

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－スペイン研究交流）

1. 研究課題名：「色素増感太陽電池の近赤外／赤外領域の高効率化のための色素／酸化物質半導体ナノ構造のデザイン、解析、および作製による実証」
2. 研究期間：平成21年11月～平成25年3月
3. 支援額： 総額 28,900,000 円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	早瀬修二	九州工業大学 生命体工学研究科	教授
研究者	S.S.Pandey	九州工業大学 生命体工学研究科	助教 →准教授
研究者	山口能弘	新日鐵化学 →新日鐵住金化学	部長
参加研究者 のべ5名			

相手側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	A. Douhal	UCLM	Professor
研究者	B. Cohen	UCLM	Ass. Prof.
研究者	J.A. Organero	UCLM	Ass. Prof.
研究者	G. de Miguel	UCLM	JdeC Fellow
研究者	M, Ziolk	UCLM	MC Fellow
研究者	A. Douhal	UCLM	Professor
参加研究者 のべ6名			

5. 研究・交流の目的

本研究課題は、近赤外、赤外領域に光吸収を有する色素を設計、合成し、そのダイナミックス（素過程）を解析し、これらを色素設計に反映することによって、色素増感太陽電池を高効率するために必要な色素に関する開発指針を提案することを目的とする。

日本側は分子設計技術、合成技術、太陽電池作製技術、評価技術を提供し、スペイン側は超高速分光技術を提供する。具体的には、九州工業大学は、色素設計、合成、太陽電池評価を担当し、スペイン側は日本側が提供した色素の電子注入速度、色素励起寿命を分光学的に測定する。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

色素増感太陽電池の効率を向上させるためには800-900nmにおける長波長領域での光電変換効率を上げる必要があるが、そのためには色素 LUMO からチタニア伝導帯への電子移動障壁 ΔG_1 とヨウ素イオンから色素への電子移動障壁 ΔG_2 を小さくする必要がある。色素吸収波長に相当する色素の HOMO-LUMO ギャップは $0.9V + \Delta G_1 + \Delta G_2$ である。これまで種々の Ru 色素が合成され実験的に $\Delta G_1 + \Delta G_2$ が0.5-0.7V 必要であることが報告されていた。しかし Ru 色素の吸収スペクトルはいくつもの励起が重なったブロードなものであり、 $\Delta G_1 + \Delta G_2$ のエネルギー障壁と効率に関する詳細な研究が難しかった。そこで、日本側は基礎研究用色素として、吸収が単純でシャープなスクアリル色素に着目した。DFT 計算により大まかな HOMO-LUMO 準位を決定した後、目標となる色素を合成した。日本側で4-5種類のスクアリル色素を合成し、すべての光電変換特性、太陽電池特性、HOMO-LUMO 測定を行い、 ΔG_1 と ΔG_2 、および太陽電池特性をマップ化した。これらのデータを用い、波長が同じで ΔG_1 , ΔG_2 がお互いに異なる4種類の色素 (SQ2, SQ26, SQ4, SQ41) を選定し、スペイン研究者に送った。スペイン側では電子注入効率、電子移動速度を測定し、電子移動過程の解析を行った。以下に日本側とスペイン側の共同研究から明らかになった実験事実とこれを基にした高効率化への色素構造提案について述べる。日本側の研究成果とスペイン側の研究成果を分離することができないため、共同研究成果としてまとめて記載する。

まず、 ΔG_1 と、色素 LUMO からチタニアへの電子注入速度を調べたところ、4種類の色素の間では ΔG_1 が小さいほど電子注入速度が遅くなるという統一的な傾向は見られなかった。しかし、アルキル置換基を有するスクアリル色素とフッ素化アルキル置換基を有するスクアリル色素とを分けて観察すると、 ΔG_1 が小さいほど色素からチタニアへの電子注入速度が遅くなる傾向を見出すことができた。つまり、同じ ΔG_1 値を有している時にはフッ素化アルキル基が置換している色素の色素-チタニア間での電子移動速度は、アルキル置換スクアリル色素の場合のそれよりも大きいことがわかった。従って、より低い ΔG_1 で色素-チタニア間での電子移動を優位に行わせるにはフッ素化アルキル基がアルキル基よりも有効であると結論できた。

