

整理番号	H28-J-013	報告者氏名	仲 章伸
------	-----------	-------	------

研究課題名

新規ケイ素置換星型化合物の合成と色素増感太陽電池への応用

<代表研究者> 機関名：倉敷芸術科学大学 職名：教授 氏名：仲 章伸

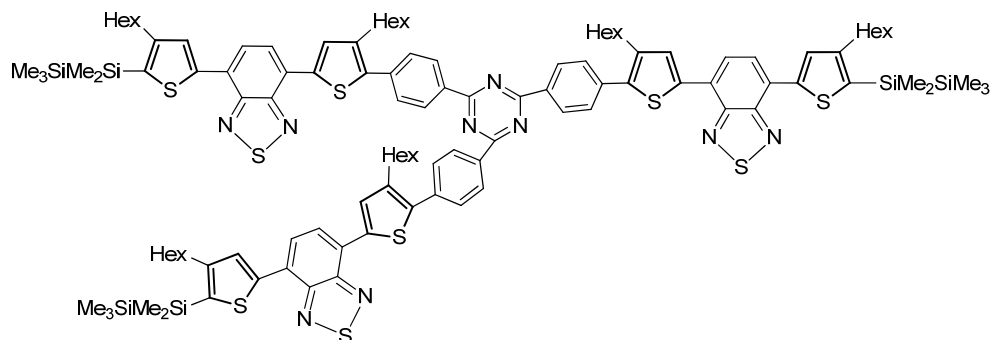
<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、ジシラニル置換された新規星型化合物の合成法を開発し、合成した化合物の色素増感太陽電池への応用、評価実験を行うことを目的とした。まず、モデル化合物としてチエニル基上のヘキシル基の位置が違う2種類の化合物の合成を行い、紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルの測定を行った。その結果、分子内のベンゾチアジアゾール部とヘキシル基を持つチオフエン部との平面性の違いが、紫外可視吸収スペクトルに大きく影響を与えることを明らかにした。また、これらの化合物を用いて色素増感太陽電池のセルを組み立て、光電変換効率の算出も行った。

次に、紫外線吸収剤としてよく知られているトリアジンをコアとし、ケイ素-ケイ素結合とベンゾチアジアゾールおよびチエニル基を三方向に伸ばしたアームを有する星型化合物の合成を行った。ケイ素-ケイ素結合とチエニル基などのπ電子系を有する星型化合物の合成とその特異な性質についての報告は、当研究室のオリジナルであり、様々な分野の研究者からも高い評価を受けている。星型化合物は、1つの分子で多くの光を吸収することができるため、色素増感太陽電池の色素として有効に機能するものと期待した。合成した化合物の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルの測定を行い、その光化学的性質を明らかにした。特に、蛍光発光スペクトルにおいては、末端のケイ素-ケイ素結合とチエニル基との相互作用により、比較的高い量子収率を示しており、発光材料としての応用も期待できるものと考えている。この化合物を酸化チタンナノ粒子電極に化学的に接着させ、色素増感太陽電池

のセルを作成し、その光電変換効率を測定した。現在のところ、それほど高い値を示しているわけではないが、この結果を基に新しい分子設計をすることができると考えている。



<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

該当なし

ポスター発表

「トリアジンをコアとしたペンタメチルジシラニル置換星型分子の合成と色素増感太陽電池への応用」第97回日本化学会春季年会

発表者：野口 真央・仲 章伸

「2,3-ビス（ジエチルシリル）チオフェンとアルキンの白金錯体触媒反応」第97回日本化学会春季年会

発表者：三原 貴司・仲 章伸

「Preparation of branched molecules by regioselective hydrosilation of tetrakis(ethynyldimethylsilyl)silanes and some of their properties」The 18th International Symposium on Organosilicon Chemistry

