

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288085

研究課題名(和文) 光増感色素の凝集/吸着制御による色素増感太陽電池の高効率化

研究課題名(英文) Improved performances of dye-sensitized solar cells by control of adsorption and aggregation of photosensitizing dyes

研究代表者

播磨 裕 (HARIMA, YUTAKA)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20156524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：末端をTEMPO分子で修飾した新規光増感色素を用い、色素分子間の距離とチタニアへの吸着量や光電変換パラメータとの相関性を調査し、色素分子の吸着形態がDSSCの効率に与える影響を明らかにした。一方、ピリジル基をアンカーとする色素分子がチタニア表面のLewis酸点に弱く吸着することを明らかにした。また、これら色素の電子注入効率がBrønsted酸点に強く吸着した従来型アンカーの色素と比べて遜色ないことを見出した。この結果は、DSSCの色素の分子設計に新しい指針を与えるものであり、多くの研究の先駆けとなった。また、二種類の酸点を有効に用いた太陽電池作製法を提案し、実践した。

研究成果の概要(英文)：We have successfully clarified influences of adsorption features of organic dyes on the photovoltaic efficiencies by studying relations of photovoltaic parameters, loadings of dyes, and average intermolecular distances of the spin-probe dyes having TEMPO at the end of the dye molecules developed in this study. In addition, new type of organic dyes having a pyridyl group were designed and synthesized, and these dyes were found to adsorb weakly on Lewis acid sites of titania. Dye-sensitized solar cells based on these pyridyl-dyes exhibited injection efficiencies of electrons from LUMO levels of the dyes to the conduction band no lower than those of conventional carboxyl-dyes. This finding provided a new guiding principle for designing efficient organic dyes for the dye-sensitized solar cells and this pioneering study has been cited by many other researchers.

研究分野：材料物性化学

キーワード：色素増感太陽電池 凝集緩和 PEDOT 最隣接分子間距離 共吸着 有機色素 Brønsted酸点 Lewis酸点

1. 研究開始当初の背景

サステナブル(持続可能)な社会を実現する上で、エネルギー資源の安定的確保と地球温暖化ガス(CO₂)の排出抑制は極めて重要な課題である。この課題を克服する手段の一つとして、安全で発電時にCO₂を放出しない再生可能エネルギーの利用が高い注目を集めている。福島第二原発の事故以降、特に自然エネルギーを利用した太陽光発電に大きな期待が寄せられている。しかしながら、発電コストの低減なくしてシリコンや化合物半導体用いた従来型の太陽電池の普及は困難である。一方、色素増感太陽電池は今から約20年前に登場し、現時点でのエネルギー変換効率はシリコン太陽電池に迫る12%台に達している。しかしながら、発電コストにおいて優位性が認められるものの、シリコン太陽電池を始めとする無機系太陽電池に置き換わるには今一層の高効率化が必要とされる。

2. 研究の目的

本研究では、光増感色素の凝集と吸着の制御という二つの視点から色素増感太陽電池の高効率化に挑む。具体的には、1)チタニア上での色素分子の凝集を分子論的視点で調査・解明し、エネルギー変換効率の向上を図る。2)光増感色素のアンカー部にピリジル基を用いることを検討し、色素分子の設計に新しい展開の道筋を開く。

3. 研究の方法

チタニア表面に吸着した色素分子にスピンプローブ ESR(電子スピン共鳴)法を適用し、最隣接分子間距離を計測するための実験手法を確立する。得られた情報(最隣接分子間距離)と理論的考察を基にして色素分子の凝集の実態を明らかにする。さらに、TEMPOラジカルを有する光増感色素を新たに設計・合成して太陽電池特性を測定することにより、光増感色素の凝集が電子注入効率に与える影響を分子レベルで解明する。

アンカー部にピリジル基を有する一連の色素分子を用いて、チタニア表面への吸着挙動を従来型の色素分子(アンカーはカルボキシル基)の挙動と比較検討する。また、アンカー部の相違がもたらす、色素分子からチタニアへの電子注入効率の違いを調査する。アンカー機能の強化を目的に複数のピリジル基を持った色素分子の設計・合成を試みる。ピリジル基とカルボキシル基ではチタニア表面の吸着サイトが異なることが予想されるので、両サイトの有効利用を検討する。

4. 研究成果

チタニア上での色素分子の凝集が色素増感太陽電池の光エネルギー変換効率に与える影響を分子論的視点で調査・解明するために末端を TEMPO 分子で修飾した光増感色素(Dye-T, PBT, FBT, FBT6)を設計・合成した(図1)。これら分子をスピンプローブと