ΔG_2 とヨウ素イオン-色素間の電子移動がしやすいほど色素再生比が高く高効率化に有利である。アルキル置換スクアリル色素とフッ素化アルキル置換スクアリル色素を比較すると後者の方がより小さい ΔG_1 でヨウ素イオンから色素へ電子が移動することがわかった。後者は、極性基であるフッ素原子がヨウ素イオンを色素の HOMO が存在する位置に引き寄せ、ヨウ素イオンから色素への電子移動を早くしていると考えられた。

実測の IPCE は色素-チタニアの電子注入比($E_i \text{ eff}$)とヨウ素イオン-色素への電子移動比($R_{eg} \text{ eff}$)の積で記載されるべきであり、 $E_i \text{ eff} \times R_{eg} \text{ eff}$ の値が同じならば若干ではあるがフッ素化アルキル置換スクアリル色素が高 IPCE を有していることがわかる。このよう

にフッ素化アルキル基を適当な分子位置に置換させることによって低い $\Delta G1$ 、 $\Delta G2$ でも電子移動が起こりやすいことがわかり、今後の近赤外色素設計のための指針として提案したい。

- 「相手側との協力による研究への相乗効果」の観点から

- ・上述した通り、日本側単独では色素構造と太陽電池特性の相対的な結果しか得られず、色素設計指針がはっきりしなかった。日本側は分子構造設計、合成、デバイス作製、デバイス評価については高い研究ポテンシャルを有していると考えているが、その中で電子がどのように移動しているかという観点の研究は欠如していた。一方、スペイン側では後者は高い研究ポテンシャルは持っているが、マテリアル合成、デバイス作製、評価に大きな欠点を有していた。共同研究結果からわかる通り、本研究については完全に研究は相補的であり、お互いの欠点を補って議論できた。さらにそれらの結果を詳細に検討したところ、フッ素化アルキル基が関与している事実、およびヨウ素イオンの呼び寄せ効果による電子注入の促進効果など、予想以上の成果を得ることができた。

- 「当該研究の今後の展開見込、社会への波及効果」の観点から

- ・スペインとの共同研究により、以下のような知見が実験事実として明確に証明することができた。

1. 色素側鎖にヨウ素イオン引き寄せ効果を持たせると $\Delta G2$ のポテンシャルを低くできる。
2. 色素会合により励起寿命が短くなり、色素-チタニア間電子移動が阻害される。色素の分子構造と会合のしやすさ、会合と励起寿命の相関、励起寿命と色素-チタニア間電子移動の関係を詳細に検討できた。色素会合を防止する置換基の導入が必須である。
3. 類似構造の色素の共役長を単に延長することにより長波長化させると、 $\Delta G1$ 、 $\Delta G2$ が減少し、電子移動速度は遅くなる。長波長色素にとって、いかに小さな $\Delta G1$ 、 $\Delta G2$ で電子注入速度を維持できるかが最も大きい課題であり、置換基の選択が重要であることを実証できた。
4. これらの成果は、最近話題になっているコバルト錯体レドックスでも実証できた。
5. 長波長色素では励起寿命が短くなる。熱振動で減衰しやすいこと、および会合しやすくなり、励起寿命が短くなる傾向があった。

これらの研究成果を近赤外光電変換色素に反映させることにより、高効率なプリンタブル太陽電池の実現を目指す。低コスト、高効率プリンタブル太陽電池が実現すれば自然エネルギー利用の観点から社会のエネルギー問題解決に大きな貢献ができる。

