

氏名	大山 陽介
所属機関	広島大学 大学院工学研究科 応用化学専攻
研究題目	Type-I/Type-II 型光増感色素と表面改質酸化チタン電極を用いた高効率な色素増感太陽電池の開発

1. 研究の目的

2011年3月11日の東日本大震災に端を発した未曾有の原発問題は、世界中の人々を新しいエネルギー供給源の獲得・開発へと大きな関心を向けることになった。特に、無尽蔵な太陽エネルギーを利用した太陽光発電システムの開発に期待が寄せられている。近年、色素を吸着させた酸化チタン(TiO₂)ナノ粒子光電極を用いる色素増感太陽電池(DSSC)は、環境調和型の次世代太陽電池として実用化を目指すべく、世界的に活発な研究開発が進められている。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。しかしながら、これまでに開発された DSSC 用カルボキシル系光増感色素の光電変換特性が停滞しているのが現状である。

そこで本研究では、酸化チタン(TiO₂)電極のブレンステッド酸点とルイス酸点の両方を被覆することができる Type-I/Type-II 型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 ハイブリッド型色素増感太陽電池(DSSC)の開発を達成することで、DSSC の市場化と地球温暖化防止対策を劇的に促進することを目的とする。本研究を遂行するために、1) 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 D- π -Cat 色素骨格を融合させた Type-I/Type-II ハイブリッド型 D- π -A 光増感色素の創製と、それに適した表面改質 TiO₂ 電極の開発、2) ピリジル系 D- π -A 色素とカテコール系 D- π -Cat 色素を共吸着させた Type-I/Type-II 型色素共吸着 TiO₂ 電極の開発を達成する。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

1. 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 D- π -Cat 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 **OF-Py-Cat** を分子設計・合成した。さらに、比較のために Type-I 型ビピリジル系 D- π -A 色素 **OF-Py-Py** と Type-II 型ジカテコール系 D- π -Cat 色素 **OF-Cat-Cat** も合成した(Fig. 1)。**OF-Py-Cat**、**OF-Py-Py** および **OF-Cat-Cat** を用いた DSSC を作製し、AM1.5, 100 mW/cm² の疑似太陽光照射下で電流-電圧(*I-V*)測定および IPCE(Incident Photon to Current Conversion Efficiency)測定から光電変換特性の評価を行った(Fig. 2)。**OF-Py-Py** の IPCE スペクトルは、**OF-Py-Cat** と **OF-Cat-Cat** よりも高い値を示した。**OF-Py-Cat** と **OF-Cat-Cat** の DTCT 吸収帯は、IPCE スペクトルにほとんど寄与しておらず、450-650 nm の IPCE は 10%以下であった。*I-V* 測定から、短絡光電流(*J*_{sc})と光電変換効率(η)は、**OF-Py-Cat** (0.40 mA cm⁻², 0.06%) \approx **OF-Cat-Cat** (0.47 mA cm⁻², 0.07%) < **OF-Py-Py** (5.88 mA cm⁻², 2.04%) の順に大きくなった。**OF-Cat-Cat** の低い光電変換特性は、TiO₂ 電極に注入された電子と色素間での電荷再結合に起因していることが考えられる。一方、**OF-Py-Cat** の光電変換特性が低い値に留まった理由として、ピリジル基から TiO₂ 電極への高効率な電子注入にもかかわらず、カテコール基に由来する TiO₂ 電極に注入された電子と色素間での速い電荷再結合に起因していることが考えられる。

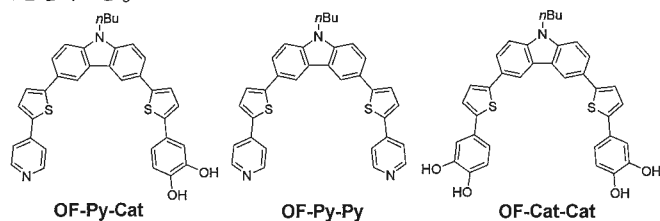


Fig. 1 Chemical structures of OF-Py-Cat, OF-Py-Py and OF-Cat-Cat.

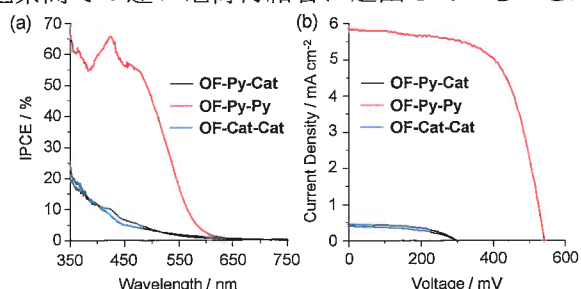


Fig. 2 (a) IPCE spectra and (b) *I-V* curves of DSSCs based on OF-Py-Cat, OF-Py-Py and OF-Cat-Cat.