発表者：Akinobu Naka, Akira Okamoto, Mao Noguchi, Toshiaki Enoki, Joji Ohshita

論文

本研究助成で得た研究成果について、現在論文を執筆中である。

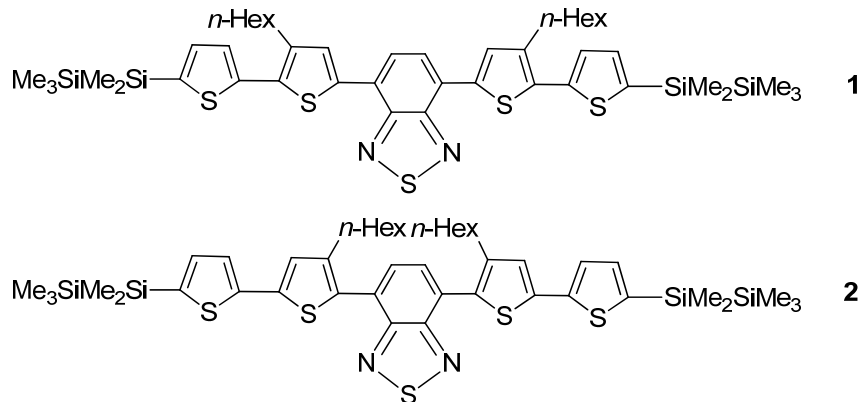
<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

#### 研究の目的

近年、エネルギーの不足、地球温暖化、炭素資源の枯渇の問題は、人類の未来に深く影を落としてきている。その中で、化石燃料に依存しないエネルギーとして、太陽光を有効利用するシステムの開発が急務になっている。その高まりの中で、旧来の太陽電池に対し、低コストで耐久性の高い色素増感太陽電池ならびに有機薄膜太陽電池の開発が注目されてきている。特に、色素増感太陽電池は、材料が安価であること、製造プロセスが簡単であることから、発電コストを大幅に下げることができるとされている。そこで本研究は、地球上に無尽蔵に存在する元素であり、環境への負荷が少ないケイ素を利用することにより、新規な色素増感太陽電池の作成を目的とした。当研究室でのケイ素-ケイ素結合を有する化合物に関する基礎研究により、紫外線を当てるとケイ素-ケイ素結合がラジカル的に解裂することが明らかにされている。本研究は、ケイ素-ケイ素結合を有している化合物を合成ターゲットとしており、その反応を利用すれば、色素増感太陽電池の酸化チタンナノ粒子電極に色素を化学的に接着させることができ、非常に安定で耐久性の高いものを作ることが出来ると考えた。また、ケイ素の特徴を生かし、うまく分子をデザインすることが出来れば、これまででない光電変換を実現することができるようになるのではないかと考えた。地球上に豊富に存在する原子であり、環境にやさしいケイ素の性質を明らかにし、これまで以上に使用することが出来るようになれば、資源の有効利用という観点からだけでなく、持続可能な科学技術の発展の実現に対してもたいへん有意義なことであると考えた。

