

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 5 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22350086

研究課題名（和文）未利用太陽光変換のための近赤外吸収色素開発

研究課題名（英文）Development of Near-IR Absorbing Dyes for Conversion of Unused Solar Light

研究代表者

木村 睦 (KIMURA MUTSUMI)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：60273075

研究成果の概要（和文）：色素増感太陽電池で主に用いられているルテニウム錯体が吸収できない近赤外領域を吸収し光エネルギー変換できる色素の開発を目的とし、色素合成および色素増感太陽電池における光電変換機能について検討を行った。これまでの色素設計指針を展開し、様々な側鎖を持つ両親媒性亜鉛フタロシアニン錯体を合成した。両親媒性亜鉛フタロシアニン錯体を用いた色素増感太陽電池において、色素の分子環境構築によって高効率な光電変換効率を得られることを明らかとした。

研究成果の概要（英文）：A series of zinc phthalocyanine sensitizers (**PcS6-18**) having different adsorption sites have been designed and synthesized to investigate the dependence of adsorption site structures on the solar cell performances in zinc phthalocyanine-based dye-sensitized solar cells. The change of adsorption sites affected the electron injection efficiency from the photo-excited dye into the nanocrystalline TiO_2 semiconductor as monitored by picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy. The zinc phthalocyanine sensitizer **PcS18** possessing one carboxylic acid directly attached to the ZnPc ring and six 2,6-diisopropylphenoxy units showed a record PCE value of 5.9 % when used as a light-harvesting dye on a TiO_2 electrode under one sun condition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2012年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・有機工業材料

キーワード：色素・色材、機能性有機材料

1. 研究開始当初の背景

1991年にグレッツェルらがルテニウム錯体を吸着させた多孔性酸化チタン電極を用いることにより疑似太陽光下変換効率 7.1%が得られることが報告され、従来型のシリコン太陽

電池とは異なる色素増感太陽電池が注目されてきた。色素増感太陽電池は、透明電極表面に直径 20nm 程度の酸化チタンナノ粒子を連結した多孔膜を固定し、酸化チタンナノ粒子表面に可視光を吸収できる色素を吸着させた

多孔性電極と白金や炭素などの対極との間に酸化還元電解質を充填することによって構築することができる。セル構造が比較的簡単であり、汎用的な材料でつくることができることから、実用的な低コスト太陽電池として研究開発が進められている。色素増感太陽電池は、照射によって酸化チタン上の色素の光励起、色素から酸化チタンへの電子注入、酸化された色素の酸化還元電解質による還元、酸化還元電解質の正極での還元によって発電することができる。1991年の最初の報告以降、色素増感太陽電池内の色素、酸化チタン、酸化還元電解質等の材料開発により小型セルにおいて11%を越える変換効率が達成されている。色素増感太陽電池は、色素による光電子変換、酸化チタンへの電子移動、電解質の酸化還元反応の組み合わせによって、太陽光を高効率で電気エネルギーに変換できる。光合成を模した高効率光エネルギー変換システムとして期待されている。

色素構造によって色素増感太陽電池の光エネルギー変換効率は大きく変化する。これまでに、色素増感太陽電池用色素について様々な色素分子が合成され、太陽電池としての特性評価が行われている。その中で、ルテニウムを中心に持ちカルボン酸を持つピピリジン配位子とチオシアネート配位子からなる *cis*-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl

-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium(II) **N719** が色素増感太陽電池の増感色素として多く用いられてきた。この錯体は530nm付近に吸収極大を持ち400-600nmにブロードな吸収ピークを持つ。この色素の場合、長波長域の光に対する分光感度が低く、変換効率の向上にはこの領域の光電変換が必要となる。これに対し、ピピリジン配位子をターピリジン配位子に変えた **Black Dye N749** は、920nmまで分光感度を持ち、高い変換効率を得られている。しかしながら、長波長域の色素のモル吸光係数が低く、高効率化のためには酸化チタン膜の厚膜化が必要である。吸収領域の拡大およびモル吸光係数の増大のため、ポルフィリンやフタロシアニンなどの π 共役系配位子を用いた色素開発が近年注目されている。