6-2 人的交流の成果

- 「相手側との研究交流につながる人材育成」の観点から

本研究は、スペインで開催された HOPV 学会での交流がきっかけとなって開始した。日本側研究チームはこれまで時間分解スペクトル法による解析方法について知見がなかったが、研究代表の早瀬修二を含め、助教→准教授のパンジー博士、ポスドク→助教の尾込博士の時間分解スペクトル法に関する知見を深めることができた。

スペインサイドからはポスドクがセルの作製技術を習得するために、九州工業大学を訪問した。Maria Rosaria Di Ninzio は本共同研究によって実績を積み、本研究を推進している。Dr. Marcin Ziólek は本共同研究で実績を積み、現在 Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland で活躍している。スペインサイドはこの研究グループと共同研究を推進しており、研究のネットワークを広げている。

- 「当該事業を端緒とした相手側との研究交流の増加/持続的発展の可能性（終了後の交流計画を含む）」の観点から

本共同研究プロジェクトの成果をもとにして、日本側研究者はCRESTプロジェクトに応募し採択された。本共同研究の成果が次の段階につなげることができた。また、スペインサイドは本研究の成果をもとに、新しいプロジェクトを獲得し(CYTEMA)、全固体色素増感太陽電池の電子移動解明を目指して新しい研究段階に入っている。今後も全固体色素増感太陽電池に関する共同研究を続けるための議論を進めている。

7. 主な論文発表・特許等（5件以内）

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	特記 事項
論文	G. de Miguel, M. Marchena, B. Cohen, S. S. Pandey, S. Hayase and A. Douhal, "Relating the Photodynamics of Squaraine-Based Dye-Sensitized Solar Cells to the Molecular Structure of the Sensitizers and to the Presence of Additives", <i>Journal of Physical Chemistry C</i> , 116, 22157-22168 (2012), http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp306125y	
論文	G. de Miguel, M. Ziólek, M. Zitnan, J. A. Organero, S. S. Pandey, S. Hayase and A. Douhal, "Photophysics of H- and J-aggregates of indole-based squaraines in solid state", <i>Journal of Physical Chemistry C</i> , 116, 9379-9389 (2012), http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp210281z	
論文	G. de Miguel, M. Marchena, M. Ziólek, S. S. Pandey, S. Hayase and A. Douhal, "Femto- to millisecond photophysical characterization of indole-based squaraines adsorbed on TiO2 nanoparticle thin films", <i>Journal of Physical Chemistry C</i> , 116, 12137-12148 (2012), http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp302928f	

論文	G. de Miguel, M. Marchena, M. Zitnan, S. S. Pandey, S. Hayase and A. Douhal, "Femto to millisecond observations of indole-based squaraine molecules photodynamics in solution", <i>Phys.Chem.Chem.Phys.</i> , 14, 1796-1805 (2011), http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2012/CP/c1cp22864a	
論文	Shyam S. Pandey, Rie Watanabe, Naotaka Fujikawa, Yuhei Ogomi, Yoshihiro Yamaguchi and Shuzi Hayase; Fine tuning the structure of unsymmetrical squaraine dyes towards the development of efficient dye sensitized solar cells; <i>Proc. SPIE</i> , Vol. 8111, 811116 (2011)	
論文	Gururaj M. Shivashimpi, Shyam S. Pandey, Rie Watanabe, Naotaka Fujikawa, Yuhei Ogomi, Yoshihiro Yamaguchi and Shuzi Hayase, Novel unsymmetrical squaraine dye bearing cyanoacrylic acid anchoring group and its photosensitization behavior, <i>Tetrahedron Letters</i> ; 53, 5437-5440 (2012).	
論文	Shyam S. Pandey, Rie Watanabe, Naotaka Fujikawa, Gururaj M. Shivashimpi, Yuhei Ogomi, Yoshihiro Yamaguchi and Shuzi Hayase, Effect of extended conjugation on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on unsymmetrical squaraine dyes, <i>Tetrahedron</i> ; 69, 2633-2639 (2012).	