

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810133

研究課題名(和文) Coレドックスを用いた高効率色素増感太陽電池のための多核錯体の精密設計と特性制御

研究課題名(英文) Synthesis of multinuclear complexes as sensitizers for high efficiency dye-sensitized solar cells based on cobalt redox electrolyte

研究代表者

船木 敬 (FUNAKI, Takashi)

国立研究開発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：80450659

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高い開放電圧が得られるコバルトレドックスと幅広い光を利用できるルテニウム錯体色素を用いた高性能色素増感太陽電池の開発を検討した。この電池システムで低い光電変換効率の要因となっている色素の再生過程の改善と逆電子移動の抑制を図るべく、Ru錯体色素にドナー錯体を連結した多核錯体の合成を試みた。また、Coレドックスに適した色素の構造や電池作成条件などを見出すために、多核錯体の部分構造であるRu錯体色素を組み込んだ電池を作製して電池性能を評価した。

研究成果の概要(英文)：It was reported that organic dye and zinc porphyrin based dye-sensitized solar cells (DSCs) with cobalt redox electrolyte show a high overall solar light-to-electrical-conversion efficiencies with high open-circuit voltage. However, ruthenium complex based DSCs with cobalt redox electrolyte exhibit insufficient conversion efficiencies, probably due to the fast recombination reaction at the interface between the TiO₂ and the electrolyte. To realize high performance dye-sensitized solar cells, we examined the synthesis of multinuclear complexes in which a donor complex is linked with a ruthenium complex dye. Structural effect of cyclometalated ruthenium complexes for the cells based on cobalt redox electrolytes was also investigated.

研究分野：化学 (材料化学)

キーワード：太陽電池 色素増感太陽電池 ルテニウム錯体色素 コバルトレドックス 多核錯体

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化やエネルギー資源の枯渇などの課題解決のためには、再生可能エネルギー、特に太陽エネルギーの有効利用が必須である。色素増感太陽電池は製造プロセスが容易なため、大幅なコストダウンが期待されている次世代の太陽電池である。色素増感太陽電池は、多孔質半導体膜と増感色素からなる光電極、対極、レドックスや助剤を含む電解液から構成されている。この太陽電池の大規模な実用化のためには、光電変換効率と耐久性の向上のための材料開発や構成技術の向上が必要である。

色素増感太陽電池の高効率化を目指した研究では、一般的に用いられるヨウ素レドックスよりも電気化学ポテンシャルが正側にあるコバルト (Co) レドックスを用いることにより、1V 以上の高い開放電圧 (V_{oc}) を実現している。しかしながら、その太陽電池に用いられる増感色素はポルフィリンや有機色素がほとんどであり、700 nm 以上の光を利用できていない。更なる効率向上のために高 V_{oc} とともに大きな短絡電流密度 (J_{sc}) の獲得が望まれる。高 J_{sc} を得るためには可視光だけでなく近赤外光までの幅広い光を効率よく利用する必要がある。ところが、幅広い領域の光を利用可能な Ru 錯体色素ではエネルギーロスが大きくなり、 V_{oc} や J_{sc} が低下してヨウ素レドックスを用いた電池よりも低い変換効率しか得られていない。これは Co レドックスでは、光励起により生じた酸化状態の増感色素の再生過程 (図 1 b) がヨウ素レドックスに比べて遅いこと、酸化チタン (TiO_2) からレドックスへの逆電子移動 (図 1 c) が速いことが主な原因と言われている。

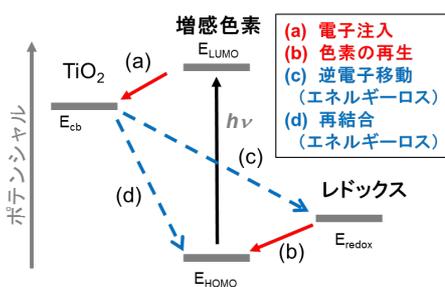


図 1 色素増感太陽電池で生じる電子移動の模式図

2. 研究の目的

我々はこれまでに可視光から近赤外光領域に幅広い吸収帯を持ち、かつエネルギー準位を精密に制御できるルテニウム (Ru) 錯体色素を多数開発してきた。様々な構造の Ru 錯体色素を合成し、構造・性質・電池特性の関係を評価して 11.1% と高い光電変換効率を得られている。

