

称号及び氏名 博士（工学） 中 尾 英 和

学位授与の日付 平成 25 年 9 月 25 日

論 文 名 「Study on Highly Efficient Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells Using Novel Squarylium Dyes」
(新規スクアリリウム色素を用いた色素増感太陽電池の高効率な有機増感色素に関する研究)

論文審査委員 主査 中澄 博行
副査 小川 昭弥
副査 松岡 雅也

論文要旨

日本国内の電力は、主に地球温暖化ガスの発生原因である石油と石炭を燃やしてタービンを回し発電する火力発電、ダム・河川の水の力を利用した水力発電、ウランの核分裂反応を利用した原子力発電から得られている。近年、炭素源の消費がなくクリーンでかつ再生できるエネルギーとして、太陽光発電（太陽電池）が注目され、東日本大震災後に、国内での普及が加速した。しかしながら、現在、普及しているシリコン系太陽電池は、製造コストが高価であるため、シリコンを使用しない代替太陽電池の開発が望まれており、次世代太陽電池として、低コストで製造できる有機太陽電池の開発・実用化が期待されている。

本研究では有機太陽電池の中の色素増感太陽電池（DSSC）に焦点を絞り、DSSCの高効率化のための増感色素について研究開発を行った。DSSCでは、光の捕集機能は、用いる増感色素が担う構造であることから、太陽光による光励起で励起電子を発生させる増感色素の特性が電池の性能を決定する大きな要因となる。DSSC用増感色素としては、1990年代から研究が始まったN719、black dye、Z991、C101等のルテニウム錯体を用いて、光電変換効率が12%に達する電池も作製されているが、資源の枯渇が懸念される貴金属のルテニウムを使用し、光吸収効率に関与する錯体のモル吸光係数も低い。そのため、メタルフリーの光電効果の高い色素の開発が望まれ、メタルフリーの増感色素で可視光～近赤外光領域まで光電変換できるDSSCの開発が活発に進められている。メタルフリーの増感色素で光電変換効率を向上させるには、増感色素の吸収波長領域の拡大、HOMO-LUMOレベルの適合、電荷再結合の抑制、色素分子の会合抑制等の

諸条件を色素の構造から制御する必要がある。

本研究で選択した DSSC 用増感色素は、基本構造として電子不足型シクロブテン部位と 2 つの電子供与性の芳香環または芳香族ヘテロ環で構成され、共役メチン鎖の中央部分に四員環が導入されているスクアリリウム色素であり、シス・トランス光異性化に対する高い安定性を示す。この色素は、可視光だけでなく近赤外光領域においても、モル吸光係数が 105 オーダーの強くシャープな吸収を示す。これまで、様々な種類の対称型と非対称型のスクアリリウム色素が開発され、感光体、光記録媒体、PDP 用遮光材料、有機発光ダイオード、化学センサー、蛍光プローブなどの広範囲な用途に利用されている。

本研究では、DSSC では十分活用されていない近赤外光領域に吸収を示し、高効率な光電変換を可能にする増感色素として、新規に構造デザインしたスクアリリウム色素を使用し、スクアリリウム系色素の吸収波長領域の長波長化や電子注入効率の改善、電荷分離型スクアリリウム増感色素の開発や色素分子の会合抑制による電池特性への影響などについて検討した。

第 1 章では、本論文の緒言として、本研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、強力な電子受容体を末端に配置したドナー・アクセプター構造の電荷分離型スクアリリウム増感色素について検討した。強力な電子受容体であるテトラシアノアントラキノンとコハク酸ジエステル結合で連結したスクアリリウム系電荷分離型増感色素を 3 種類、中性条件下での縮合反応を選択し合成を達成した。それらの電池特性評価は、酸化チタンベースの DSSC 用増感色素として各種電池特性値を評価した。その結果、電荷分離型スクアリリウム増感色素を用いることで開放電圧を 0.66 V まで向上させることができた。また、電子受容体とスクアリリウム色素の両方の発色団がナノ結晶構造の酸化チタンの光増感に別々に作用することが、DSSC の電池特性評価で明らかとなった。これらの色素と共吸着剤のデオキシコール酸(CDCA)存在下で作製した DSSC は高い開放電圧を示した。これは、電子受容体部位がスクアリリウム発色団から酸化チタンの伝導帯への電子注入を効率的にしたことを意味する。共吸着剤がない条件では、電子受容体の電荷移動錯体が示唆される波長域で分光感度を示し、この波長領域の増感効果の寄与によって、電池セルの短絡電流密度と光電変換効率が改善した。このような現象は酸化チタンへのアンカーとして電子受容体が機能している可能性を示唆するものであった。さらに、これら増感色素の染色濃度による電池特性への影響についても検討した。

