

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
福井工業大学 環境学部 環境食品応用化学科	講師	竹下 達哉

### 研究テーマ

メタルフリー有機色素—有機シラン複合体を含む色素増感太陽電池

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

近年ますます加速する地球温暖化と気候危機を受けて、脱炭素社会を構築することが世界的に急務となっている。脱炭素社会を構築するためには、非化石(再生可能)エネルギー源、特にクリーンかつ無尽蔵のエネルギーを供給できる太陽光の利用は不可欠である。化学者にとっては、この太陽光エネルギーを効率よく電気エネルギーに変換する太陽電池の作製やそのための材料の探索、持続可能性を考慮した低コスト化や安全な材料の使用などが重要な課題となっている。安価な有機材料を用いた有機系太陽電池は次世代太陽電池として期待されており、中でも、色素増感太陽電池(DSSC)は作製方法の簡便さや低毒性物質を用いたセル構造などの特徴から依然として潜在力がある。

光励起された有機色素から酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )への電子注入効率は、DSSCの光電変換効率の決定に大きく寄与する。したがって、電子注入効率の低下を誘起する、 $\text{TiO}_2$ 表面上で生じる有機色素の凝集はDSSCの研究において無視することはできない。 $\text{TiO}_2$ 表面上での有機色素の凝集を抑制する手法の1つとして、本研究室ではこれまでシランカップリング剤に着目してきた。先行研究では、 $\text{TiO}_2$ 表面に化学修飾したエポキシシランカップリング剤と有機色素を共有結合させることで、その有機色素の凝集が抑制されることを明らかにしている。また、この結果に伴ってDSSCの光電変換効率が向上することも合わせて報告している。しかし、この先行研究では、シランカップリング剤の処理によって有機色素の凝集が抑制されるかどうかには焦点が当てられていたため、凝集の抑制を確認しやすいクレシルバイオレットを対象としていた。そのため、改善されたDSSCの光電変換効率も非常に低い値(0.014%)であった。そこで本研究では、先行研究で得られた知見が従来のDSSCで用いられるメタルフリー有機色素に適用可能であることを明らかにすることを目的として、 $\text{TiO}_2$ 表面に化学修飾したシランカップリング剤とメタルフリー有機色素を共有結合させたDSSCの作製と評価を検討した。

#### 2. 研究成果および考察

##### 2-1. 溶液中におけるスクアライン色素(SQ2)のスペクトル測定

本研究では、メタルフリー有機色素の中からSQ2を選定した。SQ2は近赤外領域に強い吸収帯を有するため、DSSCにおいて共増感色素として用いられている。また、水溶液中や $\text{TiO}_2$ 表面上などで容易に凝集することが知られている。SQ2の凝集を確認するために測定した紫外可視吸収スペクトルを図1に示す。エタノール中では、振電遷移由来する吸収帯(Gaussian 16Wを用いたFranck-Condon解析(破線)より確認)が654 nmおよび604 nmに観測される一方で、エタノールと水の混合溶媒(1:9, v/v)中では、H-ダイマー(face-to-face配置)由来の吸収極大が608 nmに観測された。さらに、短波長および長波長側におけるスペクトルの広がりから、SQ2がH-凝集種とJ-凝集種(edge-to-edge配置)を形成していることが確認された。

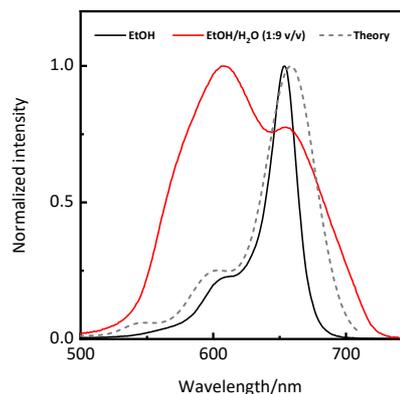


図1. 溶液中におけるSQ2の紫外可視吸収スペクトル

##### 2-2. 各種薄膜のスペクトル測定

SQ2は $\text{TiO}_2$ 表面への吸着基としてカルボキシ基を有する。そこで本研究では、カルボキシ基と共有結合(アミド結合)を形成できるアミノ有機シラン(APTMS)をシランカップリング剤の中から選定した。APTMSとSQ2を用いた色素増感 $\text{TiO}_2$ 薄膜における調製方法のフロー図を図2(左)に示す。 $\text{TiO}_2$ 薄膜はドクターブレード法によってスライドガラス上に調製し、 $\text{TiO}_2$ 表面の化学修飾は各種溶液への浸漬によっ

