

研究成果報告書

所属機関
岐阜大学 工学部

職名
助教

氏名
窪田 裕大

研究テーマ
色素増感太陽電池用新規近赤外増感色素の開発

研究報告

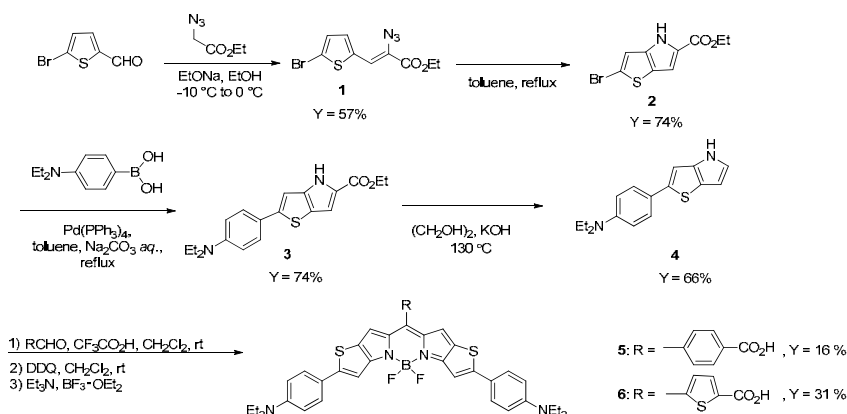
1. 研究の背景と目的

化石エネルギーの大量消費は二酸化炭素, 硫黄酸化物, 窒素酸化物を排出し, 地球温暖化, 酸性雨, オゾン層の破壊, 熱帯林の減少, 砂漠化などの地球環境破壊につながるとして問題視されている。また化石エネルギーは有限の資源であり, 化石燃料の枯渇が心配されている。世界の人口の増加や新興国の経済発展などから地球規模でエネルギー消費が増大するなかで, 化石燃料に代わるエネルギーの開発が必要とされているのが現状である。そのような中で, 大気汚染や枯渇の心配がなく, コストのかからない太陽光は非常に魅力的なエネルギーである。

色素増感太陽電池は色素を用いて太陽光を電気に変える太陽電池で一種である。色素増感太陽電池の実用化の一番の問題点が, 近赤外領域の光の有効利用である。しかしながら, 800 nmよりも長波長の光を高効率で光電変換する増感色素は見出されていない。本研究では, 近赤外領域に高い光電変換を示す色素の開発を目的とする。

2. 研究成果および考察

Scheme 1の反応を用いてチオフェン縮環型BODIPY色素5および6を合成した。BODIPY色素5, 6のジクロロメタン溶液中での吸収・蛍光スペクトル, 酸化チタン膜上での吸収スペクトルを**Figure 1**に示した。BODIPY色素5, 6の最大吸収波長はそれぞれ783 nmおよび812 nmであり, 近赤外領域に強い吸収を示した。DFT計算から第一吸収帯がHOMO-LUMO遷移に帰属されること, そのHOMO-LUMO遷移がジエチルフェニル部位からアンカー基への分子内電荷移動遷移であることが示唆された。さらに, BODIPY色素5, 6は近赤外領域だけでなく, 可視領域にも弱い吸収を示した。これは色素増感太陽電池において, 広範囲の太陽光捕集という点において有利である。また, BODIPY色素5, 6の最大蛍光波長はそれぞれ862 nmおよび916 nmであり, 近赤外領域に蛍光を示した。酸化チタン膜上でのBODIPY色素5, 6の最大吸収波長はそれぞれ738 nmおよび765 nmであり, アンカー基と酸化チタンとの相互作用および会合体の形成のためジクロロメタン溶液中での最大吸収波長に比べて短波長シフトした。



Scheme 1. Synthesis of thiophene-fused BODIPY dyes.

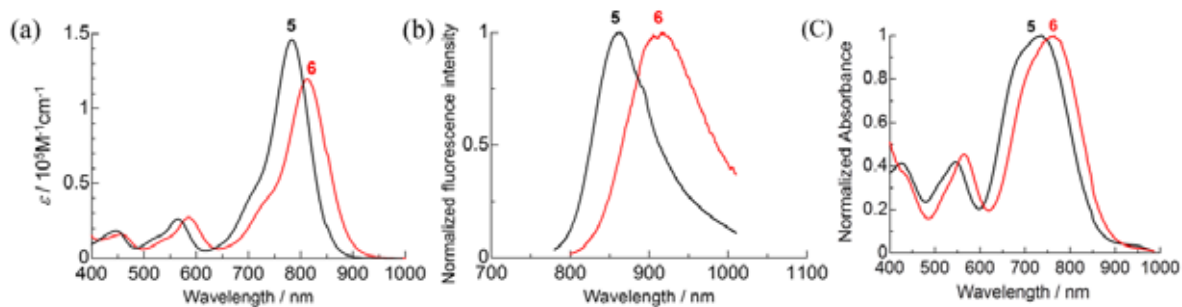


Figure 1. (a) Absorption and (b) normalised fluorescence spectra of **5** and **6** in dichloromethane. (c) Normalised absorption spectra of **5** and **6** on TiO₂ film with CDCA (**5**: 40 equiv, **6**: 60 equiv).

BODIPY色素**5**, **6**を吸着させた酸化チタン薄膜と白金蒸着した導電性ガラス基板を、ハイミラン（フィルム状接着剤）をスプレーとして用いて貼り合わせ、封止型セルを作製した。電極面積を0.20 cm²にするために遮光マスクを使用した。IPCEスペクトルの測定はソーラーシミュレーター（CEP-2000）を用いて行った。450–1000 nmの範囲で5 nmおきに一定光子数（ 0.5×10^{16} photon cm⁻² sec⁻¹）の単色光を照射し、その際の光電流値から各波長におけるIPCE値を求めた。電流電圧特性の測定もソーラーシミュレーター（CEP-2000）を用いて、光強度100 mW cm⁻²（AM 1.5）にて行った。電解液にはジメチルプロピルイミダゾリウムアイオダイド（0.6 M）、ヨウ化リチウム（2.0 M）、ヨウ素（0.1 M）、4-tert-ブチルピリジン（0.5 M）含有の3-メトキシプロピオニトリル溶液を用いた。

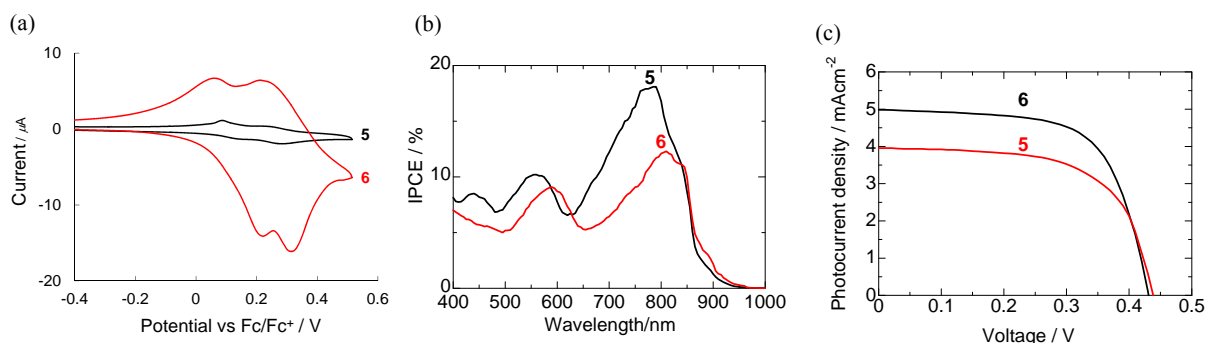


Figure 2. (a) Cyclic voltammograms. (b) I-V curves. (c) IPCE spectra.

