

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	新規な1,3-ジチオール-2-イリデン誘導体の合成と色素増感太陽電池への応用
Title(English)	
著者(和文)	和田淳志
Author(English)	atsushi wada
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9830号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山下 敬郎,富田 育義,福島 孝典,山本 浩史,稲木 信介
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9830号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

新規な 1,3-ジチオール-2-イリデン誘導体の合成と色
素増感太陽電池への応用

東京工業大学大学院 総合理工学研究科

物質電子化学専攻 山下研究室

和田淳志

内容

1 章 色素増感太陽電池 (Dye-sensitized Solar Cells)	
1.1 代替エネルギーとしての色素増感太陽電池 (DSSCs)	4
1.2 デバイス構造	4
1.3 光電変換機構	5
1.4 デバイス評価	7
1.5 色素開発	8
1.5.1 金属錯体	8
1.5.2 金属フリー有機色素	10
1.5.3 1,3-ジチオールユニットを有する D- π -A 型化合物	15
1.6 本研究のねらい	15
2 章 1,3-ジチオール-2-イリデン色素への芳香環の導入による光学特性変化と色素増感太陽電池への応用	
要約	18
2.1 序論	18
2.2 結果と考察	19
2.2.1 理論計算	19
2.2.2 色素の合成	19
2.2.3 THF 中での UV スペクトルおよび TiO ₂ 表面での UV	24
2.2.4 電気化学特性 (CV)	26
2.2.5 DSSC 特性	28
2.3 本章の結論	30
3 章 ピリジン、ピリジニウムユニットを有する 1,3-ジチオール-2-イリデン色素の開発	
要約	36
3.1 序論	36
3.2 結果と考察	37
3.2.1 理論計算	37
3.2.2 色素の合成	38
3.2.3 UV-スペクトル	39
3.2.4 電気化学特性 (CV)	39
3.2.5 DSSC 特性	42
3.2.5.1 エタノールを色素吸着溶媒とした DSSC	42
3.2.5.2 塩化メチレンを色素吸着溶媒とした DSSC	47

3.3 本章の結論	49
4 章 酸化チタン表面の吸着サイトの違いを利用したカクテルタイプの DSSC の開発	
要約	55
4.1 序論	55
4.2 結果と考察	57
4.2.1 BBT の理論計算	57
4.2.2 BBT の合成	57
4.2.3 BBT の UV-スペクトル	59
4.2.4 BBT の電気化学特性 (CV)	59
4.2.5 酸化チタン表面での UV スペクトル	60
4.2.5.1 BPY-3 、 BPY-3 + BPY-1	60
4.2.5.1 BTT 、 BBT + BPY-1	61
4.2.6.DSSC 特性	62
4.2.6.1 BPY-3 、 BPY-3 + BPY-1 の DSSC	62
4.2.6.2 BPY-3 と BPY-1 の色素吸着比率	62
4.2.6.3 多積層酸化チタン光電極を用いた BPY-3 + BPY-1 の DSSC 特性	64
4.2.6.4 BTT 、 BTT + BPY-1 の DSSC	65
4.2.6.5 多積層酸化チタン光電極を用いた BTT 、 BTT + BPY-1 の DSSC 特性	67
4.3 本章の結論	68
5 章 1,3-ジチオール-2-イリデン色素の置換基効果	
要約	71
5.1 序論	71
5.2 結果と考察	72
5.2.1 理論計算	72
5.2.2 色素の合成	72
5.2.3 UV-スペクトル	74
5.2.4 電気化学特性 (CV)	76
5.2.5 DSSC 特性	77
5.3 本章の結論	78
6 章 総括	83

1 章

色素増感太陽電池 (Dye Sensitized Solar Cell)

1.1 代替エネルギーとしての色素増感太陽電池 (DSSCs)

人類はこれまで、有限である化石燃料に大きく依存してきた。近年、石油の枯渇問題、地球環境への影響が大きくなり立たされている。このようなことから、クリーンかつ持続利用可能なエネルギーへシフトする必要がある。代替エネルギーの候補としては、風力、バイオマス、太陽光を候補として挙げる事ができる。なかでも、太陽光は、大がかりな装置を必要としない点があり、有力な候補の一つであり、実用化への期待も大きい。実際、結晶シリコン、薄膜シリコン、InGaAs や CIS 系を始めとする化合物型太陽電池は実用化されている。しかしながら、結晶シリコン太陽電池は高い変換効率を発現する一方で、高純度のシリコンを必要とするために作製にコストがかかる。InGaAs や CIS 系のような化合物型太陽電池は、多くがレアメタルを必要とするため、普及拡大は難しいと考える事ができる。

そこで近年、注目を集めているのが、有機材料を使った太陽電池 (有機太陽電池) である。有機太陽電池は活性層に有機化合物を用いるタイプの太陽電池で、作製が比較的簡便で、より安いコストでの作製が期待できることから、極めて強い関心が寄せられている。

有機太陽電池に分類される色素増感太陽電池 (DSSC) の基礎となる研究は、1960 年代から金属酸化物半導体電極の色素増感効果の研究が行われており、大阪大学の坪村らは多孔性の ZnO 焼結体を利用することで、電極の表面積を増大させる方法を開発した¹。この研究により多孔性の ZnO 焼結体を用いることにより、色素の吸着量が増大し可視部の光を有効に吸収できるようになった。1991 年に、スイスのローザンヌ工科大学の Grätzel 等がナノポーラスなチタニア (TiO₂) 半導体電極、ルテニウム (Ru) 金属錯体色素および電解液からなる 7.9% とかなり高い変換効率を発現する太陽電池を発表した²。この Grätzel 等の研究報告は、DSSC の研究にさらなる拍車をかけ、現在にいたるまで、あらゆるアプローチから研究がなされてきた³。

1.2 デバイス構造

色素増感型太陽電池は、アノード (光電極) として透明導電性膜を付けた導電性 FTO ガラス基板に半導体光電極 (ナノポーラス酸化チタン膜) を形成させたものを用いる (Figure 1.2)。この半導体光電極の表面に増感剤として作用する色素を担持させる。一方、カソード (対向電極) としては FTO ガラス基板上の透明導電性膜に白金膜を形成したものを用い、両極間に電解液を充填する。以上が色素増感型太陽電池の基本的なデバイス構造である。一般的に電解質溶液は Γ/I_3^- をレドックスメディエータとし、アセトニトリルを溶媒としたものである。本論文の DSSC においては、 Γ/I_3^- をレドックスメディエータとした電解質溶液を用いている。

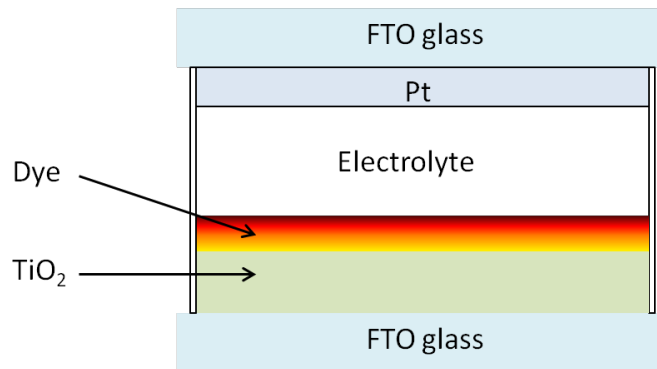
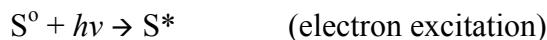


Figure 1.2.

1.3 光電変換機構

Figure 1.3 は DSSC の光電変換過程を図示したものである。Figure 1.3 に示した各過程を述べる。

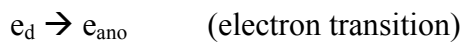
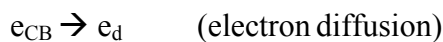
- 1) 酸化チタンに吸着させた色素は太陽光を吸収することで、基底状態 (S^0) から励起状態 (S^*) となる。より拡張された光吸収領域をもった色素はより容易に励起することができる。



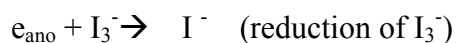
- 2) 励起された色素の電子が酸化チタンのコンダクションバンドへ注入され、色素は酸化状態 (S^*) となる。電子が注入されるためには、色素の励起状態のエネルギーレベルがコンダクションバンド (0.7 V vs SCE) よりネガティブである必要がある。



- 3) 酸化チタンに注入された電子は外部経路を通じて対極へ移動する。



- 4) 対極として用いた白金 (Pt) 膜から、電子を受け取り、 I_3^- は I^- に変換される。



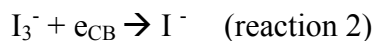
- 5) 酸化された色素は I^- から電子供与をうけて基底状態の S^0 に戻る。この際 I^- は I_3^- に戻る。この過程では色素の HOMO エネルギーレベルが電子を受け取るのに適している必要がある。 I^-/I_3^- のエネルギーレベルは 0.2 V vs SCE である。

ここまで述べた DSSC の発電過程が効率よく行われるためには、以下の電子移動サークルが防がれる必要がある。

- 1) 酸化チタンの伝導バンドによる酸化した色素の還元



- 2) 酸化チタンの伝導バンドによる I_3^- の還元 (逆電子移動)



- 3) 酸化チタン表面での色素の凝集。色素の凝集は集光を失活させる原因となりうる。

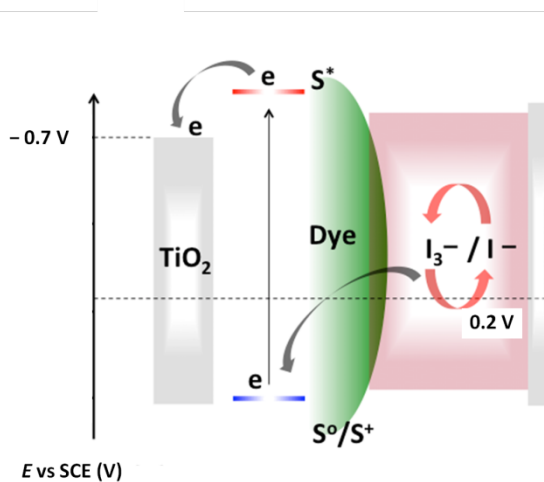


Figure 1.3.

1.4 デバイス評価

DSSC の評価する上で重要なのが Figure 1.4 に示したような I-V カーブと IPCE スペクトルである。

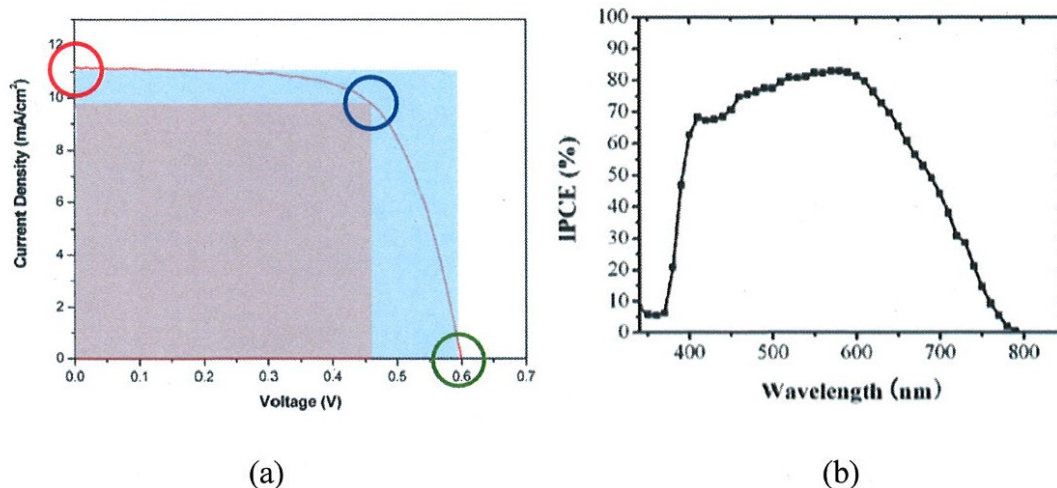


Figure 1.4. Examples of DSSC I-V curves (a) and IPCE spectrum (b).

短絡電流値 (J_{sc})は I-V カーブと $V=0$ の切片で決定し、開放電圧 (V_{oc}) は $I=0$ 軸の交点で決定する。電力変換効率 (PCE) は次式で与えられる。

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (1.4.1)$$

式 1.4.1 において、 P_{in} は照射する光強度である。一般的にこの強度は $100\text{mW} / \text{cm}^2$ (AM 1.5 solar irradiation) である。FF はフィルファクターであり、次式で表わされる。

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1.4.2)$$

太陽電池の最大出力 P_{max} は最大出力点での $I \times V$ である。FF は 0 から 1 までの値である。IPCE は波長あたりの変換効率を測定したものである。IPCE は次式で与えられる。

$$IPCE = \frac{1240 \times J_{sc} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)}{\lambda(\text{nm}) \times P_{in} (\text{W}/\text{m}^2)} \quad (1.4.3)$$

また IPCE は次のように表わすこともできる。

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \varphi_{inj} \times \eta_{coll} \quad (1.4.4)$$

LHE (λ) は波長 (λ) における光子の集光効率である。 φ_{inj} は、半導体光電極の伝導バンドに励起した増感剤 (色素) からの電子注入の量子収量である。 η_{coll} は電子収集効率である。光子の集光効率は次式で決定する。

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-\Gamma\sigma(\lambda)} \quad (1.4.5)$$

Γ は 1cm^2 あたりの増感色素のモル数であり、 σ は色素分子の吸収断面積である。IPCE は、透過と反射のような光学損失の影響が含まれている。内部量子効率 (IQE) は反射や透過の影響を受けない光子についての効率を指しており、次の式で表わされる。

$$IQE = \frac{IPCE}{LHE} \quad (1.4.6)$$

1.5 色素開発

DSSC の発展において、半導体光電極の増感剤として作用する色素の開発は極めて重要である。現在までの研究から導き出された求められる色素の条件とこれまで開発されてきた色素について述べる。

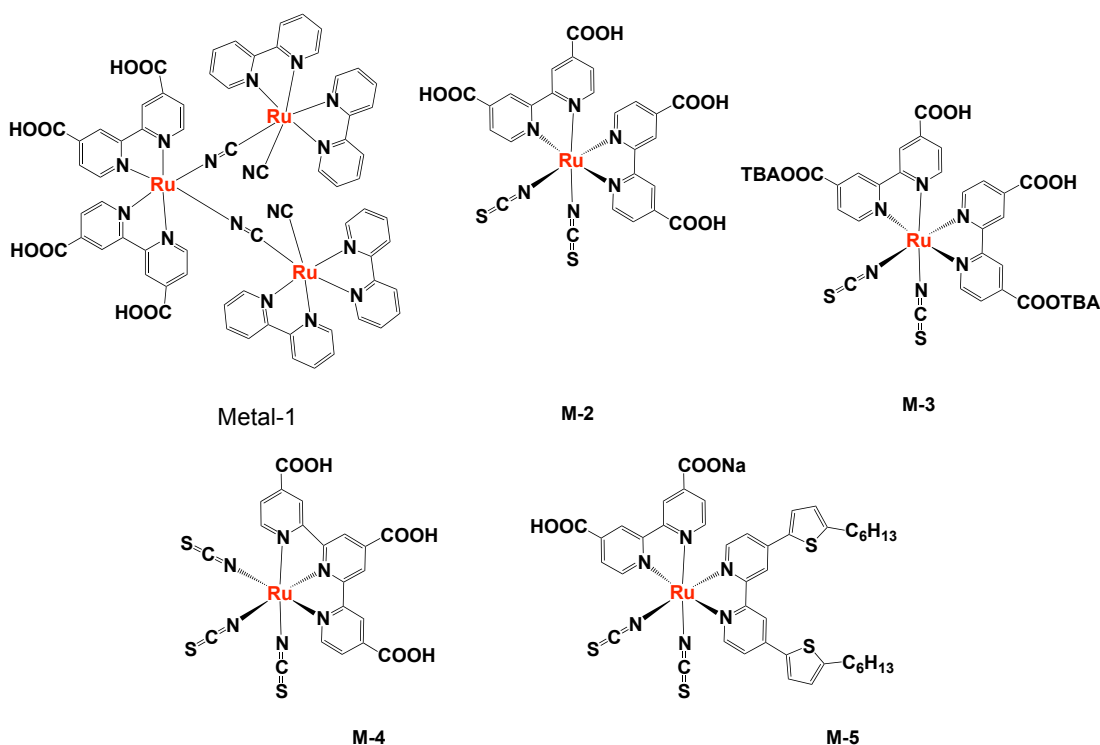
- 1) 太陽光を幅広く吸収する
- 2) 励起された色素と半導体の間に効率的な電子注入プロセス、および色素再生のための適切な LUMO エネルギーレベルおよび HOMO エネルギー準位
- 3) 色素の凝集を回避するための立体構造をもつ
- 4) 半導体光電極の表面に結合するための強力なアンカー基をもつ
- 5) 光、電気化学的及び熱的安定性

これまで、これらの条件を満たす色素材料として金属錯体色素もしくは金属フリー (金属を含まない) 色素が開発されてきた⁴。

1.5.1 金属錯体

金属錯体は DSSCs 開発の初期の段階から、研究が進められてきた。金属錯体はブロードな光吸収領域を持ち、良好な光電変換特性を示す。一般的に、金属錯体色素は、中心となる金属イオ

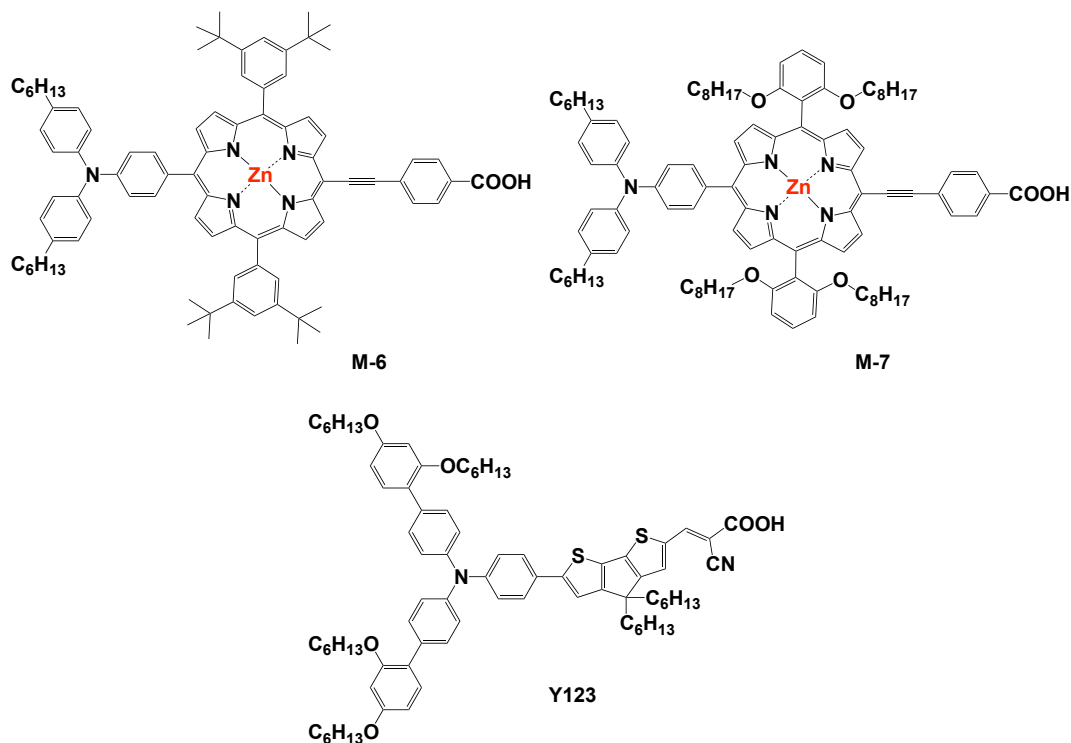
ンと付随するリガンドとアンカーパートから成る。金属-リガンド電荷移動 (MLCT) 過程は可視光の吸収に対応している。光電変換効率の向上のために、ビビリジンやターピリジンのような配位子の変換によって光学特性や電子化学特性の制御が行われてきた。色素には半導体光電極に化学吸着するために、アンカーパートが導入され、励起した電子を光電極のコンダクションバンドに注入する。



代表的な金属錯体色素はルテニウム錯体色素であり、幅広い光吸収スペクトルを持ち、安定で、長い励起電子寿命を有する色素である。いくつかのルテニウム色素を用いた DSSC は標準的な条件で、10%を越える光電変換効率の発現に成功している⁴⁻⁹。

1991年、GrätzelらはRu錯体(M-1)を用いたDSSCで7.1–7.9%の変換効率を報告している¹⁰。この報告はDSSC研究のはじまりと位置付ける事ができる。1993年、さらにGrätzelらはM-2 (N3)を用いたDSSCで10%を越える変換効率を報告しており、M-2 (N3)色素は800 nmにおよぶIPCEスペクトルをもち、長い励起寿命 (~20 ns) を持っている¹¹。このN3は共吸着材を用いることで11.04%の変換効率を達成している⁹。N3の誘導体であるM-3 (N719)では11.18%の変換効率に達している¹²。N3とN719はDSSCにおいて参照色素として、用いられる場合が多い。Grätzelらによって開発されたM-4 (black dye)は近赤外領域におよぶ吸収スペクトルをもつ色素である。このM-4からなるDSSCのIPCEスペクトルは920 nmにまでおよび、11.1%の変換効率を記録している¹³。M-5 (C101)はアルキル鎖が導入されたチエニル基を有しており、比較的モ

ル吸光度が大きい。この C101 は比較的薄い酸化チタン光電極を用いた DSSC においても良好な変換効率を示す¹⁴。



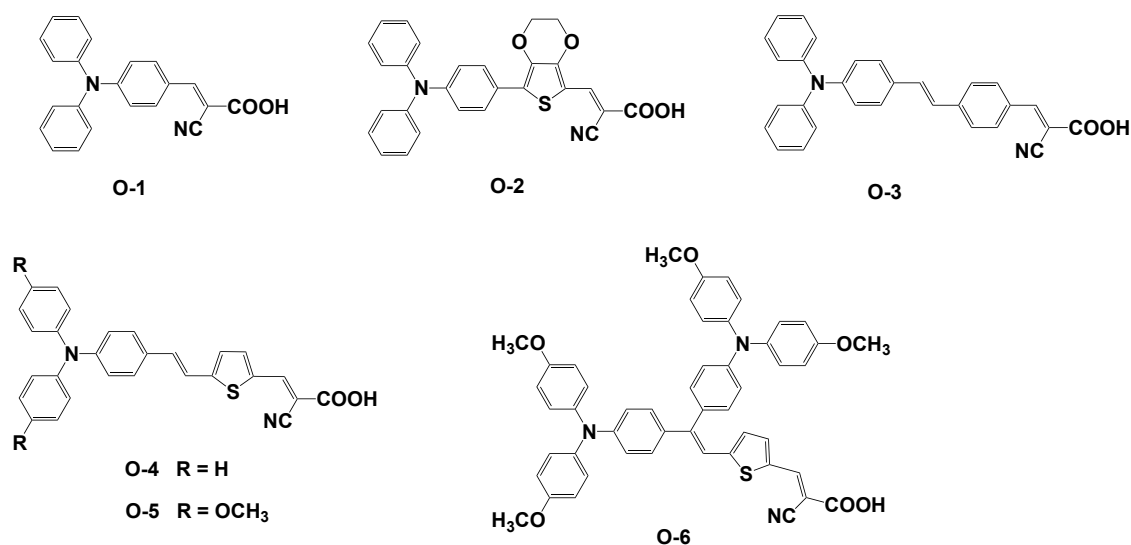
金属錯体系色素としては Zn 錯体であるポルフィリンを用いた色素について研究が進められてきた。2010 年、I⁻/I₃⁻をレドックスメディエータとして用い、D- π -A 型ポルフィリン色素 **M-6** (**YD2**) を増感剤として用いた DSSC において 11 %の変換効率が報告されている¹⁵。ジアリルアミンが電子ドナーとしてポルフィリンに結合し、エチルベンゼン酸ユニットが電子アクセプターとして機能する。この色素のユニークな特徴はポルフィリンが π スペーサーとしての役割を担っていることである。**M-7** はオクチルオキシ基をオルト位に有するフェニル基を 2 つ含んだポルフィリン系色素であり、Co(II/III)トリス(ビピリジル) レドックスメディエータを用いた DSSC において 11.9 %の変換効率を報告した¹⁶。さらに **M-7** は有機色素 **Y123** との組み合わせによって変換効率 12.3 %に成功した¹⁷。

1.5.2 金属フリー有機色素

金属錯体色素が研究されている一方で、金属を含まない、金属フリーの有機色素の研究も行われてきた。金属錯体と比べ、有機色素はモル吸光度が大きい、より安価で合成できるといった優位点がある。一般的に、有機色素は 3 つの部分で構成される。電子供与 (ドナー) パート、 π スペーサー、アンカー基をもった電子受容 (アクセプター) パートである。よく研究されてきたのはトリフェニルアミン、クマリン、カルバゾール、インドリンに代表されるようなアミンがふ

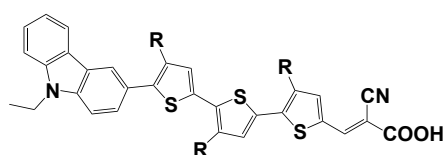
くまれた電子ドナーパートにもった色素である。 π スペーサーとしては、チエニル基やフェニル基、ビニル基を中心としたユニットが用いられてきた。強い電子アクセプター性をもつシアノアクリル酸は、有機色素の電子アクセプターパートの代表的なユニットである。シアノアクリル酸は高い安定性と簡便な合成のため、ほとんどの有機色素に組み込まれている。