を行った。また、TiO<sub>2</sub>表面に化学修飾したAPTMSとSQ2との共有結合にはアミド縮合剤(DMTMM)を用いた。APTMSと共有結合したSQ2で増感されたTiO<sub>2</sub>薄膜をSQ2-APTMS/TiO<sub>2</sub>と表記する。本研究では、DMTMMを添加しない条件も検討した(SQ2/APTMS/TiO<sub>2</sub>)。さらに参照として、SQ2のみで増感されたTiO<sub>2</sub>薄膜(SQ2/TiO<sub>2</sub>)およびケノデオキシコール酸(CDCA)を共吸着させた薄膜(SQ2 + CDCA/TiO<sub>2</sub>)も調製した。

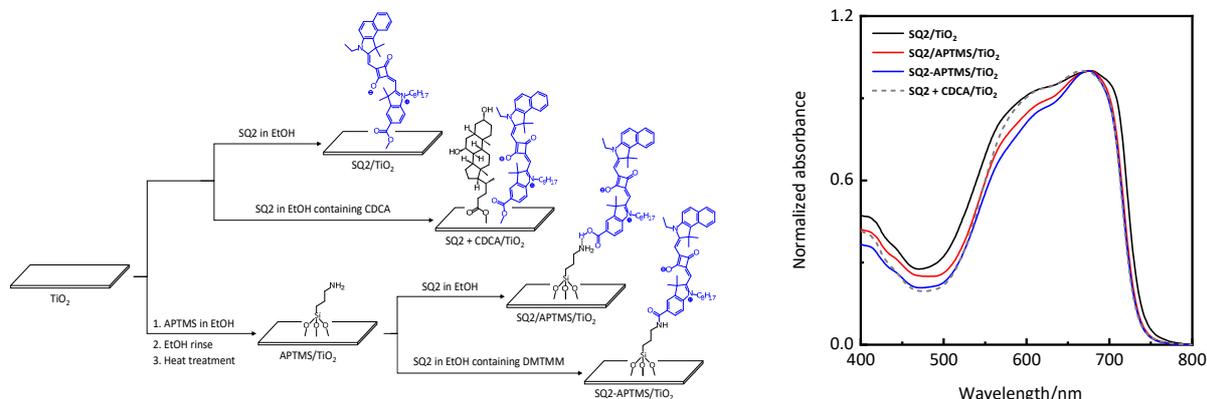


図2. 色素増感TiO<sub>2</sub>薄膜における調製のフロー図(左)と各種薄膜の全光線透過率スペクトル(右)

TiO<sub>2</sub>表面へのAPTMSの化学吸着は、赤外全反射吸収(ATR-FTIR)スペクトル測定によって確認された。同様に、TiO<sub>2</sub>表面上に化学修飾したAPTMSとSQ2がアミド結合を形成していることも確認した。ここで、DMTMMを添加していない場合は、カルボキシ基とアミノ基との間の相互作用によって複合体を形成していると示唆された。

図2(右)は調製した各種薄膜における平均化された全光線透過率スペクトルを示している。SQ2/TiO<sub>2</sub>では、吸収極大が678 nmに観測されるとともにH-凝集種およびJ-凝集種に起因するショルダーがそれぞれ567 nmと704 nmに確認された。CDCAを共吸着させた場合、凝集種に起因するショルダーの強度が減少し、669 nmにモノマー由来と考えられる吸収極大が観測された。この結果はSQ2の解凝集を意味する。しかし、610 nm付近の強度はSQ2/TiO<sub>2</sub>と同等であったことから、H-ダイマーが存在すると示唆された。これらの結果に対して、SQ2/APTMS/TiO<sub>2</sub>とSQ2-APTMS/TiO<sub>2</sub>では、H-凝集種およびH-ダイマー由来の吸収帯が明確に減少するとともに比較的鋭い吸収帯が観測された。新たに現れた鋭い吸収帯は、SQ2/APTMS/TiO<sub>2</sub>およびSQ2-APTMS/TiO<sub>2</sub>においてそれぞれ677 nmおよび675 nmに極大を示したことから、J-ダイマーに由来すると考えられる。この結果は、APTMSとの複合体形成または共有結合形成によってSQ2の配向が制御されたことに起因すると示唆された。