上述のように Ru 錯体色素と Co レドックス

を用いた電池の効率向上には、色素の再生過程の改善や逆電子移動の抑制などエネルギーロスの低減が不可欠である。そこで、図 2 に示す多核錯体がこの電池システムに有効であると考えた。この多核錯体は、Ru 錯体色素・スペーサー・ドナー錯体から構成されており、それぞれの部分の構造を目的に応じて設計することが可能であり、様々な高性能化が期待できる。

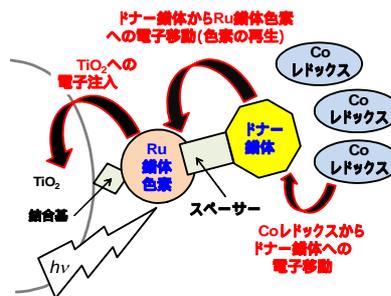


図 2 多核錯体の模式図

この多核錯体では、ドナー錯体が酸化状態の Ru 錯体色素を速やかに再生 (図 2) し、かつ Co レドックスから電子を受け取る (図 2) 役割を、スペーサーが Ru 錯体色素とドナー錯体を連結して速やかな電子移動を生じさせる (図 2) とともに TiO_2 電極の表面からドナー錯体を離す役割を持つ。ドナー錯体から Ru 錯体色素への速やかな電子移動が起これば、光励起により生じた電荷分離状態を比較的長く保持できるので、再生過程の遅い Co レドックスを用いてもエネルギーロスを低減できると考えた。また、 TiO_2 電極から Co レドックスへの逆電子移動は、多核錯体に長鎖アルキル基などの疎水性部分を導入することにより抑制できると考えた。

3. 研究の方法

本研究では、まず Ru 錯体色素にシクロメタル化錯体、ドナー錯体にレドックスと同じ Co 錯体、さらに剛直な構造のスペーサーを用いて、多核錯体の合成を試みた。

スペーサーに関しては、色素再生過程において Co ドナー錯体から光励起により生じた酸化状態の Ru 錯体色素への電子移動には、電子の移動距離や錯体同士の結合様式が大きな影響を与えられとされる。また、 TiO_2 から電子を失った Co ドナー錯体への電子移動を抑制する必要もある。例えば、スペーサーにアルキル鎖などの柔軟なものを用いると Co ドナー錯体が TiO_2 表面に近づくことができるので (図 3(b)) TiO_2 、Co ドナー錯体の電子移動が空間を通して容易に生じる可能性がある。この場合、エネルギーロスはさらに大きくなってしまふ。一方で剛直なスペーサーの場合、ドナー錯体を TiO_2 表面から離して固定できるので (図 3(a)) TiO_2 、Co ドナー錯体の電子移動が起きにくい構造にな

ると考えた。さらに、共役系を拡げられるスパーサーはそうでないものと比べて、速やかな電子移動が生じると考えられる。そこで、まずはエチニル基を導入した剛直なスパーサーを持つ多核錯体の合成を試みた。

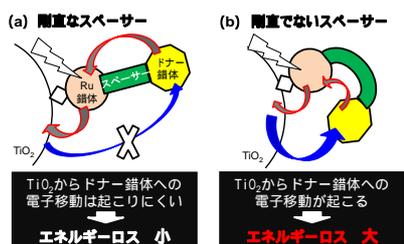


図3 スパーサーの構造により
変化する電子移動の模式図

また、多核錯体と Co レドックスに適した電池作成条件を見出すために、多核錯体の部分構造であるシクロメタル化 Ru 錯体色素を合成し、それらを組み込んだ色素増感太陽電池を作製して電池性能を評価した。

4. 研究成果

本研究の多核錯体は、Ru 錯体色素・スパーサー・ドナー錯体から構成されており高い合成技術と設計指針が求められるため、多核錯体の基本となる合成経路の開発を検討した。まず、剛直で共役系を拡げられるエチニル基を導入したスパーサーを用いて多核錯体の合成を試みた。図4にスパーサーの合成経路を示す。