① トリフェニルアミン系有機色素



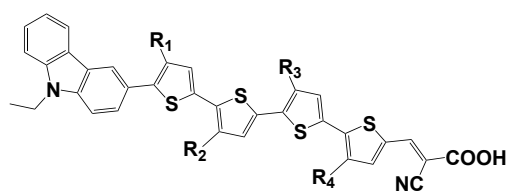
トリフェニルアミンユニットは優れた電子ドナー特性、ホール輸送性をもったユニットであり、DSSCの増感剤となる色素のドナーパートとして用いる事ができる。極めてシンプルな構造である **O-1** は2004年に3.3%の光電変換効率を発現したと報告されている¹⁸。その後、様々な π スペーサーを挿入した色素が開発されてきた。**O-2** (7.3%) はエチレンジオキシチオフェンを有する色素であり、**O-3** (9.1%) はフェニレンビニレンを有した色素である¹⁹。**O-5** は**O-4** にメトキシ基を導入した色素である。電子ドナー性メトキシ置換基を導入した**O-5** ($J_{SC} = 12 \text{ mA/cm}^2$, PCE = 5.9%) は**O-4** ($J_{SC} = 14 \text{ mA/cm}^2$, PCE = 6.9%) に比べ、短絡電流値が向上し、変換効率が向上することが報告されている²⁰。**O-6** の大きな電子ドナーパートを二つもった色素では酸化チタンから、ヨウ素レドックスへの逆電子移動を防ぐことができ、大きな開放電圧を発現することができる²⁰。

③カルバゾール系有機色素



O-15a R = H

O-15b R = C₆H₁₃

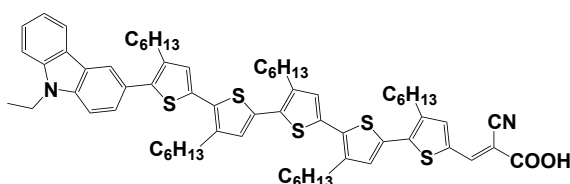


O-16a R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = C₆H₁₃

O-16b R₁ = R₄ = H, R₂ = R₃ = C₆H₁₃

O-16c R₁ = R₄ = C₆H₁₃, R₂ = R₃ = H

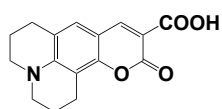
O-16d R₁ = R₂ = C₆H₁₃, R₃ = R₄ = H



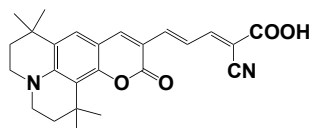
O-17

甲村、原らの研究グループは DSSC 向けの D- π -A 型カルバゾール誘導体を開発し、 π スペーサーであるチエニル基へのアルキル鎖の導入の効果を詳細に明らかにした。**O-15a** と **O-15b** の比較から、アルキル鎖の導入は開放電圧値の向上に効果的であることが分かった。甲村、原らのグループは **O-16a~d**、**O-17** の色素を開発し、アルキル鎖の導入部位、および π 共役の拡張による DSSC 特性の変化について明らかにしている。最も高い変換効率を発現した色素は **O-16a** であり、7.7%であった²⁷。

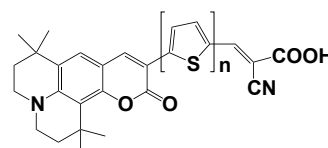
④クマリン系色素



O-18



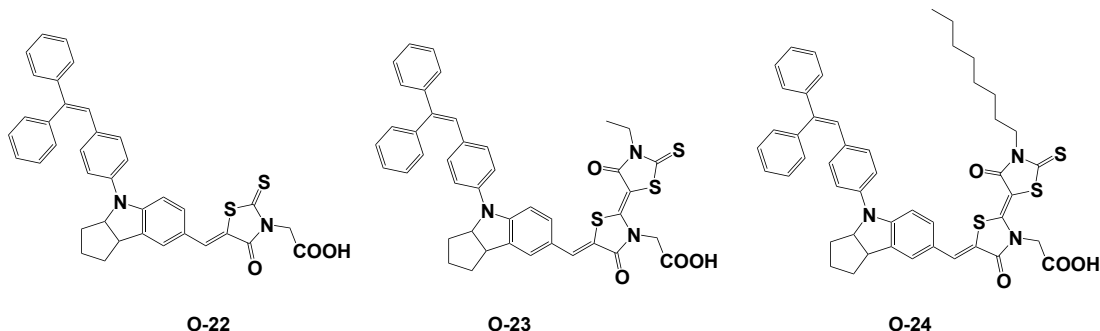
O-19



O-20, n = 1
O-21, n = 2

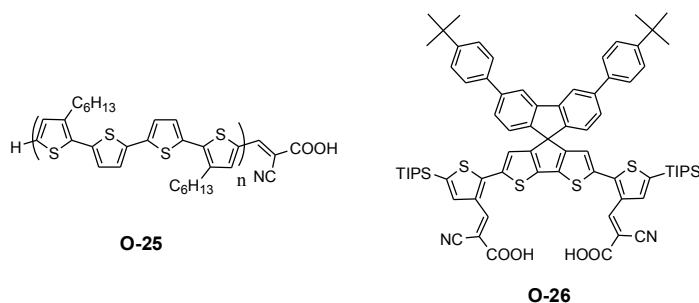
クマリン系色素の中で、シンプルな構造をもつ **O-18** の DSSC 特性が報告されている。しかし、この色素は幅広い光吸収スペクトルを有しておらず、Ru 錯体色素に比べ、変換効率は低かった²⁸。吸収スペクトルを得るためにビニル基を導入することで π 共役を拡張した **O-19** は 6% の変換効率を報告している²⁹。しかしながら、ビニル基による π 共役の拡張は異性体を単離するものが困難であるという問題がある。異性体の問題がないチエニル、ビチエニル基を π スペーサーとして有する **O-20** および **O-21** は 5.8%、8.1% の良好な変換効率が報告されている³⁰。

③インドリン系色素



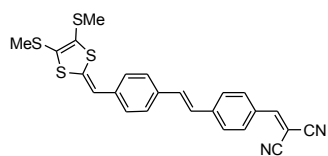
2003年、堀内、内田らの研究グループは、**O-22**のシンプルな色素を用いて変換効率6.1%のDSSCを報告している³¹。変換効率をさらに高めるため、**O-22**にロダニンユニットを加えた色素のDSSC特性が明らかにされている³²。これら色素の中で、色素**O-23**はAM1.5G照射の条件下で最も良好な8.0%の変換効率を示した³³。**O-23**の色素にさらに分子構造に改良加えた**O-24**からなるDSSCは9.5%の変換効率を示した³⁴。

④オリゴチオフェン系有機色素

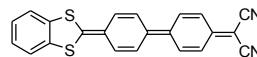


トリフェニルアミンやカルバゾールに代表されN原子を含んだドナーユニットを有する有機色素が数多く開発される中、非アミン(N)系有機色素の報告もみられるようになった。**O-25**は瀧宮らが開発したオリゴチオフェンが電子ドナーパートの役割を担っている色素である³⁵。**O-26**は**O-25**と同様オリゴチオフェンを有する色素であるが、電子アクセプター・アンカーユニットを2つ有している。この色素を増感剤としたDSSCでは $V_{OC} = 0.74V$ の高い開放電圧値が報告されており、 $J_{SC} = 12.51 \text{ mA/cm}^2$ の良好な短絡電流値をとることから、 $PCE = 6.52\%$ の変換効率を示した³⁶。

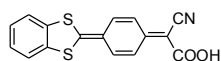
1.5.2 1,3-ジチオールユニットを有する D- π -A 型化合物



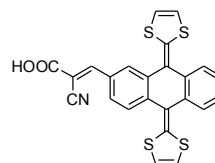
D-1



D-2



D-3



D-4

1,3-ジチオールユニットは電子ドナー性をもったユニットである。電子輸送材料や光学材料として 1,3-ジチオール誘導体が開発されてきた。97 年に井上らが報告した **D-1** の光吸収スペクトルは極大ピーク波長を 957 nm ($3.71 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) にもつ化合物である³⁷。2001 年に、M. R. Bryce らは 1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを電子ドナーパートとして用いた D- π -A 型化合物の非線形光学特性について報告した(**D-2**)³⁸。

1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを有する DSSC のための、D- π -A 型化合物についての報告もされている。**D-3** は分子内にキノイド構造を有する色素であり³⁹、**D-4** は 2 つの 1,3-ジチオールユニットを有する色素であり、Grätzel らの研究グループによって 2.9% の変換効率が報告された⁴⁰。

1.6 本研究のねらい

Grätzel らの報告以降、DSSC の研究の中で、実に多くの金属錯体色素および金属フリー有機色素が開発研究されてきた。ここまで述べてきたのはほんのその一例である。DSSC の実用化に向けての研究は現在も活発に行われている。この分野の進展には新規な色素の開発が特に重要な課題である。本研究では、DSSC への応用についてまだ深く研究が進んでいない 1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを有する D- π -A 型色素に注目し研究に着手した。1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを有する D- π -A 型化合物の中には、井上らが報告したような幅広い吸収帯を持った化合物が開発されている。変換効率の向上へとつながる因子を見出し、DSSC 分野の発展に尽力することを目的とした。

参考文献

- 1 Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Nomura, Y. *Nature*, **1976**, *261*, 402.
- 2 O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature*, **1991**, *353*, 737.
- 3 Nazeeruddin, M.K.; Pechy, P.; Grätzel, M. *Chem. Comm.*, **1997**, 1705.
- 4 Optics.org., *New & Analysis*, "Spire pushes solar cell record to 42.3%", 07 Oct. **2010**. (<http://optics.org/news/1/5/5>)
- 5 Tributsch, H. *Photochem. Photobiol.* **1971**, *14*, 95.
- 6 O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- 7 Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M.K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.
- 8 (a) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474. (b) Hagfeldt, A.; Boschloo, B.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- 9 Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3.
- 10 Kobayashi, S.; Takenobu, T.; Mori, S.; Fujiwara, A.; Iwasa, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4581.
- 11 Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- 12 Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835.
- 13 Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiyama, R.; Koide, N.; Han, L. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638.
- 14 Gao, F.; Wang, Y.; Zhang, J.; Shi, D.; Wang, M.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 2635.
- 15 Bessho, T.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, C. Y.; Diau, E. W. G.; Grätzel, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6646.
- 16 Tsao, H. N.; Yi, C.; Moehl, T.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 591.
- 17 Pre-1900 Semiconductor Research and Semiconductor Device Applications, AI Khan, *IEEE Conference on the History of Electronics*, **2004**.
- 18 Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T. Q.; Yanagida, S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806.
- 19 Liu, W.-H.; Wu, I. C.; Lai, C.-H.; Lai, C.-H.; Chou, P.-T.; Li, Y.-T.; Chen, C.-L.; Hsu, Y.-Y.; Chi, Y. *Chem. Commun.* **2008**, 5152. & (Hwang, S.; Lee, J. H.; Park, C.; Lee, H.; Kim, C.; Park, C.; Lee, M.-H.; Lee, W.; Park, J.; Kim, K.; Park, N.-G.; Kim, C. *Chem. Commun.* **2007**, 4887.
- 20 Hagberg, P.; Yum, J.; Lee, H.; De Angelis, F.; Marinado, T.; Karlsson, K.; Humphry-Baker, R.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6259.
- 21 Xu, M. F.; Li, R. Z.; Pootrakulchote, N.; Shi, D.; Guo, J.; Yi, Z. H.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel,

- M.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19770.
- 22 Shi, D.; Cao, Y. M.; Pootrakulchote, N.; Yi, Z. H.; Xu, M. F.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17478.
- 23 Li, R. Z.; Lv, X. J.; Shi, D.; Zhou, D. F.; Cheng, Y. M.; Zhang, G. L.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7469.
- 24 Zhang, G. L.; Bai, Y.; Li, R. Z.; Shi, D.; Wenger, S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 92.
- 25 Kim, S.; Lee, J. K.; Kang, S. O.; Ko, J.; Yum, J. H.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Di Censo, D.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16701.
- 26 Choi, H.; Baik, C.; Kang, S. O.; Ko, J.; Kang, M. S.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 327.
- 27 (a) Koumura, N.; Wang, Z.-S.; Mori, S.; Miyashita, M.; Suzuki, E.; Hara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256. (b) Wang, Z. S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube, A.; Hara, K. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993.
- 28 Rehm, J. M.; McLendon, G. L.; Nagasawa, Y.; Yoshihara, K.; Moser, J.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9577.
- 29 Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597.
- 30 Hara, K.; Wang, Z. S.; Sato, T.; Furube, A.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15476.
- 31 Horiuchi, T.; Miura, H.; Uchida, S. *Chem. Commun.* **2003**, 3036.
- 32 Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218.
- 33 Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Charvet, R.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Takata, M.; Miura, H.; Uchida, S.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202.
- 34 Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Pechy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
- 35 Miyazaki, E.; Okanishi, T.; Suzuki, Y.; Ishine, N.; Mori, H.; Takimiya, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, *84*, 459.
- 36 Ting, H.; Tsai, C.; Chen, J.; Lin, L.; Chou, S.; Wong, K.; Huang, T.; Wu, C., *Org. Lett.*, **2012**, *14* (2), 6338.
- 37 Inoue, S.; Aso, Y.; Otsuka, T., *Chem. Commun.*, **1997**, 1105
- 38 Moore, J.; Bryce, M. R.; Perepichka, I. F.; Khodorkovsky, V., *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 2671.
- 39 Komatsu, M.; Tamaki, K.; Nakazaki, J.; Uchida, S.; Kubo, T.; Segawa, H., *ECS Trans.* **2009**, *25*, 65
- 40 Sophie, W.; Nazario, M.; Zakeerudin, S. Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5164.

2 章

1,3-ジチオール-2-イリデン色素への芳香環の導入による光学特性変化と色素増感太陽電池への応用

要約

色素増感太陽電池 (DSSC) の光増感剤として新規 1,3-ジチオール-2-イリデン色素 (**BDY-1**、**2**、**3**、**4**) を開発した。**BDY** 色素において、9,9-ジブチル-9*H*-フルオレンスペーサーと電子ドナーパートに隣接するビニルにフェニル基を持った **BDY-4** は最も高い光電変換効率を発現した。**BDY-4** の短絡電流値、開放電圧値はいずれも他の **BDY** 色素より高かった。

2.1 序論

ナノポーラス酸化チタンを光電極とした色素増感太陽電池 (DSSCs) は、低コストでの電力供給やデバイス構築が容易なため注目を集めている^{1,2}。DSSCs を構成する色素は光増感や電子注入において重要な役割をもち、その特性は光電変換特性を決定する重要な鍵である。これまでルテニウム錯体やポルフィリン系色素のような金属含有色素が合成され、DSSCs に応用されてきた^{3,4}。ポルフィリン系色素において 12.3 % の高い光電変換効率が報告されている⁵。しかしながら、金属含有色素は合成・精製が困難であり、コストがかかるといった問題点がある。このような背景から金属を含まない、金属フリーの有機色素への関心がより高まっている。有機色素はモル吸光度が大きく、構造のモディフィケーションが容易であるといった優位点がある。有機色素は十分に太陽光を吸収し、光電極に電子を注入するために、D- π -A 型の分子が設計され、トリフェニルアミンやカルバゾール、フェノチアジン、インドリンといったアミンを含んだ電子ドナーパートを用いたものがほとんどである⁶。非アミン系ユニットを電子ドナーパートに用いた色素についての報告は僅かである。DSSC 分野の進歩のためには、新しい色素の開発が重要な鍵である。1,3-ジチオール-2-イリデンは強い電子ドナー性をもっており、D- π -A 型化合物のドナーパートとして用いた化合物が報告されている⁷。しかしながら、DSSC への応用のための D- π -A 型色素の報告は極稀で、研究が進んでいない⁸。本章では 4 種の 1,3-ジチオール-2-イリデン色素を合成し、それらの DSSC 作製、評価し、分子構造と DSSC 特性の関係を明らかにすることを目的とした。

Figure 2.1 に示した 4 つの新規 1,3-ジチオール-2-イリデン色素 **BDY-1**、**2**、**3**、**4** を設計した。**BDY-1** はベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデン、ビフェニル- π スペーサー、そしてシアノアクリル酸ユニットを電子アクセプター・アンカーパートとして組み合わせた色素である。**BDY-2** にはビニル位にフェニル置換基を導入した。フェニル基の導入はカチオンラジカルの二量化反応を防ぎ、1,3-ジチオールユニットのアグリゲーションを抑えると期待できる。**BDY-3** は 9,9-ジブチル-9*H*-フルオレンユニットを π スペーサーとした色素である。このユニットを組み込むことでビフェニルユニットに比べ、D-A 間の共役性が高まることが期待できる。フルオレンに付随したアルキル鎖は色

素-色素間のアグリゲーションを抑える効果がある⁹。フェニル置換基と9,9-ジブチル-9*H*-フルオレンユニットを有した色素が**BDY-4**である。

2.2 結果と考察

2.2.1 理論計算

BDY 色素の構造と電子状態を予測するため理論計算 (B3LYP/6-31G(d)) を行った。Figure 2.2.1 は **BDY** 色素のフロンティア軌道である。HOMO 軌道は 1,3-ジチオール-2-イリデンユニット中心に分布しており、LUMO 軌道はシアノアクリル酸ユニットに分布している。HOMO 軌道が酸化チタンの離れた部分に分布し、LUMO 軌道が酸化チタンの近くに分布していることから、酸化チタンへの効率のよい電荷注入が期待できる。また、**BDY-2** と **BDY-4** において HOMO 軌道はビニル位に導入したフェニル基にも分布している。

2.2.2 色素の合成

BDY-1~4 を合成するのに用いたホスホニウム塩は報告されている方法に従い合成した (Scheme 2.2.2.1)¹⁰。**BDY-3** の合成に用いた 9,9-ジブチル-9*H*-フルオレン-2,7-ジカルボキシアルデヒドは 9*H*-フルオレンを出発物質として、4 段階で合成した (Scheme 2.2.2.2)¹¹。**BDY-4** の合成の原料である 2-ブロモ-9,9-ジブチル-9*H*-フルオレンは、カリウム *tert*-ブトキシド存在下で 2-ブロモ-9*H*-フルオレンと 1-ヨードブタンを反応させることで得た (Scheme 2.2.2.3)¹²。Scheme 2.2.2.4, 2.2.2.5, 2.2.2.6, 2.2.2.7 に **BDY-1 - 4** の合成経路を示した。各色素は ウィッティヒ反応、フリーデル・クラフツ反応、鈴木-宮浦カップリング、クネーフェナーゲル縮合を組み合わせて合成を成し遂げた。得られた化合物はプロトン NMR および質量分析法によって同定した。

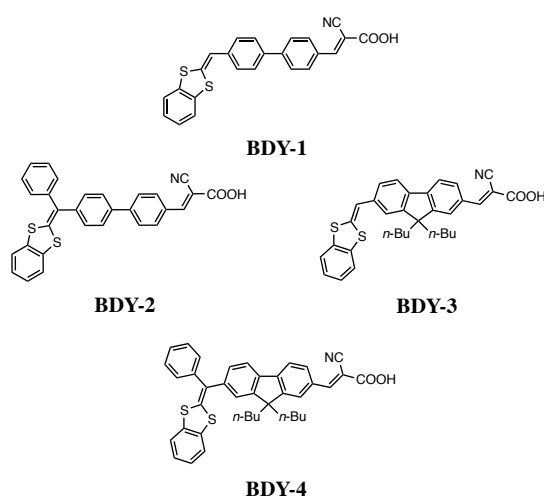
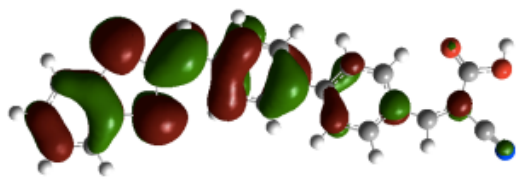
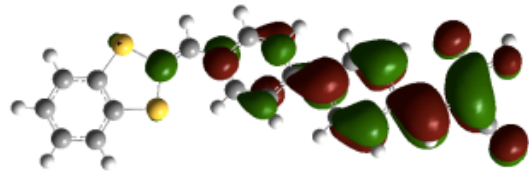


Figure 2.1. Benzo-1,3-dithiol-2-ylidene dyes, **BDY-1**, **BDY-2**, **BDY-3** and **BDY-4**.

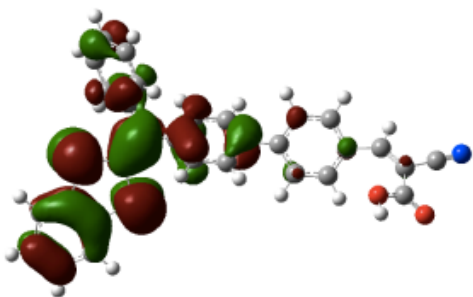


BDY-1

HOMO

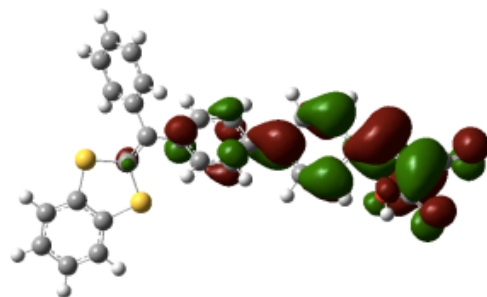


LUMO

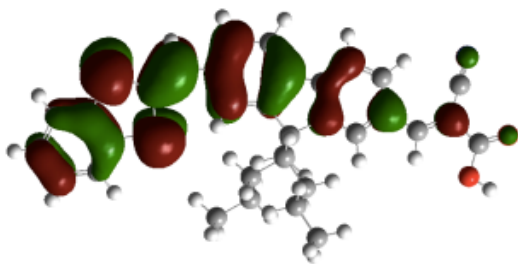


BDY-2

HOMO

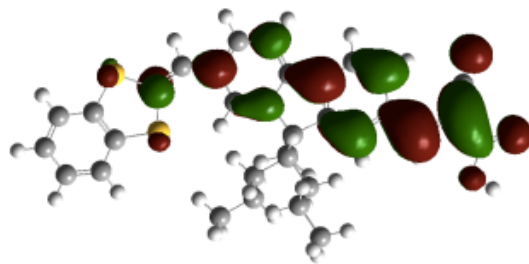


LUMO

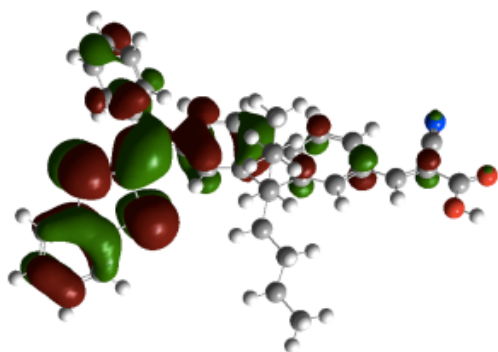


BDY-3

HOMO

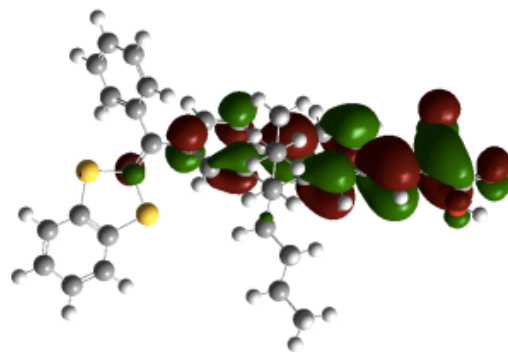


LUMO



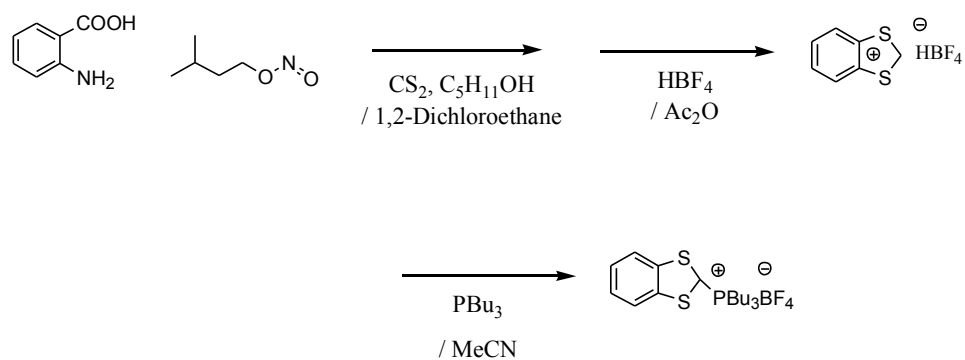
BDY-4

HOMO

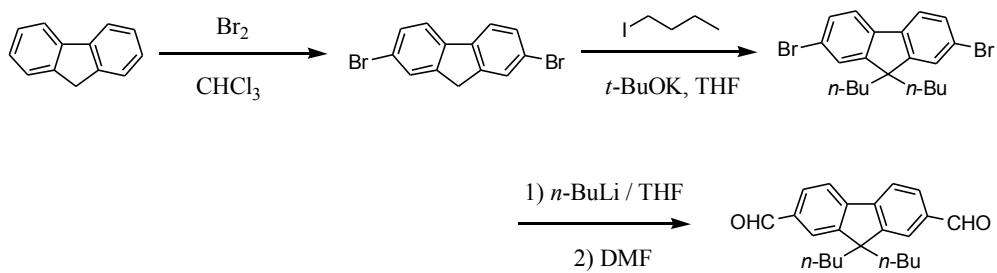


LUMO

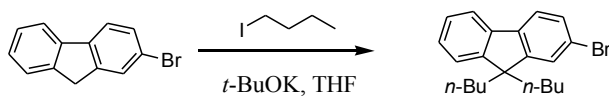
Figure 2.2.1. The frontier orbitals calculated by the B3LYP/6-31G(d) method.