ドナー・アクセプター連結構造を持ち、酸化還元電解質に対する高いブロック効果を持つ **YD2-o-C8** において12%近い変換効率が得られることが最近報告された。この色素は、ポルフィリン特有の400nm付近の **Soret** 帯と550-700nm付近の **Q** 帯による光捕集によって可視光全体の光電変換が可能である。しかし、700nm以上の近赤外領域の分光感度は低く、近赤外領域での光捕集領域の拡張には別の骨

格を持つ色素が求められている。

2. 研究の目的

色素増感太陽電池で主に用いられているルテニウム錯体が吸収できない800-1000nmの近赤外領域を吸収し光エネルギー変換できる色素の開発を目的とし色素合成および色素増感太陽電池における光電変換機能について検討を行った。

3. 研究の方法

酸化チタン膜での色素間の会合を抑制することを目的として側鎖の異なる非対称亜鉛フタロシアニン色素 (**PcS2**, **PcS5**, **PcS6**) を合成した。酸化チタン膜との吸着サイトとしてカルボン酸を導入した。金属フタロシアニン錯体は、発達した π 共役系を持つことから強い分子間相互作用によって会合しやすい。会合は、吸収スペクトルのブロード化とピークのシフトを引き起こし、さらに分子間のエネルギー移動による変換効率の低下をもたらす。金属フタロシアニン錯体を色素増感太陽電池用色素として機能させるためには、錯体間の会合を抑制する必要がある。そこで、立体障害基の異なる三種の非対称亜鉛フタロシアニン錯体を合成した。太陽電池用酸化チタン膜は四塩化チタン処理を施したFTO基板上に7 μ mの酸化チタンを塗布し、その上にさらに散乱層として4 μ mの酸化チタン膜を塗布することで作製した。0.05mM色素溶液に共吸着剤として **Chenodeoxycholic acid (ChenoDCA)** を加え、酸化チタン膜の4時間浸漬により色素吸着酸化チタン膜を得た。また、酸化チタン膜上における可視吸収スペクトルは膜厚4 μ mの酸化チタン膜に色素溶液を吸着させ測定した。

溶液中におけるUV-Visスペクトルを測定したところ **PcS2** では677nmに、**PcS6** では684nmに吸収ピークが見られた。溶液におけるシャープな吸収ピークは、溶液内での錯体間には会合していないことを示し、**PcS2** における π -ブチル基および**PcS5** と**6**における2,6-ジフェニルフェノキシ基ともに、溶液内での錯体間の会合を抑制できた。これに対し、酸化チタン膜上に色素を吸着させ吸収スペクトルを測定したところ、**PcS3** では630nm付近にブロードなピークが観察されたのに対し**PcS6** では鋭いピークが得られた。合成した錯体は、吸着基であるカルボン酸によって酸化チタン表面に吸着することができる。酸化チタン上には、錯体が高密度に吸着し単分子層を形成する。この高密度化した単分子層無いにおいても2,6-diphenylphenoxy基を6個持つ**PcS6** は、酸化チタン上に吸着後も会合していないことが分かった。これに対し、

PcS3 は溶液内と単分子層内で大きく吸収スペクトルが変化したことから、側鎖である *t*-ブチル基では立体障害基として単分子層内での錯体間の会合を抑制するための大きさが不十分であることが明らかとなった。そこで、合成したフタロシアニン色素を用いて色素増感型太陽電池を作製した。**PcS3** では **ChenoDCA** 存在下において変換効率が 2.2% ($J_{sc} = 5.29 \text{ mAcm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.58 \text{ V}$, $FF = 0.74$) を得た。これに対し、**PcS6** は **ChenoDCA** なしで変換効率 4.8% ($J_{sc} = 10.3 \text{ mAcm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.63 \text{ V}$, $FF = 0.74$) を得ることができた。**PcS6** が示した変換効率 4.6% は金属フタロシアニン錯体での世界最高効率であり、金属フタロシアニン錯体が色素増感太陽電池における増感色素として利用できる可能性を示すものである。また外部量子収率(IPCE)を測定した結果、**PcS3** では 680nm において 30%であったが、**PcS6** では 690nm において 78%であった。得られた色素増感太陽電池は鮮やかな緑色を示し、色素増感太陽電池の特徴である太陽電池のデザイン性における多色化における緑色太陽電池として利用が可能である。

