

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 9 日現在

機関番号：32403

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24850016

研究課題名(和文)色素増感太陽電池の高効率化を目指した7員環構造を基盤とする機能性増感色素の開発

研究課題名(英文)Development of functionalized sensitizing dyes based on a 7-membered ring structure towards improvement of efficiency in dye-sensitized solar cells

研究代表者

橋本 雅司 (HASHIMOTO, Masashi)

城西大学・理学部・准教授

研究者番号：10635428

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：次世代太陽電池として注目されている色素増感太陽電池の実用化に向けて、エネルギー変換効率の向上が望まれている。この目的を達成するために、7員環構造を増感色素分子の構造中に導入することで、励起色素から酸化チタン電極への電子注入性を上げることができる、新しい色素分子の開発を行った。増感色素中に7員環構造を持つトロポロンを導入した分子では、その構造異性体である6員環構造を有する安息香酸誘導体にくらべ、短絡電流密度が著しく向上し、エネルギー変換効率は7倍に向上した。

研究成果の概要(英文)：Dye-sensitized solar cells (DSSC) have been regarded as next generation solar cells. In order to increase energy conversion efficiency of DSSC, I chose a 7-membered ring structure to introduce into the new sensitizing dyes, because it is expected to enhance electron injection from excited sensitizing dye to TiO<sub>2</sub> layer. The tropolone sensitizing dye having a 7-membered ring structure was compared to benzoic acid derivative having a six-membered ring structure that is its structural isomer.

研究分野：エネルギー

科研費の分科・細目：材料

キーワード：トロポロン 色素増感太陽電池 非ベンゼン系芳香族 有機色素

### 1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は、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によって組み上げられるシンプルな太陽電池セルであるにも関わらず、高いエネルギー変換効率を示すことが1991年にスイスのグレッツェルらによって報告された。以来、今世紀最大の課題の一つであるエネルギー問題の解決のカギを握る次世代太陽電池として、色素増感太陽電池が注目され、企業や研究機関において基礎研究や実用化を目指した研究開発が盛んに行われている。これまでに、実験室レベルの小面積セルにおいて11%を超える光電変換効率が報告されているが、理論的に期待されているエネルギー変換効率=36%の1/3程度しか得られていない。

色素増感太陽電池のセル構造と発電プロセスを図1に示す。

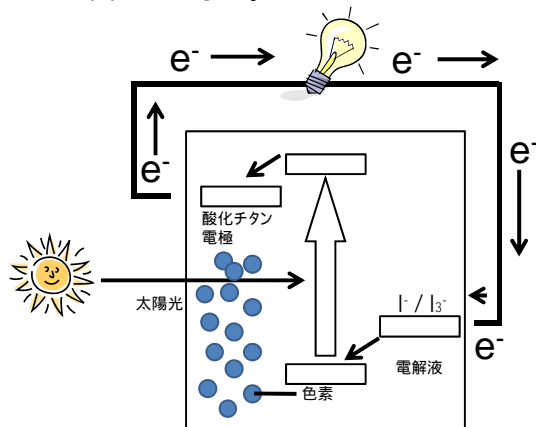


図1: 色素増感太陽電池の発電プロセス

発電プロセスは、

増感色素が太陽光によって励起し、増感色素が励起状態で電荷分離構造をとる。増感色素から電子が酸化チタン電極に注入される。酸化チタン電極から白金電極へ電流が流れる。白金電極からヨウ素レドックスへ電子を注入。ヨウ素レドックスからカチオン状態の色素へ電子を注入し色素分子が基底状態に戻る。のサイクルを繰り返すことで発電を行う。

これまでに、増感色素の吸収波長を制御することで太陽光のスペクトルとの重なりを大きくし、発電プロセスの効率を向上させる検討が盛んに行われ、数多く報告されている。その結果、エネルギー変換効率は10%台まで向上してきたが、さらなる効率の向上には新しいアプローチによる検討が必要である。また、増感色素を酸化チタンへ吸着させるために増感色素分子中に付与されたリンカー(金属配位能を持つ官能基)は、これまでの報告例ではカルボキシル基以外は、ほとんど検討されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、7員環構造を増感色素中に導入することで、エネルギー変換効率を向上させ

るための分子設計指針を得ることを目的としている。7員環構造を導入することで増感色素の電荷分離構造を優位にし、色素から酸化チタン電極への電子の注入性の向上が期待できる。また、7員環骨格を有するトロポロンは酸化チタンへのリンカーとして機能することが期待でき、これまでに無い新しい機能性リンカーユニットの開発に繋がる。

### 3. 研究の方法

(1) 電荷分離構造の導入による増感色素の物性とエネルギー変換効率の評価

これまでに知られている増感色素の構造中に電荷分離構造を持つ7員環骨格を含む増感色素を合成し、各種物性に与える影響、エネルギー変換効率について評価を行う。

7員環骨格を持つトロポロン骨格は、図2に示す構造の寄与によって基底状態で大きく分極している。そのためトロポロンでは3.5デバイという大きな双極子モーメントを持っている。