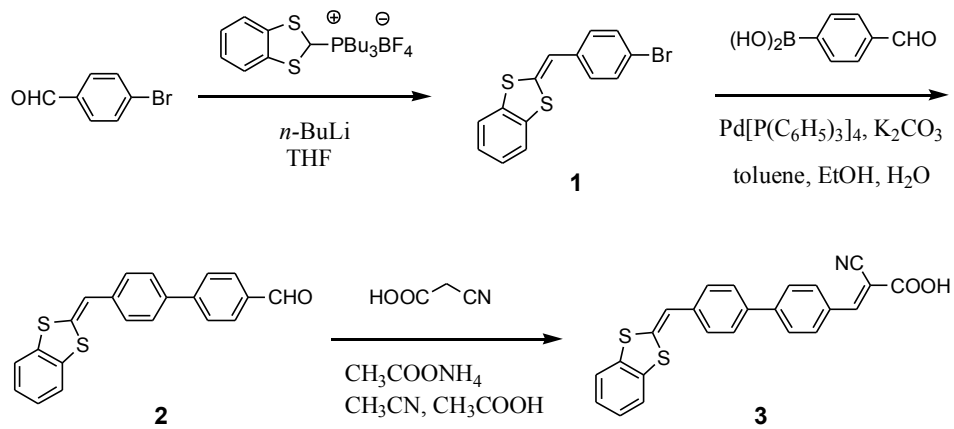
Scheme 2.2.2.1.



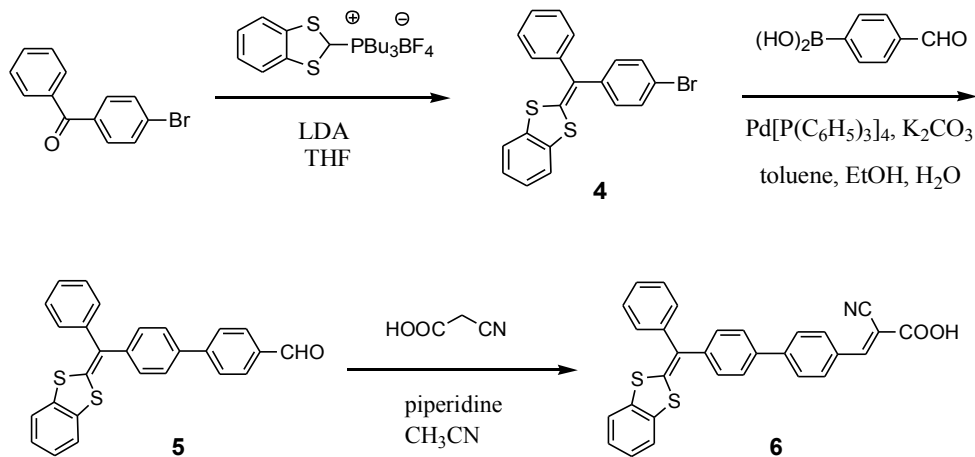
Scheme 2.2.2.2.



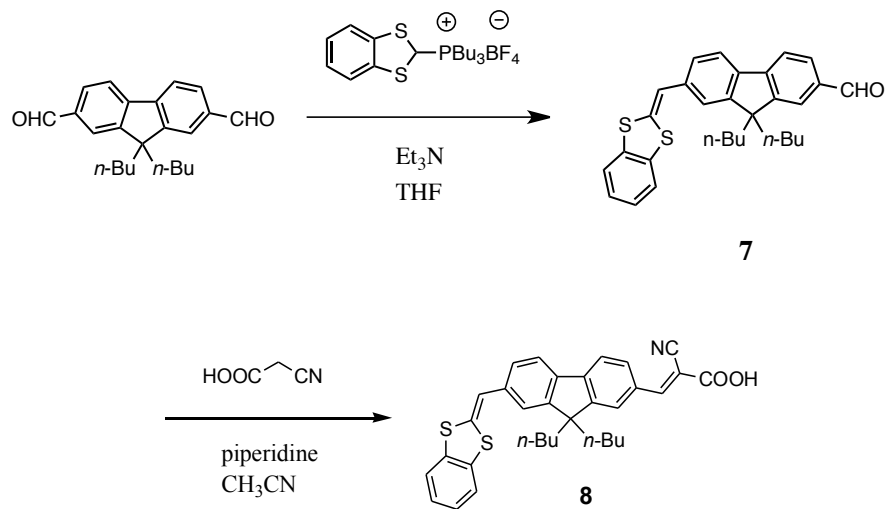
Scheme 2.2.2.3.



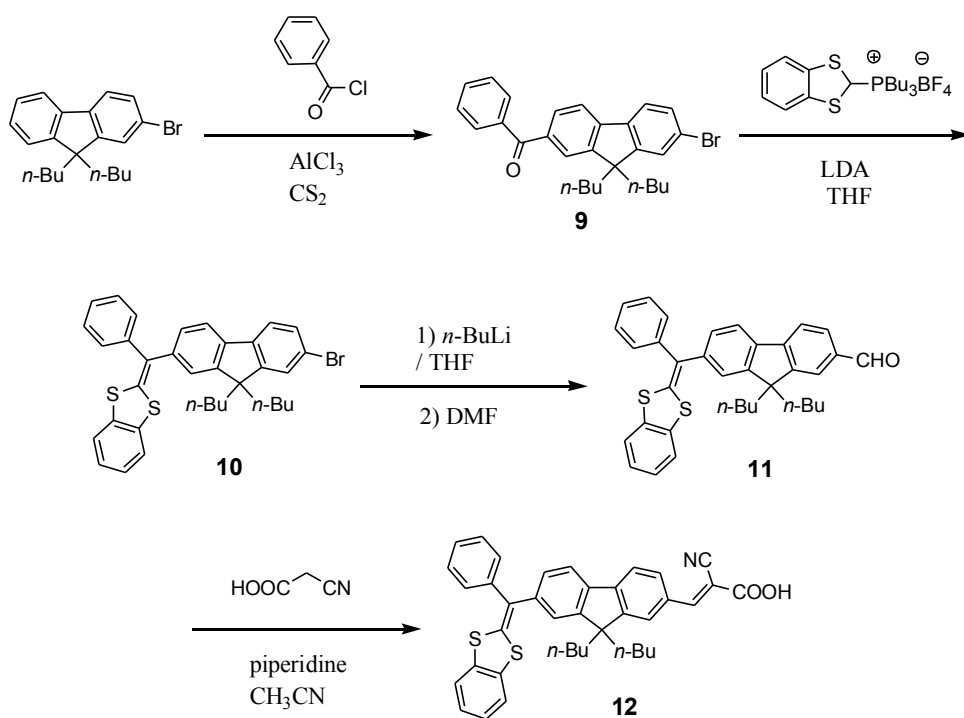
Scheme 2.2.2.4.



Scheme 2.2.2.5.



Scheme 2.2.2.6.



Scheme 2.2.2.7.

2.2.3 THF 中での UV スペクトルおよび TiO₂ 表面での UV

Figure 2.2.3.1 の実線は **BDY** 色素の THF 中での光吸収スペクトルであり、いずれの色素も THF 中において、2つの吸収ピークを示した。低波長側 (300–350 nm) の吸収極大は $\pi-\pi^*$ 遷移に対応していると考えられる。フルオレンユニットを π スペーサーとしてもつ **BDY-3** は、ビフェニルを π スペーサーとしてもつ **BDY-1** に比べ長波長側に $\pi-\pi^*$ 遷移に対応する吸収極大が観測できた。同様に、フルオレンユニットをもつ **BDY-4** は **BDY-2** に対して、長波長側に吸収極大波長を観測した。この結果は、フルオレンユニットはビフェニルユニットと比較して、平面性が高いため、 π スペーサーとしては適していることを示している。ついで、ビニル位へのフェニル基の導入による低波長側の吸収極大 ($\pi-\pi^*$ に対応) について述べる。**BDY-2** の極大波長は π 共役が拡張したことによって **BDY-1** より、レッドシフトした。同様にフェニル基を有する **BDY-4** の極大波長は **BDY-3** に比べレッドシフトしている。長波長側 (400–500 nm) にみられる吸収極大は ICT 遷移によるものであると考えられる。フルオレンユニットを有する **BDY-3** の吸収極大波長はビフェニル基を有する **BDY-1** の極大波長より、レッドシフトした。一方、ビニル位にフェニル基を置換した **BDY-2** および **BDY-4** の極大波長はフェニル基を持たない **BDY-1** および **BDY-3** に対してブルーシフトし、それらの吸収強度は弱くなった。この結果はビニル位にフェニル基をもった色素 (**BDY-2** および **4**) はドナー部分である 1,3-ジチオール-2-イリデンと π スペーサーとがねじれているためであると考察した。平面性の高いフルオレンユニットの効果はスペクトルのオンセットにも現れていた。フルオレンユニットを持った **BDY-3** および **4** のスペクトルのオンセットはビフェニルユニットをもつ **BDY-1**、**2** に比べ長波長シフトした。

酸化チタン光電極表面の **BDY** 色素の UV スペクトルは 0.5 mM の色素/THF 溶液を準備し、そこに、酸化チタン光電極を 12 時間浸し色素を吸着させたものを測定することによって得た。Figure 2.2.3.1 において点線で表記したスペクトルは各色素を酸化チタンに吸着させた状態における UV スペクトルである。Figure 2.2.3.2 には4つの色素の酸化チタン表面での UV スペクトルをまとめひとつの図とした。**BDY-1** と **BDY-3** は THF 中でのスペクトルに比べ、吸収ピークがブルーシフトした。**BDY-1** および **3** は平面的な構造をしている。そのため酸化チタン表面で、H-会合体を形成し、その結果、吸収がブルーシフトしたと考えることができる。一方、**BDY-2** および **4** は先述したようなブルーシフトが見られなかった。フェニル基のビニル位への導入によって色素-色素間の会合体の形成を防ぎ、このような測定結果が得られたと考えられる。

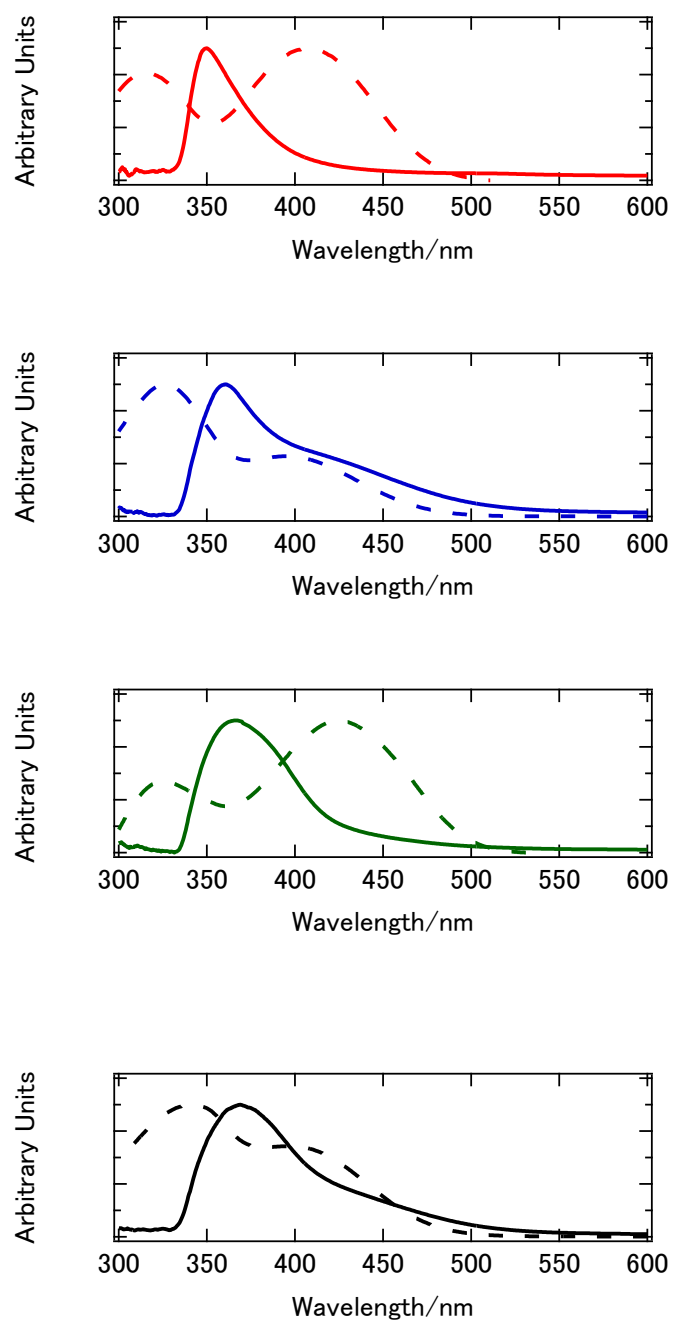


Figure 2.2.3.1. UV-vis absorption spectra of **BDY** dyes in THF and on TiO₂. Absorption spectra of **BDY-1, 2, 3** and **4** are shown in red, blue, green and black lines. The dotted lines are spectra in THE and the solid lines are spectra on TiO₂.

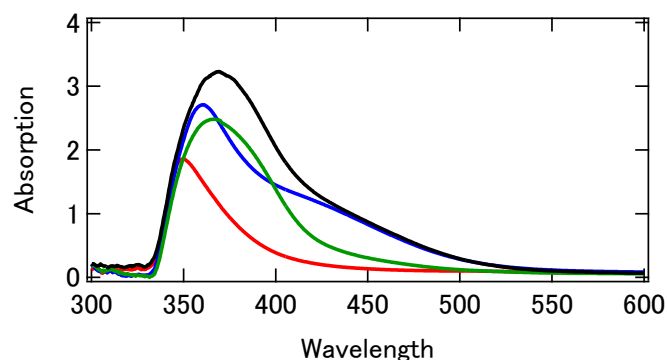


Figure 2.2.3.2. UV-vis absorption spectra of **BDY** dyes on TiO_2 . Absorption spectra of **BDY-1, 2, 3** and **4** are shown in red, blue, green and black lines.

2.2.4 電気化学特性 (CV)

BDY 色素の軌道エネルギーレベルを実験的に決定するために、CV 測定を行った (Figure 2.2.4)。DMF を溶媒として用い、支持電解質には TBAPF_6 を用いた。すべての色素は不可逆な酸化波を示した。HOMO に対応する第一酸化ポテンシャル E_{ox} は $E_{\text{pa}} - 0.03$ で算出した。フルオレンユニット **BDY-3** と **BDY-4** の酸化ポテンシャルは **BDY-1** および **BDY-2** に比べ、僅かに低い電位であった。4 つの色素の酸化ポテンシャルは I^-/I_3^- のエネルギーレベルに対し十分正であり、DSSC 内のレドックスシステムにおいて再生できる。励起遷移エネルギー (excitation transition energies; E_{0-0}) は THF 中の光吸収スペクトルのオンセット波長から算出した。LUMO レベルは $E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ から算出し、酸化チタンのコンダクションバンドに対し、十分負であった。CV 測定の結果は **BDY-1~4** は DSSC の光増感剤として、十分機能することを示した。UV および CV から算出した各データは Table 2.2.4 にまとめた。

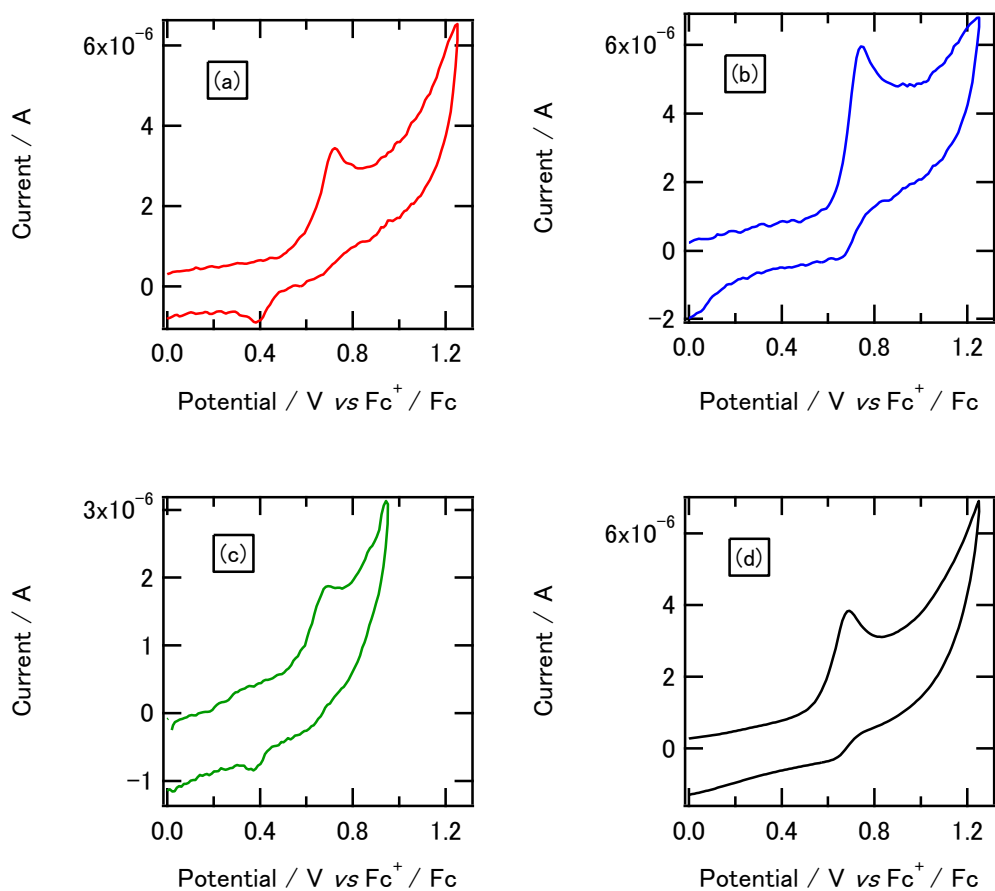


Figure 2.2.4. Cyclic voltammograms of (a) **BDY-1**, (b) **BDY-2**, (c) **BDY-3**, (d) **BDY-4** in DMF

Table 2.2.4. Spectroscopic and electrochemical data

	λ (nm) ^a / ϵ (10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	λ (nm) ^b / ϵ (10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹) ^b	E_{0-0} (eV) ^c	E_{ox} (V vs SCE) ^d	$E_{ox} - E_{0-0}$ (V vs SCE)
BDY-1	315 / 2.43	406 / 2.99	2.38	0.93	-1.45
BDY-2	326 / 3.46	395 / 1.58	2.38	0.95	-1.43
BDY-3	326 / 3.10	425 / 5.78	2.34	0.91	-1.43
BDY-4	341 / 2.92	396 / 2.00	2.34	0.89	-1.45

^a Absorption at shorter wavelength measured in THF solution. ^b Absorption at longer wavelengths measured in THF solution. ^c The 0-0 transition energy, E_{0-0} estimated from the intercept of the normalized absorption spectra of the dyes in THF. ^d The first oxidation potentials from cyclic voltammetry. $E_{pa} = -0.03$.

2.2.5 DSSC 特性

BDY-1~4を用いたDSSCを作製した。用いた酸化チタン光電極は、 $6.5\ \mu\text{m}$ である。0.6M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII), 0.1M LiI, 0.05M I_2 , 0.5M *tert*-butylpyridine (TBP) のアセトニトリル溶液を電解質として用いた。Figure 2.2.5.1a はAM1.5Gの太陽光シミュレータの条件下での*I-V*カーブである。短絡電流値 (J_{sc})、開放電圧値 (V_{oc})、フィルファクター(FF)および変換効率 (*PCE*) はTable 2にまとめた。ビニル位にフェニル基を有する**BDY-2**の短絡電流値および開放電圧値はいずれも、**BDY-1**より高い値であった。**BDY-3**と**BDY-4**においてもフェニル基の導入の効果が見られた。フェニル基の導入による短絡電流値の向上は色素-色素間のH会合を防いだことによるものと考えられる。Figure 2.2.4bに示した酸化チタン上での**BDY**色素の光吸収スペクトルは J_{sc} の向上に対応している。**BDY-1**と**BDY-2**のIPCEスペクトルをFigure 2.2.5.1b に示した。フェニル基の導入によってIPCE値が大きく変化した。**BDY-1**のDSSCは上限が50%程度であるのに対し、**BDY-2**のDSSCでは80%にまで向上した。開放電圧位の向上は、導入したフェニル基が、電解質中の I_3^- の酸化チタンへの接近を防ぐことで、逆電子移動が抑制されたことに起因すると考えられる。フルオレンユニットを π スペーサーとして持った**BDY-3**および**BDY-4**は対応するビフェニル基を π スペーサーとして有する**BDY-1**、**2**に比べ高い短絡電流値を与えた。**BDY-4**は最も高い光電変換効率 (3.26%) を発現した。

Table 2.2.5.1. Photovoltaic performance of DSSCs based on **BDY** dyes.

	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BDY-1	4.55	0.54	0.65	1.61
BDY-2	6.49	0.6	0.66	2.56
BDY-3	6.98	0.58	0.63	2.54
BDY-4	7.91	0.65	0.64	3.26
N719	14.69	0.68	0.56	5.53

TiO₂ : transparent (6.5 mm). Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm².
Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPImI, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile.
Adsorbed solvent : THF.

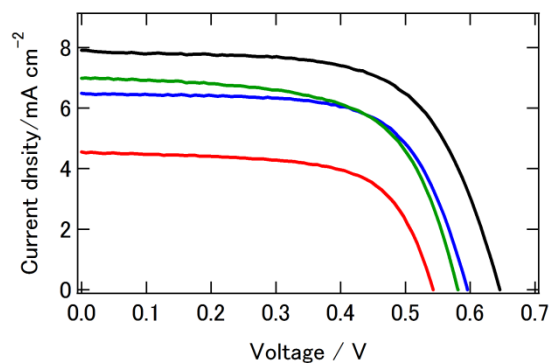


Figure 2.2.5.1a. Photocurrent-voltage curves of the DSSCs based on **BDY** dyes. **BDY-1, 2, 3** and **4** are shown in red, blue, green and black lines.

TiO₂ : transparent (6.5 mm). Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm².
Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPImI, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile.
Adsorbed solvent : THF.

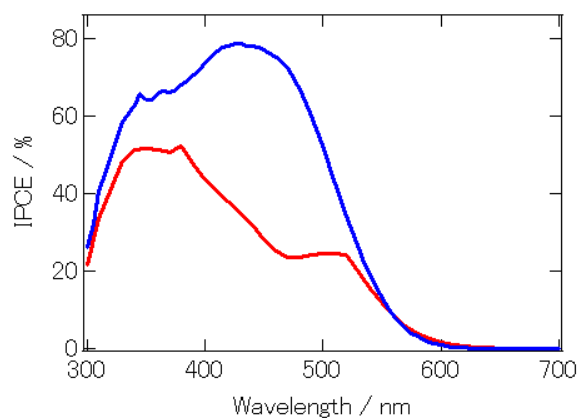


Figure 2.2.5.1b. Incident photon to current efficiency (IPCE) spectra of **BDY-1** (red line), **BDY-2** (blue line) based DSSCs.

TiO₂: transparent (6.5 mm). Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm².
 Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPImI, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile.
 Adsorbed solvent : THF.

2.2.6 本章の結論

1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを電子ドナーパートに用いたD- π -A型有機色素を開発した。本章では、電子ドナーパートとして用いた1,3-ジチオール-2-イリデンに隣接するビニル位へのバルキーな置換基であるフェニル基および π スペーサーとしてジブチル鎖をもったフルオレンユニットを導入した色素についてその特性を明らかにした。ビニル基へのフェニル基の導入は色素分子の末端にバルキーさを与えることと位置付ける事ができ、ジブチル鎖をもったフルオレンの π スペーサーの導入は、色素分子の中心にバルキーさをもたせることを意味する。この章で合成した4つの色素 (**BDY-1~4**)からなるDSSCsの作製、評価によって、ビニル位のフェニル基は開放電圧値の向上に大きい効果を発揮することを明らかにすることができた。ビニル基の導入は π スペーサーとしてバルキーさの付与に効果的なジブチル鎖をもつフルオレン基を有していても、その効果を十分に発揮することができた。 π スペーサーや電子アクセプターパートの検討によってさらなる変換効率の向上が期待できる。

2.3 実験項

2-(4-Bromo-benzylidene)benzo[1,3]dithiole (1).

A solution of benzo[1,3]dithiol-2-yl-tributylphosphonium tetrafluoroborate (4.0 g; 9.0 mmol) in anhydrous THF (80 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78 °C. To the solution *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (4.0 mL; 10.8 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1h. Then 4-bromobenzaldehyde (2.52 g; 13.6 mmol) in anhydrous THF was added dropwise and the mixture was stirred up to room temperature. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with a saturated NaCl solution and dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the crude product was purified by **recrystallization** with CHCl₃.

Yield: white solid (1.80 g; 5.6 mmol; 62%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.49 (d, 2H), 7.26-7.12 (m, 6H), 6.48 (s, 1H).

4'-Benzo[1,3]dithiol-2-ylidenemethyl-biphenyl-4-carbaldehyde (2).

A solution of **1** (1 g; 3.1 mmol), 4-phenylboronic acid (0.46 g, 3.1 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (0.25 g, 0.22 mmol) in toluene (30 mL) was prepared and purged with argon. EtOH (10 mL) and 2M K₂CO₃ aq (10 mL) were added and the resulting mixture was refluxed at 100 °C for 12 h. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO₄. The compound was purified by column chromatography on silica gel (hexane : DCM = 1 : 1).

Yield: brown solid (750 mg; 2.16 mmol; 70%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.06 (s, 1H), 7.96 (d, 2H), 7.78 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.31-7.24 (m, 2H), 7.18-7.13 (m, 2H), 6.61 (s, 1H).

3-(4'-Benzo[1,3]dithiol-2-ylidenemethyl-biphenyl-4-yl)-2-cyano-acrylic acid (3) (BDY-1).

To a solution of **2** (500 mg, 1.44 mmol), 2-cyanoacetic acid (246 mg; 2.89 mmol) and CH₃COONH₄ (28 mg, 0.36 mmol) in MeCN (15 mL) was added acetic acid (15 mL). The mixture was refluxed for 3 h under argon and then cooled down to room temperature. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO₄. The compound was purified by column chromatography on silica gel (DCM : MeOH = 9 : 1).