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

2. DSSCの実用化を達成するためには、太陽光線の約50%を占める可視光領域(380nm-)から赤色/近赤外光領域(600-1000nm)に渡って高い光捕集効率を示す赤色/近赤外吸収色素の開発が課題となっている。特にBODIPY(boron dipyrromethene)色素は、可視光から近赤外光領域にわたって強い光吸収特性を有しているだけでなく、光安定性に優れている。しかしながら、BODIPY色素を用いたDSSCの報告例は少なく、赤色/近赤外光領域において高い光電変換特性を示す新しい分子設計指針の確立が望まれている。そこで本研究では、広範囲の太陽光を捕集可能なピリジン系光増感色素の開発を目指して、ピリジル基を有するD- π -A型BODIPY色素**OMK-PY**を分子設計・合成した(Fig. 3)。**OMK-PY**の構造的特徴は、BODIPYコアの3位と5位に2つのジフェニルアミン-カルバゾールを電子供与性基とし、8位にチエニルピリジル基を電子求引性吸着基とし有していることである。さらに、カルボキシル基を有するD- π -A型BODIPY色素**OMK-CA**を合成し、**OMK-PY**と**OMK-CA**の光学・電気化学的特性とDSSC特性について調べた。**OMK-PY**と**OMK-CA**の光吸収スペクトル測定から、両色素は可視光から近赤外領域($\lambda_{\text{onset}} = 850 \text{ nm}$)にわたって高い光捕集特性を有していることがわかった(Fig. 4)。そこで、両色素をそれぞれ用いたDSSCを作製し、光電変換特性を評価した。IPCE測定から、**OMK-PY**と**OMK-CA**を用いたDSSCにおいて、600-800 nmの光吸収帯は、光電変換にほとんど寄与しておらず、 $I-V$ 測定から低い光電変換特性を示すことがわかった(Fig. 5)。サイクリックボルタメトリー測定から、両色素のLUMOエネルギー準位が、 TiO_2 電極の伝導帯よりも低いことがわかり、光励起状態の色素のLUMO準位から TiO_2 電極の伝導帯への電子注入効率が低下していることが示唆された。

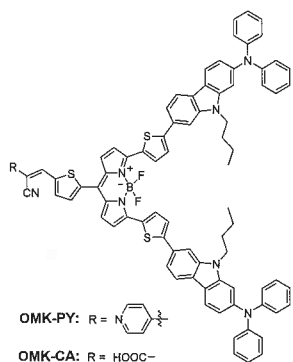


Fig. 3 Chemical structures of **OMK-PY** and **OMK-CA**.

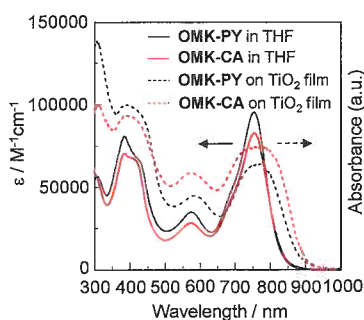


Fig. 4 Photoabsorption spectra of **OMK-PY** and **OMK-CA** in THF and adsorbed on TiO_2 film.

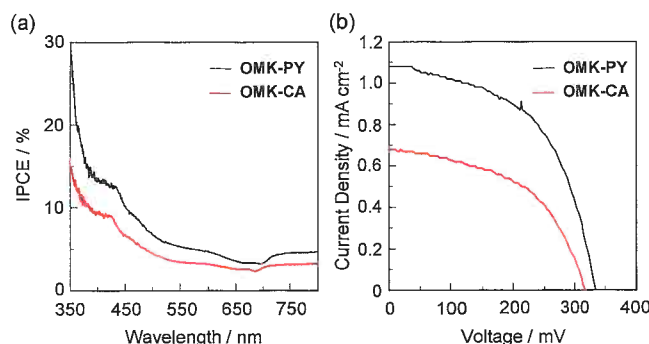


Fig. 5 (a) IPCE spectra and (b) $I-V$ curves of DSSCs based on **OMK-PY** and **OMK-CA**.

