

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750200

研究課題名（和文） 有機色素太陽電池の高効率化を目指した機能性有機色素分子の  
開発研究研究課題名（英文） Development of Functionalized Organic Dyes for Efficient Molecular  
Photovoltaics

研究代表者

甲村 長利 (KOURA NAGATOSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・主任研究員

研究者番号：00356966

研究成果の概要（和文）：アルキル基の長さの違うオリゴチオフェンを有する増感色素を合成し光電変換特性を評価した結果、アルキル基の長さを調整することで色素の酸化チタンへの吸着状態を制御することができ、光電変換効率を向上させるための最適なアルキル基の長さが存在することがわかった。アルキル側鎖に酸素原子を導入したオリゴチオフェンを有する有機色素では、色素増感太陽電池の動作機構における電子移動のメカニズムを示唆する結果が得られた。また種々のドナーを用いてオリゴチオフェン電子伝達系と相性の良いドナーの探索を行った結果、電子供与効果の比較的少ないカルバゾールが最良の光電変換特性を示した。ドナーとオリゴチオフェンの組み合わせによる色素の HOMO-LUMO 準位の変化が深く関与している。

研究成果の概要（英文）：We studied the relation of the photovoltaic performances of MK dyes with the different length of alkyl chains. We improved the density of dye molecules on TiO<sub>2</sub> surface by decreasing the length of alkyl chains. These results demonstrated that the adsorbed density of dyes and the degree of TiO<sub>2</sub> coverage can be tuned by changing the alkyl chain length. We also studied the photovoltaic performances of DSSCs based on organic dyes with an ether chain on the oligothiophene moiety. These results indicated that the molecular design of dyes for DSSCs is necessarily with respect to the additives in the electrolyte to improve the photovoltaic performances of DSSCs. We investigated the photovoltaic performances of DSSCs based on dyes with the relatively strong donor (indole and indoline) and oligohexylthiophene linkage. The result indicated that dyes with the combination between relatively weak donor (carbazole) and oligothiophene generated the most efficient performance of DSSCs because of HOMO-LUMO energy level suitable for the DSSC system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：有機合成化学、光電気化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業化学

キーワード：有機合成、構造有機化学、太陽電池、有機色素

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は、1991年にスイスのグレ

ツェルらが多孔質酸化チタン電極、ヨウ素  
レドックスおよびルテニウム錯体色素を用い

て比較的高い光電変換効率を達成して以来、次世代太陽電池の一つとして注目され、様々な研究機関において基礎研究や実用化を目指した開発研究が行われている。最近では、実験室レベルの小面積セルにおいて 11%を超える太陽エネルギー変換率が報告されており、また実用化に向けた開発においては様々な大面積モジュールが様々なメーカーから提案・試作されている。図1に示すように色素増感太陽電池は、様々な材料の組み合わせによって構成されるデバイスであり、重要な要素の一つは光吸収材料である増感色素である。一般的には前述のルテニウム錯体を用いられるが、資源的制約が比較的少なく、また構造変換が容易であることから、最近ではルテニウム金属を含まないメタルフリーな有機系色素の開発研究が盛んになってきている。色素増感型太陽電池で重要なのは、酸化物半導体およびドックス種のエネルギー準位と色素分子の HOMO-LUMO 準位とのマッチングである。また酸化物半導体への色素分子の吸着における状態（被覆率・分子配列および配列の制御）も太陽電池特性を左右する重要な要素となっている。我々は色素増感太陽電池用の有機色素開発において、ドナーとしてカルバゾール骨格を用い、電子伝達系にオリゴヘキシルチオフェンを用いた増感色素を開発した。その中で4つのチオフェン環を持つ **MK-2** を用いる系において、世界最高レベルの 8.3%の太陽エネルギー変換効率を達成した。その特徴として、オリゴチオフェン上のヘキシル基によるブロック効果による開放電圧の向上である。

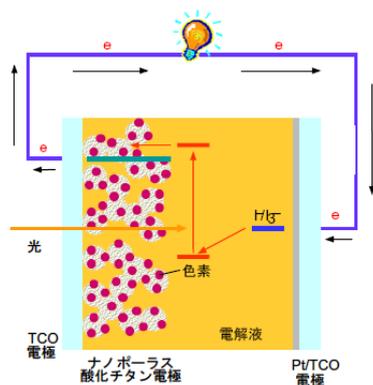


図1. 色素増感太陽電池の構造

## 2. 研究の目的

有機色素を用いた色素増感太陽電池において、ルテニウム色素系の変換効率および実際に実用化されているアモルファスシリコン太陽電池のセル変換効率を上回る 12%以上の光電変換効率を目指すための有機-無機ヘテロ界面の有機色素分子による制御技術の基盤データの蓄積を目的とする。有機分子の持つポテンシャルをうまく引き出すよう分子設計・合

