

# トリフルオロメチルチアゾール系色素に関連した新規色素の合成と 色素増感太陽電池への応用

岩田 理\*<sup>1</sup>, 小林 進太郎\*<sup>2</sup>, 田中 潔\*<sup>3</sup>

## Synthesis of Novel Dyes Relating to Trifluoromethylthiazole-dyes and Their Applications to Dye-sensitized Solar Cells

Satoru IWATA \*<sup>1</sup>, Shintaro KOBAYASHI \*<sup>2</sup>, Kiyoshi TANAKA \*<sup>3</sup>

(Received September 17, 2013)

### 1. はじめに

クリーンエネルギー開発の一環として、太陽電池（太陽光発電）は近年注目されている分野である。色素増感太陽電池 (DSC)<sup>[1]</sup>はシリコン太陽電池に比べ、多様な構造を構築することができる。

色素増感太陽電池に用いられる増感色素はFig. 1 に示す様にドナー部位、 $\pi$ スペーサー、アクセプター部位からなり、色素が光励起されることによりドナー部位からアクセプター部位へ電子の流れが生じる構造である。

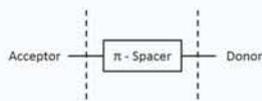
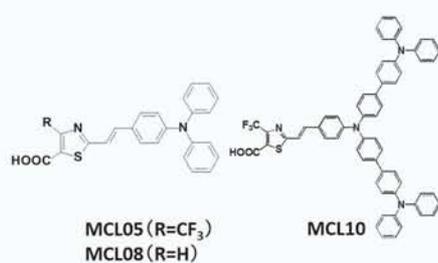


Fig. 1 Basic structure of organic dye for DSC.

我々は新しいアクセプター部位としてトリフルオロメチルチアゾールカルボン酸に着目して、増感色素を開発



し、その有用性について報告している[2]。特に、 $\pi$ スペーサーがエチレンである

MCL05のドナー部位を拡張したMCL10は光電変換効率 $\eta$ が3.8%という比較的高い性能を示した。

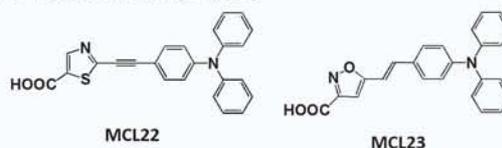
\*<sup>1</sup>: 共通基礎 助教 (iwata@st.seikei.ac.jp)

\*<sup>2</sup>: 理工学研究科理工学専攻博士前期課程修了

\*<sup>3</sup>: 共通基礎 教授 (tanaka@st.seikei.ac.jp)

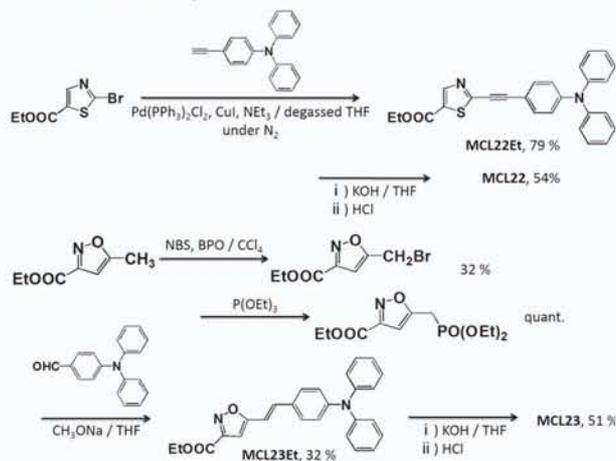
### 2. 目的

本研究では $\pi$ スペーサー部位をアセチレンに変換した増感色素 (MCL22)、およびアクセプター部位をイソキサゾールとした新規色素 (MCL23)を合成し、光特性、光電変換特性などをチアゾール-エチレン型色素と比較検討することを目的とした。



### 3. 合成

MCL22は園頭-萩原クロスカップリング反応、MCL23はホーナー・ワズワース・エモンズ反応により合成を行った (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis of dyes.

#### 4. 色素のエネルギーレベルの評価

増感色素として有効に機能するには、色素が電子的な Push-Pull 構造を持つこと、HOMO エネルギー準位が電池セル内の電解質の酸化還元ポテンシャル(-4.6eV)より低いこと、LUMO のエネルギー準位が TiO<sub>2</sub> 半導体の伝導体の順位(-3.7eV)より高いことが求められる。分子軌道計算シミュレーションと色素の UV-vis 吸収スペクトルおよび酸化電位から算出した結果を Table 1 に示した。

Table 1 Energy levels of dyes (eV).

Dye	Calc <sup>*a</sup>	Calc <sup>*a</sup>	LUMO <sup>*b</sup>	HOMO <sup>*c</sup>
	LUMO	HOMO		
MCL22	-2.29	-5.29	-2.69	-5.35
MCL23	-2.06	-5.23	-2.49	-5.26

E (eV) = -[E (vs. NHE)+4.2].