3. Type-II DSSC用カテコール系色素のDTCT特性の増大と逆電子移動の遅延を図ることを目的として、光誘起電子移動(Photo-induced Electron Transfer: PET)特性を有する**CAT-PET**(Fig. 6)を分子設計・合成した。すなわち、**CAT-PET**の電子供与部(アミノ基)からDTCTにより生じた酸化状態の**CAT-PET**へと速やかに電子移動が起こることで、逆電子移動を抑制できると期待できる。**CAT**および**CAT-PET**を吸着させた TiO_2 薄膜の光吸収スペクトル測定から、350~550 nmに色素- TiO_2 間相互作用に起因するDTCTに由来するブロードな吸収帯が出現した。この結果から、**CAT**と**CAT-PET**は、色素のHOMOから TiO_2 電極のCBへのダイレクトな電子注入が可能であることがわかった。**CAT**および**CAT-PET**を用いたDSSCを作製し、IPCE測定と $I-V$ 測定から光電変換特性の評価を行った。**CAT**および**CAT-PET**のIPCEスペクトル(Fig. 7a, b)は、 TiO_2 薄膜に吸着した**CAT**および**CAT-PET**の光吸収スペクトルと良い一致を示していることから、**CAT**および**CAT-PET**のHOMOから TiO_2 電極のCBへのダイレクトな電子注入(Type-II型)により光電流が発生していることがわかった。電子求引性基を有する**CAT-CHO**(42%)と**CAT-PET-CHO**(45%)の最大IPCEは、無置換の**CAT-H**(12%)、**CAT-PET-H**(21%)および**CAT-Me**(10%)よりも高い値を示した。 $I-V$ 測定(Fig. 7c, d)から、**CAT-PET-NO}_2**以外の**CAT-PET**の J_{sc} 値と η 値は、**CAT**よりも高い値を示した。

4. 本研究では、DSSC 用の光増感色素母体骨格を構築するために、二つのベンゾ[c]チオフェン骨格が縮環した構造の **PHDT-Si** を分子設計・合成した(Fig. 8)。**PHDT-Si** の光学および電気化学的特性について、縮環していない構造の **BBT-Si** と比較しながら調査した。Scheme 1 に示す合成経路により、縮環型ビベンゾ[c]チオフェン誘導体である **PHDT-Si** と非縮環型の **BBT-Si** を合成した。

PHDT-Si と **BBT-Si** の光学特性は光吸収・蛍光発光スペクトル測定により、電気化学的特性はサイクリックボルタメトリー (CV) 測定により評価した。**BBT-Si** と **PHDT-Si** の光吸収・蛍光発光スペクトルから(Fig. 9)、**BBT-Si** と比べて、**PHDT-Si** の吸収極大波長 (λ_{abs}) は大きく長波長シフトし、高いモル吸光係数 (ϵ) を有していた (**BBT-Si** : λ_{abs} (ϵ) = 366 nm (14400 M⁻¹ cm⁻¹), **PHDT-Si** : λ_{abs} (ϵ) = 598 nm (41000 M⁻¹ cm⁻¹)). さらに、**PHDT-Si** の蛍光極大波長 (λ_{em}) の長波長シフトが観測され、高い蛍光量子収率 (Φ_f) を示した (**BBT-Si** : λ_{em} (Φ_f) = 420 nm (0.41), **PHDT-Si** : λ_{em} (Φ_f) = 613 nm (0.74)). また、**PHDT-Si** は小さなストークスシフト値 ($\Delta\nu$) を示し、光吸収と蛍光スペクトルに振動構造とミラー対称性が観測された ($\Delta\nu$ (**BBT-Si**) = 3513 cm⁻¹, $\Delta\nu$ (**PHDT-Si**) = 409 cm⁻¹). これらの結果より、**PHDT-Si** は基底状態と励起状態の間で、立体構造や電子構造がほとんど変化しないことが示唆された。**BBT-Si** と **PHDT-Si** の CV 測定から(Fig. 10)、**BBT-Si** には非可逆な酸化波が観測されたのに対し、**PHDT-Si** には可逆な酸化波が観測された。加えて、**PHDT-Si** の酸化電位は、**BBT-Si** と比べて大きく低電位シフトし、HOMO 準位(E_{HOMO}) が不安定化していることが分かった(E_{HOMO} (**BBT-Si**) = -5.45 eV, E_{HOMO} (**PHDT-Si**) = -4.89 eV)。吸収スペクトルと蛍光スペクトルの交点から、光学的なバンドギャップを見積り、LUMO 準位を算出したところ、**PHDT-Si** の LUMO 準位は **BBT-Si** と比べて安定化していることが示唆された(E_{LUMO} (**BBT-Si**) = -2.34 eV, E_{LUMO} (**PHDT-Si**) = -2.84 eV)。以上の結果より、**PHDT-Si** の光吸収波長の長波長シフトは、HOMO の不安定化だけでなく、LUMO の安定化に起因することが分かった。