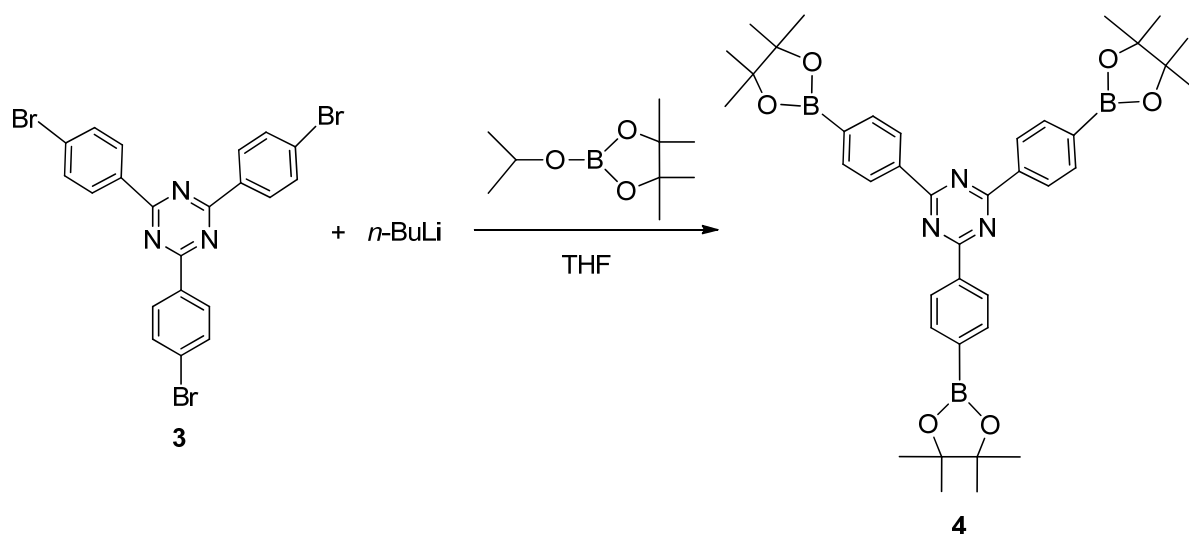
#### 研究の経過、結果、考察

まず、モデル化合物として、下記の2種の化合物の合成をスティールカップリング反応を利用して行った。化合物(1)、(2)の紫外可視吸収スペクトル及び蛍光発光スペクトルを測定した。蛍光発光スペクトルは、化合物(1)、(2)ともに600 nm付近に極大が見られ、ほとんど違いはなかったが、紫外可視吸収スペクトルは、化合物(1)の吸収極大波長が503 nm、化合物(2)では、456 nmと約50 nmもの違いがあることが分かった。化合物(1)および(2)



のヘキシル基の位置の違いが分子内のベンゾチアジアゾール部とヘキシル基を持つチオフェン部との平面性の違いに影響を与えたものと考えられる。立体障害の少ない化合物(1)は分子の平面性が高まり化合物(2)と比べ共役が拡張され、紫外可視吸収スペクトルの極大吸収がレッドシフトしたと考えられる。次に、化合物(1)、(2)を色素として用いた色素増感太陽電池を製作し評価実験を行った。その結果、光電変換効率は低い値であったが、化合物(1)および(2)が色素増感太陽電池の色素として機能していることを明らかにすることが出来た。

次に、電子欠損型芳香族化合物であるトリアジンをコアとし、三方向にアーム部としてベンゾチアジアゾールとチエニルユニットを有する新規なケイ素系星型分子の合成を行った。化合物(3)をn-ブチルリチウムでリチオ化し、2-イソプロピル-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランと反応させることにより、化合物(4)を得た。

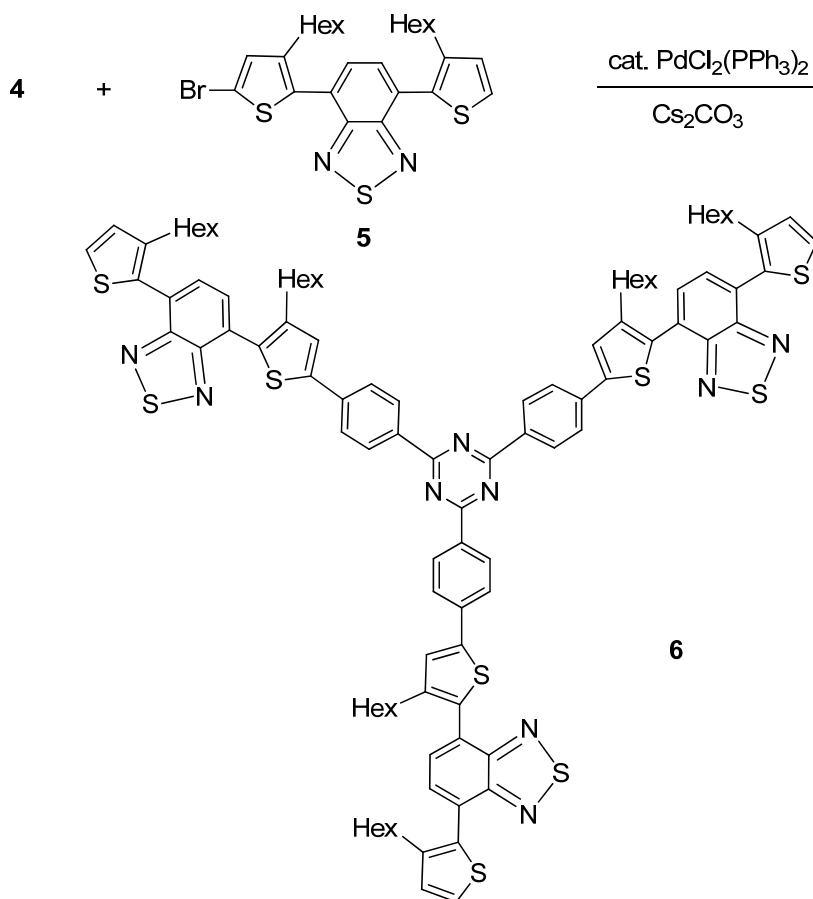


化合物(4)とベンゾチアジアゾール誘導体(5)を、鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行うことにより、星型化合物(6)を得た。

