

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410202

研究課題名(和文)色素増感太陽電池の高効率化を指向した色素分子間距離の評価

研究課題名(英文)Evaluation of intermolecular distances of dyes for improving photovoltaic performances in dye-sensitized solar cells

研究代表者

駒口 健治 (Komaguchi, Kenji)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80291483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子スピン共鳴(ESR)用スピンプローブと光増感の両機能を有するニトロキシドラジカル導入有機色素を新規に合成し、各種条件下で酸化チタン(TiO₂)上に吸着した色素分子の最隣接平均分子間距離をESR法で決定することにより、分子レベルで凝集状態を解明した。色素は、単独吸着のときTiO₂上で島状に凝集して吸着し、分散剤であるケノデオキシコール酸と共吸着したとき均一に分散して吸着することを明らかにした。さらに、ESR測定と同じ色素吸着TiO₂膜を用いて色素増感太陽電池を組み立て、色素間距離と短絡電流および開放光起電圧との関係を調査し、色素凝集と光電変換特性との関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We synthesized novel bifunctionalised organic dyes that can work as a photosensitizer for dye-sensitized solar cells (DSSCs) and an electron spin probe. Average nearest-neighbor intermolecular distances of spin-probe molecules adsorbed on TiO₂ were determined by an ESR analysis to clarify their aggregation state in the presence or absence of a coadsorbate, chenodeoxycholic acid (CDCA). The dyes adsorbed on the TiO₂ surface to form aggregations shaped islands without CDCA, and adsorbed in random dispersion with CDCA. Moreover, the photovoltaic measurements were conducted for DSSCs based on the spin-probe dyes. We found a significant correlation between the photovoltaic performances and the intermolecular distances. The findings are particularly helpful to understand the influence of dye aggregations and the CDCA coadsorption on the photoelectric conversion properties of DSSCs.

研究分野：物理化学

キーワード：色素増感太陽電池 色素凝集 スピンプローブ色素 電子スピン共鳴法 最隣接平均分子間距離

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池 (DSSC) は、アモルファスシリコン太陽電池に匹敵する性能を有しながら大幅な低コスト化が期待できる次世代太陽電池として、世界的に活発な研究開発が行われている。1993年、Grätzelらにより Black dye と呼ばれる Ru 錯体を増感色素に用いると光電変換効率は 10%以上に達することが報告された (*J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382)。近年、DSSC 用増感色素として、環境に優しい、分子設計の自由度が高い、合成が比較的容易等の理由から、有機色素 (ドナー- π -アクセプター (D- π -A) 型) が注目を集め、エネルギー変換効率も 10%を超えるものも報告されるようになってきた (Zeng et al., *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915)。しかしながら、いずれの有機色素も Ru 錯体のエネルギー変換効率 (11.5%) を超えるには至っていない。この原因の 1 つとして、D- π -A 型有機色素が TiO₂ 上に吸着する際に凝集し易いという性質が挙げられる。色素が凝集吸着すると、光励起した色素の電荷再結合やエネルギー移動が隣接分子間で起こり易くなり、励起色素から TiO₂ 伝導帯への効果的な電子注入が阻害されると考えられる。しかし、これまでの DSSC 研究において、TiO₂ 上の色素の吸着状態は光電変換効率を左右する重要な因子であるにもかかわらず、その凝集挙動を分子レベルで評価した研究例はない。そこで、本研究では、常磁性種の電子スピン間の双極子-双極子相互作用がスピン間距離に依存して変化することを利用して、色素分子間距離の評価を行うことを考えついた。

2. 研究の目的

電子ピン共鳴 (ESR) 測定用スピンプローブと光増感の両機能を有するニトロキシドラジカル導入常磁性有機色素 (アンカー: カルボン酸) を新規に合成し、種々の条件で TiO₂ 電極上に吸着させ、色素の最隣接分子間平均距離を電子スピン共鳴 (ESR) 法で評価する。吸着条件と分子間距離との関係を分子レベルで明らかにし、さらに、スピンプローブ色素を増感剤に用いて DSSC を組み立て、その光電変換特性の色素分子間距離依存性を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究で合成したスピンプローブ色素 (Dye-B、-C) を図 1 に示す。スピンプローブとして機能するニトロキシドラジカルには、2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl、(TEMPO) を用い、D- π -A 型色素のドナー部位に導入した。Dye-A は、本研究の準備段階で合成した TEMPO 導入色素分子である。いずれの色素も所定の手順によって合成した (広島大学工学部 修士論文 木下雄介 (2015 年 3 月)、本田純大 (2016 年 3 月))。各色素の同定には、¹H-および ¹³C-核磁気共鳴法、質量分析法、元素分析法、および IR 法を用い、再沈殿法などにより純度を向上させた。いずれの色素も導入 TEMPO の磁化率の低いこと