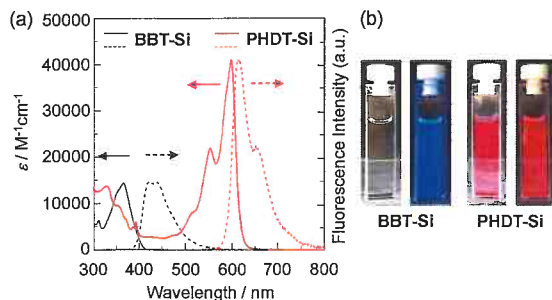


Fig. 9 (a) Photoabsorption and fluorescence spectra of **BBT-Si** and **PHDT-Si** in toluene. (b) Color (left) and fluorescence color (right) images (under 365 nm irradiation) of **BBT-Si** and **PHDT-Si** in toluene.

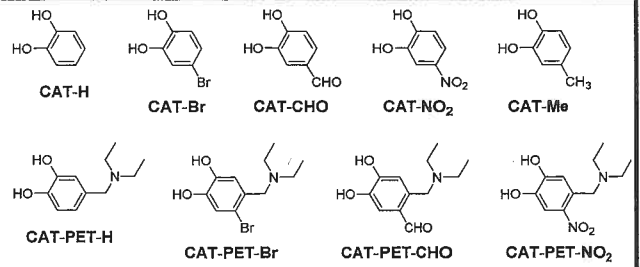


Fig. 6 Chemical structures of **CAT** and **CAT-PET** dyes with various substituents.

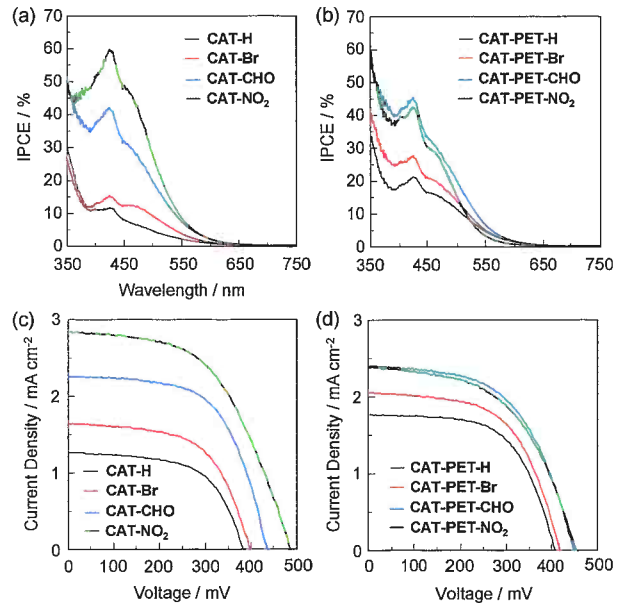


Fig. 7 (a), (b) IPCE spectra and (c), (d) I - V curves of DSSCs based on **CAT** and **CAT-PET** dyes.

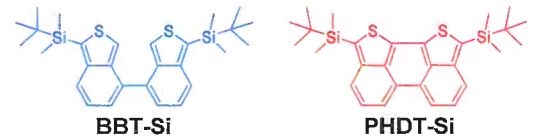


Fig. 8 Chemical structures of fused-bibenzo[c]thiophene **PHDT-Si** and non-fused 4,4'-bibenzo[c]thiophene **BBT-Si**.

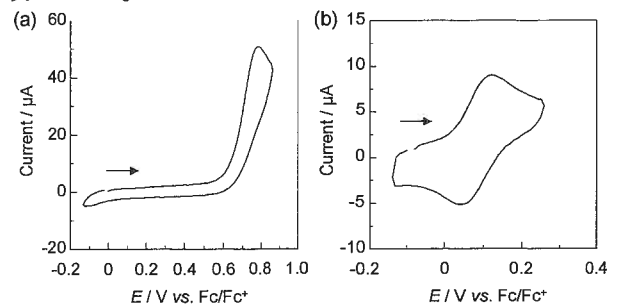


Fig. 10 Cyclic voltammograms of (a) **BBT-Si** and (b) **PHDT-Si** in acetonitrile containing 0.1 M Bu_4NClO_4 . The arrow denotes the direction of the potential scan.

