

研究成果報告書

所属機関
広島大学 大学院工学研究科

職名
教授

氏名
大山 陽介

研究テーマ

優れた太陽光捕集特性と電子注入特性を兼備した色素増感太陽電池用色素の創製

研究報告

1. 研究の背景と目的

色素を吸着させた酸化チタン(TiO_2)ナノ粒子電極を用いる色素増感太陽電池(DSSC)は、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いる。DSSCの実用化を達成するためには、光増感色素、半導体光電極、電解質といった構成材料の新規開発・改良および最適化技術の確立が鍵となる。これまでに開発されたDSSC用色素の構造的特徴として、電子供与性基(D)としてのアミノ基と電子求引性基(A)かつ TiO_2 表面への吸着基(An)としてのカルボキシル基(COOH)が互いに π 共役で結ばれたD- π -A型であり、光励起に伴い分子内電荷移動(Intramolecular Charge Transfer: ICT)吸収特性を示す。これらの従来型D- π -A色素は、色素のカルボキシル基と TiO_2 電極表面のブレンステッド酸サイト(Ti-OH)間でエステル結合(COO-Ti)を形成して吸着している。色素が太陽光を吸収すると、色素の電子はHOMOからLUMOへと光励起され、その後 TiO_2 電極の伝導帯(CB)に注入される「Type-I DSSC」である(図1a)。これらのD- π -A色素の中には、Ru錯体色素(光電変換効率11%)に匹敵する性能を有しているものもあるが、ここ数年間においてD- π -A色素の光電変換特性が停滞しているのが現状である。この理由として、1)カルボキシル系D- π -A色素のカルボキシル基は、電子求引性基および吸着基としては優れているが、「電子注入性基」としては不十分である、2)カルボキシル系D- π -A色素のLUMOレベルは TiO_2 電極のCBレベル(E_{cb})よりも0.4V以上負でなければ、電子注入が困難であるといった制約から太陽光の利用範囲は $\sim 700\text{nm}$ までに留まっている、ためであると考えられる。このように、国内外におけるDSSC用色素開発の現状として、Type-I DSSCにおける「電子求引性吸着基=カルボキシル基」という従来型DSSC用D- π -A色素の分子設計指針では、分子構造および合成法の制約から新しいD- π -A色素の創製が非常に困難であり、光電変換特性の飛躍的向上は到底望めない。一方、カテコール(1,2-ベンゼンジオール)基(Cat)を吸着基とするCat色素を用いたDSSCでは、Cat色素のHOMOから TiO_2 電極のCBにダイレクトに電子注入する「Type-II DSSC」特性を示す(図1b)。Type-I DSSCに対するType-II DSSCの優位性として、1)色素のLUMOレベルの制約が緩和される、2)Cat色素- TiO_2 間での強い電子的相互作用により、Cat色素のHOMOから TiO_2 電極のCBへのダイレクトな電子注入(Dye-to- TiO_2 Charge Transfer)に由来するDTCT吸収帯が出現するため、広範囲の太陽光($\sim 1000\text{nm}$)を利用することができる点にある。しかしながら、Type-II DSSCに関しては、Cat色素の電子注入メカニズムに関する基礎研究に留まっており、Type-II DSSC用色素の開発には注意が払われていなかった。したがって、世界的に熾烈な開発競争が行われているDSSC用色素においてイニシアチブをとるためには、新しい切り口でDSSC用色素を分子設計する必要がある。

このような研究背景から、高い電子注入特性を有するType-I型ピリジル系D- π -A色素骨格と広範囲かつ高い太陽光捕集特性を有するType-II型カテコール系色素骨格を融合させたType-I/Type-IIハイブリッド型D- π -A光増感色素を創製し、広範囲の太陽光を捕集する高効率なType-I/Type-IIハイブリッド型DSSCを開発する本研究の着想に至った。本研究では、可視光線の長波長領域に光吸収特性を有する新規なType-II型カテコール系色素骨格の構築と光物性について報告する。