してチタニア上での色素分子間の距離を、吸着量をパラメータとして評価した。

さらに、CDCA など

の共吸着剤の添加による色素分子間距離を計測した。吸着量や色素分子間距離、光電変換パラメータ間の相関性を詳細に検討した。これらの実験結果を総合的に解釈することによって、多くの研究者が観測している共吸着剤のポジティブな効果は、チタニアへの吸着量が低い領域において顕著に現れる現象であることを明らかにした。また、その理由は従来多くの研究者がエヴィダンス無しに主張してきた色素分子の凝集緩和によるものではなく、低吸着領域では一端をチタニア上にアンカリングした色素分子が自立せずに寝ており、エネルギー失活が起きているためであることを明らかにした。また、スピンプローブ分子を用いた色素分子間距離の評価法には問題があり、あくまでも TEMPO 間の距離を計測しているに過ぎず、分子間距離の合理的な目安とはならないと結論した。

ピリジル基を有する一連の色素分子を設計・合成した。また、色素骨格が同じでカルボキシル基をアンカーとする色素も比較の

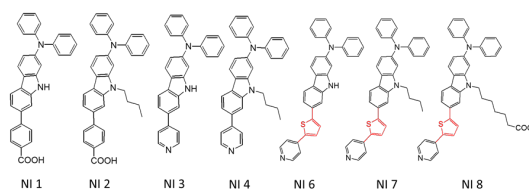


図2

ために合成した(図2)。ピリジル基をアンカーに有する色素分子の吸着サイトがチタニアのLewis酸点であることを立証すると共に、吸着等温式の解析より吸着平衡定数(吸着力)を評価した。Brønsted酸点に吸着するカルボキシル基をアンカーとする色素に比べて吸着力は弱いものの、構造の類似したカルボキシル色素に匹敵する電子注入効率を示した(e.g., NI2とNI4)。この結果は、“色素分子のチタニアへの結合の強さは高い電子注入効率へと導く”という従来の見解を覆すものであり、結合力の弱い吸着基でも光増感色素用のアンカーとして有効なことを示している。我々のこの研究結果に刺激を受けて、ピリジル基以外のアンカーの探索研究が活発になっている。さらに、色素分子のチタニアへの結合力と電子注入効率の相関性を各種の物理化学的手法を用いて詳細に探索すると同時に、2種類の酸点間の距離や、色素分子のサイズなどを考慮して2種類の色

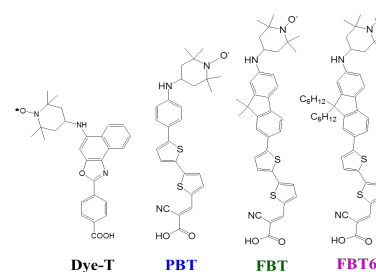


図1

素分子の利用法を検討した。カルボキシル基をアンカーとするスピンプローブ色素 (PBT, FBT, FBT6) とピリジル基をアンカーとする NI4 を二種類の酸点へ共吸着させ、各色素の吸着量をパラメータとして光電変換効率の最適化を試みた。チタニア表面の異なる酸点を利用するこの手法が色素増感太陽電池の高効率化に有効であった。更なる高効率化には、酸点間の距離を考慮して色素分子をスリム化することが重要であることを見出した。

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 17 件) 全て査読あり

1. I. Imae, R. Ogino, Y. Tsuboi, T. Goto, K. Komaguchi, Y. Harima, Synthesis of EDOT-containing polythiophenes and their properties in relation to composition ratio of EDOT, RSC Adv., 5(2015)84694-84702.
2. I. Imae, K. Korai, Y. Ooyama, K. Komaguchi, Y. Harima, Synthesis of novel dyes having EDOT-containing oligothiophenes as π -linker for panchromatic dye-sensitized solar cells, Synth. Metals, 207(2015)65-71.
3. Y. Harima, Y. Kano, T. Fujita, I. Imae, Y. Ooyama, J. Ohshita, Photoinduced electron injection from organic dye having pyridyl anchor to Lewis Acid site of TiO₂ surface, RSC Adv., 5(2015)71387-71392.
4. I. Imae, T. Mashima, H. Sagawa, K. Komaguchi, Y. Ooyama, Y. Harima, In-situ conductivity measurements of polythiophene partially containing 3,4-ethylenedioxythiophene and 3-hexylthiophene, J. Solid State Electrochem., 19(2015)71-76.
5. Y. Ooyama, K. Uenaka, Y. Harima, J. Ohshita, Development of D- π -A dyes with a pyrazine ring as an electron-withdrawing anchoring group for dye-sensitized solar cells, RSC Advances 4(2014)30225-30228.
6. I. Imae, H. Sagawa, T. Mashima, K. Komaguchi, Y. Ooyama, Y. Harima, Synthesis of soluble polythiophene partially containing