成を行い、色素の吸着状態（被覆率・分子配列および配向）の制御が有機分子自身によってなされる行われることが本研究の中心ポイントとなる。

## 3. 研究の方法

(1) オリゴチオフェン上の置換基効果  
色素増感太陽電池に用いる増感色素には以下の必要条件がある。①可視域から近赤外までの長波長域に強い吸光帯を持つ、②スムーズな電子移動実現のための適切な HOMO-LUMO 準位である、③酸化物半導体と結合するためのカルボン酸基やスルホン酸基などの吸着基が少なくとも1つ存在する。これまで得られた高性能有機色素の分子骨格を基本とし、酸化物半導体上で規則正しく配列させ、被覆率の高くなるような機能を持つ有機色素の分子設計および合成を行う。具体的には、用いるオリゴチオフェン上のアルキル基の長さや電子豊富な置換基の導入した有機色素を系統的に合成する。さらに酸化物半導体への吸着状態（吸着量、被覆率）を比較する。また太陽電池特性を評価し、色素の構造との相関をみる。その結果を踏まえ、さらなる分子設計にフィードバックさせる。

(2) オリゴチオフェンを用いた有機色素に適するドナー骨格の探索

これまでカルバゾールをドナー骨格として用いてきたが、カルバゾールは比較的ドナー性が弱く、長波長領域の光吸収には適さない。そこで長波長の光を有効利用すべく、オリゴヘキシルチオフェンを基準にカルバゾールよりも比較的ドナー性の強いドナー骨格を用いた色素を開発し、その光電変換特性を評価する。また色素増感太陽電池用の増感色素に求められる条件として、HOMO-LUMO 準位の電解液と酸化チタンとのエネルギーマッチングである。したがって、各色素の HOMO-LUMO 準位を詳細に調べ、太陽電池特性との相関を見出し、オリゴチオフェンを有する色素に適したドナー骨格を見出す。

## 4. 研究成果

(1) オリゴチオフェン上の置換基効果

①アルキル基の長さによる効果

アルキル基の長さをヘキシル基(C6)より短いプロピル基(C3)とヘキシル基より長いドデシル基(C12)を有するオリゴチオフェンを出発原料とし、それぞれ既知の方法によりカルバゾール系有機色素(**MK-24**, **MK-25**)を合成した(図2)。それらを用いて太陽電池セルを製作し、ヘキシル基を持つ **MK-2** 色素の太陽電池セルの光電変換特性と比較した。またそれぞれの場合における酸化チタンへの吸着量を求め、単位体積当たりの吸着密度を算出し、光電変換特性との相関を調べた。その結果、

表1に示すように、アルキル基の短いプロピル基を有する色素 **MK-24** では、**MK-2** に比べ

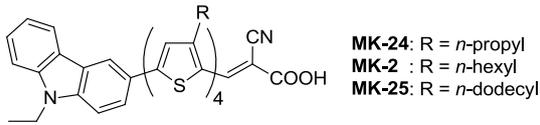


図2. **MK-24** および **MK-25** の分子構造

表1. **MK** 色素の光電変換特性<sup>a</sup>

Dye	$I^b$ /10 <sup>4</sup> molcm <sup>-3</sup>	$J_{sc}$ /mAcm <sup>-2</sup>	$V_{oc}$ /V	$FF$	$\eta$ / %
<b>MK-24</b>	2.5	10.3	0.73	0.65	4.9
<b>MK-2</b>	1.9	10.6	0.73	0.62	4.8
<b>MK-25</b>	0.7	8.57	0.65	0.72	4.0

<sup>a</sup> Incident light: AM 1.5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) with a mask (0.17 cm<sup>2</sup>) and without an anti-reflection film. <sup>b</sup>  $I$  is the surface concentration of the dye on the TiO<sub>2</sub> film.