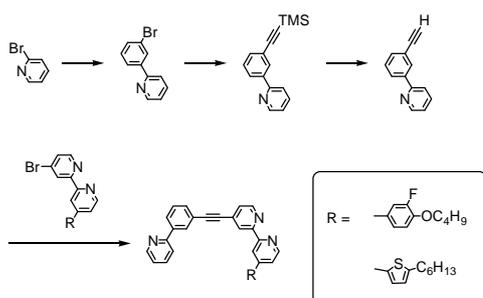


図4 スパーサーの合成

得られた2種類のスパーサーを用いて多核錯体の合成を検討した。まず、Co 錯体を得た後に Ru 錯体化を試みたところ、Co 錯体を得ることはできたが Ru 錯体化の際に Co 錯体がこわれてしまったため目的の多核錯体を得ることが出来なかった。そこで、合成方法を変更し、Ru 錯体化を行った後に Co 錯体化を行う方法、或いはスパーサーの部分構造を持つ Ru 錯体を合成した後に Co 錯体に配位できる部分をカップリング反応で導入する方法などいくつかの条件を検討したが、いずれの方法でも目的物を得ることが出来なかった。

また、スパーサーの最適構造の探索を目的として、上述のエチニル基を持つ多核錯体の合成と並行して、ピピリミジン、ピリジルピラジン、及び剛直でないビス(ピリジル)エタン誘導体を用いた多核錯体の合成も検討した。その結果、ピピリジンをスパーサーに用いた場合に多核錯体の生成を確認できた。しかしながら、増感色素として電池に組み込んで性能を評価するには、目的物に含まれている不純物を取り除く必要があるため、この多核錯体の再合成を行い、精製を試みている。

さらに、Co レドックスに適した Ru 錯体色素の構造や電池作成条件などを見出すために、多核錯体の部分構造である Ru 錯体色素などを組み込んだ電池を作製して電池性能を評価した。まず、ヨウ素レドックスを用いた電池で高い光電変換効率を得られている FT28、FT89、及び基準色素のブラックダイを用いて検討した。それらの色素の構造を図5に示す。

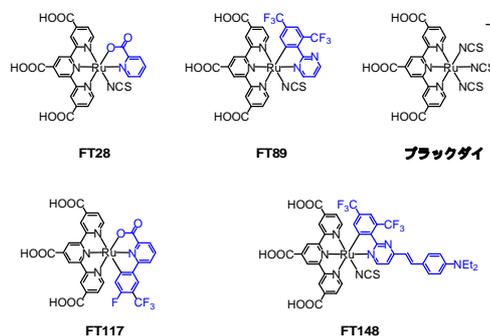


図5 Ru 錯体色素の構造

光電極は、それぞれの色素のエタノール溶液に多孔質チタン膜を浸漬することで作製し、白金対極、電解質溶液を組み合わせることで太陽電池を構成した。電解質溶液は、ヨウ素系(0.6 M の 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide、0.05 M の I_2 、0.1 M の LiI、0-0.5 M の 4-tert-butylpyridine をアセトニトリルに溶解)と Co 系(0.2 M の $[Co(bpy)_3](PF_6)_2$ 、0.02 M の $[Co(bpy)_3](PF_6)_3$ 、0.1 M の $LiClO_4$ 、0.5 M の 4-tert-butylpyridine をアセトニトリルに溶解)の2種類を使用した。太陽電池の電池特性は、疑似太陽光(AM1.5、100 mW/cm^2)を照射して評価した。得られた結果を表1に示す。いずれの色素においても Co レドックスを用いた電池ではヨウ素レドックスを用いた場合に比べて、低い光電変換効率を示したが、配位子の構造が変化することで効率低下の大きさも異なることがわかった。さらに Co レドックス系ではイソチオシアナト基の数が少ないほうが良いことが示唆された。そこで、FT89のシクロメタル化配位に構造修飾を施した FT148 とイソチオシアナト基を含まない構造の FT117 を合成した(図5)。

表 1 電池特性

色素	レドックス	$\phi\%$	$J_{sc}/mA\ cm^{-2}$	V_{oc}/V	ff
ブラックダイ	ヨウ素	7.6	15.00	0.73	0.70
FT28	ヨウ素	8.6	16.14	0.71	0.75
FT89	ヨウ素	9.8	18.15	0.76	0.71
ブラックダイ	Co	0.5	2.36	0.45	0.46
FT28	Co	2.4	7.93	0.68	0.44
FT89	Co	3.3	6.86	0.72	0.67