さらに、化合物(6)のヨード化を行い、そのヨード体(7)と1,1,2,2,2-ペンタメチル-2-(5-(トリブチルスタンニル)チオフェン-2-イル)ジシラン(8)とスティールカップリング反応を行うことにより、目的化合物である含ケイ素星型化合物(9)を得ることが出来た。化合物(9)のジオキササン中での紫外可視吸収スペクトルの吸収極大は、441 nmに見られ、ジオキササン中での蛍光発光スペクトルの極大は、596 nmであった。蛍光の量子収率は、ジオキササン中では43%と比較的大きな値を示した。一方、粉末状態では、蛍光発光の極大は、643 nmで溶液状態よりも50 nmほど長波長シフトしていた。また、粉末状態での蛍光の量子収率は11%であった。これは、粉末状態での $\pi$ - $\pi$ スタッキングによる影響であると考えている。

合成した化合物(9)を用い、以下の手順で、色素増感太陽電池のセルを組み立てた。

- 1、FTO (フッ素ドープ酸化スズ)の付着した面へ、ドクターブレード法を用いてチタニアペーストを塗った。その後、チタニアペーストを塗った電極を500°Cで焼成し、チタニアコーティングのFTO電極を作成した。
- 2、化合物(9)に蒸留したクロロホルム6ml 加え2g/Lになるよう調製した。
- 3、調製した色素溶液を光反応させた電極と反応させないものの2つを3 ml ずつスクリー管瓶にアルゴン置換して用意した。



4、光反応させる電極は色素溶液に浸したのち TiO<sub>2</sub> の光吸収がある 400nm 以下の光をカットした光源を用いて 40 分間、光反応を行なった。反応後、クロロホルムで洗浄し色素の吸着を確認した。

5、TiO<sub>2</sub> に吸着した色素面を 5 mm×5 mm の大きさにカットした。

6、Pt 電極が付いたガラスにパラフィルムで作ったスペーサーを貼り付け、そこへ電解液を入れ、上から色素の付いた FTO 電極を気泡が入らないよう注意しながら挟んでセルを製作した。

7、製作した色素増感太陽電池の性能評価を行った。

結果は、光電変換効率が 1% にも満たない低い値であった。この原因としては、光反応によるケイ素-ケイ素結合のラジカル開裂があまり起こらず、電極への色素の化学的吸着の量が少なかったためであると考えている。また、短絡電流の値だけでなく、解放電圧の値も低い値を示したことから、星型化合物の HOMO から LUMO への電子の遷移の後、TiO<sub>2</sub> にうまく電子が流れ込まずに、電荷の再結合や電解液への電子のしみ出しが起こったものと考えている。

#### まとめと今後

本研究において、トリアジンをコアとし、チエニルユニットおよびベンゾチアジアゾールユニットを有し、三方向にアームを持つ星型化合物の合成に成功した。これらの化合物の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルの測定を行い、光化学的性質を明らかにすることが出来た。また、この星型化合物を色素として用いた色素増感太陽電池を作成し、その光電変換効率を測定した。今回、得られた値は低い値ではあったが、今後の分子設計に有用なデータを与えたと考えている。今後は、さらに  $\pi$ -電子系を拡張し、さらに長波長に吸収極大を持つ分子を合成する必要があると思われる。また、電極への色素の吸着量を増やすためにも四方向にアームをもつ星型化合物の合成も考えている。ケイ素-ケイ素結合と  $\pi$ -電子系を有する四方向の星型化合物は、これまでに報告例はなく、その物性にも興味もたれるものである。