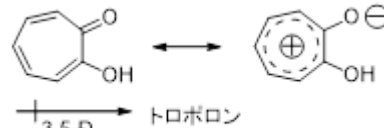


図2: トロポロンの分極構造

これは7員環構造からカルボニル基に1電子移動することで7員環骨格は6電子系となりヒュッケル則を満たし安定化するためである。以上のように7員環骨格は特異な電子状態を持つため、増感色素の骨格中に7員環骨格を導入することで、発電プロセス“増感色素が励起状態で電荷分離構造をとる”の特性の向上が期待できる。

(2) 酸化チタンへのリンカーとしてトロポロンリンカーの特性評価

また、トロポロンは図3に示すように金属への配位能力を併せ持つ。電子を配位結合に使っているカルボニル基へ移動させることで6電子系をとるため、配位した金属への効率的な電子の注入が期待できる。したがって、トロポロン骨格を酸化チタン電極へのリンカー(配位ユニット)とすることで、従来材料よりも発電プロセスにおける特性向上が期待できる。

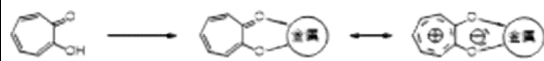


図3: トロポロンの金属配位能

以上の観点から、特異的な電子状態を持つ7員環骨格を増感色素の構造中に導入することで色素増感太陽電池のエネルギー変換効率向上のための分子設計指針を得る計画である。

7員環構造の特性評価の手法としては、これまでに報告されている6員環構造を有する誘導体との比較を行い明らかにしていく。

たとえば、トロポロンの場合、その構造異性体である、安息香酸やサリチルアルデヒド誘導体との比較を行いながら研究を進める。

#### 4. 研究成果

分子軌道計算 (Gaussian09) を用いて材料スクリーニングを行い色素分子の HOMO LUMO 準位や吸収波長を設計し候補材料を決めたうえで、材料合成を行った。

色素ユニットとしてアゾ色素を有する増感色素を用いた系は、色素分子としてのエネルギー準位が過去の報告例で実績のある有機色素である D205 とほぼ同等の値を示し、また、予測される吸収波長も同等であることから、構造由来の違いを評価する系に適していると考えられた。(図 4) そこで、(1) 電荷分離構造の導入による増感色素の物性とエネルギー変換効率の評価と(2) 酸化チタンへのリンカーとしてトロポロンリンカーの特性評価を行った。

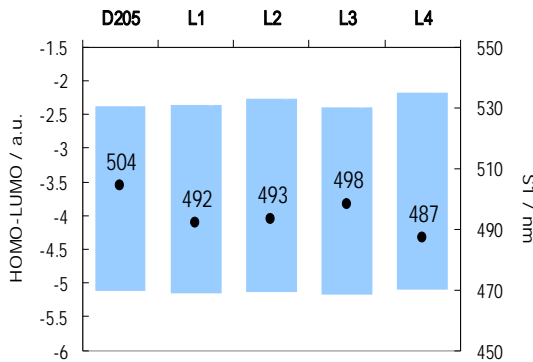


図 4 : Gaussian09 による計算結果

導入するリンカーユニットとして、トロポロンリンカー L1 に加えて比較材料として構造異性体である安息香酸 L2 とサリチルアルデヒド誘導体 2 種 L3, L4 を検討した。(図 5)

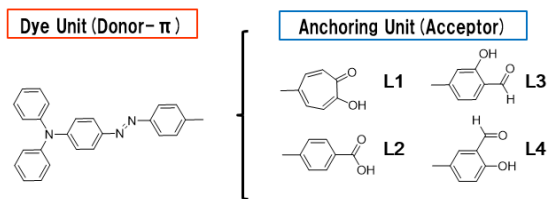


図 5 : 色素とリンカーユニットの構造

合成したアゾ色素の、ジクロロメタン中での吸収スペクトルの測定結果を図 6 に示す。吸収波長には大きな差は見られなかったが、モル吸光係数は L1 > L3 > L4 > L2 の順となった。また、サイクリックボルタンメトリーの測定結果からも、これらアゾ色素には大きな物性の差がないことが確認された。