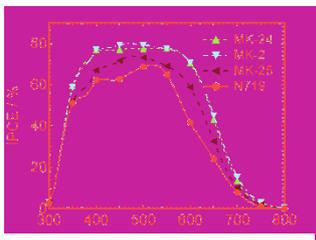


図3. IPCE スペクトル

て吸着密度が高く、逆に長いドデシル基を有するにつれ、吸着密度が減少した。ドデシル基においてはアルキル基の電子再結合抑制効果が薄れ、

電子寿命が短かつ開放電圧が低下した。短絡電流密度に関しては、**MK-24** や **MK-2** では変化がなく、**MK-25** においては、IPCE スペクトル (図3) でもわかるように、吸着量の減少による電流の低下が見られている。このようにアルキル基の長短調整により、酸化チタンへの色素吸着量および吸着密度を制御することがわかった。すなわち光電変換効率を向上させるための最適なアルキル基の長さが存在することがわかった。

これらの色素 **MK-24**, **25** および既存の色素 **MK-2** を用いて固体型色素増感太陽電池の作製を行った。セルの構造は電解液の代わりに高分子電解層を用いるもので、アルキル基の長さの違いによる光電変換特性の比較を行った。その結果、アルキル基が短い色素 **MK-24** は高い色素吸着密度により高分子電解層の光電解重合を促進し、ヘキシル基やドデシル基を持つ色素に比べ高い光電変換効率を示すことがわかった。

## ②酸素原子導入置換基の効果

色素から TiO<sub>2</sub> に注入された電子は拡散して外部回路へ取り出されるが、その途中で電解液中 I<sub>3</sub><sup>-</sup> と再結合すると、色素増感太陽電池の性能低下を引き起こす。これまでの研究で色素分子自身が I<sub>3</sub><sup>-</sup> を引き付けることで電極近傍の I<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度が増加し、再結合が起こることを報告した。そこで色素分子と I<sub>3</sub><sup>-</sup> の相互作用を制御するため、意図的に酸素原子を導入したカルバゾール色素を合成し (図4)、それらの色

素を用いたセルの電子寿命 (色素から TiO<sub>2</sub> に注入された電子が I<sub>3</sub><sup>-</sup> と再結合するまでの平均時間) を測定することにより、電極近傍への I<sub>3</sub><sup>-</sup> 接近メカニズムの解明を行った。

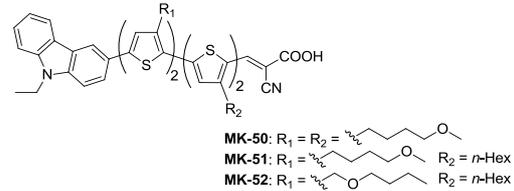


図4. **MK-50**, **MK-51** および **MK-52** の分子構造

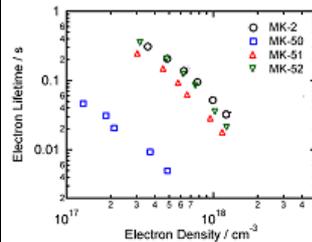


図5. **MK-50**, **51** および **52** を用いた色素増感太陽電池の電子寿命

その結果、負の点電荷 (酸素原子) を分子内に持つ色素は、レドックス対のカOUNTERカチオンとして電解液内に含まれるリチウムカチオンを介して I<sub>3</sub><sup>-</sup> を引き付けることがわかった。さらに酸素原子が側鎖の外側 (**MK-51**) にあるほど、また数が増える (**MK-50**) ほど、リチウムカチオンを引き付けやすいことがわかった。したがって、 $\Gamma/I_3$  だけでなくカOUNTERカチオンを含めて、電極表面の電荷をうまく制御できるように色素設計することが、性能向上のために重要であることがわかった。

表2. **MK** 色素の光電変換特性<sup>a</sup>

Dye	$J_{sc}$ /mAcm <sup>-2</sup>	$V_{oc}$ /V	$FF$	$\eta$ / %
<b>MK-50</b>	6.89	0.68	0.68	3.3
<b>MK-51</b>	9.00	0.76	0.68	4.7
<b>MK-52</b>	8.44	0.76	0.65	4.2

<sup>a</sup> Incident light: AM 1.5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) with a mask (0.24 cm<sup>2</sup>) and without an anti-reflection film.