第 3 章では、DSSC では十分活用されていない近赤外光領域に強い吸収を持つ色素として、ジシアノビニレン置換基で π 共役を拡張したスクアリリウム系色素について検討した。はじめに、ジシアノビニレン置換基を有するセミスクアリン酸誘導体を出発原料に用い、Stille 型パラジウム触媒クロスカップリングと縮合反応にて近赤外吸収色素の **In-CN-In-S-In-COOH** を合成した。反応中間体であるセミスクアリン酸誘導体 **In-CN-In-S-In-OH** が、DSSC において、可視光領域から 800 nm 付近の近赤外領域までの範囲で分光感度を示し、また、**In-CN-In-S-In-COOH** では、可視光領域から 900nm 付の広い範囲で分光感度を示し、それぞれ、セル変換効率 3.5%、2.1% を達成した。これら色素の DFT 計算からも、特に、**In-CN-In-S-In-OH** の LUMO でセミスクアリン酸誘導体の OH 基が大きく関与していることが示唆された。

第 4 章では、近赤外増感色素として、Stille 型パラジウム触媒クロスカップリングと縮合反応

を繰り返して得られる直線的に π 共役を拡張したスクアリリウム色素について検討した。3つの四角酸母核と4つのヘテロ環で構成された直線状 π 拡張型スクアリリウム色素 (**TSQa** や **TSQb**) が、ジヨード化スクアリリウム誘導体を出発原料に用い、Stille 型パラジウム触媒クロスカップリングと縮合反応を鍵反応として、2回繰り返すことにより、合成された。これら直線的に π 共役を拡張した近赤外吸収色素は、850 nm に極大吸収を示し、サイクリックボルタメトリーから得られた酸化電位と光学特性から求めたエネルギーギャップから見積もった HOMO、LUMO 準位は、酸化チタン・ヨウ素レドックス系色素増感太陽電池の増感色素として十分機能することを示した。これら近赤外増感色素で作製された DSSC は近赤外光領域を含む広範囲の波長領域で応答し、短絡電流密度が 8.05 や 8.89 mA cm⁻² を示した。640 nm 付近で極大吸収を示す標準型スクアリリウム色素と **TSQa** を共吸着させた DSSC においては、広い吸収波長領域で相補的な光学応答効果を発揮し、さらに、短絡電流密度も向上し、変換効率 2.82 % を示すことが分った。

第5章では、 π 共役を拡張したスクアリリウム系増感色素として、ピリリウムやチオピリリウム骨格を有するスクアリリウム系近赤外吸収色素を検討した。これら色素は、初めにピリリウム塩やチオピリリウム塩と四角酸ブチルとの反応により、対応するセミスクアリン酸誘導体を得た後、カルボキシインドレニウム塩との反応により得た。これら色素を用いた色素増感太陽電池特性としては、ピリリウム骨格を有するスクアリリウム系増感色素 (**SQP4** や **SQP12**) が、比較的高い変換効率を示し、特にドデシル基を有する誘導体 **SQP12** が短絡電流密度や開放電圧の改善に寄与することが分った。また、チオピリリウム骨格を有する増感色素 (**SQTP12**) では、700nm 以上の近赤外光領域での高い感度を示した。この近赤外吸収について、チオピリリウム系増感色素 **SQTP12** の DFT 計算からも明らかにした。これらピリリウムやチオピリリウム系スクアリリウム増感色素を用いた DSSC では、色素の会合抑制剤である CDCA の添加で、電池特性が著しく改善されることが分った。

第6章では、スクアリリウム系増感色素から酸化チタン電極への電子注入の高効率化を検討するために、ジシアノビニレン置換基をもつベント型構造を有するスクアリリウム系色素にジカルボキシ基のダブルアンカー基を導入して、関連する増感色素との電池特性比較を行った。ダブルアンカー基を有する色素 (**SQM1a**) の合成は、ジシアノビニレン置換基を有するセミスクアリン酸誘導体を2当量のカルボキシインドレニウム塩との反応により得た。また、カルボキシル基を1つ持つジシアノビニレン置換スクアリリウム系色素 (**SQM1b**) は、インドレニウムセミスクアリン酸誘導体を初めに合成し、次に、カルボキシインドレニウム塩を反応させることで得られた。これらジシアノビニレン置換スクアリリウム色素の FT-IR スペクトルの比較から、ダブルアンカー基を有する色素 (**SQM1a**) は、立体的に酸化チタン上に固定された対称構造を有し、光異性化が抑制されていることが示唆された。また、スクアリリウム系色素にダブルアンカー基を導入すると無放射失活速度が減速することから、ダブルアンカー基とジシアノビニレン基で色素の立体異性化を抑制することで、効率的な電子注入が達成され、その結果、短絡電流密度が著しく向上した。インピーダンス測定結果からもこれらの結果を示唆した。また、これら色素のサイクリックボルタメトリー測定から、標準型スクアリリウム色素 (**MSQ**) に比べ、ジシアノビニレン置換スクアリリウム色素は、安定した可逆的な2電子の酸化還元特性を示すことが明らか

となり、増感色素として十分な特性をもつことが分った。

第7章では、本研究で得られた結果の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文は、メタルフリーの増感色素を用いた高効率な色素増感太陽電池(DSCC)の開発を目的として、増感色素としてスクアリリウム系色素に着目し、電荷分離型色素や近赤外吸収色素を基盤とするスクアリリウム系増感色素の分子設計と合成、さらには、それらを用いた DSCC の高性能化に関する研究成果をまとめたものであり、以下のような成果を得ている。

- (1) 電荷分離型色素として、テトラシアノアントラキノンとコハク酸ジエステルで連結したスクアリリウム系増感色素を設計・合成した。また、これら増感色素を用いた DSCC では、電子受容体と酸化チタンとの電荷移動錯体が示唆される波長域でも分光感度が増加し、既報のスクアリリウム増感色素に比べ開放電圧が著しく改善されることを明らかにした。
- (2) 近赤外光領域に分光感度を有する増感色素として、ジシアノビニレン置換セミスクアリン酸誘導体から、Stille 型パラジウム触媒クロスカップリングと縮合反応にてジシアノビニレン置換スクアリリウム系近赤外吸収色素が合成できることを見出し、この色素を用いた DSCC から近赤外光領域での光電変換に成功した。
- (3) 他の近赤外増感色素として、Stille 型パラジウム触媒クロスカップリングと縮合反応を繰り返して得られる3つの四角酸母体骨格で構成された直線的に π 共役を拡張したスクアリリウム色素やチオピリリウム骨格を有するスクアリリウム系色素を設計・合成し、これら色素を用いた DSCC から近赤外光領域での光電変換を達成した。さらに、直線的に π 共役を拡張したスクアリリウム色素と一般のスクアリリウム色素を共吸着させると、広い波長領域で相補的な分光感度を示し、短絡電流密度も著しく向上することを見出した。
- (4) ジシアノビニレン置換スクアリリウム色素は、ベント型構造を有することをX線構造解析の結果から明らかにし、このベント型構造を有するスクアリリウム色素にジカルボキシ基のダブルアンカー基を導入することで、色素の立体異性化がさらに抑制され、効率的な電子注入が可能となり、著しく短絡電流密度が改善できることを見出した。

以上の諸結果は、高効率な色素増感太陽電池に向けた材料開発の観点から、増感色素の高性能化に関して有用な提案を行ったものであり、有機太陽電池用機能性材料の開発と機能評価技術に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。