### 2-3. 量子化学計算による立体構造と分子軌道エネルギーの決定

SQ2/APTMSおよびSQ2-APTMSの立体構造は、Gaussian 16Wを用いた密度汎関数理論(DFT)計算により明らかにした。構造最適化計算では、カルボキシ基とアミノ基との間のOH-N水素結合がSQ2/APTMSの形成に寄与していることが確認された。また、カルボキシ基のカルボニルとAPTMSのプロピル部位との間でCH-O相互作用が存在することも明らかになった。

本研究では、SQ2/APTMSおよびSQ2-APTMSがTiO<sub>2</sub>表面上に吸着した立体構造のモデリングも試みた。この計算では、計算コストの観点からONIOM法(異なるレベルの理論を組み合わせる手法)を採用した。TiO<sub>2</sub>クラスターに2つのSQ2/APTMSが化学吸着した最適化構造を図3に示す(TubeおよびWireframeで示す構造はそれぞれωB97XD/6-31G(d,p)、PM6で計算)。このような最適化構造からは、SQ2の凝集に対するAPTMS処理の影響を理解するための情報が得られると期待される。現在(2024/6/12時点)、SQ2-APTMSも含め、想定される吸着構造の計算を続けている。

次に、SQ2/APTMSおよびSQ2-APTMSがDSSCの光増感色素として機能することを確認するために、分子軌道エネルギーを計算した。一般に、光励起された有機色素からTiO<sub>2</sub>への電子注入は、有機色素の最低空軌道(LUMO)レベルがTiO<sub>2</sub>の伝導帯(CB)レベル下端(-4.0 eV)より正である必要がある。また、電

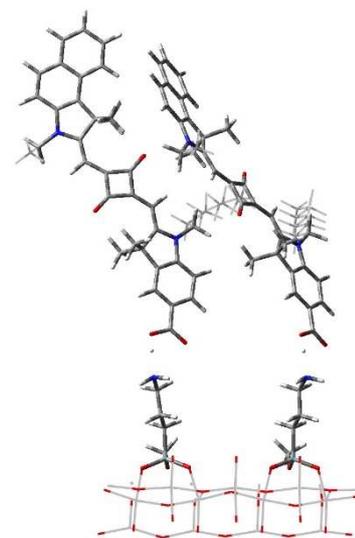


図3. ONIOM法により得られたSQ2/APTMS/TiO<sub>2</sub>の立体構造

子注入によって酸化された有機色素の再生には、電解液中に含まれる酸化還元対の酸化還元電位より有機色素の最高被占軌道 (HOMO) レベルが負である必要がある。IEFPCM-TPSSh-D3/6-31+G (d, p) レベルを用いて構造最適化したアセトニトリル中のSQ2に対して、IEFPCM-SVWN5/6-311+G (2d, p) レベルで分子軌道を計算した結果、LUMOレベルおよびHOMOレベルはそれぞれ  $-3.60$  eV、 $-4.93$  eVと算出された。これらは、報告されている実験値 (それぞれ  $-3.7$  eVと $-5.3$  eV) と比較的良く一致していた。同様にSQ2/APTMSおよびSQ2-APTMSの分子軌道を計算した結果、LUMOレベルはそれぞれ  $-3.54$  eV、 $-3.52$  eVと得られ、TiO<sub>2</sub>のCBレベル下端より正であることが確認された。また、HOMOレベルはそれぞれ  $-4.88$  eV、 $-4.87$  eVと算出された。これらは、DSSCに用いられる典型的な酸化還元対であるヨウ化物イオンの酸化還元電位 ( $-4.8$  eV) より負である。以上より、SQ2/APTMSおよびSQ2-APTMSはDSSCの光増感色素として機能すると結論付けた。

#### 2-4. DSSCの光電変換測定

色素増感TiO<sub>2</sub>薄膜を調製する基板をフッ素ドープ酸化スズ導電性ガラスに変更し、光電極を作製した。作製した光電極と白金電極を組み合わせることでDSSCを組み立てた後、電解液 (Iodolyte Z-100) を注入し、AM1.5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) 照射下で光電変換測定を行った。得られた電流密度-印加電圧特性を図4(A)に示す。