\*a Optimized using DFT with B3LYP 6-31G\*.

\*b, c Evaluated by the measured E<sub>red</sub>(\*b) and E<sub>ox</sub>(\*c).

どちらの色素もエネルギーレベルの要件を満たしていることが判った。LUMO 軌道の電子分布をシミュレーションすると、電子がカルボン酸に局在化していることが明らかになり、励起状態で半導体電極に電子が流れ込む Push-Pull 構造を有していることも明らかとなった。

#### 5. 色素の光学特性

MCL22、MCL23 および比較色素の MCL05、MCL08 について、溶液中の UV-vis スペクトルを測定した (Fig. 2)。新規に合成した 2 種の色素はチアゾール-エチレン型色素 (MCL05、MCL08) と比べ極大吸収波長が短波長にあることが判った。

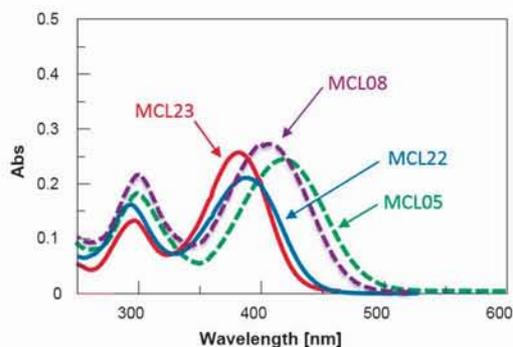


Fig. 2 UV-vis spectra of dyes in MeCN ( $1.0 \times 10^{-5} M$ ).

これらの色素は強い蛍光は示さなかったが、MCL22 の前駆体であるエチルエステル体 (MCL22Et) はハロゲン系溶媒や無極性溶媒中で特異的に強い蛍光を示した。

#### 6. 光電変換特性

アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> を塗布、焼成した導電性ガラス電極を色素溶液に浸して色素を吸着させ、基板を Pt 対極で挟み、電解質を注入して電池セルを作製した。電池セルを疑似太陽光光源 (AM1.5G) で光照射して、電流-電圧曲線を測定した。電池特性データを Table 2 に示した。

MCL22、MCL23 共にチアゾール-エチレン型の MCL05、MCL08 より優れた電池性能を見いだすことが出来なかった。この原因としてどちらの色素もチアゾール-エチレン型色素と比べ極大吸収波が短波長シフトしたためと考えられる。

Table 2 Photovoltaic performances of dye-sensitized cells.

Dye	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
MCL22	0.61	4.63	0.65	1.8
MCL23	0.55	3.37	0.65	1.2
MCL05	0.67	6.75	0.63	2.8
MCL08	0.67	6.27	0.64	2.7

#### 7. IPCE 特性

MCL22、MCL23 両色素とも光電変換を起こしている範囲が狭いことが IPCE スペクトルからも示された。これは吸収スペクトルの結果と一致している。しかし、光を吸収している波長では IPCE が 0.7 程度あり、比較的良好的な光電変換が行われていることが判った。

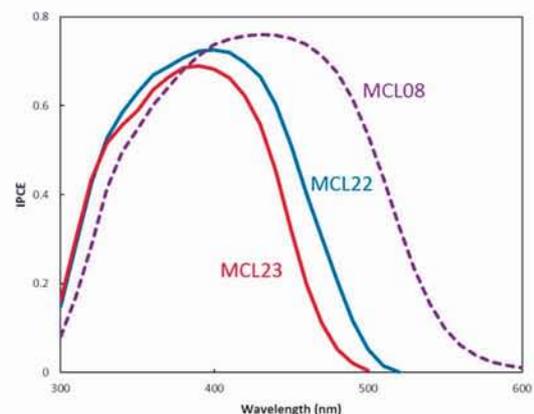


Fig. 3 IPCE spectra.

#### 8. まとめ

本研究では、チアゾール-エチレン型に変わるチアゾール-アセチレン型色素 (MCL022) およびイソキサゾール-エチレン型色素 (MCL023) の特性を明らかにした。

結果的にはチアゾール-エチレン型がチアゾール-アセチレン型、イソキサゾール-エチレン型より優れていることを示すことになったが、今回検討した**MCL22**、**MCL23**は光吸収領域では良好な光電変換を示した。

チアゾール-アセチレン型色素の前駆体であるエチルエステル (**MCL022Et**) は強い蛍光を示し、その強度は溶媒の極性に依存することが示唆された。

#### 参考文献

- 1) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595.
- 2) S.Iwata, M.Aoyama, S.Uchida, and K.Tanaka, *Chem. Lett.*, 41, 1560, **2012**.