Yield: orange solid (41 mg; 0.01 mmol; 7%)

Mp: 130-131 °C. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.19 (s, 1H), 8.08 (d, 2H), 7.92 (d, 2H), 7.87 (d, 2H), 7.58-7.47 (m, 4H), 7.26-7.23 (m, 2H), 6.88 (s, 1H). MS/FAB: *m/z* 413 (M⁺). Anal. Calcd for C₂₄H₁₅NO₂S₂: C, 69.04; H, 3.63; N, 3.29; S, 15.67. Found: C, 69.71; H 3.66; N, 3.39; S, 15.51.

2-[(4-Bromo-phenyl)phenyl-methylene]-benzo[1,3]dithiole (4).

A solution of benzo[1,3]dithiol-2-yl-tributylphosphonium tetrafluoroborate (8.8 g; 10 mmol) in anhydrous THF (30 mL) was prepared, purged with argon and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. To the solution LDA (1.14 M in hexanes) (15 mL; 17.1 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 h at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Then 4-bromo benzophenone (2.61 g; 10 mmol) in anhydrous THF (30 mL) was added dropwise and the mixture was stirred up to room temperature. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with a saturated NaCl solution and dried over MgSO_4 . After removal of the solvent, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (hexane : DCM = 1 : 1).

Yield: yellow solid (2.53 g; 6.38 mmol; 64 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.48 (d, 2H), 7.40-7.21(m, 7H), 7.16-7.04 (m, 4H)

4'-(Benzo[1,3]dithiol-2-ylidene-phenyl-methyl)biphenyl-4-carbaldehyde (5).

A solution of **4** (2.06 mg; 5.2 mmol), 4-phenylboronic acid (780 mg; 5.2 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (300 mg; 0.26 mmol) in toluene (30 mL) was prepared, purged with argon. EtOH (10 mL) and 2M K_2CO_3 aq (10 mL) were added and the resulting mixture was refluxed at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 12 h. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO_4 . The compound was purified by column chromatography on silica gel (hexane : DCM = 1 : 1)

Yield: yellow solid (1.8 g; 4.26 mmol; 82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 10.06 (s, 1H), 7.96 (d, 2H), 7.78 (d, 2H), 7.65 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.42-7.37 (m,4H), 7.16-7.06 (m, 5H). MS/EI (70 eV): m/z 422 (M^+ , 100).

3-[4'-(Benzo[1,3]dithiol-2-ylidene-phenyl-methyl)biphenyl-4-yl]-2-cyanoacrylic acid (6) (BDY-2).

To a solution of **5** (0.21 g; 0.5 mmol) and 2-cyanoacetic acid (43 mg; 0.5 mmol) in anhydrous MeCN (6 mL) was added piperidine (0.01 mL; 0.10 mmol). The mixture was refluxed for 12 h under argon and then, cooled down to room temperature. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers was washed with water and dried over MgSO_4 . The pure compound was obtained by silica gel column chromatography (DCM : MeOH = 9 : 1).

Yield: red solid (224 mg; 0.45 mmol; 91 %).

Mp: $250\text{-}251\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 8.39 (s, 1H), 8.16 (d, 8.4 2H), 7.95 (d, 2H), 7.85 (d, 2H), 7.48-7.34 (m, 10H), 7.17 (m, 2H). MS/FAB: m/z 489 (M^+). High-resolution MS/FAB. Calcd: m/z 489.0857. Found: m/z 489.0861

7-(Benzo[d][1,3]dithiol-2-ylidenemethyl)-9,9-dibutyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (7).

To a solution of benzo[1,3]dithiol-2-yl-tributylphosphonium tetrafluoroborate (520 mg; 1.18 mmol) and 9,9-dibutyl-9*H*-fluorene-2,7-dicarbaldehyde (334 mg, 1 mmol) in THF (20 mL) was added triethylamine (10 mL). The mixture was stirred for 12 h under argon. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO₄. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (hexane : DCM = 1 : 1). Yield: yellow solid (350 mg; 0.74 mmol; 61 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.05 (s, 1H), 7.87-7.75 (m, 4H), 6.69 (s, 1H), 2.04 (m, 4H), 1.13-1.06 (m, 4H), 0.68 (t, 6H), 0.65-0.55 (m, 4H).

(*E*)-3-(7-(Benzo[*d*][1,3]dithiol-2-ylidenemethyl)-9,9-dibutyl-9*H*-fluoren-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (8) (BDY-3).

To a solution of **7** (300 mg; 0.64 mmol) and 2-cyanoacetic acid (54 mg; 0.64 mmol) in anhydrous MeCN (10 mL) was added piperidine (0.0 1ml; 0.10 mmol). The mixture was refluxed for 12 h under argon and then, cooled down to room temperature. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO₄. The compound was purified by column chromatography on silica gel (DCM : MeOH = 9 : 1). The pure compound was obtained by silica gel column chromatography (DCM : MeOH = 9 : 1).

Yield: violet red solid (130 mg; 0.2 mmol; 33%).

Mp: 110-111 °C. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.40 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.08-7.96 (m, 3H), 7.58-7.52 (m, 2H), 7.44 (s, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.26-7.23 (m, 2H), 6.94 (s, 1H), 2.10-2.00 (m, 4H), 1.09-1.02 (m, 4H), 0.64 (t, 6H), 0.58-0.50 (m, 4H). MS/FAB: *m/z* 537 (M⁺). High-resolution MS/FAB. Calcd: *m/z* 537.180. Found: *m/z* 537.1794 (M⁺).

(7-Bromo-9,9-dibutyl-9*H*-fluoren-2-yl)(phenyl)methanone (9).

A solution of benzoyl chloride (1.05 ml; 13.5 mmol), AlCl₃ (2 g; 15 mmol) and 2-bromo-9,9-dibutyl-9*H*-fluorene (4.0 g; 9.0 mmol) in CS₂ (80 mL) was prepared and purged with argon. The mixture was stirred for 16 h under argon. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO₄. The residue was purified by column chromatography on silica gel (hexane : DCM = 1 : 1).

Yield: white solid (415 mg; 9.0 mmol; 99 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7.84-7.73 (m, 5H), 7.65-7.58 (m, 2H), 7.52-7.48 (m, 4H), 2.07-1.89 (m, 4H), 1.16-1.03 (m, 4H), 0.68 (t, 6H), 0.66-0.54 (m, 4H).

2-((7-Bromo-9,9-dibutyl-9*H*-fluoren-2-yl)(phenyl)methylene)benzo[*d*][1,3]dithiole (10).

A solution of benzo[1,3]dithiol-2-yl-tributylphosphonium tetrafluoroborate (2.59 g; 5.85 mmol) in anhydrous THF (30 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78 °C. To the solution LDA

(1.14 M in hexanes) (5.15 mL; 5.87 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C. Then **9** (2.7 g; 5.85 mmol) in anhydrous THF (30 mL) was added dropwise at -78 °C. The mixture was stirred up to room temperature and stirred for 2 d. The mixture was quenched with HCl aq (5 %). After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with a saturated NaCl solution and dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the residue was purified by column chromatography on silica gel (hexane : DCM = 1 : 1).

Yield: white solid (2.5 g; 4.28 mmol; 73%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.63 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.46-7.04 (m, 13H), 2.03-1.85 (m, 4H), 1.36-1.04 (m, 4H), 0.71(t, 6H), 0.65-0.60 (m, 4H). MS/FAB: *m/z* 596 (M⁺).

7-(Benzo[*d*][1,3]dithiol-2-ylidene(phenyl)methyl)-9,9-dibutyl-9*H*-fluorene-2-carbaldehyde (11**).**

A solution of **10** (529 mg; 0.89 mmol) in anhydrous THF (20 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78 °C. To the solution *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (1.0 mL; 1.6 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 h. Then DMF (0.15 mL; 1.9 mmol) in anhydrous THF (3 mL) was added dropwise and the mixture was stirred up to room temperature. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with a saturated NaCl solution and dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the compound was purified by column chromatography on silica gel (hexane : DCM = 1 : 1).

Yield: yellow solid (288 mg; 0.56 mmol; 63%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.72 (s, 1H), 7.88-7.79 (m, 3H), 7.75 (d, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.39-7.24 (m, 6H), 7.16-7.05 (m, 4H), 2.05-1.99 (m, 4H), 1.13-1.04 (m, 4H), 0.70 (t, *J* = 7.3, 6H), 0.65-0.058 (m, 4H) MS/FAB: *m/z* 596 (M⁺).

(*E*)-3-(7-(Benzo[*d*][1,3]dithiol-2-ylidene(phenyl)methyl)-9,9-dibutyl-9*H*-fluoren-2-yl)-2-cyanoacrylic acid (12**) (BDY-4).**

To a solution of **11** (300 mg; 0.55 mmol) and 2-cyanoacetic acid (46 mg; 0.55 mmol) in anhydrous MeCN (10 mL) was added piperidine (0.01 mL; 0.10 mmol). The mixture was refluxed for 12 h under argon atmosphere and then, cooled down to room temperature. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers was washed with water and dried over MgSO₄. The compound was purified by column chromatography on silica gel (DCM : MeOH = 9 : 1). The pure compound was obtained by silica gel column chromatography (DCM : MeOH = 9 : 1).

Yield: red solid (98 mg; 0.16 mmol; 30 %).

Mp: 250-251 °C. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.18 (s, 1H), 7.99-7.89 (m, 4H), 7.44-7.23 (m, 9H), 7.19-7.14 (m, 2H), 2.01-1.95 (m, 4H), 1.08-0.96 (m, 4H), 0.63 (t, 6H), 0.58-0.54 (m, 4H). MS/FAB: *m/z* 614 (M + H⁺). High-resolution MS/FAB. Calcd: *m/z* 614.214. Found: *m/z* 614.2187 (M + H⁺).

参考文献

- 1 a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737. b) M. Grätzel, *Nature*, **2001**, 414, 338. c) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
- 2 A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- 3 Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. R. Durrant, D. R. Klug *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 1198.
- 4 M. Ju, W. Liang, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 14899.
- 5 A. Yella, H. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, **2011**, 334, 629.
- 6 a) N. Koumura, Z. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14256. b) S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M. H. Lee, J. Park, K. Kim, N. G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 4887. c) G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 2198. d) D. Cao, J. Peng, Y. Hong, X. Fang, L. Wang, H. Meier *Org. Lett.* **2011**, 13, 1610. e) S. H. Kim, H. W. Kim, C. Sakong, J. Namgoong, S. W. Park, M. J. Ko, C. H. Lee, W. I. Lee, J. P. Kim, *Org. Lett.* **2011**, 13, 5784.
- 7 a) S. Inoue, Y. Aso, T. Otsubo, *Chem. Commun.* **1997**, 1105. b) A. J. Moore, A. Chesney, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. F. Kelly, J. A. K. Howard, I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, G. Meshulam, G. Berkovic, Z. Kotler, R. Mazor, V. Khodorkovsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2671.
- 8 a) M. Komatsu, K. Tamaki, J. Nakazaki, S. Uchida, T. Kubo, H. Segawa, *ECS Trans.* **2009**, 25, 65
b) S. Wenger, P. Bouit, Q. Chen, J. Teuscher, D. D. Censo, R. Humphry-Baker, J. Moser, J. L. Delgado, N. Martí'n, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5164. c) K. Guo, K. Yan, X. Lu, Y. Qiu, Z. Liu, J. Sun, F. Yan, W. Guo, S. Yang, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2214.
- 9 A. Baheti, P. Tyagi, K. R. J. Thomas, Y. Hsu, J. Lin, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 8541.
- 10 Y. Yamashita, M. Tomura, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 168, 427.
- 11 P. Jianing, W. Shanpeng, Z. Yinhua, D. Quigfeng, L. Zhaoyang, Z. Jibo, T. Wenjing, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 385.
- 12 I. I Perepichka, I. F Irene, M. R Bryce, L. Palsson, *Chem. Com.*, **2005**, 27, 3397.
- 13 J. Nishida, T. Masuko, Y. Cui, K. Hara, H. Shibuya, M. Ihara, T. Hosoyama, R. Goto, S. Mori, Y. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 17920.

3 章

ピリジン、ピリジニウムユニットを有する 1,3-ジチオール-2-イリデン色素の開発

要約

ピリジン、ピリジニウムユニットを持った新規 1,3-ジチオール-2-イリデン色素、**BPY-1-5** を開発した。ピリジル基を電子アクセプター・アンカーパートとしてもつ **BPY-1** を用いた DSSC は 2.18 % の光電変換効率を発現した。ヨウ素をカウンターイオンとしたピリジニウム色素 **BPY-4** を用いた DSSC では **BPY** 系色素の中で、最も大きな短絡電流値 (J_{sc} : 6.89 mA cm⁻²) を示し、最も良い 2.48 % の変換効率であった。

3.1 序論

色素増感太陽電池 (DSSCs) は簡便なデバイス構築や低コストでの太陽光を利用することのできる電力供給源として期待できることから、注目されている。¹⁻³ ルテニウム錯体やポルフィリン誘導体色素のような金属含有色素を光増感材として用いた DSSC において光 11~12% の高い光電変換効率が報告されている⁴⁻⁶。一方、これらの色素は、高価であることや精製が容易ではないといったことから、金属を含まない、金属フリーの有機色素の開発も盛んに行われてきた。有機色素は吸収度が大きいといった優位点をもっている⁷⁻⁹。十分に太陽光を吸収し、光電極に電子を注入するために、有機色素は D (電子ドナーパート) - π -A (電子アクセプターパート) 型の構造をとっている。多くの色素にはアクセプターパートとしてシアノアクリル酸ユニットが採用されてきた¹⁰⁻¹³。シアノアクリル酸ユニットは電子受容性のあるシアノ基と酸化チタンへの化学吸着基としてカルボン酸を有するユニットである。DSSC の進歩には、新しいアクセプター・アンカーパートをもった有機色素の開発が重要である¹⁴。本章では、ピリジンおよびピリジニウムユニットをもった **BPY-1-4** を開発した (Figure 3.1.1)。**BPY** 色素は 1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを電子ドナーパートとして、チエニル基を π スペーサーとして用いた D- π -A 型分子である。1,3-ジチオール-2-イリデンの隣接するビニル位にはフェニル置換基を導入し、光電変換効率の効率化をねらった¹⁵。**BPY-1** はピリジンを電子アクセプター・アンカーパートとした色素である。ピリジンユニットは N に孤立電子対を持つため、酸化チタン表面に化学修飾することができ、ピリジンユニットをもった色素は DSSCs の増感剤として用いた報告がなされている¹⁶。この章では、電子吸引力の向上による光吸収スペクトル領域の拡張および、酸化チタンへのより効率的な電子注入を期待し、ピリジニウムユニットをもった **BPY-2**、**BPY-3** を設計、合成した。**BPY-2** の対イオンは臭素イオンである。**BPY-3** はヨウ素イオンを対イオンとして用いた。臭素イオンとヨウ素イオンはサイズ、電子雲の広がり異なるため、酸化チタン光で電極の増感剤として用いた場合、光電変換特性に違いがでる可能性がある。**BPY-4** はチエニル基と、ピリジン環をメタ位に結合させたものであり、**BPY-3** と比較することで、異性化による効果に関する知見を得るため設計した。

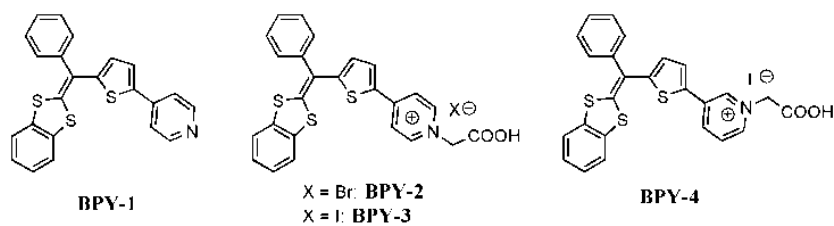


Figure 3.1.1

3.2 結果と考察

3.2.1 理論計算

BPY 色素の構造と電子状態を予測するため理論計算 (B3LYP/6-31G(d)) を行った。Figure 3.2.1 は BPY 色素のフロンティア軌道である。いずれの BPY 色素においても HOMO 軌道は 1,3-ジチオール-2-イリデンユニット中心に分布しており、ピリジル体 BPY-1 においてはフェニル置換基にも HOMO 軌道が乗っている。一方、ピリジニウム体 BPY-2 ~ 4 には HOMO 軌道は広がっていない。BPY-1 - 3 において、LUMO 軌道は電子アクセプターパートであるピリジン、ピリジニウム上に分布しており、一部はドナーパート付近にも広がっている。BPY-3 の異性体である BPY-4 では LUMO 軌道はピリジニウムユニットに局在していた。

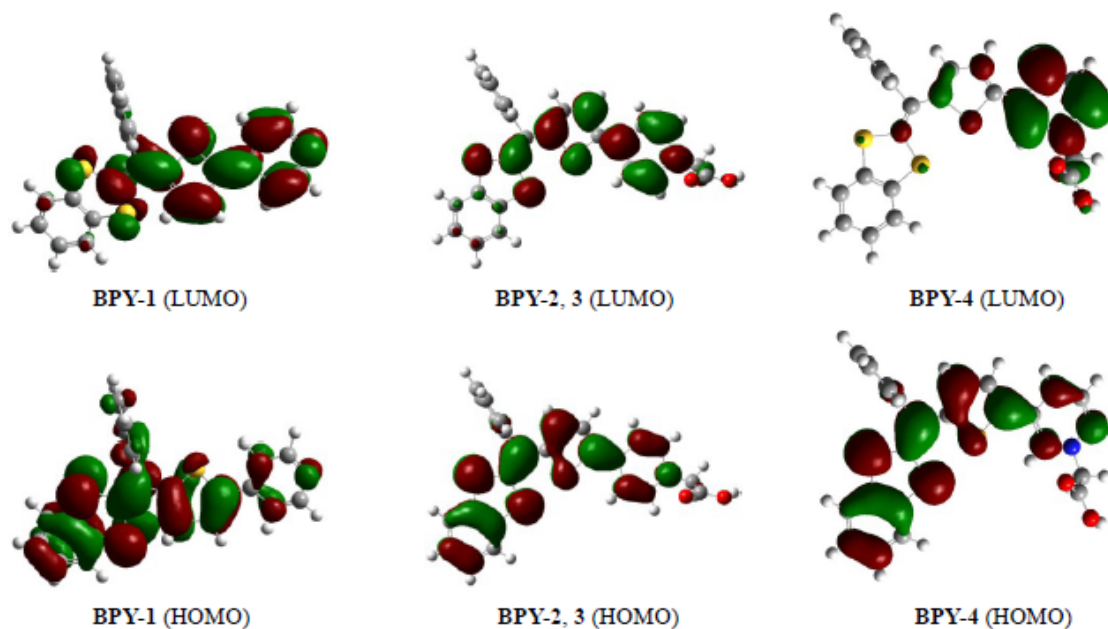
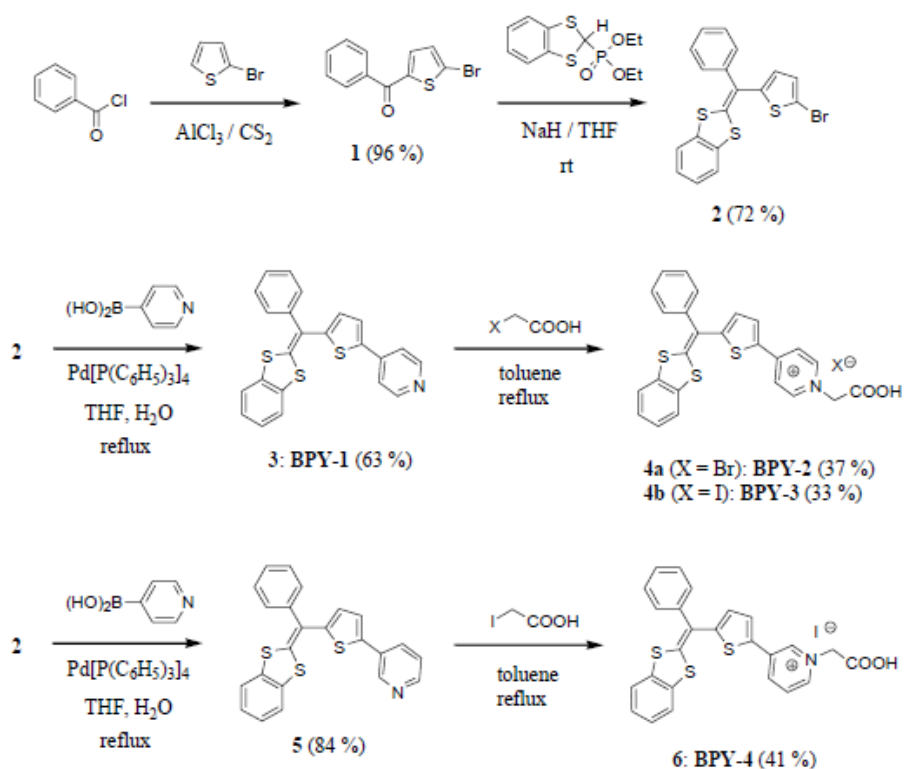


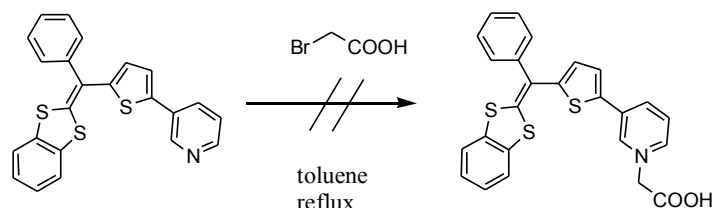
Figure 3.2.1

3.2.2 色素の合成

BPY 色素の合成経路は Scheme 3.2.2.1 に示した。ケトン体 **1** は塩化ベンゾイルと 2-ブロモチオフェンとのフリーデル・クラフツ反応で収率よく得ることができた。ケトン **1** とホスホン酸ジエチルエステル体を水酸化ナトリウム存在下で室温攪拌することで **2** を合成した。ピリジル体 **3** (**BPY-1**) および **5** は 4-ピリジルボロン酸、3-ピリジルボロン酸との鈴木-宮浦カップリングによって合成した。**4a** (**BPY-2**) はトルエン中でプロモ酢酸と還流、攪拌させることで得た。**4a** とプロモ酢酸の反応は溶媒に 1,4-ジオキサンを用いても同様に反応が進行した。**4b** (**BPY-3**) と **6** (**BPY-4**) は **3**、**5** とヨード酢酸と反応させることで合成を成し遂げた。**4a**、**b** および **6** は塩化メチレンとジエチルエーテルによる再沈殿による精製を行えなかったため、塩化メチレンとメタノールを展開溶媒とするクロマトグラフィーによって精製した。また **5** とプロモ酢酸とを **BPY-4** の合成にかかる操作と同じ操作を行ったが、臭素イオンを対イオンとしたピリジニウム色素の合成には至らなかった (Scheme 3.2.2.2)。



Scheme 3.2.2.1.



Scheme 3.2.2.2.

3.2.3 UV-スペクトル

ピリジンもしくはピリジニウムユニットをもった**BPY-1**～**4**のエタノールに溶解させた時のUVスペクトルを測定した (Figure 3.2.3.1)。低波長側の吸収極大は π - π^* 遷移に対応しており、長波長側の吸収極大は分子内電荷移動 (ICT) に対応したものであると考えられる。**BPY-1**のICTに対応する吸収極大波長は413 nmに見られた。ピリジニウムユニットを持った**BPY-2**および**BPY-3**のICTに対応する吸収極大はより長波長側で観測した。**BPY-2**と**BPY-3**の吸収末端波長は600 nmであるのに対し、**BPY-1**のものは420 nmである。**BPY-3**の異性体である**BPY-4**の波長は550 nmであった。吸収末端波長から4つの色素の $E_{0,0}$ の値を算出したところ、**BPY-2, 3** (2.06 V) < **BPY-4** (2.25 V) < **BPY-1** (2.58 V) の値となった。

Figure 3.2.3bは**BPY**色素の酸化チタン上でのUVスペクトルである。酸化チタン膜を0.5mMエタノール溶液に16時間浸すことで、色素を吸着させた。いずれの色素で酸化チタン上の吸収極大波長はエタノール中の吸収極大波長に対してブルーシフトした。**BPY-1**は5 nm、**BPY-2**は90 nm、**BPY-3**は22nm、**BPY-4**は19 nmレッドシフトした。ピリジニウムユニットをもった**BPY-2**および**3**は、スペクトルの吸収末端波長は650 nm近傍にまで伸びることがわかった。ここで留意すべきは、**BPY-2**と**BPY-3**のスペクトルの形状が大きく異なる点である。ピリジニウムユニットの対イオン (Br^- or I^-) は酸化チタン上での色素配列に大きく影響を及ぼすことがわかった。ヨウ素イオンは臭素イオンに比べサイズが大きいため、色素分子間の会合体の形成しないと考えられる。

3.2.4 電気化学特性 (CV)

BPY色素の電気化学特性を明らかにするためCV測定を行った (Figure 3.2.4)。**BPY-1, 2, 3, 4**の酸化ポテンシャル (HOMO) は順に0.87、0.93、0.96、0.89 V (vs SCE)であった。これらの値は I^-/I_3^- レドックスポテンシャルエネルギーレベル (0.2 V vs SCE) より十分に正である。CV測定結果とエタノール中でのUVスペクトルの吸収末端から算出したLUMOのポテンシャルは酸化チタンのコンダクションバンドに対し十分負であった。UVスペクトルとCV測定から算出したデータはTable 3.2.4にまとめた。

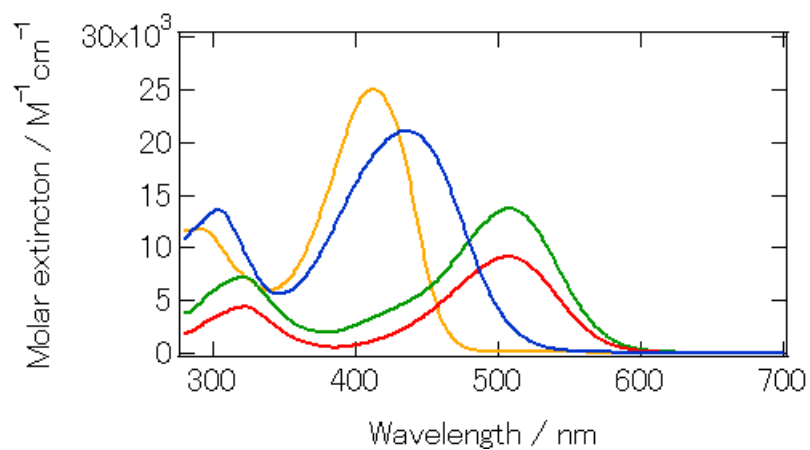


Figure 3.2.3.1. UV-vis absorption spectra of **BPY-1** (yellow line), **BPY-2** (green line), **BPY-3** (red line) and **BPY-4** (blue line) in ethanol

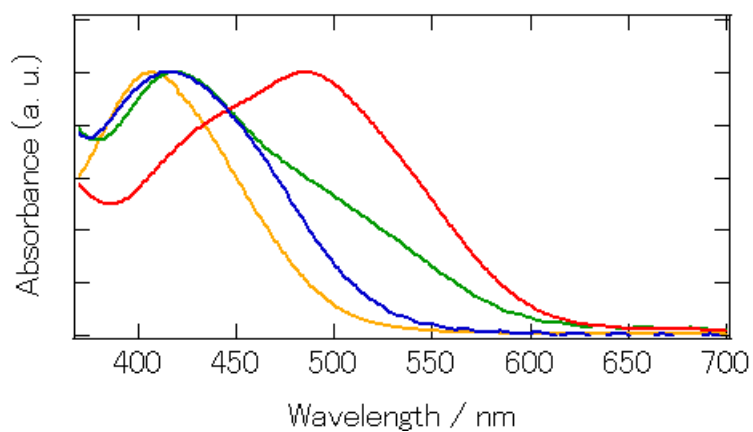


Figure 3.2.3.2. UV-vis absorption spectra of **BPY-1** (yellow line), **2** (green line), **3** (red line) and **4** (blue line) on TiO_2 .

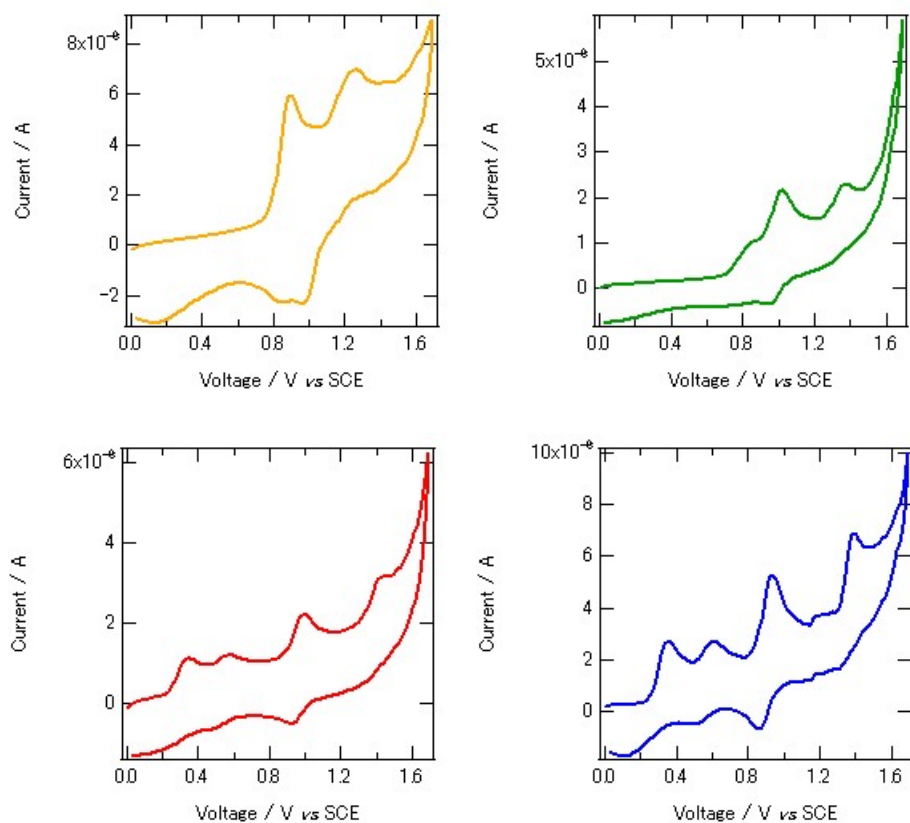


Figure 3.2.4. Cyclic voltammograms of **BPY-1** (yellow), **BPY-2** (green), **BPY-3** (red), **BPY-4** (blue) in DCM.

Table 3.2.4. Spectroscopic and electrochemical data of BPY dyes.

	λ (nm) ^a / ε ($10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ^a	E_{0-0} (eV) ^b	E_{ox} (V vs SCE) ^c	$E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ (V vs SCE)
BPY-1	413 / 2.50	2.58	0.87	-1.71
BPY-2	508 / 1.37	2.06	0.98	-1.08
BPY-3	507 / 0.91	2.06	0.96	-1.10
BPY-4	436 / 0.21	2.25	0.89	-1.36

^a Absorption measured in ethanol solution. ^b The 0-0 transition energy, E_{0-0} estimated from the intercept of the normalized absorption spectra of the dyes in ethanol. ^c The first oxidation potentials from cyclic voltammetry.

3.2.5 DSSC 特性

3.2.5.1 エタノールを色素吸着溶媒とした DSSC

BDY-1~4を用いたDSSCを作製した。0.6M DMPImI, 0.1M LiI, 0.05M I₂, 0.5M *tert*-ブチルピリジンのアセトニトリル溶液を電解質として用いた。酸化チタン光電極は透明層、散乱層、反射層を積み重ねたものを使用した。Figure 3.2.5.1a はAM1.5Gの太陽光シミュレータの条件下でのI-Vカーブである。短絡電流値(J_{sc})、開放電圧値(V_{oc})、フィルファクターおよび変換効率はTable 3.2.5.1にまとめた。Figure 3.2.5.1b は各色素を用いたDSSCのIPCEスペクトルである。PCEはBPY-4 (0.49%) < BPY-1 (2.29%) < BPY-2 (2.4%) < BPY-3 (2.5%) の順に高くなった。ピリジニウムユニットをもつBPY-1のIPCEの極大は400 nm近傍であり、85%と比較的高い値をとった。ピリジニウムユニットをもつBPY-2およびBPY-3の短絡電流値はBPY-1に比べ高い結果となった。このことは酸化チタン上での色素の光吸収スペクトルの長波長化と対応している。一方、BPY-2とBPY-3の開放電圧値は、ピリジル体BPY-1に比べ、低い値であった。この結果からピリジニウム色素は、逆電子移動が起こりやすいと考える事ができる。BPY-2とBPY-3のIPCEスペクトルの形状は大きく異なる。ヨウ素イオンを対イオンとしてもつBPY-3はBPY-2に対し、大きく長波長化しており、高い短絡電流値と一致している。BPY-3のIPCEスペクトルのオンセットは700 nm以上にまで及んでいるが、その極大は60%程度であった。BPY-3の異性体であるBPY-4のDSSCのIPCEの極大は20%であり、スペクトルのオンセットは600 nmであった。ピリジニウム環とのメタ位で結合した色素は、DSSCの色素として、良好な結果を得る事ができないことがわかった。Table 3.2.5.3にはDSSC特性の再現性を調べた結果をまとめた。

Figure 3.2.5.1cはBPY-2およびBPY-3の色素を用いて作製したDSSCのIPCEスペクトルである。作製してすぐに測定したスペクトルデータおよび作製して1日後、2日後のスペクトルデータをまとめた。臭素イオンが対イオンであるBPY-2のIPCEスペクトルは、セル作製後時間が経過しても、形状には変化がない。同様に、BPY-3のスペクトルにも形状の変化はない。この事は、対イオンはピリジニウム色素にとどまっており、電解質溶液中への拡散、ヨウ素イオンI⁻と交換されないことが示していると考えられる。

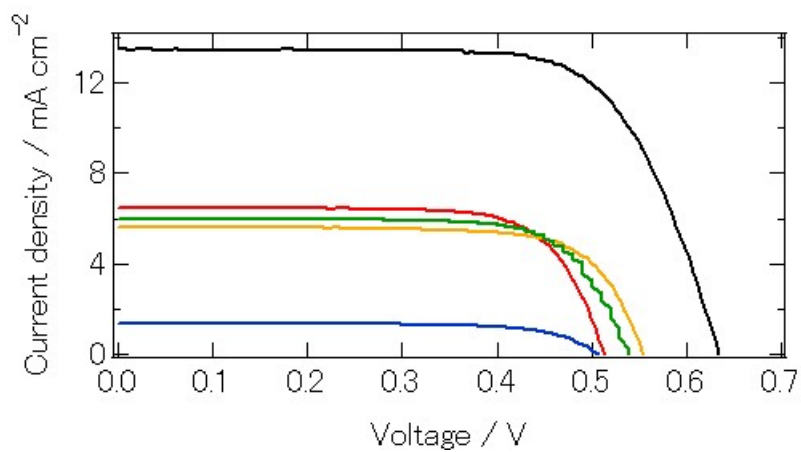


Figure 3.2.5.1a. Photon-voltage curve of the DSSCs based on **BPY-1** (yellow line), **2** (green line), **3** (red line), **4** (blue line) and **N719** (black line).

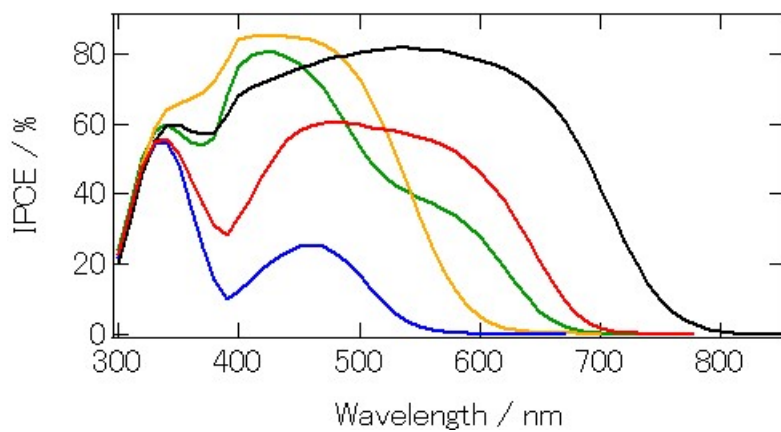


Figure 3.2.5.1b. Incident photon-to-current efficiency (IPCE) spectra of DSSCs based on **BPY-1** (yellow line), **2** (green line), **3** (red line), **4** (blue line) and **N719** (black line).

Table 3.2.5.1. Photovoltaic performance of DSSCs based on **BPY** dyes.

	J_{SC} (mA / cm ²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BPY-1	5.35	0.56	0.73	2.18
BPY-2	5.97	0.54	0.74	2.36
BPY-3	6.89	0.5	0.71	2.48
BPY-4	1.36	0.51	0.70	0.49
N719	13.5	0.63	0.70	6.01

TiO₂ : transparent (6 mm), scattering (7 mm) and reflect (7 mm) layers.

Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm².

Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPIImI, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile.

Adsorbed solvent : ethanol.

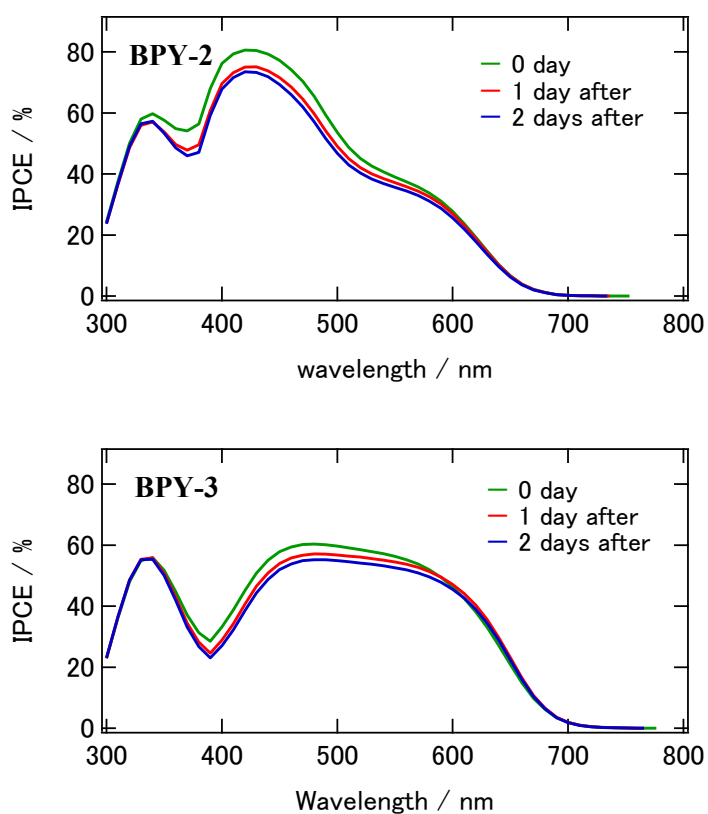


Figure 3.2.5.1c. Incident photon to current efficiency (IPCE) spectra of DSSCs based on **BPY-2** and **3**

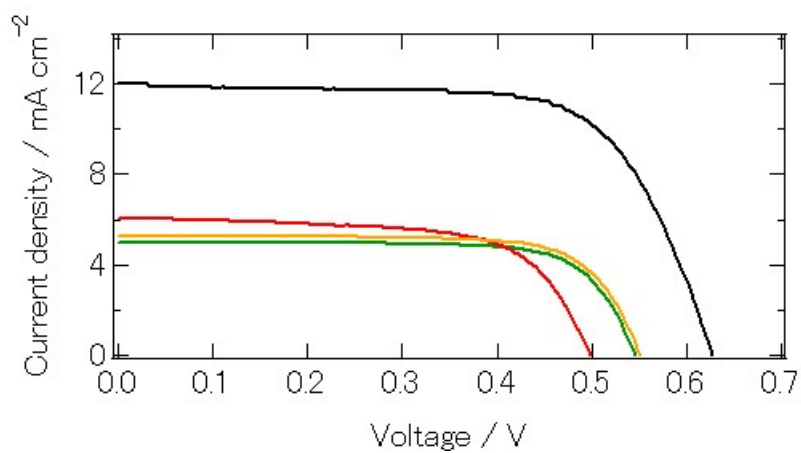


Figure 3.2.5.2a. Photon-voltage curve of the DSSCs based on **BPY-1** (yellow line), **2** (green line), **3** (red line), **4** (blue line) and **N719** (black line).

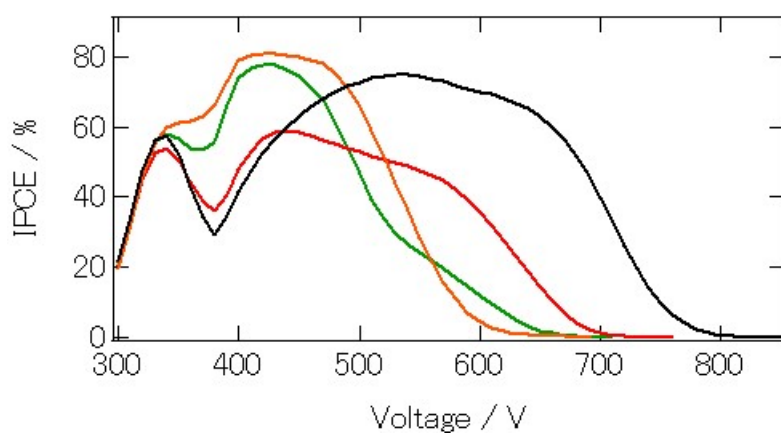


Figure 3.2.5.2b. Incident photon-to-current efficiency (IPCE) spectra of DSSCs based on **BPY-1** (yellow line), **2** (green line), **3** (red line) and **N719** (black line).

Table 3.2.5.2. Photovoltaic performance of DSSCs based on **BPY** dyes

	J_{SC} (mA / cm ²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BPY-1	5.35	0.56	0.73	2.18
BPY-2	5.97	0.54	0.74	2.36
BPY-3	6.89	0.5	0.71	2.48
N719	13.5	0.63	0.70	6.01

TiO₂ : transparent (12 mm), scattering (7 mm) and reflect (7 mm) layers.

Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm².

Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPImI, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile.

Adsorbed solvent : ethanol.

Table 3.2.5.3. Photovoltaic performance of DSSCs based on **BPY** dyes.

Cell	J_{SC} (mA / cm ²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BPY-1 (1)	5.33	0.56	0.73	2.18
BPY-1 (2)	5.37	0.54	0.74	2.17
BPY-2 (1)	5.97	0.54	0.74	2.36
BPY-2 (2)	5.78	0.54	0.73	2.26
BPY-2 (3)	5.61	0.55	0.74	2.29
BPY-3 (1)	6.89	0.5	0.71	2.48
BPY-3 (2)	6.91	0.49	0.71	2.39
BPY-3 (3)	6.48	0.51	0.73	2.42
BPY-4 (1)	1.36	0.51	0.7	0.49
BPY-4 (2)	1.18	0.52	0.71	0.44
N719	13.5	0.63	0.7	6.01

TiO₂ : transparent (6 μm), scattering (7 μm) and reflect (7 μm) layers.

Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm².

Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPImI), 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine (TBP) in acetonitrile.

Adsorbed solvent : ethanol.

3.2.5.2 塩化メチレンを色素吸着溶媒とした DSSC

カウンターイオンの効果をさらに明らかにするため、塩化メチレンを吸着溶媒に用いたDSSCを作製した。Figure 3.2.5.2aおよびFigure 3.2.5.2bは*I-V*カーブおよびIPCEスペクトルである。Table 3.2.5.2にはこれらの二つのDSSCのデータをまとめた。**BPY-2**と**BPY-3**両者のセルはともに先述したエタノールを吸着溶媒として用いたセルより、PCEが著しく低下した。臭素イオンが対イオンである**BPY-2**のセルのPCEは0.32%であり、これは、短絡電流値の著しい低下が大きく起因している。IPCEの極大は400 nm~500 nmにみられ、20%を下回る結果となった。**BPY-3**のセルのPCEは0.89%であった。**BPY-2**と同様に短絡電流値の低下によってエタノールを用いてのセルに比べ、大きくPCEを低下させた。IPCEスペクトルは**BPY-2**と似た形状であったが、極大の値は30%程度であった。IPCEスペクトルは、塩化メチレンを吸着溶媒とした酸化チタン表面でのUVスペクトルと形状がほぼ一致した(Figure 3.2.5.2c)。ピリジニウム色素はトルエンおよびTHFへの溶解が困難であったため、これらを吸着溶媒とした検討は行わなかった。

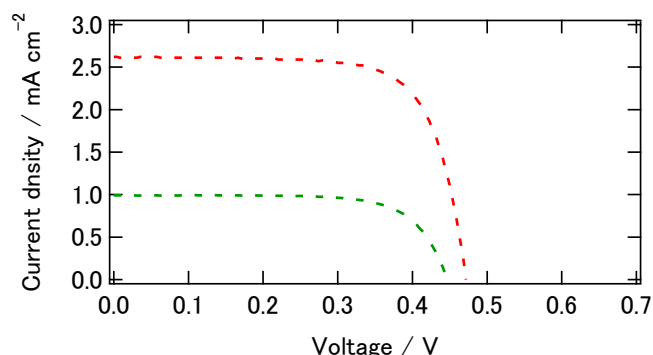


Figure 3.2.5.2a

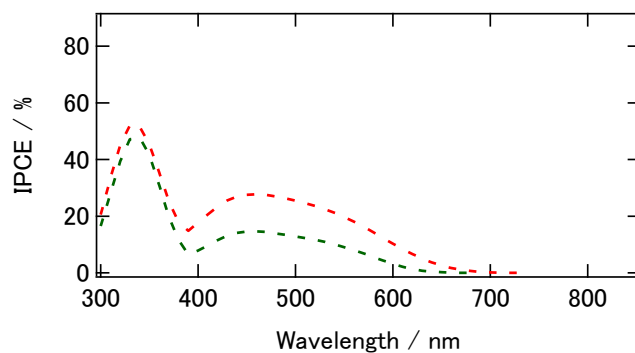


Figure 3.2.5.2b

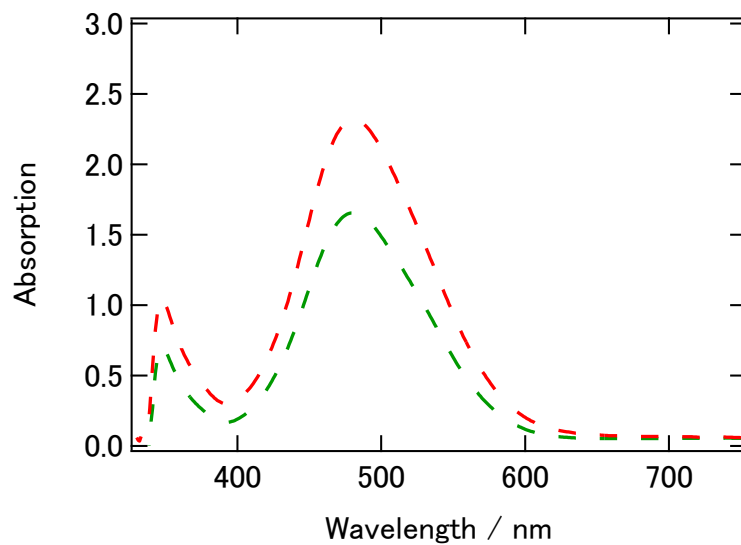


Figure 3.2.5.2c

Table 3.2.5.2. Photovoltaic performance of DSSCs based on **BPY-2** and **3**

	J_{sc}	V_{oc}	FF	PCE
BPY-2	0.99	0.45	0.72	0.32
BPY-3	2.61	0.47	0.72	0.89

TiO₂ : transparent (6 mm), scattering (7 mm) and reflect (7 mm) layers.

Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm².

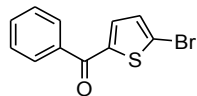
Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPII, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile.

Adsorbed solvent : DCM.

3.3 本章の結論

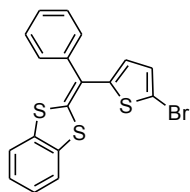
本章ではシアノアクリル酸を用いず電子アクセプター、アンカーとしピリジンないしはピリジニウムユニットを組み込んだ色素を開発し、光学物性、電気化学物性、DSSC特性の関連を明らかにした。ピリジンユニットを持った色素**BPY-1**のDSSCは2.29 %の光電変換効率を発現した。ピリジンに*N*-(carboxymethyl)を加えたピリジニウム色素**BPY-2**および**BPY-3**はピリジル体**BPY-1**に比べ、高い短絡電流値をとることが分かった。ピリジニウムユニットはピリジンユニットに比べ、電子アクセプター性が強いため、光吸収スペクトルが長波長化したことが要因であると考えられる。ヨウ素イオンを対イオンとして用いた**BPY-3**は最も高い短絡電流値をとり、変換効率は最も良い値 (2.48 %) を示した。IPCEが60 %と比較的低い値であった。このことは酸化チタン表面に吸着しているが、電荷注入に寄与していない色素の存在を示唆している。吸着時間を制御し、吸着量を減少させれば、より高いIPCEが実現できる可能性がある。ピリジニウム色素**BPY-2**および**BPY-3**はモル吸光度が小さい色素であったが、本章で述べた多積層酸化チタン半導体光電極を使ったDSSCでは、シンプルな分子構造にも関わらず 2~2.5 %の変換効率を発現した。ピリジニウム色素は酸化チタン光電極へ吸着させる際の溶媒によって、その特性を大きく変化させることがわかった。

実験項



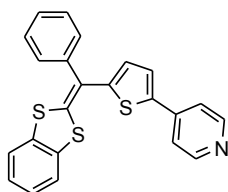
Synthesis of compound 1

A solution of benzoyl chloride (2.81 g, 20.0 mmol), AlCl_3 (5.34 g, 40.0 mmol) and 2-bromothiophene (3.42 g, 21.0 mmol) in carbon disulfide (80 mL) was prepared and purged with argon. The solution was stirred for 2.5 h before being quenched with 100 mL of 1 M HCl(aq). After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with dichloromethane (DCM). The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO_4 . The residue was purified by column chromatography on silica gel (hexane : DCM = 1 : 1). Yield: yellow solid (5.14 g; 19.2 mmol; 96 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.84 (d, 2H), 7.62 (t, 1H), 7.52 (t, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.15 (d, 2H).