- 3,4-ethylenedioxythiophene and 3-hexylthiophene by polycondensation, Open J. Polym. Chem., 4(2014)83-93.
7. Y. Ooyama, T. Yamada, T. Fujita, Y. Harima, J. Ohshita, Development of D- π -Cat fluorescent dyes with a catechol group for dye-sensitized solar cells based on dye-to-TiO₂ charge transfer, J. Mater. Chem. A., 2(2014)8500-8511.
8. Y. Ooyama, T. Sato, Y. Harima, J. Ohshita, Development of D- π -A fluorescent dye with benzothienopyridine as electron-withdrawing anchoring group for dye-sensitized solar cells, J. Mater. Chem. A., 2(2014)3293-3296.
9. I. Imae, S. Imabayashi, K. Komaguchi, Z. Tan, Y. Ooyama, Y. Harima, Synthesis and electrical properties of novel oligothiophenes partially containing 3,4-ethylenedioxythiophenes, RSC Advances, 4(2014)2501-2508.
10. Y. Ooyama, Y. Hagiwara, T. Mizumo, Y. Harima, J. Ohshita, Synthesis of diphenyl-amino-carbazole substituted bodipy dyes and their photovoltaic performance in dye sensitized solar cells, RSC Advances, 3(2013)18099-18106.
11. Y. Harima, T. Fujita, Y. Kano, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Ooyama, J. Ohshita, Lewis acid sites of TiO₂ surface for adsorption of organic dye having pyridyl group as anchoring unit, J. Phys. Chem. C, 117(2013)16364-16370.
12. Y. Ooyama, Y. Hagiwara, T. Mizumo, Y. Harima, J. Ohshita, Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on D- π -A type BODIPY dye with two pyridyl groups, New J. Chem., 37(2013)2479-2485.
13. Y. Ooyama, Y. Hagiwara, Y. Oda, T. Mizumo, Y. Harima, J. Ohshita, Dye-sensitized solar cells based on a functionally separated D- π -A fluorescent dye with an

aldehyde as an electron-accepting group, New J. Chem., 37(2013)2336-2340.

14. Y. Ooyama, Y. Oda, T. Mizumo, Y. Harima, J. Ohshita, Synthesis of specific solvatochromic D- π -A dyes with pyridinium ring as electron-withdrawing group for dye-sensitized solar cells, Euro. J. Org. Chem., 2013(2013) 4533-4538.

15. D. Tanaka, J. Ohshita, T. Mizumo, Y. Ooyama, Y. Harima, Synthesis of donor-acceptor type new organosilicon polymers and their applications to dye-sensitized solar cells, J. Organometal. Chem., 741-742(2013)97-101.

16. Y. Ooyama, N. Yamaguchi, J. Ohshita, Y. Harima, Development of dye-sensitized solar cells based on D- π -A pyridinium dye without carboxylic acid moiety as anchoring group, Electrochemistry, 81(2013)325-327.

17. Y. Ooyama, N. Yamaguchi, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita, Y. Harima, Dye-sensitized solar cells based on D- π -A fluorescent dyes with two pyridyl groups as an electron-withdrawing-injecting anchoring group, Chem. Comm. 49(2013)2548-2550.

[学会発表](計 15 件)

1. 今栄一郎・荻野亮・駒口健治・播磨裕, 可溶性 EDOT 含有ポリチオフェンの合成と物性, 日本化学会 第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 ~ 27 日、京都・同志社大学

2. 藤田卓也・今栄一郎・大山陽介・駒口健治・播磨裕, 異なるチタニア酸点への共吸着を利用した色素増感太陽電池, 日本化学会 第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 ~ 29 日, 千葉・日本大学

3. 駒口健治・木下雄介・本田純大・矢野雅人・今栄一郎・播磨裕, スピンプローブ ESR 法による有機色素の凝集評価と DSSC 光電変換特性, 日本化学会 第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 ~ 29 日, 千葉・日本大学

4. 田中健太・藤田卓也・今栄一郎・駒口健治・播磨裕, ピリジル基をアンカーとして含む新規 D-p-A 型色素の合成と物性, 2014 年日本化学会中国四国支部大会, 11 月 8・9 日, 山口・山口大学

5. 赤澤亮介・本田純大・今栄一郎・駒口健治・播磨裕, ドナー部位にニトロキシラジカルを導入した新規 D-p-A 型色素の合成と物性, 2014 年日本化学会中国四国支部大会, 11 月

8・9 日, 山口・山口大学

6. 本田純大・木下雄介・駒口健治・今栄一郎・播磨裕, 新規スピンプローブ有機色素の凝集評価と色素増感太陽電池の光電変換特性, 2014 年日本化学会中国四国支部大会, 11 月 8・9 日, 山口・山口大学

7. 藤田卓也・狩野勇太・木下雄介・今栄一郎・駒口健治・大山陽介・大下浄治・播磨裕, 異なる吸着基を有する有機色素の共吸着による色素増感太陽電池, 2014 年日本化学会 第 94 春季年会, 3 月 27 ~ 30 日, 愛知・名古屋大学

(他 8 件)

[その他]

ホームページ: <http://home.hiroshima-u.ac.jp/imaie/mpc/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

播磨裕 (HARIMA YUTAKA)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 20156524

(2) 研究分担者

今栄一郎 (IMAE ICHIRO)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 90293399

駒口健治 (KOMAGUCHI KENJI)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 80291483