## (2) オリゴチオフェンを用いた有機色素に適するドナー骨格の探索

色素増感太陽電池用の有機色素において、 $\pi$  電子伝達部位としてオリゴチオフェンを用いてきた。その特徴としては、上記に示したように様々な誘導体を合成することができる他、照射によって生じる色素カチオンの安定性に非常に重要な役割を果たすことが以前の研究よりわかっている。そこでオリゴチオフェンに適したドナー探索を目的とし、ドナーと

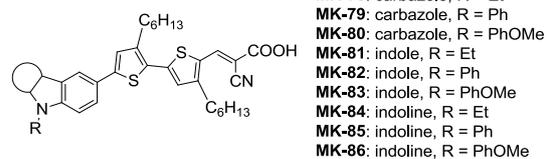


図6. 種々のオリゴチオフェン色素の分子構造

してカルバゾールの他に、図6に示すようにインドールおよびインドリンを用いて、それぞれN位にエチル基、フェニル基およびアニシル基を導入した新規色素を合成し、それぞれの太陽電池特性を評価・比較した。カルバゾールおよびインドールをドナーとする有機色素に比べて、インドリンをドナーとする色素の吸収極大は長波長にシフトしていることがわかる。しかしながら太陽電池の光電変換特性を比較してみると、変換効率の最も良かったのはカルバゾールをドナーとする増感色素であることがわかった(表3)。図7にアニシル基(-PhOMe)を持つそれぞれの色素を用いた太陽電池のIPCEスペクトルを示す。それによると、インドリン系有機色素においては長波長光をより利用しているが、全体的に効率が悪く、電子をうまく取り出していないことがわかる。各色素のHOMO-LUMOエネルギー準位を比較してみると、インドリン系色素では、HOMOレベルが電解液のヨウ素レドックスのエネルギーレベルにマッチしておらず、電解液からの電子移動がスムーズではないことが示唆された。このようにドナー構造を変えることで色素の吸収極大を長波長側へシフトすることができる一方、色素のHOMO-LUMO準位の変化も考慮に入れる必要があり、そのことが光電変換特性向上に非常に重要な要因であることがわかった。

表3. MK-75-86の吸収極大と光電変換特性<sup>a</sup>

Dye	$\lambda_{\max}^b$ / nm	$J_{sc}$ / mAcm <sup>-2</sup>	$V_{oc}$ / V	FF	$\eta$ / %
MK-75	474	10.2	0.77	0.65	5.1
MK-79	473	9.71	0.76	0.72	5.3
MK-80	472	9.73	0.77	0.72	5.4
MK-81	472	7.63	0.64	0.72	3.5
MK-82	471	6.89	0.69	0.75	3.6
MK-83	474	8.00	0.67	0.72	3.9
MK-84	506	8.74	0.57	0.74	3.7
MK-85	498	7.82	0.65	0.66	3.4
MK-86	509	6.22	0.69	0.70	3.0

<sup>a</sup> Incident light: AM 1.5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) with a mask (0.24 cm<sup>2</sup>) and without an anti-reflection film. <sup>b</sup> UV spectrum of each dye was measured in 20% THF-toluene solution through a 1 mm cell, respectively.

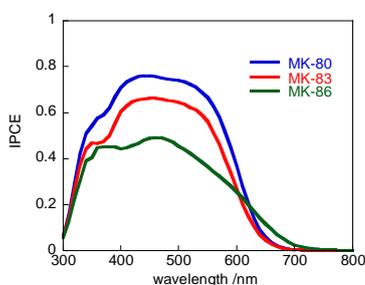


図7. N-アニシルドナーを用いた色素増感太陽電池のIPCEスペクトル

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計6件)

①楮山真吾 三浦偉俊 甲村長利、オリゴチオフェンを有するカルバゾール系およびインドリン系有機色素の光電変換特性評価、電気化学会 第78回大会、2011年3月30日、横浜、横浜国立大学

②甲村長利、高性能有機色素太陽電池を目指した機能性有機色素材料の開発研究、有機合成化学協会 平成22年度(後期)有機合成化学講習会、2010年11月17日、東京、日本薬学会長井記念ホール

③植村由 甲村長利 森正悟 原浩二郎、アルコキシ側鎖を有するカルバゾール系色素の開発と色素増感太陽電池性能評価、日本化学会 第4回関東支部大会、2010年8月30日、茨城、筑波大学

④甲村長利、色素増感太陽電池に用いるカルバゾール系有機色素の開発、近畿化学協会機能性色素部会第76回例会、2010年8月3日、大阪、大阪科学技術センター

⑤甲村長利 佐藤一彦、色素増感太陽電池に用いる機能性有機色素の開発、日本学術振興会 創造機能化学第116委員会、2010年6月8日、東京 学士会館

⑥甲村長利、色素増感太陽電池における有機色素材料の開発、有機エレクトロニクス材料研究会、2009年10月26日、福岡 九州大学伊都キャンパス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

甲村 長利 (KOURA NAGATOSHI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・主任研究員  
研究者番号: 00356966

### (2) 研究分担者

( )  
研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )  
研究者番号: