

平成 22 年 5 月 25 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760606  
 研究課題名（和文）クロロフィル c<sub>2</sub> 増感太陽電池の開発

研究課題名（英文）Development of chlorophyll c<sub>2</sub> based solar cells

研究代表者 王 曉峰（ワン シャオフェン）  
 岐阜大学・大学院工学研究科・産官学連携研究員

研究者番号：40434899

研究成果の概要（和文）：色素増感太陽電池に利用する新規クロロフィル増感色素の開発を行った。バクテリアクロロフィル誘導体及びクロリンとポルフィリン環を持つクロロフィル色素を利用することにより太陽電池の光吸収効率を改善した。クロロフィル色素の構造改造することにより色素の電子注入効率及び逆電子移動を改善した。最大光電変換効率は 8% に達成した。

研究成果の概要（英文）：Chlorophyll based dye-sensitized solar solar cells have been studied. The light-harvesting efficiencies of chlorophyll solar cells were improved by either using bacteriochlorophyll derivative or co-sensitization of chlorin and porphyrin based sensitizers. The electron injection and charge collection efficiencies were improved upon molecular engineering of chlorin macrocycle. A highest solar energy-to-electricity conversion efficiency of up to 8% has been achieved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：クロロフィル・色素増感太陽電池・光合成色素・ポルフィリン・電子注入

#### 1. 研究開始当初の背景

- (1) 最近の色素増感太陽電池の開発は主に新規色素の開発となる。しかし従来の増感色素は主に有機合成により開発したので、コストは高い
- (2) 天然クロロフィル色素は地球の上で最も存在している色素である。特に天然ワカメの中にたくさん存在する

クロロフィル c を利用して高い変換効率の色素増感太陽電池の構築はできた。

- (3) 天然クロロフィル c 分子の安定性は低くて、高い耐久性を持つ太陽電池を作るために、クロロフィル c 分子の改善が必要である。

## 2. 研究の目的

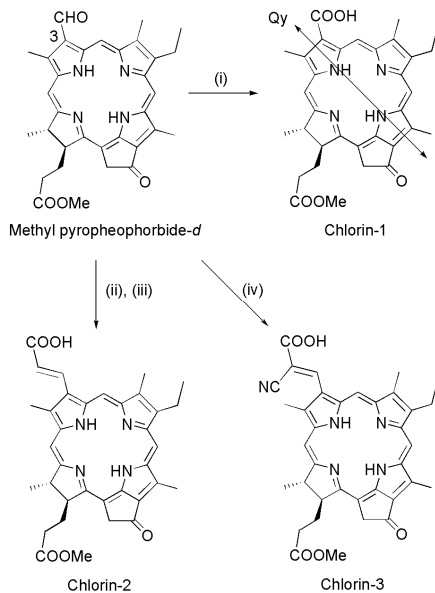
色素増感太陽電池(DSC)に用いられている Ru 錯体は、DSC の高効率化に有効な色素ではあるが、希少金属である Ru を用いているため高コストなどの難点がある。一方、有機色素は Ru 錯体よりも安価な色素として注目されているが、例えば D149 は長波長側の吸収端が 700 nm 付近と、近赤外領域の波長の光を利用できていない。一方でクロロフィルは地球上に最も多く存在する天然色素であり、天然クロロフィル分子を化学的に修飾することで 800 nm 以上の波長の光も吸収できる。

## 3. 研究の方法

クロロフィル色素は天然のクロロフィル a、b、c を原料として合成した。太陽電池の有効面積は 0.25 cm<sup>2</sup> である。色素増感太陽電池の電極は 20 nm の酸化チタン或いは酸化亜鉛ナノ粒子を 0.2 mM 濃度のクロロフィル誘導体をエタノール溶液中で吸着させた。電解液は 0.1 M LiI, 0.05 M I<sub>2</sub>, 0.6 M 1-propyl-3-methylimidazolium iodide、acetonitrile と valeronitrile (1:1, v/v) 混合溶液であった。対極は白金スパータ導電性ガラスであった。

## 4. 研究成果

新規クロロフィル色素の合成は図 1 に示している。



一番最初のクロリン 1 の光電変換効率の 3.6% に対して、新しく開発したクロリン 2 は図 2 の中に示したように  $J_{sc} = 14.9 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.61 \text{ V}$ ,  $FF = 0.72$ , and  $\square = 6.5\%$  であっ

た。更に IPCE は 80% を超えた。

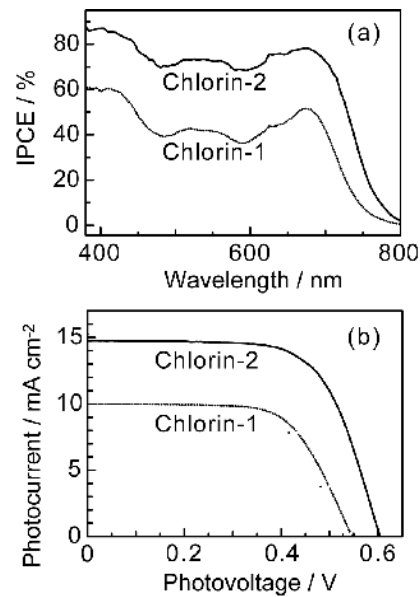
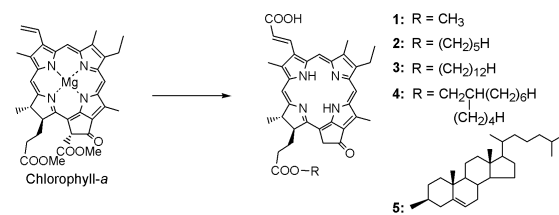


図 2 新規色素を利用した太陽電池の出力

クロリン 2 の色素変換効率を更に改善した。図 3 に 5 種類のクロロフィル誘導体の分子構造式を示す。クロロフィル a 分子と比べて、新規合成色素は主として三つの修飾を行なった。1. COOH 基の導入により色素は酸化亜鉛表面に吸着できた。2. 不安定な Mg 中心金属と C13 位上の COOMe を除去した。3. 色々なアルキル基を導入し、電池性能の向上を目指した。この中に 1 は前のクロリン 2 と同じであった。新規のアルキル基を導入することにより色素の電子注入効率と半導体電極中の電子寿命が向上した。DSC 作製条件を最適化することによって、クロロフィル誘導体を利用した DSC の最高光電変換効率は 8% に到達した。



一方、クロリンとポルフィリン骨格を持つクロロフィル混合色素を共吸着することにより、DSC の変換効率はクロリンのみ利用した場合の 3.7% に対して、5.4% まで大幅に増大した。その原因として、両色素間の有効なエネルギー伝達が起こることにより、色素から半導体への電子注入効率が向上したものと考えられる。

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 X-F. Wang, H. Tamiaki, Cyclic tetrapyrrole based molecules for dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 査読有, vol. 3, 2010, 94-106.
- ② X-F. Wang, O. Kitao, E. Hosono, H. Zhou, S. Sasaki, H. Tamiaki, TiO<sub>2</sub>- and ZnO-based solar cells using a chlorophyll a derivative sensitizer for light-harvesting and energy conversion *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 査読有, vol. 210, 2010, 145-152.
- ③ X-F. Wang, Y. Koyama, O. Kitao, Y. Wada, S. Sasaki, H. Tamiaki, H. Zhou, Significant enhancement in the power conversion efficiency of chlorophyll co-sensitized solar cells by mimicking the principles in natural photosynthetic light-harvesting complexes, *Biosens. Bioelectron.*, 査読有, vol. 25, 2010, 1970-1976.
- ④ X-F. Wang, H. Tamiaki, L. Wang, N. Tamai, O. Kitao, H. Zhou, S. Sasaki, Chlorophyll-a derivatives with various hydrocarbon ester groups for efficient dye-sensitized solar cells: static and ultrafast evaluations on electron injection and charge collection processes, *Langmuir*, 査読有, vol. 26, 2010, 6320-6327.
- ⑤ X-F. Wang, O. Kitao, H. Zhou, H. Tamiaki, S. Sasaki, Efficient dye-sensitized solar cell based on oxo-bacteriochlorin sensitizers with broadband absorption capability, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, vol. 113, 2009, 7954-7961.
- ⑥ X-F. Wang, O. Kitao, H. Zhou, H. Tamiaki, S. Sasaki, Extension of pi-conjugation length along the Q<sub>y</sub> axis of a chlorophyll a derivative for efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 査読有, 2009, 1523-1525.

- ⑦ Y. Koyama, T. Miki, X-F. Wang, H. Nagae, Dye-sensitized solar cells based on the principles and materials of photosynthesis: mechanisms of suppression and enhancement of photocurrent and conversion efficiency, *Int. J. Mol. Sci.*, 査読有, vol. 10, 2009, 4575-4622.

[学会発表] (計 12 件)

- ① 王曉峰, 桜木友佳子, 吉田司, Aggregation of Indoline Dyes as Sensitizers for ZnO Solar Cells, 電気化学会第 77 回大会, 2010 年 3 月 29 日-31 日, 富山大学五福キャンパス
- ② Xiao-Feng Wang, Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Natural Chlorophylls and Their Derivatives, International Workshop on Spectroscopic Studies of Carotenoids, Chlorophylls and Bacterial Photosynthesis, 25 January, 2010, 関西学院大学
- ③ Tsukasa Yoshida, Xiaofeng Wang, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Hidetoshi Miura, Yoshiya Fujishita, Plastic Solar Cells Employing Electrodeposited Nanostructured ZnO and Organic Dye, International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 9-11 January, 2010, 大阪府立大学
- ④ Xiao-Feng Wang, Tsukasa Yoshida, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Tomohiko Inomata, Hideki Masuda, Development of novel dye sensitizers for ZnO based solar cells, Tenth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 26-29 January, 2010, 名古屋大学
- ⑤ Xiao-Feng Wang, Tsukasa Yoshida, Yukako Sakuragi, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Tomohiko Inomata, Hideki Masuda, Shin-ichi Sasaki and Hitoshi Tamiaki, Exploring Suitable Dye Sensitizers for Solar Cells Based on Electrodeposited Eosin Y/ZnO Hybrid Films, International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 9-11 January, 2010, 大阪府立大学
- ⑥ Tsukasa Yoshida, Lina Sun, XiaoFeng Wang, Kazumasa Funabiki, Takashi Sugiura, Servane Haller and Daniel Lincot,

Electrochemical Self-Assembly of Inorganic/Organic Nano-Hetero Interfaces for Photovoltaic Systems, 2009MRS Fall Meeting, 30. Nov.-4.Dec, 2009, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA

- ⑦ 王曉峰、吉田司、民秋均、佐々木真一、クロロフィル誘導体に基づいた高効率色素増感太陽電池の構築, 第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2009年11月7日-8日, 岐阜大学工学部
- ⑧ 王曉峰、吉田司、民秋均、佐々木真一、アルキル基を持つ新規クロロフィル誘導体を用いた色素増感太陽電池, 2009年電気化学会秋季大会, 2009年9月10日-11日, 東京農工大学工学部
- ⑨ Xiao-Feng Wang, Optimization of Natural Chlorin Macrocycle for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, 18th ISPPCC Satellite Symposium on Photochemistry and Photobiology of Supramolecular Systems and Coordination Compounds, 9 July, 2009, 立命館大学
- ⑩ Tsukasa Yoshida, Lina Sun, Keigo Ichinose, Yukako Sakuragi, XiaoFeng Wang, Takashi Sugiura, Kazumasa Funabiki and Masaki Matsui, Electrochemical Self-Assembly of ZnO/Dye Nano-Hetero Interfaces for Photovoltaic Systems, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, September 1-3, 2009, 大阪大学
- ⑪ Xiao-Feng Wang, Osamu Kitao, Haoshen Zhou, Yuji Wada, Shin-ich Sasaki, Hitoshi Tamiaki, Yasushi Koyama, Significant enhancement in the power conversion efficiency of chlorophyll co-sensitized solar cells by mimicking the principles innatural photosynthetic light- harvesting complexes, Light-Harvesting Processes 2009, 2009年3月14日, Kloster Banz, ドイツ
- ⑫ 王曉峰、北尾修、細野英司、周豪慎、民秋均、佐々木真一、クロロフィル増感太陽電池, 電気化学第76回大会, 2009年3月29日, 京都大学吉田キャンパス

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

王 曉峰 (ワン シャオフェン )

岐阜大学・大学院工学研究科・産官学連携  
研究員

研究者番号 : 40434899

(2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者

( )

研究者番号 :