亜鉛フタロシアニン錯体の高効率化を目的として **PcS15** を合成した。側鎖である 2,6-diphenylphenoxy 基のドナー性を高めるため、メトキシ基を導入した。メトキシ基の導入によって、変換効率は 5.3% に向上した。この向上は主に 450-520nm 付近の分子内電荷移動における吸収バンドによる分光感度の向上による。立体障害基の導入による色素の孤立化が可能となったことから、他の色素との混合によるカクテル型色素太陽電池の可能性について検証を行なった。亜鉛フタロシアニン錯体の場合、550nm 付近の分光感度が低く分光感度スペクトルにおいて谷が存在する。そこで、この谷を埋めるために赤および黄色の色素との混合を行なった。

PcS15 を吸着させた酸化チタン電極を **D131** もしくは **D102** 溶液に浸漬することによって 2 種の色素を吸着させた酸化チタン電極を作製した。得られた電極を用いサンドウィッチ型電池を作製したところ、**PcS15** のみに比べ高い変換効率を示した。色素の混合によって、520nm 付近の谷が埋まり、可視光全体の変換が可能となった。このことから、近赤外領域変換色素の孤立化は、色素混合による変換領域の拡張に有効であることを見いだした。

4. 研究成果

色素分子の精密設計および合成によって、色素増感太陽電池における変換効率を大幅に向上させることが可能となった。この研究で得られた色素は、近赤外変換色素における世

界最高効率を更新した。

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)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Molecular Design Rule of Phthalocyanine Dyes for Highly Efficient Near-IR Performance in Dye Sensitized Solar Cells, M. Kimura, H. Nomoto, H. Suzukia, T. Ikeuchi, H. Matsuzaki, T. N. Murakami, A. Furube, N. Masaki, M. J. Griffitha, and S. Mori, *Chemistry-An European Journal*, 2013, in press, 査読あり
- ② Extension of Light-Harvesting Area of Bulk-heterojunction Solar Cells by Co-sensitization with Ring-expanded Metallophthalocyanines Fused with Fluorene Skeltons, S. Yamamoto and M. Kimura, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, in press, 査読あり
- ③ Dye Molecules for Simple Co-Sensitization Process: Fabrication of Mixed-Dye-Sensitized Solar Cells, M. Kimura, H. Nomoto, N. Masaki, S. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, *51*, 4371-4374, 査読あり
- ④ Organic Sensitizers Including *p*-Conjugated Fluorene-benzothiadiazole Bridge for Dye-Sensitized Solar Cells, M. Kimura, M. Karasawa, N. Sasagawa, K. Takemoto, R. Goto, S. Mori, *Chem. Lett.*, 2012, *41*, 1613-1615, 査読あり
- ⑤ Enhancement of Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency for Phthalocyanine Sensitized Solar Cells by 3D Molecular Structuralization, S. Mori, M. Nagata, Y. Nakahata, K. Yasuta, R. Goto, M. Kimura, M. Taya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, *132*, 4054-4055, 査読あり
- ⑥ Self-Coordinated Phthalocyanine Nanoaggregates, M. Kimura, T. Hatanaka, Y. Tatewaki, T. Fukawa, H. Shirai, *Chemistry Letters*, 2010, *39*, 946-947, 査読あり
- ⑦ Supramolecular Stacks of Asymmetric Zinc Phthalocyanines Functionalized with One Tetrathiafulvalene Unit, M. Kimura, S. Otsuji, J. Takizawa, Y. Tatewaki, T. Fukawa, H. Shirai, *Chemistry Letters*, 2010, *39*, 812-813, 査読あり

〔図書〕(計1件)

木村 睦、シーエムシー出版、色素増感太陽電池用近赤外変換色素、月刊ファインケミカル、2013年6月号

〔その他〕

ホームページ等

http://rpc-shinshu.com/Kimura_lab/Top_Page.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 睦 (KIMURA MUTSUMI)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：60273075

(2) 研究分担者

森 正悟 (MORI SHOGO)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：10419418