CV スペクトルの測定などにより BODIPY 色素 **5**, **6** の HOMO および LUMO のエネルギー準位を求めた (Figure 2a)。**5** および **6** の HOMO のエネルギー準位はそれぞれ 0.75 vs. NHE および 0.77 vs. NHE であり、 Γ/Γ_3^- の酸化還元電位 (0.4 vs. NHE) よりも正であり、 Γ/Γ_3^- から酸化された色素への電子移動が可能であることが示唆された。また、**5** および **6** の LUMO のエネルギー準位はそれぞれ -0.76 vs. NHE および -0.67 vs. NHE であり、TiO₂ のコンダクションバンド (-0.5 vs. NHE) よりも負であり、色素の励起状態から TiO₂ への電子移動が可能であることが示唆された。

BODIPY色素**5**, **6**は近赤外領域に増感を示した (Figure 2b)。最大IPCE値は以下のとおりである (**5**: IPCE = 18% at 790 nm, **6**: IPCE = 12% at 810 nm)。**5**は**6**よりも高い J_{sc} 値を示したが (**5**: $J_{sc} = 4.98 \text{ mA cm}^{-2}$, **6**: $J_{sc} = 3.96 \text{ mA cm}^{-2}$) V_{oc} 値 (**5**: 0.431 V, **6**: 0.435 V) および FF 値 (**5**: 0.65, **6**: 0.65) はほとんど同じであった (Figure 2c)。高い J_{sc} 値のため、**5**は**6**よりも高い変換効率を示した。 (**5**: $\eta = 1.40\%$, **6**: $\eta = 1.12\%$)。

3. 将来展望

本研究では、太陽光のうち近赤外領域の光を電気に変える色素の開発に成功した。しかしながらその光電変換効率 (IPCE) は10%台といまだ低い。今後、色素構造や共吸着剤などを最適化することにより光電変換効率の更なる向上が期待できる。

4 . 研究発表

論文

Yasuhiro Kubota, Kosei Kimura, Jiye Jin, Kazuhiro Manseki, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui: Synthesis of near-infrared absorbing and fluorescing thiophene-fused BODIPY dyes with strong electron-donating groups and their application in dye-sensitised solar cells, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 1156–1165.

学会発表

- Yasuhiro Kubota, Yuka Mizuno, Hiroki, Akada, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui: Synthesis, absorption and fluorescence properties of anthraquinone boron complexes, 6th International Symposium on Dyeing and Functionalization of Textiles and Polymers (ISDF 2018), Nagoya, Japan (2018, 11/11–13).
- 窪田裕大, 木村興誠, 萬関一広, 船曳一正: チオフェン縮環BODIPY 色素の合成と近赤外色素増感太陽電池用増感色素への応用, 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋 (2018, 11/3).
- 窪田裕大, 小出 健太, 船曳 一正: ピロロピロール骨格を母体とする近赤外色素の開発, 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋 (2018, 11/3).
- 窪田裕大, 直井良磨・船曳一正: 1,2-型および1,3-型スクアリリウム色素の開発, 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋 (2018, 11/3).
- 窪田裕大, 水野佑香, 赤田宙生, 船曳一正, 松居正樹: アントラキノンを母体とするホウ素錯体の合成と光学特性, 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋 (2018, 11/3).
- 窪田裕大, 木村興誠, 小出健太, 立川元貴, 船曳一正, 松居正樹: 縮環ピロロールからなる色素の開発, 2018年色材研究発表会, 大阪 (2018, 9/6–7).
- 窪田裕大, 水野佑香, 赤田宙生, 船曳一正, 松居正樹: アントラキノンのホウ素錯体の合成と光学特性, 2018年色材研究発表会, 大阪 (2018, 9/6–7).
- 窪田裕大, 船曳一正, 松居正樹: ホウ素錯体の合成, 2018年色材研究発表会, 大阪 (2018, 9/6–7).
- Yasuhiro Kubota: Synthesis of solid-state fluorescent boron dyes, The Asian Pacific Society for Materials Research 2018 (APSMR 2018) Annual Meeting, Hokkaido, Japan (2018, 7/19–22).
- Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui: Aggregation-induced emission properties of boron complexes, Spring Meeting 2018, Strasbourg, France (2018, 6/18–22).