これらアゾ色素を増感色素として用いた太陽電池セルを作成し、そのデバイス特性の評価を行った。初めに、電流 電圧特性 (I-V) 特性を測定した結果を図 7 に示す

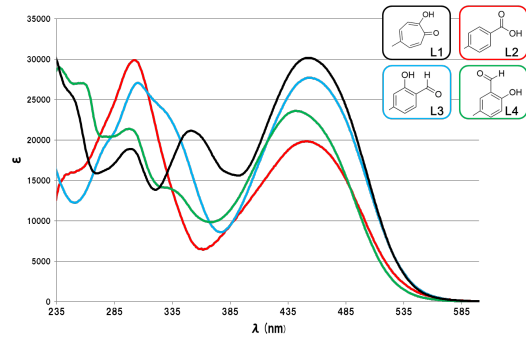


図 6 : アゾ色素の吸収スペクトル

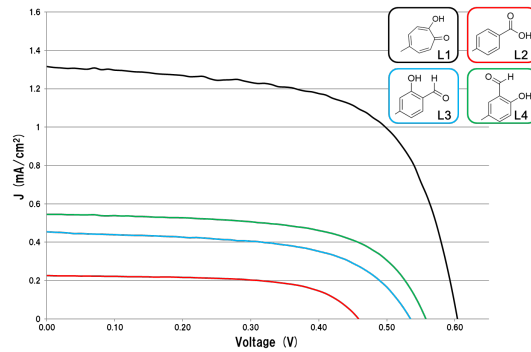


図 7 : I-V 特性

I-V 特性では、安息香酸色素 L2 に比べ、サリチルアルデヒド誘導体 (L3, L4) で短絡電流密度の向上が見られた。これらの結果に対し、現在、構造的な要因か盛る吸光係数によるものかの切り分けを行っている。また、トロポロンリンカーを有する色素 L1 では、サリチルアルデヒド誘導体 (L3, L4) を、はるかに超える著しい短絡電流密度の向上が確認された。

このトロポロンリンカーを有する増感色素 L1 では短絡電流密度の増加により、太陽電池デバイスとして得られたエネルギー変換効率が、一般的な増感色素で標準的に用いられるカルボキシル基をリンカーに持つ安息香酸誘導体 L2 に対し、7 倍に向上した。また、比較化合物として合成したサリチルアルデヒドリンカーを有する増感色素 (L3, L4) でも安息香酸誘導体 L2 に対して短絡電流密度が上昇しエネルギー変換効率も 2 から 3 倍に向上した。

表 1 : 太陽電池特性

Anchoring Unit	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	FF	[%]
L1	1.32	0.604	0.636	0.505
L2	0.226	0.458	0.628	0.065
L3	0.454	0.535	0.580	0.141
L4	0.524	0.562	0.644	0.190

さらに、これら太陽電池デバイスの分光感度特性 (IPCE) の測定を行った結果を、図 8 に示した。

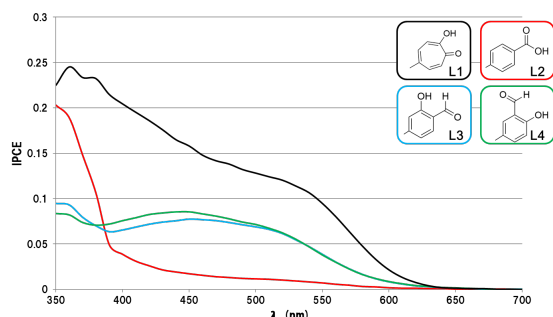


図 8 : IPCE 特性

全波長領域において、トロポロンリンカーを有する増感色素 (L1) では、高い IPCE 特性を示した。L1 で見られた著しい短絡電流密度の向上は、7員環構造を有するトロポロンでは、図 2 に示した分極構造の寄与が色素から電極への電子の注入性の向上に聞いているためだと考えられる。

また、図 3 で示した、トロポロンの持つ金属配位能は、酸化チタン電極に対しても有効であり、7員環構造を有するトロポロンが、これまでに無い、高い電子注入性を有する新しいリンカーとして機能することを示すことができた。加えて、比較化合物として合成した、サリチルアルデヒド誘導体 (L3, L4) においても、最も一般的に用いられているカルボキシル基を有する安息香酸 (L2) に比べ、特性の向上が見られた事からも、新規なリンカーの分子設計指針を得ることができた。

#### 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)

[学会発表](計 3件)

井筒大樹、若山美穂、見附孝一郎、橋本雅司、インドロカルバゾール骨格を有する新規 D-A 型増感色素の合成と物性、日本化学会 第 94 回春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋、名古屋大学東山キャンパス

関口翔也、若山美穂、見附孝一郎、橋本雅司、色素増感太陽電池の高効率化に向けた新規アンカーユニット開発、日本化学会 第 94 回春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋、名古屋大学東山キャンパス

鶴間祥太、橋本雅司、色素増感太陽電池のための新規 D-A 型色素の合成とその物性、日本化学会 第 93 回春季年会、2013 年 3 月 24 日、くさつ、立命館大学びわこ・くさつキャンパス

[産業財産権]

出願状況 (計 2 件)

名称：トロポロン誘導体の増感色素を用いた光電変換素子

発明者：橋本 雅司

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2014 - 37452

出願年月日：2014 年 2 月 11 日

国内外の別：国内

名称：サリチルアルデヒド誘導体の増感色素を用いた光電変換素子

発明者：橋本 雅司

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2014 - 37453

出願年月日：2014 年 2 月 11 日

国内外の別：国内

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 雅司 (HASHIMOTO MASASHI)

城西大学・理学部・化学科・准教授

研究者番号：10635428