta$ (%)
SQ1	0.26	4.69	0.43	0.53
SQ2	0.35	5.69	0.56	1.11
SQ3	0.40	8.18	0.50	1.61
SQ4	0.36	6.13	0.56	1.23
LSQa	0.46	9.05	0.54	2.26
LSQb <sup>b</sup>	0.41	8.64	0.57	2.01
LSQc <sup>b</sup>	0.40	9.01	0.51	1.82
N719	0.52	13.0	0.59	4.02

<sup>a</sup>Condition: irradiated light, AM1.5 G (100 mW/cm<sup>2</sup>); photoelectrode, TiO<sub>2</sub> (12 μm thickness and 0.25 cm<sup>2</sup> working area); electrolyte, 0.05 M I<sub>2</sub>, 0.2 M LiI, and 0.5 M DMPImI, in acetonitrile/chloroform (1/1(v/v)); dye solution, acetonitrile/*t*-butanol (0.12 mM) with addition of CDCA (60 mM). <sup>b</sup>Electrolyte: 0.05 M I<sub>2</sub>, 1.0 M LiI, and 0.5 M DMPImI, in acetonitrile/chloroform (1/1(v/v)); dye solution, acetonitrile/*t*-butanol (0.12 mM) with addition of CDCA (48 mM).

以上を総括すると, 本研究では目標としていた, ①酸化チタンへの吸着状態の制御と, ②長波長領域に高い光増感効果をもたらす色素の開発に成功し, 色素増感太陽電池の高効率化に貢献し得る基礎的な知見を得た.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① Takeshi Maeda, Shima Naoki, Tatsuya Tsukamoto, Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi, Unsymmetrical squarylium dyes with  $\pi$ -extended heterocyclic components and their application to organic dye-sensitized solar cells, *Synth. Met.*, **2011**, *161*, 2481-2487. (査読あり)

② Takeshi Maeda, Yuuto Hamamura, Kyohei Miyanaga, Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi, Near-infrared Absorbing Squarylium Dyes with Linearly Extended  $\pi$ -Conjugated Structure for Dye-sensitized Solar Cell Application, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 5994-5997. (査読あり)

[学会発表] (計 4 件)

① 前田壮志, スクアリリウム色素を基盤とする三脚型有機色素の設計・合成及び色素増感太陽電池への応用, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 26 日, 慶応大学日吉キャンパス (横浜)

② Takeshi Maeda, Design and Synthesis of NIR Absorbing Squarylium Dyes and Their Application to Dye-sensitized Solar Cells, 10<sup>th</sup> International Symposium on Functional p-Electron Systems, 2011 年 10 月 15 日, 北京 (中国)

③ 前田壮志, 三脚型構造を有するスクアリリウム系色素の合成と二光子吸収特性, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 11 日, 日本化学会第 91 春季年会 (2011) 講演予稿集

④ 前田壮志, 三脚型スクアリリウム色素の二光子吸収特性, 2010 年度色材研究発表会, 2010 年 10 月 11 日, タワーホール船堀 (東京)

[その他]

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka6/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 壮志 (Maeda Takeshi)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 22750180

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし