

色素増感太陽電池への応用を指向したBODIPY骨格をもつスクアリリウム系色素

前田 壮志*・垣尾 大輔*・八木 繁幸*・中澄 博行*[†]

*大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻応用化学分野 大阪府堺市中区学園町1-1 (〒599-8531)

[†] Corresponding Author, E-mail: nakazumi@chem.osakafu-u.ac.jp

(2015年4月30日受付, 2015年6月11日受理)

要 旨

可視光から近赤外光領域における色素増感太陽電池の分光感度向上を期待して、4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) 骨格およびスクアリリウム色素骨格からなる新規複合型色素SQB-aとSQB-bを設計した。それらは四角酸スズ誘導体を用いたクロスカップリングに続く縮合反応により合成した。SQB-aは可視光領域に(582 nm)に極大吸収を示し、ドナー性置換基をもつBODIPY骨格にもつSQB-bは長波長領域に2つの極大吸収(745 nm, 612 nm)を示した。それらは各成分単独のスペクトルとは異なっており、光吸収に際して両成分が互いに影響することが明らかとなった。SQB-a, SQB-bおよび四角酸残基をもつ前駆体SSQB-bは色素増感太陽電池の増感色素として機能した。とくにSQB-bとSSQB-bは近赤外光から可視光領域に分光感度が見られた。

キーワード：スクアリリウム, BODIPY, 色素増感太陽電池, 近赤外, パンクロマティック

1. 緒 言

近年、光捕集や電荷輸送等の素過程を有機材料が担う有機系太陽電池は学術的、産業的に大きな関心を集めている。このような背景には、低コスト、軽量、溶液プロセスが可能、フレキシブル基板との高い親和性など、無機材料とは異なる有機材料固有の特性発現への期待がある。有機系太陽電池の中でも、色素増感太陽電池(dye-sensitized solar cell: DSSC)は酸化チタンをはじめとするサブナノメートルオーダーの多孔質酸化半導体光電極、そこに吸着する増感色素、電解液、白金などの対極により構成され、注目を集めている(Fig. 1A)¹⁾。これらは色素担持光電極-電解液-対極間の光誘起酸化還元サイクルに基づいて起電力を得ており、DSSCの構成要素には、各界面での電子授受が熱力学的に有利となるような酸化還元電位が求められる(Fig. 1B)²⁻⁴⁾。O'ReganとGrätzelらは、多孔質アナターゼ型酸化チタンを光電極に用い、ヨウ素をベースとしたレッドクスマediatorを電解液を採用することでDSSCの変換効率を飛躍的に向上させた^{5,6)}。それ以来、酸化チタンおよびヨウ素系電解液をベンチマークとして、高性能な増感色素の開発などを通じて、DSSCの高効率化が検討されている。現在までにRuのポリピリジン錯体(N719, Z991, etc.)や亜鉛ポルフィリン(YD2)が11%を超える高い光電変換効率を示すことが報告されている(Fig. 2A)⁷⁻⁹⁾。一方で、構造の多様性や高いモル吸光係数、そして資源的制約が少ないといった点でメタルフリー有機色素も注目されており、10%程度の性能を示すものも報告されている(Fig. 2B)¹⁰⁻¹⁴⁾。

また、太陽光は可視光から近赤外光までの幅広い領域に放射強度を示すため、DSSCの変換効率向上には太陽光スペクトルの大半を吸収できる増感色素が求められる。高性能なメタルフ

リー有機増感色素は、電子ドナー性とアクセプター性ユニットの両方をπ共役系に有しており、分子内電荷移動に基づく可視光吸収能が付与されている。しかしながら、それらの吸収は可視光領域に限られており、近赤外光領域におけるDSSCの分光感度は未だ低いのが現状である。四角酸残基と活性メチレン化合物や電子リッチな芳香環との縮合で得られるスクアリリウム色素は、分子内電荷移動にともなう強い吸収により、長波長領域での卓越した光捕集能が期待できる。酸化チタンへの吸着サイトとして分子末端にカルボキシ基を有する種々のスクアリリウム色素が増感色素に適用されており、遠赤色領域において比較的高い光電変換能が報告されている(Fig. 3A)¹⁵⁻¹⁹⁾。また、

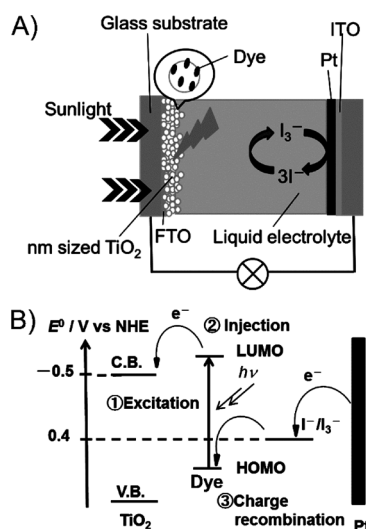


Fig. 1 Schematic representation of conventional dye-sensitized solar cells (A), and the electron transfer processes involved in energy conversion (B).