SQ2/TiO<sub>2</sub>を含むDSSCでは、光電変換効率の平均値が0.66%と算出された。一方、SQ2/APTMS/TiO<sub>2</sub>またはSQ2-APTMS/TiO<sub>2</sub>を含むDSSCでは、それぞれ0.81%および0.79%と算出され、APTMS処理により光電変換効率が1.2倍向上した。これは、電解液中のヨウ化物イオンとTiO<sub>2</sub>へ注入された電子との再結合が抑制されることで、開放端電圧とフィルファクターが改善したことに起因している。この結果に対して、SQ2/APTMS/TiO<sub>2</sub>またはSQ2-APTMS/TiO<sub>2</sub>を含むDSSCの短絡電流密度はSQ2/TiO<sub>2</sub>を含むDSSCと同等であった。CDCAを共吸着させる従来法で得られた光電変換効率の平均値 (0.95%) と比較して、APTMS処理を行ったDSSCの光電変換効率が低い要因は短絡電流密度に関連している。そこで、各DSSCの短絡電流密度に関する洞察を得るために、単色光照射下で分光感度 (IPCE) スペクトルを測定した (図4(B))。得られたIPCEスペクトルの形状は薄膜の全光線透過率スペクトル (図2(右)) と異なっており、これは、SQ2が電解液に暴露したことに起因すると示唆された。SQ2/TiO<sub>2</sub>を含むDSSCでは、H-凝集種の形成により590 nmに極大が観測された (IPCE<sub>590</sub> = 23.96%)。一方、SQ2 + CDCA/TiO<sub>2</sub>を含むDSSCでは、H-ダイマーに基づく極大が610 nmに観測されると共に (IPCE<sub>610</sub> = 28.93%)、630 nmから670 nmの領域におけるIPCE値が向上していた。この結果は、CDCAによって凝集が抑制されることで、TiO<sub>2</sub>表面上におけるSQ2のモノマー濃度が増大したことを示している。興味深いことに、SQ2/APTMS/TiO<sub>2</sub>またはSQ2-APTMS/TiO<sub>2</sub>を含むDSSCのIPCEスペクトルの形状は、CDCAを共吸着した場合とよく一致していた。しかし、モノマーとH-ダイマーに基づくIPCE値はわずかに減少していた (IPCE<sub>610</sub>はそれぞれ25.51%および24.34%)。この結果は、光電変換に寄与しないJ-ダイマーが形成することで、TiO<sub>2</sub>表面上におけるモノマーおよびH-ダイマーの濃度が減少したためと考えられ、これが光電変換効率の低下を招いた要因だと示唆された。現在、この考察の真偽について検討を続けている。

#### 3. 将来展望

先行研究の結果と異なり、SQ2では、TiO<sub>2</sub>表面上に化学修飾したAPTMSと共有結合させることでJ-ダイマーを形成することが明らかとなった。多くの場合、有機色素の凝集種はDSSCの光電変換に寄与しない。しかし、近年では、凝集種の形成によって光電変換特性が向上する例も報告され始めている。本研究で得られた知見が、前述のようなDSSCにおける進展の一助になれば幸いである。

#### 4. 研究発表

年内に学術誌への投稿を予定

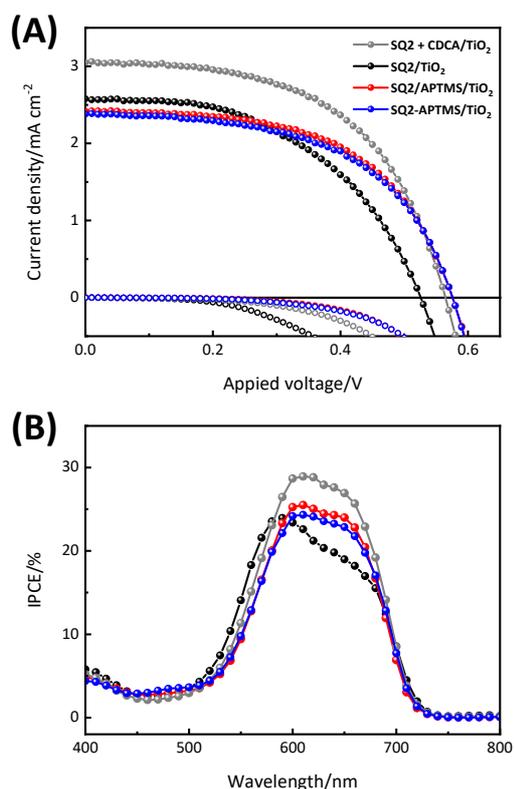


図 4. DSSC の電流密度-印加電圧特性 (A) と IPCE スペクトル (B)