図 6 に得られた Ru 錯体色素の吸収スペクトルを示す。FT117 は FT89 とほぼ同様のスペクトルを示したが、シクロメタル化配位子の共役系を拡張した FT148 はモル吸光係数が FT89 の約 3 倍に向上し、有機色素と同等のモル吸光係数を持つことがわかった。また、図 7 に示すエネルギーダイアグラムから FT117 と FT148 は FT89 と比較して基底状態のエネルギー準位が正にシフトしていることがわかった。これらのシフトは配位子の構造修飾などに由来するものと考えられ、増感色素のエネルギー準位が改善されたことが示唆された。

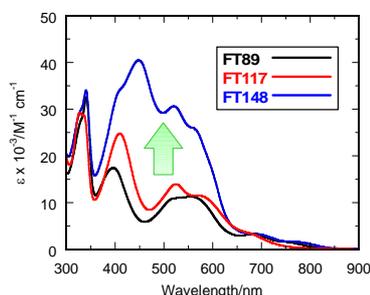


図 6 吸収スペクトル

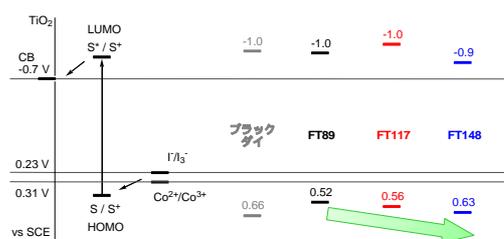


図 7 エネルギーダイアグラム

表 2 に FT117 と FT148 を組み込んだ色素増感太陽電池の光電変換効率と各パラメータを示す。比較として同一条件で評価した FT89 の結果を示す。ヨウ素レドックスを用いた場合は、FT89 が最も高い光電変換効率を示したが、Co レドックスを用いた場合には FT148 が FT89 よりも高い光電変換効率を示し、共役系の拡張などの配位子の構造修飾が Co レドックス系の電池の効率向上に有効であることがわかった。

< 引用文献 >

J.-H. Yum, et al., *Nat. Commun.*, 3, 631 (2012)

P. Salvatori, et al., *J. Phys. Chem. C*, 117, 3874 (2013). J. Xu, et al., *Chem. Commun.*, 48, 7793 (2012)

T. Funaki, et al., *Chem. Lett.*, 42, 1371 (2013). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 7528 (2012)

表 2 電池特性

色素	レドックス	$\phi\%$	$J_{sc}/mA\ cm^{-2}$	V_{oc}/V	ff
FT89(基準)	ヨウ素	9.8	18.15	0.76	0.71
FT117	ヨウ素	5.5	11.52	0.69	0.69
FT148	ヨウ素	9.3	18.30	0.72	0.70
FT89(基準)	Co	3.3	6.86	0.72	0.67
FT117	Co	1.0	3.29	0.62	0.5
FT148	Co	3.6	8.83	0.69	0.59

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 5 件)

船木敬、小野澤伸子、佐山和弘、Dye-sensitized Solar Cells Using Cyclometalated Ruthenium Complexes and Cobalt Redox Electrolyte, 2015 環太平洋国際科学会議 (PACIFICHEM2015), 2015 年 12 月、ハワイアンコンベンションセンター (米国・ホノルル)

船木敬、小野澤伸子、佐山和弘、シクロメタル化ルテニウム錯体色素の合成とコバルト錯体電解質を用いた色素増感太陽電池への応用、錯体化学第 65 回討論会、2015 年 9 月、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)

船木敬、佐山和弘、シクロメタル化ルテニウム錯体色素とコバルト錯体電解質を用いた色素増感太陽電池、日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 3 月、日本大学 (千葉県・船橋市)

船木敬、大塚裕美、小野澤伸子、春日和行、杉原秀樹、佐山和弘、フェニルピリジンカルボキシラト誘導体を有するシクロメタル化ルテニウム錯体色素を用いた色素増感太陽電池、2014 年電気化学会秋季大会、2014 年 9 月、北海道大学 (北海道・札幌市)

船木敬、大塚裕美、小野澤伸子、春日和行、杉原秀樹、佐山和弘、フェニルピリジンカルボキシラト誘導体を有するルテニウム錯体色素の合成と色素増感太陽電池への応用、第 26 回配位化合物の光化学討論会、2014 年 8 月、首都大学東京 (東京都・八王子市)

6. 研究組織

○研究代表者

船木 敬 (FUNAKI Takashi)

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：80450659