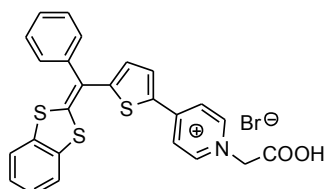
Synthesis of compound 2

A solution of benzo[1,3]dithiol-2-yl-phosphonic acid diethyl ester (1 mmol) and **1** (1 mmol) and sodium hydride (5 mmol) in THF was prepared. The mixture was stirred for 20 h before being quenched with 10 mL of 1 M HCl (aq). After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO_4 . The residue was purified by column chromatography on silica gel (hexane). Yield: yellow solid (290 mg; 0.72 mmol; 72 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.52-28 (m, 6H), 7.16-7.09 (m, 3H), 6.96 (d, 2H), 6.58 (d, 2H)



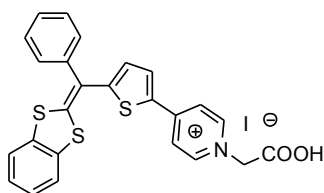
Synthesis of compound 3

A solution of **2** (403 mg; 1 mmol), 4-pyridylboronic acid (123 mg; 1 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (58 mg; 0.05 mmol) in THF (10 mL) was prepared and purged with argon. 2M K₂CO₃ aq (10 mL) were added and the resulting mixture was refluxed for 12 h. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO₄. The product was purified by column chromatography on silica gel (DCM : ethyl acetate = 3 : 1)
 Yield: yellow solid (253 mg; 0.63 mmol; 63 %). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.55 (d, 2H), 7.54-7.34 (m, 10H), 7.19-7.14 (m, 3H), 6.81 (d, 2H). MS/FAB: *m/z* 402 (M + H)⁺. High-resolution MS/FAB. Calcd: *m/z* 402.0445 (M + H)⁺. Found: *m/z* 402.0442 (M + H)⁺. Anal. Calcd. for C₂₃H₁₅NS₃: C, 68.79; H, 3.77; N, 3.49. Found: C, 68.93; H, 3.81; N, 3.23. Mp: 157-158 °C.



Synthesis of compound 4a

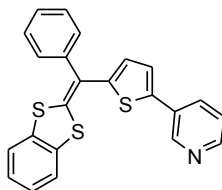
A solution of **3** (150 mg, 0.38 mmol) and bromoacetic acid (261 mg, 1.88 mmol) was prepared. The resulting mixture was refluxed for 12 h. After the solvent was evaporated, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (DCM : MeOH = 9 : 1)
 Yield: deep red solid (76 mg; 0.14 mmol; 37 %). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.77 (d, 2H), 8.24 (d, 2H), 7.69 (d, 1H), 7.60-7.54 (m, 5H), 7.41 (d, 2H), 7.33-7.27 (m, 2H), 6.97 (d, 1H), 4.20 (s, 1H). MS/FAB: *m/z* 416 (M - Br - COOH)⁺, MS/FAB: *m/z* 79 (Br)⁻. High-resolution MS/FAB. Calcd: *m/z* 416.0601 (M - Br - COOH)⁺. Found: *m/z* 416.0604 (M - Br - COOH)⁺. Mp: 143-144 °C.



Synthesis of compound 4b

A solution of **5** (150 mg, 0.38 mmol) and iodoacetic acid (350 mg, 1.88 mmol) was prepared. The resulting mixture was refluxed for 12 h. After the solvent was evaporated, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (DCM : MeOH = 9 : 1)

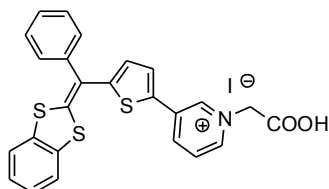
Yield: deep red solid (74 mg; 0.125 mmol; 33 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 8.76 (d, 2H), 8.23 (d, 2H), 7.69 (d, 1H), 7.60-7.54 (m, 5H), 7.41 (d, 2H), 7.35-7.20 (m, 2H), 6.96 (d, 1H), 4.20 (s, 1H). MS/FAB: m/z 416 ($\text{M} - \text{I} - \text{COOH}$) $^+$, MS/FAB: m/z 127 (I) $^-$. High-resolution MS/FAB. Calcd: m/z 416.0601 ($\text{M} - \text{I} - \text{COOH}$) $^+$. Found: m/z 416.0604 ($\text{M} - \text{I} - \text{COOH}$) $^+$. Mp: 198-199 °C.



Synthesis of compound 5

A solution of **2** (510 mg; 1.27 mmol), 3-pyridylboronic acid (156 mg; 1.27 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (73 mg; 0.06 mmol) in THF (20 mL) was prepared, purged with argon. 2M K_2CO_3 aq (20 mL) were added and the resulting mixture was refluxed for 12 h. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO_4 . The compound was purified by column chromatography on silica gel (DCM : ethyl acetate = 3 : 1)

Yield: orange solid (430 mg; 1.07 mmol; 84 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.86 (s, 1H), 8.48 (d, 1H), 7.84 (d, 1H), 7.53-7.26 (m, 8H), 7.26-7.12 (m, 3H), 6.81 (d, 1H).



Synthesis of compound 6

A solution of **5** (100 mg, 0.25 mmol) and iodoacetic acid (232 mg, 1.25 mmol) was prepared. The resulting mixture was refluxed for 12 h. After the solvent was evaporated, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (DCM : MeOH = 9 : 1)

Yield: orange solid (59 mg; 0.1 mmol; 41 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 9.32 (s, 1H), 8.81-8.74 (m, 2H), 8.10-8.05 (m, 1H), 7.90 (d, 2H), 7.64-7.50 (m, 4H), 7.41 (d, 2H), 7.03-7.25 (m, 2H), 7.01 (d, 1H), 4.34 (s, 2H). MS/FAB: m/z 416 ($\text{M} - \text{I} - \text{COOH}$) $^+$, MS/FAB: m/z 127 (I) $^-$. High-resolution MS/FAB. Calcd: m/z 416.0601 ($\text{M} - \text{I} - \text{COOH}$) $^+$. Found: m/z 416.0604 ($\text{M} - \text{I} - \text{COOH}$) $^+$. Mp: 157-158 $^\circ\text{C}$.

参考文献

- 1 O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- 2 Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788.
- 3 Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- 4 Chen, C. Y.; Wang, M. K.; Li, J. Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.; Decoppet, J. D.; Tsai, J. H.; Grätzel, C.; Wu, C. G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103.
- 5 Gao, F. F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M. K.; Jing, X. Y.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720.
- 6 Yu, Q.; Wang, Y.; Yi, Z.; Zu, N.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, P. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6032.
- 7 Qu, S. Y.; Hua, J. L.; Tian, H. *Sci. China. Chem.* **2012**, *55*, 677.
- 8 Wu, Y. Z.; Marszalek, M.; Zakeeruddin, S. M.; Zhang, Q.; Tian, H.; Grätzel, M.; Zhu, W. H. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8261.
- 9 Marszalek, M.; Nagane, S.; Ichake, A.; Humphry-Baker, R.; Paul, V.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7921.
- 10 Koumura, N.; Wang, Z.; Mori, S.; Miyahsita, E.; Suzuki, E.; Hara, K. Nagatoshi Koumura, Zhong-Sheng Wang, Shogo Mori, Masanori Miyashita, Eiji Suzuki, and Kohjiro Hara. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256.
- 11 Hara, K.; Miyamoto, K.; Abe, Y.; Yanagida, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23776.
- 12 Miyashita, M.; Sunahara, K.; Nishikawa, T.; Uemura, Y.; Koumura, N.; Hara, K.; Mori, A.; Abe, T.; Suzuki, E.; Mori, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17874.
- 13 Nishida, J.; Masuko, T.; Cui, Y.; Hara, K.; Shibuya, H.; Ihara, M.; Hosoyama, T.; Goto, R.; Mori, S.; Yamashita, Y. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17920.
- 14 Kono, T.; Murakami, N.; Nishida, J.; Yoshida, Y.; Hara, K.; Yamashita, Y. *Org. Electronics* **2012**, *13*, 3097.
- 15 Wada, A.; Nishida, J.; Maitani, M. M.; Wada, Y.; Yamashita, Y. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 296.
- 16 Ooyama, Y.; Inoue, S.; Nagano, T.; Kushimoto, K.; Ohshita, J.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Harima, Y. *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 7429.
- 17 Zhao, J.; Yang, X.; Cheng, M.; Li, S.; Wang, X.; Sun, L. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2441.
- 18 Zhao, J.; Yang, X.; Cheng, M.; Li, S.; Sun, L. *ACS Appl. Mater.* **2013**, *5*, 5227.
- 19 Cheng, M.; Yang, X.; Zhang, F.; Zhao, J.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9076.
- 20 Ooyama, Y.; Inoue, S.; Asada, R.; Ito, G.; Kushimoto, K.; Komagichi, K.; Imae, I.; Harima, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *1*, 92.

4章 酸化チタン表面への吸着サイトの違いを利用したカクテルタイプ DSSC の開発

要約

異なる 2 種類のアンカーユニットをもつ色素を組み合わせたカクテルタイプ DSSC について検討した。ピリジンユニットを有する **BPY-1** とピリジニウム-N-カルボキシメチルユニットを有する **BPY-3** を組み合わせた DSSC は、**BPY-3** のみからなる DSSC に比べ、変換効率が向上した。シアノアクリル酸を有する **BTT** とピリジル体 **BPY-1** を共吸着させた DSSC は **BTT** のみの DSSC に比べ、開放電圧値が向上した。

4.1 序論

色素増感太陽電池 (DSSCs) は簡便なデバイス構築や低コストでの太陽光を利用することのできる電力供給源として期待できることから注目されている¹⁻³。ルテニウム錯体やポルフィリン誘導体色素のような金属含有色素を光増感材として用いたDSSCにおいて11~12%の高い光電変換効率が報告されている⁴⁻⁶。一方、これらの色素は、高価であることや精製が容易ではないといったことから、金属を含まない、金属フリーの有機色素の開発も盛んに行われてきた。有機色素は吸収度が大きいといった優位点をもっている⁷⁻⁹。十分に太陽光を吸収し、光電極に電子を注入するために、有機色素はD (電子ドナーパート) - π -A (電子アクセプターパート) 型の構造をとっている。太陽光をより効率的に吸収し、高い光電変換効率を得るために、狭いHOMO-LUMOギャップをもった色素の開発に力が入れている一方、複数の色素を酸化チタン電極の増感剤として用いたDSSC (カクテルDSSC) の開発が行われてきた。複数の色素を増感剤として共吸着させると、(1)色素の凝集を抑えることができ、集光性の失活を防ぐことができる。(2)色素の吸着総量を増大させ、酸化チタン光電極表面を覆うことで、逆電子移動を抑えられる、といった効果が期待できるが、カクテルDSSCにおいて変換効率の向上に成功した報告はそれほど多くない^{10,11}。3章においてピリジンユニットを電子アクセプター・アンカーパートとして有する色素のDSSC特性を明らかにした。酸化チタン光電極の表面にはルイス酸サイトおよびブレンステッド酸サイトが存在する(Figure 4.1.1)^{12,13}。ピリジンユニットのN原子には孤立電子対を有しており、酸化チタン表面のルイス酸サイトおよびブレンステッド酸サイトの化学吸着が進行すると考えられる¹⁴。Figure 4.1.2にN原子の孤立電子対がルイス酸サイトおよびブレンステッド酸サイトの化学吸着した場合の図である。一方、増感剤色素のアンカーパートとして広く用いられてきたカルボキシル基はブレンステッド酸サイトと化学吸着することができる (Figure 4.1.3)。本章では、アンカーパートであるピリジンユニットおよびカルボキシル基を有する色素を酸化チタン光電極へ共吸着させ、高性能なDSSCの構築を目的とした。本章において、検討をする色素はFigure 4.1.4に示した。**BPY-1** (3章) はベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンを電子ドナーパートとし、ピリジンユニットを電子アクセプター・アンカーユニットとして有する色素である。**BPY-3** (3章) はヨウ素イオンを対イオンとするピリジニウムユニットを電子アクセプターとした色素である。酸化チタンへの化学吸着は付随するカルボキシル基が担う色素である。**BTT**はシアノアクリル酸を有する色素である。



Figure 4.1.1.

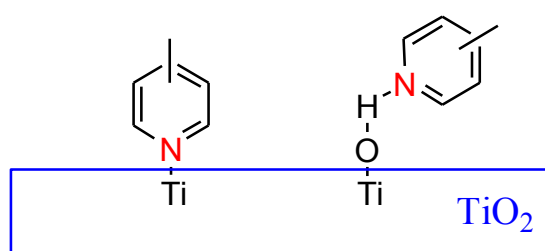


Figure 4.1.2.

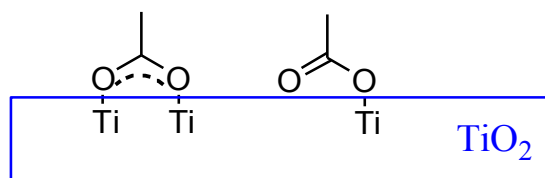


Figure 4.1.3.

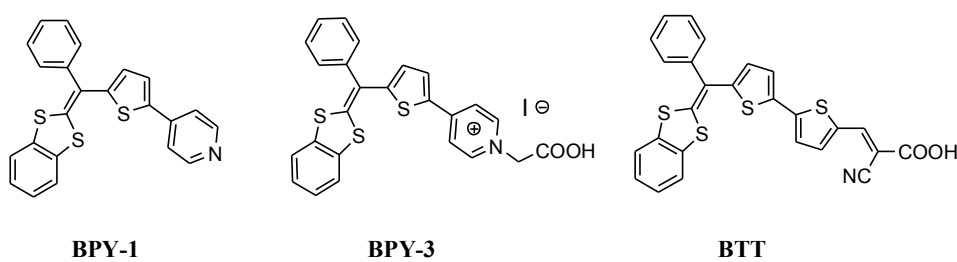


Figure 4.1.4.

4.2 結果と考察

4.2.1 BDY-5 の理論計算

BTT の構造と電子状態を予測するため理論計算 (B3LYP/6-31G(d)) を行った。Figure 4.2.1 は **BTT** のフロンティア軌道である。理論計算では、1,3-ジチオール-2-イリデン、ビチエニル基は同一平面上にあり、フェニル置換基はビチエニル基に対し、ほぼ直角に結合していた。このような立体構造のために、HOMO 軌道は電子ドナーパートである 1,3-ジチオール-2-イリデンユニットから π スペーサー、チエニル基にかけて分布しており、フェニル置換基には、分布していなかった。LUMO 軌道はシアノアクリル酸ユニットからビチエニル基にかけて分布していた。

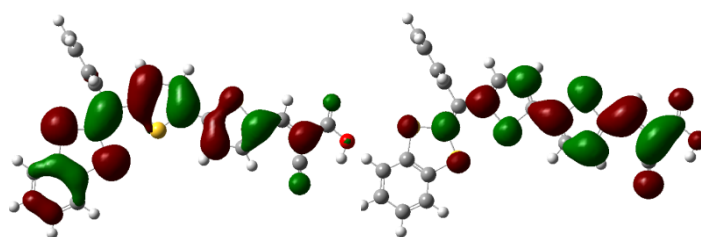


Figure 4.2.1.

4.2.2 BTT の合成

BTT の合成過程で用いた 5-トリブチルスタニル-チオフェン-2-カルボキシアルデヒドは報告されている方法で合成した (Scheme 4.2.1.1)。5-ブロモチオフェン-2-カルボキシアルデヒドを出発物質とし 3 段階で合成した。**BTT** を合成は Scheme 4.2.1.2 に記した方法で合成を成し遂げた。化合物 **1** は 3 章で述べた方法で準備した。化合物 **2** は化合物 **1** と 5-トリブチルスタニル-チオフェン-2-カルボキシアルデヒドとのスティルカップリングで得た。**2** とシアノ酢酸とのクネーフェナーゲル縮合によって **3 (BTT)** を高収率で得た。

4.2.3. BTT の UV スペクトル

シアノアクリル酸を有する**BTT**のトルエン中でのUVスペクトルを測定し、Figure 4.2.2に示した。ビチエニル基をもつBDY-5は650 nm 近傍に吸収末端をもつスペクトルを示した。このスペクトルは二つの吸収極大を持ち、低波長側の極大波長は 370 nm ($1.46 \times 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)であり、長波長側のピーク波長は520 nm ($2.55 \times 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)であった。

4.2.4. BTT の電気化学特性 (CV)

BTT の電気化学特性を明らかにするため CV 測定を行った (Figure 4.2.3)。不可逆な酸化波であった。酸化ポテンシャル (HOMO) は順に 0.83 V (vs SCE) であった。これらの値は I^-/I_3^- レドックスポテンシャルエネルギーレベル (0.2 V vs SCE) より十分に正である。CV 測定結果とエタノール中での UV スペクトルの吸収末端から算出した LUMO のポテンシャルは酸化チタンのコンダクションバンドより十分負であった。UV スペクトルと CV 測定から算出したデータは Table 4.2.3 にまとめた。

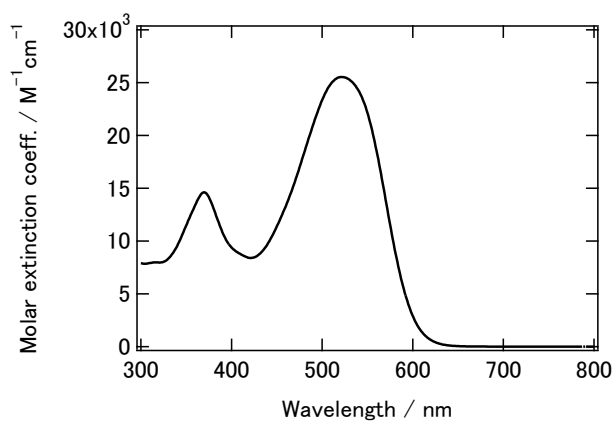


Figure 4.2.3. UV-vis absorption of **BTT** dyes in toluene.

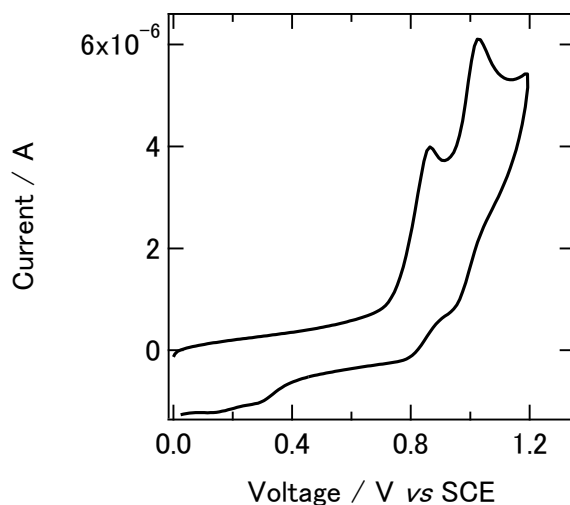


Figure 4.2.3. Cyclic voltammograms of **BTT** in DCM

Table 4.2.3. Spectroscopic and electrochemical data of **BTT**.

	λ (nm) ^a / ε ($10^4\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ^a	E_{0-0} (eV) ^b	E_{ox} (V vs SCE) ^c	$E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ (V vs SCE)
BTT	520 / 2.55	2.25	0.89	-1.36

^a Absorption measured in toluene solution. ^b The 0-0 transition energy, E_{0-0} estimated from the intercept of the normalized absorption spectra of the dyes in toluene. ^c The first oxidation potentials from cyclic voltammetry.

4.2.5 酸化チタン表面での UV スペクトル

4.2.5.1 BPY-3、BPY-3 + BPY-1

酸化チタン表面でのピリジニウム体 **BPY-3** とピリジル体 **BPY-1** の UV スペクトルを測定し、**BPY-3** および **BPY-1** のみの UV スペクトルと比較した(Figure 4.2.4.1)。**BPY-3** (0.5 mM) と **BPY-1** (0.25 mM) を混合させたエタノール溶液に焼結させた酸化チタン膜を浸し、色素を吸着させた。吸着時間は後に述べる DSSC 作製時と同様に 16 時間とした。Figure 4.2.4.1 に黒色実線で表記したスペクトルは、**BPY-3** のみの吸収スペクトルである。**BPY-3** の吸収スペクトル 500 nm 近傍で吸収極大をとった。ピリジル体 **BPY-1** の吸収スペクトルは Figure 4.2.4.1 において黄色実線で表した。このスペクトルは 400 nm 近傍で極大吸収をとった。Figure 4.2.4.1 において黒色点線で表わした **BPY-3 + BPY-1** のスペクトルは 432 nm で極大とする形状であった。この吸収極大波長はピリジル体 **BPY-1** の吸収極大波長とほぼ一致した。点線のスペクトルには 500 nm から 600 nm にかけてふくらみがあり、**BPY-3** の吸収 (Figure 4.2.4.1 の黒色実線のスペクトル) に対応していると考えられる。

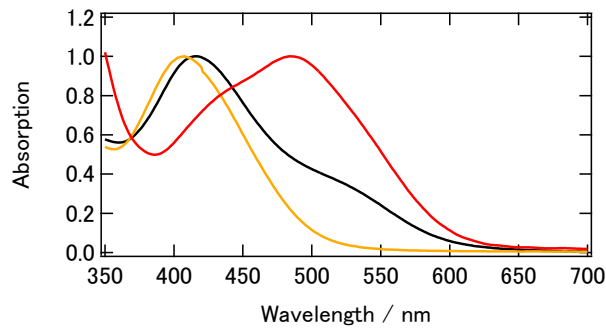


Figure 4.2.5.1. **BDY-3**: red line, **BPY-1** : yellow line, **BPY-3 + BPY-1**: black line.

4.2.5.2 BTT、BTT + BPY-1

酸化チタン表面に **BTT** とピリジル体 **BPY-1** を共吸着させた場合の UV スペクトルを測定し、**BTT** のみの UV スペクトルと比較した。Figure 4.2.4.2 はトルエンを吸着溶媒とした UV スペクトルである。**BTT** (0.3 mM) と **BPY-1** (0.15 mM) を混合させたトルエン溶液に焼結させた酸化チタン膜を浸し、色素を吸着させた。吸着時間は後に述べる DSSC 作製時と同様に 16 時間とした。**BTT** のスペクトルは 800 nm にまで広がっていた。**BTT + BPY-1** のスペクトルは **BTT** のスペクトルと同様に 800 nm 近傍までのブロードな吸収スペクトルを観測することができた。

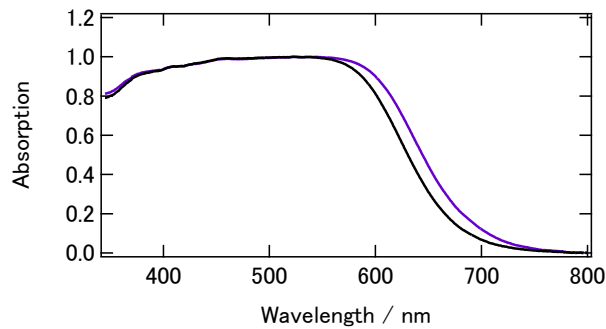


Figure 4.2.5.2. **BTT**: purple line, **BTT + BPY-1**: black line.

4.2.6 DSSC 特性

4.2.6.1 BPY-3、BPY-3 + BPY-1 のDSSC

ヨウ素イオンを対イオンとしたピリジニウム色素**BPY-3**を用いたDSSC、**BPY-3**と**BPY-1**の2種類の色素を用いたDSSCを同一条件で作製し、それらの光電変換特性を比較した。用いた酸化チタン光電極は透明層 (6.5 μm) のものを用いた。Figure 4.2.6.1a は*I-V*カーブであり、Figure 4.2.6.1b はIPCEスペクトルである。各パラメータはTable 4.2.5.1にまとめた。**BPY-3**のみからなるDSSCの短絡電流値は1.46 mA / cm^2 であった。**BPY-3 + BPY-1**のDSSCは**BPY-3**のみのDSSCと比べ短絡電流値が向上した (1.93 mA / cm^2)。Figure 4.2.5.1b に示した(**BPY-3 + BPY-1**)のIPCEスペクトルでは、4.2.4.1の吸収スペクトルと対応した形状をしており、ピリジル体**BPY-1**に対応していると考えられる400-450 nmにおいてスペクトルの極大を観測した。**BPY-3**の開放電圧値は0.51 Vであり、と(**BPY-3 + BPY-1**) の開放電圧値は**BPY-3**のDSSCより高い値を示し、その値は0.53 Vであった。

4.2.6.2 BPY-3とBPY-1の色素吸着比率

BPY-3 + BPY-1のセルにおける色素の吸着量比を明らかにするため、酸化チタン光電極への色素の吸着量を調べた。酸化チタン膜に吸着させた色素をアルキル溶液で脱色し、UV測定によって単位面積あたりのモル吸着量を算出した。ピリジニウム体**BPY-3**のみを吸着させた場合の吸着量は $8.5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。ピリジル体**BPY-1**のみを吸着させた場合の吸着量は $5.6 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。**BPY-3 + BPY-1**色素溶液に酸化チタン膜を浸し、色素を担持させた場合の吸着量は順に、 $4.8 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$ 、 $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。**BPY-3**と**BPY-1**の吸着量比は3 : 2であった。用いた色素溶液は**BPY-3** : **BPY-1** = 2 : 1の比率で調製したものであるため、ピリジル体**BPY-1**の方が酸化チタンに吸着しやすいことが分かった。吸着している色素の総量は $8 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$ であり、**BPY-3**のみを吸着させた場合より僅かに減少した。

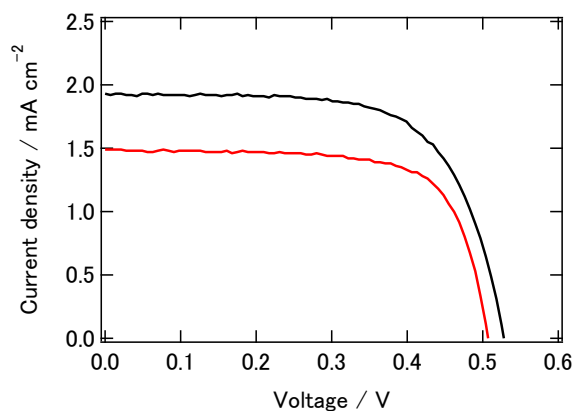


Figure 4.2.6.1a. I - V curve. **BDY-3**: red line, **BPY-3 + BPY-1**: black line.

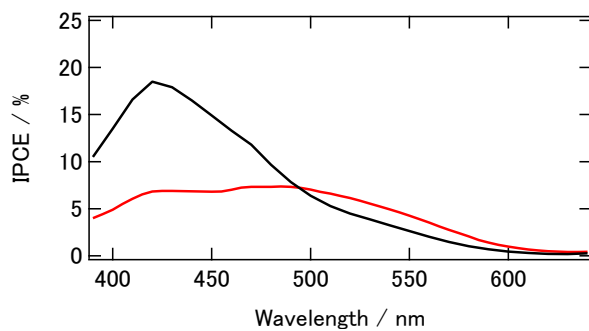


Figure 4.2.6.1b. IPCE spectra. **BDY-3**: red line, **BPY-3 + BPY-1**: black line.