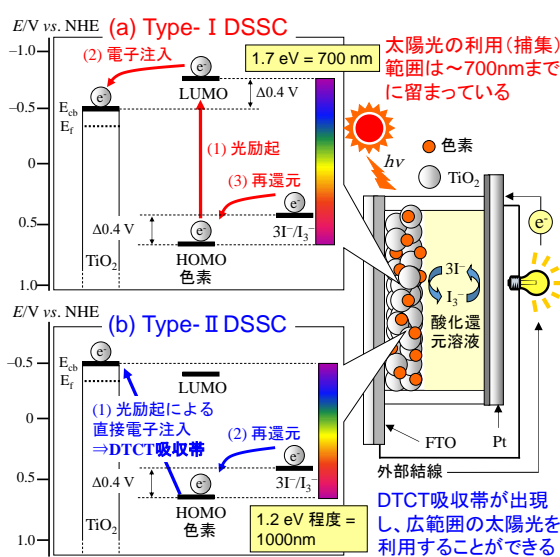
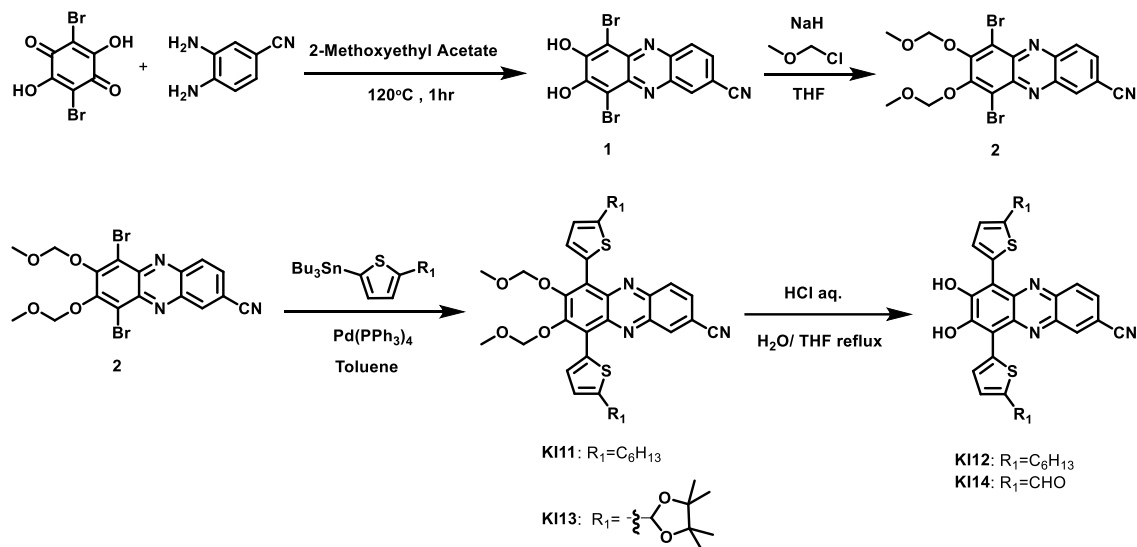


図1. (a)Type-I DSSCと(b)Type-II DSSCの構成と原理

2. 研究成果および考察

新規な Type-II 型カテコール系色素骨格として、フェナジン-2,3-ジオール系光増感色素 **KI12** と **KI14** を分子設計・合成した (スキーム 1)。**KI12** と **KI14** の構造的特徴は、電子供与性のヒドロキシ基およびチエニル基と電子求引性のシアノ基がフェナジン骨格 (π 共役) を介して結ばれた D- π -A 型であり、可視の長波長領域に強い光吸収帯を示すことが期待できる。ヒドロキシ基をメトキシメチル (MOM) 基で保護した **KI11** と **KI13** と比較しながら、**KI12** と **KI14** の光特性について以下に報告する。

[合成] ブロマニル酸と 1,2-フェニレンジアミンあるいは 4-シアノ-1,2-フェニレンジアミンから、フェナジン-2,3-ジオール母体骨格 **1** を合成した (スキーム 1)。得られた化合物 **1** は溶解性が低く、後続の stille カップリング反応を実施することが困難であった。そこで、化合物 **1** を MOM 基で保護した化合物 **2** に変換した。得られた化合物 **2** は良好な溶解性を有しており、スタニルチオフェン ($R^1 = C_6H_{13}$, CPin) との stille カップリング反応により、**KI11** と **KI13** を与えた。**KI11** および **KI13** を酸で処理することで、フェナジン-2,3-ジオール系光増感色素 **KI12** と **KI14** を得ることができた。