3. 研究の結論、今後の課題

上記 2. 研究の内容（手法、経過、評価など）で示した本研究結果に対する結論と今後の課題について以下に述べる。

1. 本研究において、電子求引性・注入性吸着基としてピリジル基とカテコール基の両方を有する新規な Type-I/Type-II ハイブリッド型 D- π -A 光増感色素の開発に成功した。Type-I/Type-II ハイブリッド型 D- π -A 光増感色素を用いた DSSC は、Type-I DSSC と Type-II DSSC 特性を示したが、その光電変換特性は Type-II カテコール系色素と同程度であり、Type-I ピリジル系色素の場合に比べて低い特性に留まっていた。そこで、1) TiO₂ 電極を浸漬させる溶媒や色素溶液濃度を調整して色素吸着量および TiO₂ 電極上での色素の配列・配向性を制御する、2) TiO₂ 電極の表面改質を施すことでブレンステッド酸(B)およびルイス酸(L)サイト数を調整した Type-I/Type-II ハイブリッド型 D- π -A 光増感色素に適した表面改質 TiO₂ 電極の開発を達成することで、Type-I/Type-II ハイブリッド型 DSSC の光電変換特性を改善できるものと考えている。
2. 本研究から、**OMK-PY** と **OMK-CA** は、可視光から近赤外領域にわたって高い光捕集特性を有しており、DSSC 用の BODIPY 骨格を基にした赤色/近赤外光増感色素の新しい分子設計指針を提案することができた。
3. 本研究において、カテコールへの PET 特性の付与は、DTCT 特性の増大と逆電子移動の遅延に導く Type-II DSSC 用 Cat 色素の効果的な分子設計指針であることを示すことができた。
4. 本研究により、縮環型ビベンゾ[c]チオフェン構造を持つ **PHDT-Si** は、比較的小さな π 骨格であるにも関わらず、長波長領域に強い光吸収・蛍光発光特性を有するユニークな発色母体であることが分かった。現在、縮環型ビベンゾ[c]チオフェンの光学および電気化学的特性に及ぼす置換基効果を調べるために、関連誘導体の合成を行っている。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

本研究を遂行することで確立される Type-I/Type-II ハイブリッド型 D- π -A 色素の分子設計指針とブレンスデット酸サイト数とルイス酸サイト数を調整した TiO₂ 電極の作製法を適用することで、DSSC 開発のブレークスルーが引き起こされるものと考えられる。すなわち、本研究の社会的な波及効果は、本技術が社会導入されることで新型 DSSC の開発と DSSC の市場化が達成され、既存の無機系太陽電池では成し得なかった建物の壁面や電気自動車のサンルーフなどへの応用が可能となり、温室効果ガスである CO₂ の排出量を劇的に低減する低炭素化社会の構築を劇的に促進するところにある。また、本研究で開発されるブレンスデット酸サイト数とルイス酸サイト数を調整した TiO₂ 電極の作製技術は、各種のオプトエレクトロニクスデバイスへの応用も期待される。

4. 2. 学術的価値

Type-I/Type-II ハイブリッド型 D- π -A 色素の分子設計指針を世界に先駆けて確立し、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 の開発を遂行することで、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ことができる。さらに、Type-I/Type-II ハイブリッド型 D- π -A 色素と酸化物半導体電極間での電子移動ダイナミクスに関する基礎的知見を得ることで、光電変換特性の向上だけでなく、色素増感型 water-splitting の効率の改善に寄与できると考えられる。すなわち、本研究の学術的な波及効果として、Type-I/Type-II ハイブリッド型 DSSC 用新型 D- π -A 色素の分子設計指針は、従来の D- π -A 色素の分子設計を大きく刷新するものであり、有機光化学、有機材料化学および有機・無機ハイブリッド化学分野の発展に貢献できると期待される。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. Y. Ooyama, K. Furue, T. Enoki, Y. Adachi, M. Kanda, and J. Ohshita; Development of Type-I/Type-II hybrid dye sensitizer with both pyridyl group and catechol unit as anchoring group for Type-I/Type-II dye-sensitized solar cell; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 30662-30676. 論文別刷を添付
2. Y. Ooyama, M. Kanda, T. Enoki, Y. Adachi and J. Ohshita; Synthesis, optical and electrochemical properties, and photovoltaic performance of panchromatic and near-infrared (D)₂- π -A type BODIPY dye with pyridyl group or cyanoacrylic acid; *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 13072-13081.
3. Y. Ooyama, K. Yamaji and J. Ohshita; Photovoltaic performances of type-II dye-sensitized solar cells based on catechol dye sensitizers: suppression of back-electron transfer by PET (Photo-induced Electron Transfer); *Mater. Chem. Front.*, **2017**, *1*, 2243-2255 (雑誌の表紙絵に採用).
4. Y. Ooyama, T. Enoki, S. Aoyama, and J. Ohshita; Synthesis and optical and electrochemical properties of phenanthrothiophene (fused-bibenzo[c]thiophene) derivative; *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 7302-7307.