Table 4.2.6.1. Photovoltaic performance of DSSC.

Cell	Absorbed solvent	J_{SC} (mA / cm ²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BPY-3	Ethanol	1.49	0.51	0.72	0.54
BPY-3 + BPY-1	Ethanol	1.93	0.53	0.67	0.68

TiO₂ : transparent (6.5 mm). Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm².
 Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPIImI, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile.

4.2.6.3 多積層酸化チタン光電極を用いた BPY-3 + BPY-1のDSSC特性

単一層酸化チタンを用いたBPY-3 + BPY-1のDSSC (4.2.6.1) において変換効率の向上が観測できたため、多積層酸化チタン (透明層 6 μm 、散乱層 7 μm 、反射層 7 μm) を用いたDSSCを作製した。Figure 4.2.6.3a は*I-V*カーブであり、Figure 4.2.6.3bはIPCEスペクトルである。各パラメータはTable 4.2.6.3にまとめた。BPY-3のみからなるDSSCの短絡電流値は 6.89 mA/cm² であった (3章)。BPY-3 + BPY-1のDSSCはBPY-3のみのDSSCと比べ短絡電流値が僅かに低下した (6.30 mA/cm²)。一方、開放電圧値は0.56 V であり、この値はBPY-1のDSSCの開放電圧値と同程度の値であった。Figure 4.2.6.3b に黒線で示した BPY-3 + BPY-1 のDSSCのIPCEスペクトルの形状はBPY-3とBPY-1のDSSCのIPCEスペクトルを合わせたものであった。

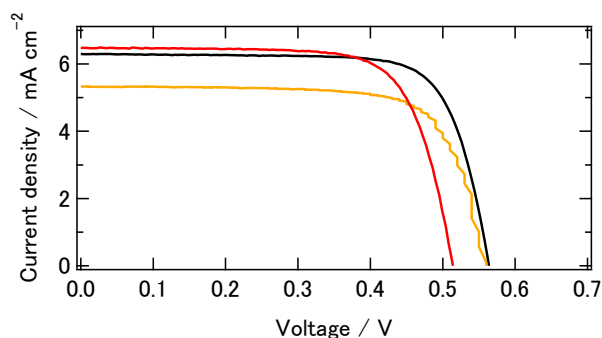


Figure 4.2.6.3a. *I-V* curve. BPY-3: red line, BPY-1 : yellow line, BPY-3 + BPY-1: black line.

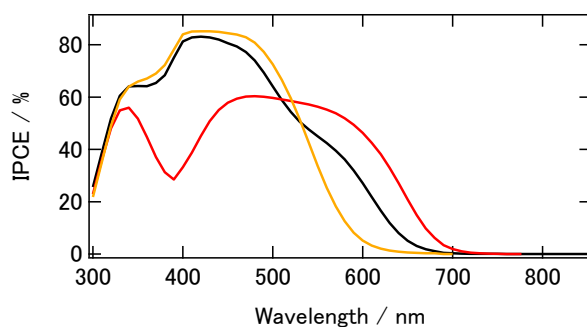


Figure 4.2.6.3b. IPCE spectra. BPY-3: red line, BPY-1 : yellow line, BPY-3 + BPY-1: black line.

Table 4.2.6.3. Photovoltaic performance of DSSC

Cell	Absorbed solvent	J_{sc} (mA / cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
BPY-1	EtOH	5.33	0.56	0.73	2.18
BPY-3	EtOH	6.89	0.5	0.71	2.48
BPY-1 + BPY-3	EtOH	6.30	0.56	0.76	2.72

TiO₂: transparent (6 μm), scattering (7 μm) and reflect (7 μm) layers. Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm². Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPIImI, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile. Adsorbed solvent : ethanol.

4.2.6.4 BTT、BTT + BPY-1 の DSSC

シアノアクリル酸ユニットを電子アクセプター・アンカーパートにもった**BTT**を用いたDSSCを作製した。色素吸着溶媒としてエタノールとトルエンを用いたものをそれぞれ作製したところ、エタノールを用いたDSSCは 2.48 %、トルエンを用いたDSSCは3.11 %でエタノールを用いたDSSCより高い変換効率であった。**BTT**の短絡電流値は8.14 mA / cm²であった。IPCEスペクトルは700 nm以上の長波長領域まで広がっており、酸化チタン表面での吸収スペクトルと対応していた。開放電圧値は0.54 Vであった。製したDSSCの酸化チタン光電極は透明層 (6.5 μm) の単一層で作製した。**BTT + BPY-1**のDSSCの作製ではトルエンを吸着溶媒としたDSSC作製し、それらの光電変換特性を比較した。作製したDSSCの酸化チタン光電極は**BDY-5**の色素のみの時と同様、透明層 (6.5 μm) の単一層で作製した。**BTT**と**BPY-1**を吸着させた酸化チタン半導体電極を用いたDSSCの短絡電流値は5.63 mA / cm²であった。この値は**BTT**のセルよりも低い値である。一方 **BTT + BPY-1** 開放電圧値は 0.62 Vであり、**BTT**のみのセルよりも向上した。*I-V*カーブはFigure 4.2.6.4aに示した。IPCEスペクトルはFigure 4.2.6.4bに示し、単一色素とカクテル色素でのスペクトルの違いを見て取れるようにした。各パラメータはTable 4.2.6.4にまとめた。

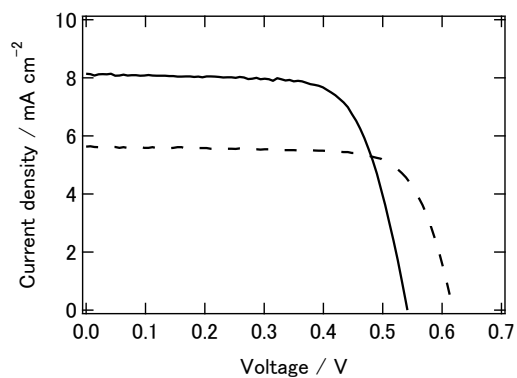


Figure 4.2.6.4a. *I-V* curve. **BTT**: solid line, **BTT + BPY-1**: dotted line.

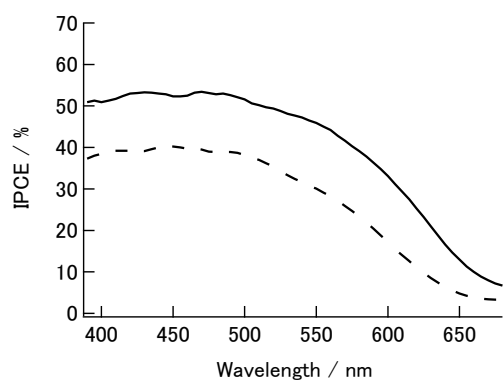


Figure 4.2.6.4b. IPCE spectra. **BTT**: solid line, **BTT + BPY-1**: dotted line.

Table 4.2.6.4. Photovoltaic performance of DSSC

Cell	Absorbed solvent	J_{SC} (mA / cm ²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BTT	Ethanol	6.89	0.5	0.71	2.48
BTT	Toluene	8.14	0.54	0.71	3.11
BTT + BPY-1	Toluene	5.63	0.62	0.74	2.59

TiO₂: transparent (6 mm) layers. Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm². Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPImI, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile.

4.2.6.5 多積層酸化チタン光電極を用いた BTT、BTT + BPY-1 の DSSC

多積層酸化チタン (透明層 6 μm 、散乱層 7 μm 、反射層 7 μm) を用いたDSSCを作製した (Figure 4.2.6.5a、4.2.6.5b、Table 4.2.6.5)。色素の吸着条件は 4.2.6.5 と同じ条件とした。BTTを増感剤として、トルエンを色素吸着溶媒として用いたDSSCの変換効率は 5.02%であった。短絡電流値、開放電圧は順には11.7 mA/cm²、0.59 Vであった。IPCEスペクトルは800 nmの長波長領域まで広がっており、酸化チタン表面での吸収スペクトルと対応していた。BTT + BPY-1のDSSCはBTTのみを用いたDSSCに比べ、短絡電流値、開放電圧値とも減少した。BTT + BPY-1のIPCEスペクトルの形状はBTTのみのDSSCと同様の形状であった。

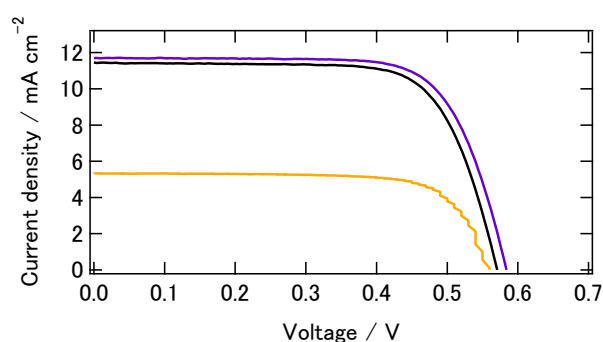


Figure 4.2.6.5a. *I-V* curve. BTT: purple line, BPY-1: yellow line, BTT + BPY-1: black line.

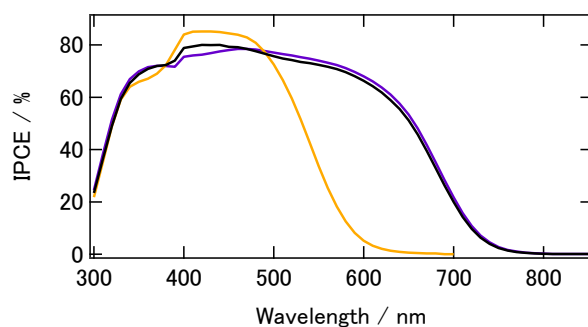


Figure 4.2.6.5a. IPCE spectra. BTT: purple line, BPY-1: yellow line, BTT + BPY-1: black line.

Table 4.2.6.4. Photovoltaic performance of DSSC

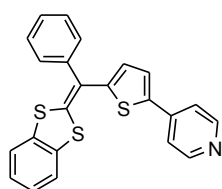
Cell	Absorbed solvent	J_{SC} (mA / cm ²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
BTT	Toluene	11.7	0.59	0.72	5.02
BTT + BPY-1	Toluene	11.4	0.57	0.72	4.79

TiO₂: transparent (6 μm), scattering (7 μm) and reflect (7 μm) layers. Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm². Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPIImI, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile. Adsorbed solvent : toluene

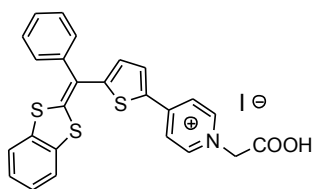
4.3. 本章の結論

本章ではピリジンとカルボン酸の酸化チタンへの吸着サイトの違いを利用することによる変換効率の向上を期待し、実験を行った。ピリジル体BPY-1とBPY-3、BTTを共吸着させたDSSCについて検討した。BPY-1とBPY-3は酸化チタン表面での吸収帯が異なり、組み合わせることで、広い吸収領域を集光できると考えたためである。実際、BPY-1 + BPY-3の吸収スペクトルは、BPY-1、BPY-3の吸収帯を相互補完したものであった。BPY-1 + BPY-3のDSSCはBPY-3のみのDSSCよりも変換効率が向上した。IPCEスペクトルは、BPY-1およびBPY-3のDSSCのスペクトルを融合させた波形であった。ピリジル体BPY-1とBPY-3を共吸着させた場合の色素吸着量の総量はBPY-3のみを吸着させた場合と同程度の総量であることがわかった。BPY-1 + BPY-3のDSSCの開放電圧値が、BPY-3の開放電圧値より向上したのは、2種類のアンカー部位が酸化チタン表面を十分に覆う事で、酸化チタンから、レドックスメディエータへの逆電子移動が抑えられたことに起因すると考える事ができる。

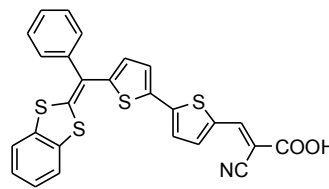
シアノアクリル酸色素BTTとピリジル体BPY-1を共吸着させたDSSCはBTTのみのDSSCに比べ変換効率が低下した。IPCEスペクトルから、BPY-1の酸化チタン表面への吸着量はBTTに比べ、少量であると推測される。変換効率の低下の原因として、色素吸着総量の減少による短絡電流値の低下、または、酸化チタン表面での色素配列が変化したことなどを挙げる事が出来る。



BPY-1



BPY-3



BTT

実験項

Synthesis of compound 1

A solution of benzo[1,3]dithiol-2-yl-tributylphosphonium tetrafluoroborate (2.21 g; 5 mmol) in anhydrous THF (30 mL) was prepared, purged with argon and cooled to -78 °C. To the solution LDA (1.12 M in hexanes) (4.5 mL; 5 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C. Then (5-Bromo-thiophen-2-yl)-phenyl-methanone (1.34 g; 5 mmol) in anhydrous THF (30 mL) was added dropwise and the mixture was stirred up to room temperature. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with a saturated NaCl solution and dried over MgSO_4 . After removal of the solvent, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (hexane : DCM = 1 : 1).

Yield: yellow solid (1.45 g; 3.6 mmol; 72 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.52-28 (m, 6H), 7.16-7.09 (m, 3H), 6.96 (d, 2H), 6.58 (d, 2H).

Synthesis of compound 2

A solution of **1** (1.21 mg; 3 mmol), 5-tributylstannanyl-thiophene-2-carbaldehyde (1.2 g; 3 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (173 mg; 0.15 mmol) in toluene (30 mL) was prepared, purged with argon. 2M K_2CO_3 aq (30 mL) were added and the resulting mixture was refluxed at 100 °C for 12 h. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water and dried over MgSO_4 . The compound was purified by column chromatography on silica gel (hexane : DCM = 1 : 1)

Yield: yellow solid (978 mg; 2.25 mmol; 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 9.84 (s, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.54-7.45 (m, 3H), 7.39-7.35 (m, 3H), 7.26 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 7.19-7.12 (m, 3H), 6.74 (d, 1H).

Synthesis of compound 3 (BTT)

To a solution of **2** (219 g; 0.5 mmol) and 2-cyanoacetic acid (43 mg; 0.5 mmol) in anhydrous MeCN (6 mL) was added piperidine (0.01 mL; 0.10 mmol). The mixture was refluxed for 12 h under argon and then, cooled down to room temperature. After the solvent was evaporated, the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers was washed with water and dried over MgSO_4 . The pure compound was obtained by silica gel column chromatography (DCM : MeOH = 9 : 1).

Yield: red solid (227 mg; 0.47 mmol; 93 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ 18.09 (s, 1H), 17.53 (d, 1H), 17.3-17.25 (m, 3H), 17.23-17.21 (m, 2H), 17.15-17.12 (m, 3H), 17.05-17.02 (m, 1H), 16.53 (d, 1H). High-resolution MS/FAB. Calcd: m/z 500.999 (M)⁺. Found: m/z 500.9983 (M)⁺. Anal. Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_4$: C, 62.25; H, 3.01; N, 2.79. Found: C, 68.93; H, 3.81; N, 3.23. Mp: 236-237 °C.

参照文献

- 1 O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- 2 Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788.
- 3 Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- 4 Chen, C. Y.; Wang, M. K.; Li, J. Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.; Decoppet, J. D.; Tsai, J. H.; Grätzel, C.; Wu, C. G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103.
- 5 Gao, F. F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M. K.; Jing, X. Y.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720.
- 6 Yu, Q.; Wang, Y.; Yi, Z.; Zu, N.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, P. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6032.
- 7 Qu, S. Y.; Hua, J. L.; Tian, H. *Sci. China. Chem.* **2012**, *55*, 677.
- 8 Wu, Y. Z.; Marszalek, M.; Zakeeruddin, S. M.; Zhang, Q.; Tian, H.; Grätzel, M.; Zhu, W. H. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8261.
- 9 Marszalek, M.; Nagane, S.; Ichake, A.; Humphry-Baker, R.; Paul, V.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7921.
- 10 Agosta, R.; Grisorio, R.; De Marco, L.; Romanazzi, G.; Suranna, G. P.; Gigli, G.; Mance, M. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 9451
- 11 Kono, T.; Murakami, T.N.; Nishida, J.; Yoshida, Y.; Hara, K.; Yamashita, T.; *Org. Electron.*, **2012**, *13*, 3097.
- 12 Mathieu, M.; Primet, M.; Pichat, P.; *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 1221.
- 13 Zaki, M.I.; Hasan, M.A.; Al-Sagheer, F.A.; Pasupulety, L.; *Colloids and Surfaces A* **2001**, 261.
- 14 Mohamed, M. M.; Bayoumy, W. A.; Khairy, M.; Mousa, M. A.; *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 174-183.
- 15 Ooyama, Y.; Inoue, S.; Nagano, T.; Kushimoto, K.; Ohshita, J.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Harima, Y. *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 7429.

5 章

1,3-ジチオール-2-イリデン色素の置換基効果

要約

ベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンおよびメチルチオ-1,3-ジチオール-2-イリデンを電子ドナーパートとした有機色素を合成した。メチルチオ-1,3-ジチオールユニットを有した色素はベンゾ-1,3-ジチオールユニットを有する色素に比べ、光吸収スペクトルが長波長化した。メチルチオ-1,3-ジチオール-2-イリデンを電子ドナーパートとして有し、 π スペーサーとしてチエニル基を有する色素からなる DSSC は比較的良好な短絡電流値を示した。

5.1 序論

ナノポーラス酸化チタンを光電極とした色素増感太陽電池 (DSSCs) は、低コストでの電力供給やデバイス構築が容易なため注目を集めている^{1,2}。DSSCs を構成する色素は光増感や電子注入において重要な役割をもち、その特性は光電変換特性を決定する重要な鍵である。これまでルテニウム錯体やポルフィリン系色素のような金属含有色素が合成され、DSSCs に応用されてきた^{3,4}。ポルフィリン系色素において 12.3 % の高い光電変換効率が報告されている⁵。しかしながら、金属含有色素は合成・精製が困難であり、コストがかかるといった問題点がある。このような背景から金属を含まない、金属フリーの有機色素への関心がより高まっている。有機色素はモル吸光度が大きく、構造のモディフィケーションが容易であるといった優位点がある。有機色素は十分に太陽光を吸収し、光電極に電子を注入するために、D- π -A 型の分子が設計され、トリフェニルアミンやカルバゾール、フェノチアジン、インドリンといったアミンを含んだ電子ドナーパートを用いたものがほとんどである⁶。非アミン系ユニットを電子ドナーパートに用いた色素についての報告は僅かである。1,3-ジチオール-2-イリデンは強い電子ドナー性をもっており、D- π -A 型化合物のドナーパートとして用いた化合物の報告がされている⁷。しかしながら、DSSC の応用のための D- π -A 型色素の報告は極稀で、研究が進んでいない⁸。本章ではベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンを電子ドナーユニットに用いた D- π -A 型色素 **1a**, **b** およびメチルチオ-1,3-ジチオール-2-イリデンを電子ドナーユニットに用いた D- π -A 型色素 **2a**, **b** を設計した。**1a** および **2a** はフェニルを π スペーサーとして有した色素であり、**1b** および **2b** はフェニル基より電子リッチなチエニル基を有した色素である。

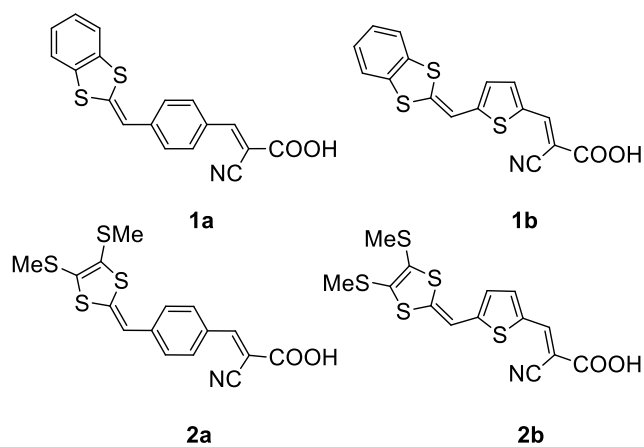


Figure 6.1. Molecular structure.

5.2 結果と考察

5.2.1 理論計算

BDY 色素の構造と電子状態を予測するため理論計算 (B3LYP/6-31G(d)) を行った。Figure 6.2.1.1~4 は BDY 色素のフロンティア軌道である。HOMO 軌道は 1,3-ジチオール-2-イリデンユニット中心に分布しており、LUMO 軌道はシアノアクリル酸ユニット側に分布している。HOMO 軌道が酸化チタンの離れた部分に分布し、LUMO 軌道が酸化チタンの近くに分布していることから、酸化チタンへの効率のよい電荷注入が期待できる。

5.2.2 化合物の合成

Figure 5.2.1に示した4つの色素の合成はScheme 5.2.2に示したように複数の反応を組み合わせて行った⁹。色素の合成に必要なホスホニウム塩は報告されている方法に従い合成した。各化合物はNMRスペクトルおよびMSスペクトルにより同定した。

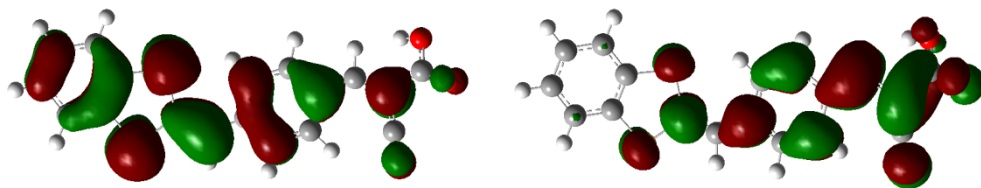


Figure 5.2.1.1. HOMO orbital and LUMO orbitals of 2-methylene-benzo[1,3]dithiole dye **1a**.

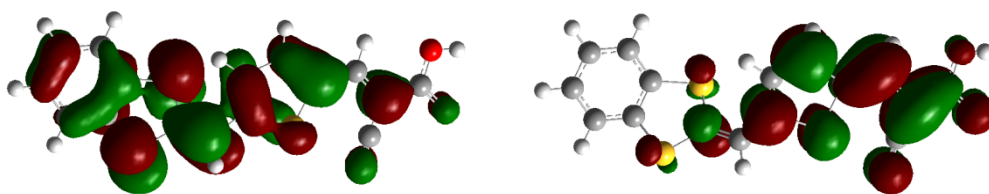


Figure 5.2.1.2. HOMO orbital and LUMO orbitals of 2-methylene-benzo[1,3]dithiole dye **1b**.

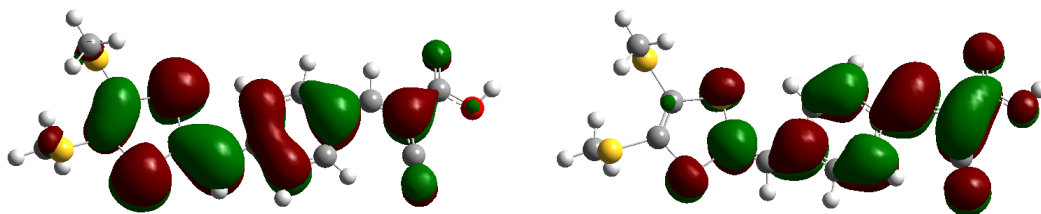


Figure 5.2.1.3. HOMO orbital and LUMO orbitals of 2-methylene-benzo[1,3]dithiole dye **2a**.

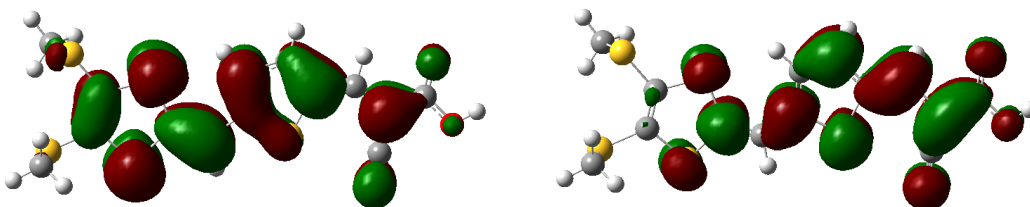
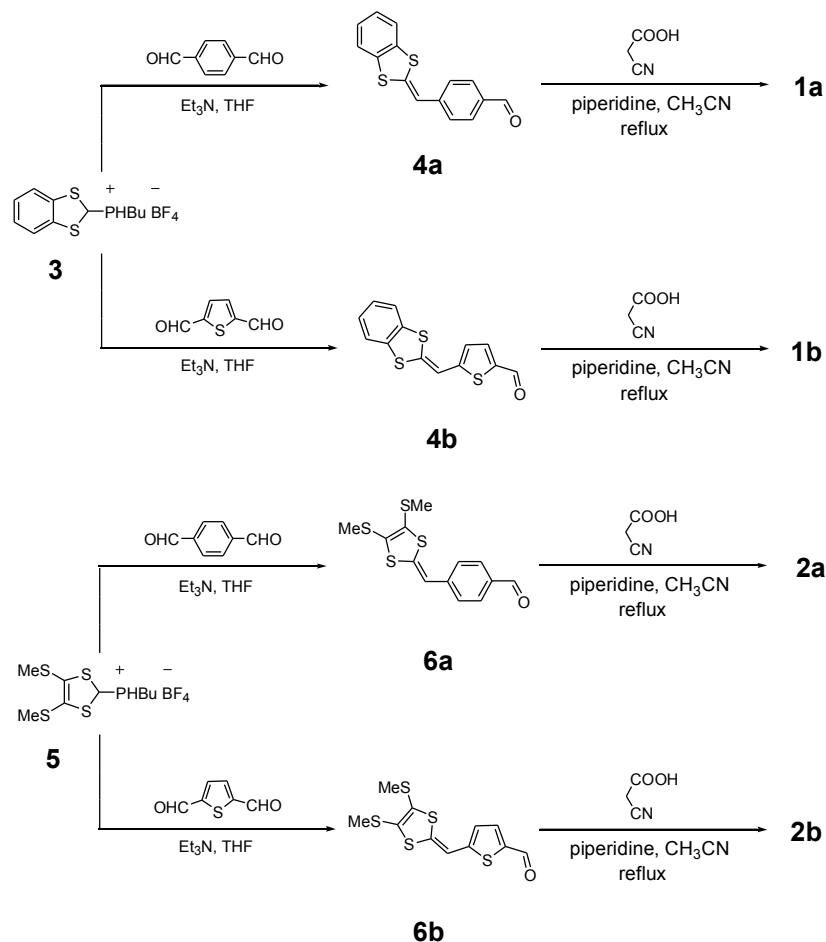


Figure 5.2.1.4. HOMO orbital and LUMO orbitals of 2-methylene-benzo[1,3]dithiole dye **2b**.