スキーム 1 フェナジン-2,3-ジオール系光増感色素 **KI12** と **KI14** の合成

[光吸収特性] **KI11-14** の光吸収特性を調査するために、THF 中および DMSO 中での UV-vis 吸収スペクトル測定を行った (図 1)。**KI11-14** は、500 nm から 700 nm に渡ってブロードな光吸収帯を示し、その光吸収帯は THF 中に比べて DMSO 中においてより長波長側に出現した。特記すべきこととして、MOM 保護体 **KI11** と **KI13** の光吸収末端は、THF 中では 600 nm および DMSO 中では 650 nm に留まっているのに対し、ジオール誘導体 **KI12** と **KI14** の光吸収末端は、THF 中では 650 nm および DMSO 中では 700 nm にまで達していた。以上の結果から、MOM 保護体 **KI11** と **KI13** に比べて、ジオール誘導体 **KI12** と **KI14** は可視の長波長領域に幅広い光吸収帯を有していることがわかった。**KI12** と **KI14** は TiO_2 電極に吸着させることで DTCT 吸収帯が出現し、光吸収帯のさらなる長波長化が期待される。現在、 TiO_2 電極を製作し、色素吸着の検討中である。

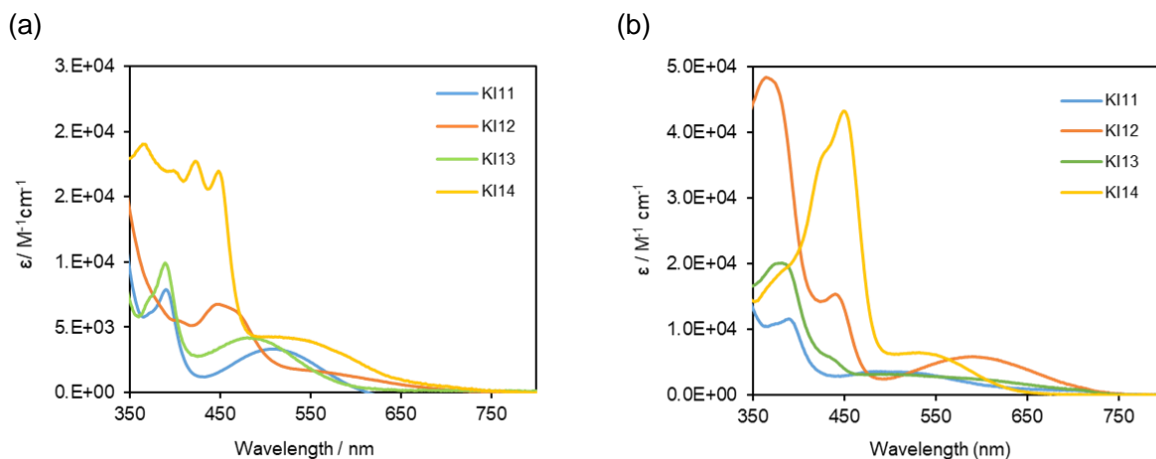


図 1 **KI11-14** の (a) THF 中および (b) DMSO 中での UV-vis 吸収スペクトル

3. 将来展望

今後の予定として、高い電子注入特性を有する新規な Type-I 型ピリジル系 D- π -A 色素骨格を構築し、光物性および光電変換特性の評価を行う。さらに、Type-I/Type-II ハイブリッド型 D- π -A 光増感色素を創製し、広範囲の太陽光を捕集する高効率な Type-I/Type-II ハイブリッド型 DSSC の開発を達成したい。

4. 研究発表

国際会議

1. Y. Ooyama; Synthesis of phenazine-based photosensitizers for singlet oxygen generation; The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14), TKP Garden City Yokohama, Yokohama, Japan (24 April 2020). 招待講演 (COVID-19 流行のため現地開催は中止されたが発表は成立)
2. C. H. Yu, K. Imato, C. -L. Liu and Y. Ooyama; Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Phenazine-2, 3-diol Dyes; The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14); TKP Garden City Yokohama, Yokohama, Japan (25 April 2020). (COVID-19 流行のため現地開催は中止されたが発表は成立)