Scheme 5.2.2.

5.2.3 UV スペクトル

Figure 5.1 に示した 1,3-ジチオール-2-イリデン色素の THF 中での吸収スペクトルを測定した (Figure 5.2.3.1)。ベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンを電子ドナーパート、フェニル基を π スペーサーとしてもつ **1a** は THF 中において、441 nm を吸収極大波長とするスペクトルであった。 π スペーサーをチエニル基に置換した **1b** の吸収スペクトルの吸収極大波長は **1a** に比べ長波長シフトした (486 nm)。チエニル基はフェニル基よりも電子豊富なユニットであることに加え、1,3-ジチオールユニット-チエニル基は平面性が高いためであると考えられる。**2a** は電子ドナー性をもつメチルチオ基で化学修飾したメチルチオ-1,3-ジチオール-2-イリデンを電子ドナーパートとした **2a** はベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンを電子ドナーパートとした **1a** より長波長側に吸収極大をもつ吸収スペクトルであった。チエニル基を π スペーサーとしてもつ **2b** は **2a** よりさらに長波長側に吸収極大をもつ吸収スペクトルであった。4つの吸収スペクトルの吸収末端

波長は 550 – 600 nm の範囲であった。SMe-1,3-ジチオール-2-イリデンをもつ **2a** はベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンをもつ **1a** より吸収末端波長は長波長シフトした。同様に、**2b** の吸収末端波長は **1b** より長波長側で観測した。

4 つの 1,3-ジチオール-2-イリデン色素の酸化チタン表面上での吸収スペクトルを測定した。4 つの色素の吸収スペクトルの吸収極大波長は THF 溶液中でのものと比べいずれもブルーシフトした。最も短波長シフトした色素は **1b** であり(56 nm)、次いで短波長シフトした色素は **1a** であった(42 nm)。**2a** および **2b** の短波長シフトは順に 16 nm、26nm であった。**2a** および **2b** は分子内にメチルチオ基を有しているため、色素-色素間の凝集を抑える事ができたと考える事ができる。

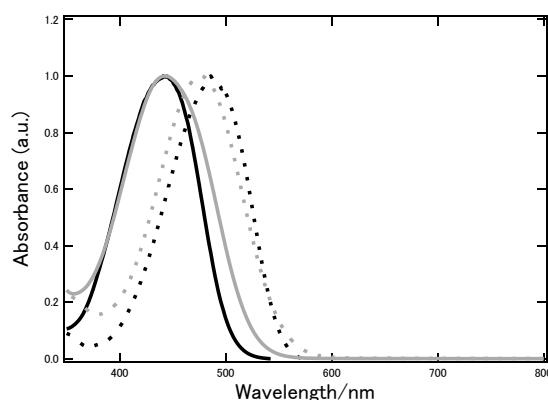


Figure 5.2.3.1 UV-vis absorption spectra of the dyes **1a** (black solid line), **1b** (black dotted line), **2a** (gray solid line), **2b** (gray dotted line) in THF.

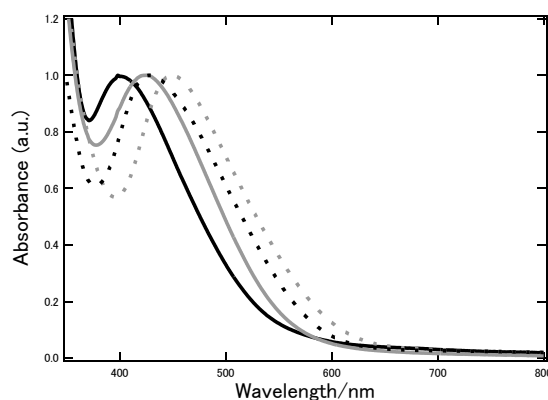


Figure 5.2.3.2 UV-vis absorption spectra of the dyes **1a** (black solid line), **1b** (black dotted line), **2a** (gray solid line), **2b** (gray dotted line) on TiO₂.

5.2.4 電気化学特性 (CV)

BDY 色素の軌道エネルギーレベルを実験的に決定するために、CV 測定を行った (Figure 5.2.4.1~4)。DMF を溶媒として用い、支持電解質には TBAPF₆ を用いた。フェニル基を π スペーサーにもつ色素 **1a** および **2a** は不可逆な酸化波であった。よって HOMO に対応する第一酸化ポテンシャル E_{ox} は $E_{pa} - 0.03$ (V) で算出した。一方チエニル基を π スペーサーとした **2a** および **2b** は可逆な酸化波であった。酸化電位は順に **2b** (1.01 V vs SCE) < **2a** (0.91 V vs SCE) < **1b** (0.85 V vs SCE) < **1a** (0.83 V vs SCE) であった。これらの値は I⁻/I₃⁻ レドックスポテンシャルエネルギーレベル (0.2 V vs SCE) より十分に正であった。CV 測定結果とエタノール中での UV スペクトルの吸収末端から算出した 4 つの色素の LUMO のポテンシャルは酸化チタンのコンダクションバンドより十分負な値であった。したがって、励起状態の色素から、酸化チタンへの電子注入は効率よく行われると考えられる。UV 測定と CV 測定結果は Table 5.2.4 にまとめた。

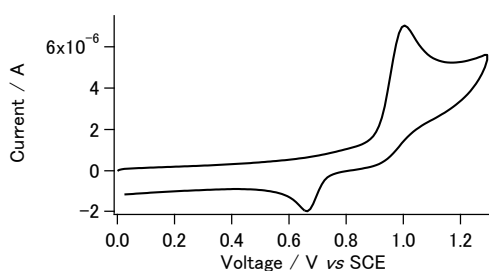


Figure 5.2.4.1. Cyclic voltammograms of **1a**

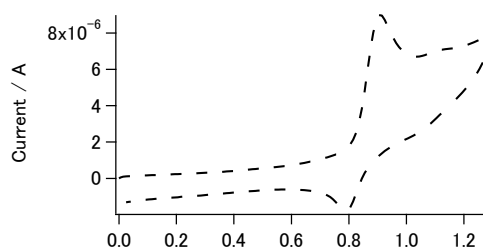


Figure 5.2.4.1. Cyclic voltammograms of **1b**

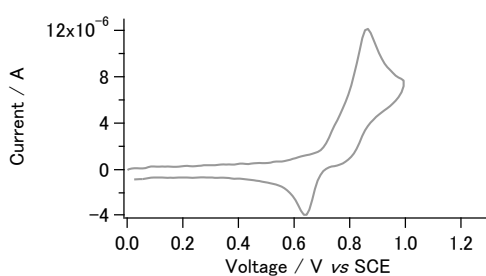


Figure 5.2.4.1. Cyclic voltammograms of **2a**

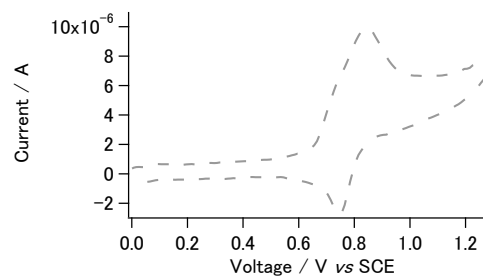


Figure 5.2.4.1. Cyclic voltammograms of **2b**

Table 5.2.4. Photophysical and electrochemical properties.

Dye	1a	1b	2a	2b
λ_{max} (nm) ^a	441	486	443	476
λ_{max} (nm) ^b	399	430	427	450
ϵ / (104M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	2.94	3.77	2.59	2.11
E_{0-0} (eV) ^c	2.33	2.19	2.18	2.07
E_{ox} (V vs SCE) ^d	1.01	0.91	0.85	0.83
E_{ox}^* (V vs SCE) ^e	-1.32	-1.28	-1.33	-1.24

^a In THF solution. ^b On TiO₂. ^c The 0-0 transition energy, E_{0-0} estimated from the intercept of the normalized absorption spectra of the dyes in THF. ^d The first oxidation potentials from cyclic voltammetry. ^e $E_{0-0} - E_{\text{ox}}$.

5.2.5 DSSC 特性

Figure 5.2.3.2 に示した酸化チタン表面において最も低波長側に吸収をもつ **1a** と最も長波長側に吸収をもつ **2b** を用いて DSSC を作製した。**1a** はベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンを電子ドナーパートとして持ち、フェニル基を π スペーサーとして有する色素である。**2b** は SMe-1,3-ジチオール-2-イリデンをドナーパートに、チエニル基を π スペーサーとして有する色素である。電解質溶液には 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPImI), 0.1M LiI, 0.05M I₂, 0.5M *tert*-butylpyridine (TBP) のアセトニトリル溶液を用いた。測定は AM1.5G の太陽光シミュレータの条件下で行った。Table 5.2.5 は各パラメータをまとめた。短絡電流値は **1a** (4.39 mA / cm²) < **2b** (7.06 mA / cm²) であった。一方短絡電流値は **2b** (0.45 V) < **1a** (0.52 V) であった。**2b** からなる DSSC の短絡電流値が **1a** より高い値を示したのは、**2b** の吸収スペクトルが **1a** のそれにくらべ、長波長領域に及んでいることと一致した(Figure 5.2.3.2)。**1a** は 1,3-ジチオール-2-イリデン・フェニル基間の小さいねじれのため、色素分子のバルキーさが酸化チタンから、レドックスメディアータへの逆電子移動を抑制したと考える事ができる。一方、**2b** は 1,3-ジチオール-2-イリデン・フェニル基間の平面性が高いと考えられるため、逆電子移動が行われやすいと考えられる。

Table 5.2.5. Photophysical and electrochemical properties.

Cell	J_{SC} (mA / cm ²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
1a	4.39	0.52	0.58	1.31
2b	7.06	0.45	0.59	1.88

TiO₂: transparent (5.5 μm). Light intensity & mask area : AM 1.5G (100mW/cm²) and 0.16 cm².

Electrolyte : 0.05 M of I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M of DMPImI, 0.5 M of 4-*tert*-butylpyridine in acetonitrile.

Adsorbed solvent : THF.

5.3 本章の結論

本章ではベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンユニットおよびメチルチオ-1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを電子ドナーパートとして有する D- π -A 型色素 **1a**, **1b**, **2a**, **2b** を開発し、それらの光学特性、電気化学特性および DSSC 特性を明らかにした。メチルチオ基は電子ドナー性があることから **2a** および **2b** は **1a**, **1b** に比べ、酸化ポテンシャルがよりポジティブであることが分かった。メチルチオ-1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを有する色素 (**2a**, **2b**) はベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを有する色素に比べ、吸収スペクトルは長波長化ことがわかった。チエニル基を π スペーサーとする **2b** からなる DSSC は短絡電流値 7.06 mA / cm⁻² 示した。

実験項

Synthesis of compound 4a

Under argon atmosphere, triethylamine (10 ml) were added to the solution of benzene-1,4-dicarbaldehyde (240 mg, 1.8 mmol) and benzo [1,3] dithiol-2-yl-tributyl-phosphonium tetrafluoro borate (796 mg, 1.8 mmol) in THF. After being stirred at room temperature for 16h, solvent was removed under reduced pressure to give the residue. The product was washed with water, extracted with CH₂Cl₂, dried over MgSO₄, concentrated under reduced pressure to give the crude product. The crude product was purified by column chromatography (hexane/dichloromethane) to obtain **4a** (227 g, 1.03 mmol, 57 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.97 (s, 1H), 7.88 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.29 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 6.63 (s, 1H).

Synthesis of compound 4b

Under argon atmosphere, triethylamine were added to the solution of thiophene-2,5-dicarbaldehyde (280 mg, 2 mmol) and benzo[1,3]dithiol-2-yl-tributyl-phosphonium tetrafluoro borate (885 mg, 2 mmol) in THF. After being stirred at room temperature for 16 h, solvent was removed under reduced pressure to give the residue. The product was washed with water, extracted with CH₂Cl₂, dried over MgSO₄, concentrated under reduced pressure to give the crude product. The crude product was purified by column chromatography (hexane/dichloromethane) to obtain **4b** (337 mg, 1.22 mmol, 61 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.89 (s, 1H), 7.69 (d, 2H), 7.61-7.57 (m, 2H), 7.30-7.26 (m, 2H), 6.99 (d, 2H), 6.87 (s, 1H).

Synthesis of compound 1a

Under argon atmosphere, piperidine (0.16ml, 1.60mmol) were added to the solution of **6a** (500 mg, 1.60 mmol) and cyanoacetic acid (270 mg, 3.20 mmol) in acetonitrile. After being stirred at reflux for 3 h, solvent was removed under reduced pressure to give the residue. The crude product was purified by column chromatography (dichloromethane/MeOH) to obtain **2a** (460 mg, 1.21 mmol, 75%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.26 (s, 1H), 8.10 (d, 2H), 7.61-7.59 (m, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.29-7.26 (m, 2H), 6.95 (s, 1H). E.A.Found: C, 64.07; H 3.29; N, 4.15; S, 19.01, Calcd.For (C₁₈H₁₁NO₂S₂): C, 63.93; H, 3.44; N, 4.07; S, 19.06.

Mp: 289-290 °C.

Synthesis of compound 1b

Under argon atmosphere, piperidine (0.5ml, 0.5mmol) were added to the solution of **6b** (96 mg, 0.3 mmol) and cyanoacetic acid (130 mg, mmol) in acetonitrile. After being stirred at reflux for 12 h, solvent was removed under reduced pressure to give the residue. The crude product was purified by column

chromatography (dichloromethane/MeOH) to obtain **2b** (70 mg, 0.18 mmol, 61%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.06 (s, 1H), 7.67 (d, 2H), 7.62-7.57 (m, 2H), 7.30-7.27 (m, 2H), 7.23 (s, 1H), 7.09 (d, 2H).

E.A. Found: C, 55.95; H 2.64; N, 4.08; S, 28.01, Calcd. For (C₁₆H₉NO₂S₃): C, 55.79; H, 2.52; N, 4.06; S, 28.08.

Mp: 283-284 °C

Synthesis of compound 6a

Under argon atmosphere, Triethylamine (9.36 ml,) were added to the solution of benzene-1,4-dicarbaldehyde (1.35 g, 10.1 mmol) and (4,5-Bis-methylthio-1,3-dithiolr-2-yl) tirbutylphosphonium tetrafluoroborate (325 g, 6.71 mmol) in THF (50 ml). After being stirred at room temperature for 16h, solvent was removed under reduced pressure to give the residue. The product was washed with water, extracted with CH₂Cl₂, dried over MgSO₄, concentrated under reduced pressure to give the crude product. The crude product was purified by column chromatography (hexane/dichloromethane) to obtain **6a**.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.95 (s, 1H), 7.86 (d, 2H), 7.33 (d, 2H), 6.54 (s, 1H), 2.46 (s, 6H).

Synthesis of compound 6b

Under argon atmosphere, triethylamine (3 ml) were added to the solution of thiophene-2,5-dicarbaldehyde (280 mg, 2 mmol) and (4,5-Bis-methylthio-1,3-dithiolr-2-yl) tirbutylphosphonium tetrafluoroborate (969 mg, 2 mmol) in THF (10 ml). After being stirred at room temperature for 16 h, solvent was removed under reduced pressure to give the residue. The product was washed with water, extracted with CH₂Cl₂, dried over MgSO₄, concentrated under reduced pressure to give the crude product. The crude product was purified by column chromatography (hexane/dichloromethane) to obtain **6b**.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.85 (s, 1H), 7.68 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 6.79 (s, 1H), 2.46 (s, 6H).

Synthesis of compound 2a

Under argon atmosphere, piperidine (0.1 ml) was added to the solution of **6a** (500 mg, 1.60 mmol) and cyanoacetic acid (272 mg, 3.20 mmol) in acetonitrile. After being stirred at reflux for 3 h, the solvent was removed under reduced pressure to give the residue. The crude product was purified by column chromatography (dichloromethane/MeOH) to obtain **2a** (455 mg, 1.2 mmol, 75%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.04 (s, 1H), 7.99 (d, 2H), 7.36 (d, 2H), 6.84 (s, 1H), 2.47 (s, 6H).

E.A. Found: C, 50.42; H 3.49; N, 3.61, Calcd. For (C₁₆H₁₃NO₂S₄): C, 50.63; H, 3.45; N, 3.69.

Mp: 212-213 °C

Synthesis of compound **2b**

Under argon atmosphere, piperidine (0.5 ml, 0.5 mmol) was added to the solution of **6b** (96 mg, 0.3 mmol) and cyanoacetic acid (75 mg, 0.9 mmol) in acetonitrile. After being stirred at reflux for 12 h, the solvent was removed under reduced pressure to give the residue. The crude product was purified by column chromatography (dichloromethane/MeOH) to obtain **2b** (96 mg, 0.25 mmol, 83%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.19 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.06 (s, 1H), 2.47 (s, 6H).

E.A. Found: C, 43.55; H 2.85; N, 3.60, Calcd. For (C₁₄H₁₁NO₂S₅): C, 43.61; H, 2.88; N, 3.63.

Mp: 216-217 °C

参考文献

- 1 a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737. b) M. Grätzel, *Nature*, **2001**, 414, 338. c) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
- 2 A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- 3 Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. R. Durrant, D. R. Klug *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 1198.
- 4 M. Ju, W. Liang, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 14899.
- 5 A. Yella, H. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, **2011**, 334, 629.
- 6 a) N. Koumura, Z. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14256. b) S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M. H. Lee, J. Park, K. Kim, N. G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 4887. c) G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 2198. d) D. Cao, J. Peng, Y. Hong, X. Fang, L. Wang, H. Meier *Org. Lett.* **2011**, 13, 1610. e) S. H. Kim, H. W. Kim, C. Sakong, J. Namgoong, S. W. Park, M. J. Ko, C. H. Lee, W. I. Lee, J. P. Kim, *Org. Lett.* **2011**, 13, 5784.
- 7 a) S. Inoue, Y. Aso, T. Otsubo, *Chem. Commun.* **1997**, 1105. b) A. J. Moore, A. Chesney, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. F. Kelly, J. A. K. Howard, I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, G. Meshulam, G. Berkovic, Z. Kotler, R. Mazon, V. Khodorkovsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2671.
- 8 a) M. Komatsu, K. Tamaki, J. Nakazaki, S. Uchida, T. Kubo, H. Segawa, *ECS Trans.* **2009**, 25, 65
b) S. Wenger, P. Bouit, Q. Chen, J. Teuscher, D. D. Censo, R. Humphry-Baker, J. Moser, J. L. Delgado, N. Martí'n, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5164. c) K. Guo, K. Yan, X. Lu, Y. Qiu, Z. Liu, J. Sun, F. Yan, W. Guo, S. Yang, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2214.
- 9 Y. Yamashita, M. Tomura, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 168, 427.

6章 総括

色素増感太陽電池 (DSSC) の酸化チタン光電極の増感剤となる有機色素について研究を行い、本編では有機色素設計指針、合成、DSSC 特性について述べてきた。本章では本研究の総括を行う。

2章では、1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを電子ドナーパートとして有する D- π -A 型色素を合成し、DSSC特性の関係について明らかにした。半導体電極(TiO₂など)上での色素の配列・配向や色素分子間相互作用が、短絡電流値 (J_{sc})、解放電圧値 (V_{oc})、変換効率(η)に及ぼす影響について明らかにするために4種の色素を合成し、特性を調べたところ1,3-ジチオール-2-イリデンに隣接するビニル位にフェニル置換基の導入が変換効率の向上に効果があることを明らかにした。短絡電流値、開放電圧値が向上したことからフェニル置換基は色素の凝集による集光性の失活の防止と、逆電子移動の抑制に効果があることが分かった。

3章では、ピリジンおよびピリジニウム-N-カルボキシメチルユニットとして電子アクセプター・アンカーユニットを有する色素分子を合成し、DSSC 特性を明らかにした。ピリジル色素はピリジンユニットの電子アクセプター性が強くないため、幅広い光吸収帯を有していなかった。ピリジル体色素からなる DSSC は高い短絡電流値を示さなかったが、比較的高い開放電圧値を示した。臭素イオンを対イオンとしたピリジニウム体色素およびヨウ素を対イオンとしたピリジニウム体色素はエタノール中で比較的広い吸収帯を示した。酸化チタン表面では、対イオンの違いで異なる吸収スペクトルを示した。ヨウ素を対イオンとして有するピリジニウム体色素からなる DSSC は最も高い短絡電流値を示した。

4章では、2種類の色素を組み合わせたカクテル DSSC について検討した。酸化チタン表面には、ブレンステッド酸サイトおよびルイス酸サイトが存在する。カルボン酸はブレンステッド酸サイトに化学吸着し、ピリジンのNの孤立電子対はルイス酸サイトへの化学吸着が進行しやすいと考えられることを利用することで DSSC の効率化を狙った。カルボキシルをアンカーパートとするピリジニウム-N-カルボキシメチルユニットを有する色素とピリジル体色素を吸着させた酸化チタン光電極を用いた DSSC は短絡電流値および開放電圧値の向上が見られた。シアノアクリル酸を有する色素とピリジル体色素を用いた DSSC はシアノアクリル酸色素のみの DSSC に比べ、短絡電流値の減少を観測したが、開放電圧値は向上した。

5章では1,3-ジチオール-2-イリデンユニットの置換基効果について調べた。メチルチオ-1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを有する D- π -A 型色素とベンゾ-1,3-ジチオール-2-イリデンユニットを有する D- π -A 型色素を合成し、比較したところ、メチルチオ置換基を有する色素は吸収が長波長化した。 π スペーサーとしてチエニル基を挿入した色素では、ベンゾ-、メチルチオ- の違い

に関わらず、比較的幅広い吸収帯が観測できた。

高効率な色素増感太陽電池 (DSSC) を実現するための重要なことの一つは幅広い吸収帯を有し、酸化チタン光電極への効率的な電子注入が可能な色素の開発である。本研究では、このような色素開発の指針を見出すために、1,3-ジチオール-2-イリデン誘導体の分子構造と DSSC 特性の関係、新しい電子アクセプター・アンカーユニットの性質、置換基効果について明らかにした。1,3-ジチオール-2-イリデン骨格は 4,5 位へ様々な置換基の導入が可能であり、DSSC の増感剤として有望であると考えられる。本編の 5 章において、メチルチオ置の置換基効果によって吸収スペクトルが長波長化することを述べた。分鎖アルキルチオ基の導入や、 π 共役系の拡張などによって、増感剤として優れた 1,3-ジチオール-2-イリデン誘導体色素の創出が可能である。

ここまでの研究を通じて D- π -A 型化合物の光学特性や電気化学特性およびこれらを用いた DSSC 特性に関する知見を得る事ができた。色素の設計・合成に加え、DSSC デバイスの作製・評価を行うことができたのは、研究室内外で様々な方々の協力があったことである。

文末ではあるが、敬意と感謝を表す。

本論文の内容に関する論文

A. Wada, J. Nishida, M. M. Maitani, Y. Wada, Y. Yamashita

“Dye-sensitized Solar Cells Based on 1,3-Dithiol-2-ylidene Derivatives: Substituent and π -Spacer Effects on the Efficiency”, *Chem. Lett.*, **43**, 296-298 (2014)

(2 章)

その他の論文

K. Sugii, K. Takai, S. Uji, T. Terashima, H. Akutsu, A. Wada, S. Ichikawa, J. Yamada, T. Enoki,

“Magnetic and Transport Properties in π -*d* System κ -(BDH-TTP)₂FeCl₄”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 124709–1–8 (2013).

K. Sugii, K. Takai, S. Uji, T. Terashima, H. Akutsu, A. Wada, S. Ichikawa, J. Yamada, T. Mori, T. Enoki,

“Crystal Structure and Physical Properties of π -*d* System κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 054706–1–10 (2013).

K. Sugii, K. Takai, S. Uji, T. Terashima, H. Akutsu, A. Wada, S. Ichikawa, J. Yamada, T. Enoki,

“Magnetic Torque Studies of π -*d* System κ -(BDH-TTP)₂FeX₄ (X = Br, Cl)”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 023704–1–4 (2014).

謝辞

色素増感太陽電池の作製、評価にあたり、多大なる協力をいただきました、東京工業大学大学院 理工学研究科の和田雄二先生、米谷真人先生、信州大学材料工学課程の木村睦先生、河野隆広先生に感謝いたします。

色素増感太陽電池の評価にあたり、装置を快く使っていただきました東京工業大学 像情報工学研究所 半那純一先生、飯野裕明先生に感謝いたします。

核磁気共鳴装置(NMR)等を快く使っていただきました東京工業大学大学院 総合理工学研究科 富田育義先生に感謝いたします。

化合物の同定および分析にあたっては 東京工業大学分析支援センター センター長福島孝典先生、石川薫代博士、原知恵子氏に感謝いたします。

兵庫県立大学大学院の西田純一先生には本学在籍時に研究において様々な助言をいただきました。感謝いたします。

最後に、博士研究において研究を行わせていただき、ご指導いただきました 東京工業大学大学院 総合理工学研究科 山下敬郎先生に感謝いたします。