(ラジカルの失活: 40~63%) が問題となったが、フェリシアン化カリウムや酢酸銅を用いて酸化処理を行うことで磁化率を 85%以上に向上させることができた。また、Dye-C については、フルオレンの 9 位の位置に *n*-ヘキシル基を 2 つ導入した Dye-C6 も合成し、嵩高い置換基導入の凝集状態に及ぼす効果の検討を行った。

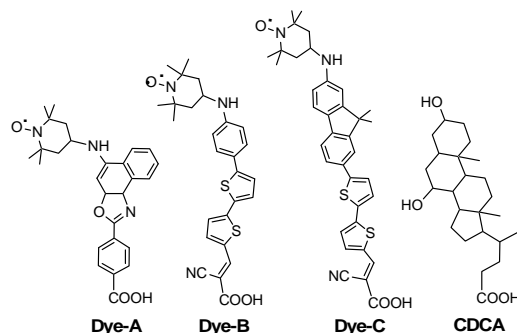


図 1 スピンプローブ色素と CDCA の分子構造。

色素吸着 TiO₂ 膜は以下(1)-(3)の手順に従い作成した:

- (1) TiO₂ ペースト (PST-18NR) をドクターブレード法により、FTO ガラス上に均一に塗った (厚さ: 100 μ m)。
- (2) 電気炉を用いて昇温速度 8 min^{-1} で 450 まで加熱し、続けて 35 分間 450 に保つことで TiO₂ 膜の焼結を行った (大気下)。
- (3) 色素 (0.05 ~ 0.0025 mM) および CDCA (0 ~ 70 mM) を含む THF 溶液 (5 mL) に、焼結処理が完了した直後の TiO₂ 薄膜を FTO 基板といっしょに浸漬させた。浸漬溶液の温度は恒温槽を用いて 25 一定とし、浸漬時間は 24 時間とした。

色素吸着 TiO₂ 薄膜を FTO ガラスから剥がし取り、少量の THF 溶液と共に ESR 試料管 ($\phi = 5$ mm) に移し脱気封管し、77 K で ESR 測定を行った。スピンプローブである TEMPO ラジカル間に生じる電子スピン双極子-双極子相互作用による ESR スペクトルの線幅変化を線形シミュレーション法により評価し、線幅の値から色素分子の最隣接平均スピン間距離 (x_{esr}) を決定した。一方、TiO₂ 上への色素の吸着量を色素の脱離溶液の吸収スペクトルまたは ESR スペクトルから求め、均一分散を仮定したときの最隣接平均分子間距離 (x_{calc}) を評価した。CDCA の吸着量は必要に応じて HPLC 法で評価した。また、分子間距離の評価用と同じ条件で作製した色素吸着 TiO₂ を用いて DSSC を組み立て、その光電変換特性を測定した。DSSC の組み立てには既報の標準的な手順に従った (電解液: LiI 0.1 M, DMPII 0.6 M, I₂ 0.05 M, TBP 0.5 M, TiO₂ 電極のサイズ: 5 mm x 5 mm)。

4. 研究成果

(1) 色素分子間距離の評価

当初、ニトロキシドラジカルの ESR スペクトルの線幅評価には、線幅変化に伴う線形変化を解析する方法 (d_1/d 法, *Biofizika* **1972**, *17*,

34 (p.31 in transl.) を用いていた。ところが、実験を進めるうちに、 d_1/d 法は線幅変化の間接的評価法であるため、簡便という利点はあるが、スピン間距離の短い領域 (0.8 nm ~ 1.2nm) で距離を正しく評価できないことがわかった。そこで、線形シミュレーション法により線幅を直接求める方法に変更した。0.65 M から 0.15×10^{-2} M の濃度で TEMPO ラジカルを含む溶液 (トルエン-ジクロロメタン混合溶媒) の 77 K ESR にスペクトルの線幅とスピン間距離 x_{esr} との関係 (検量線) を図 2 に示す。本研究では、このプロットの近似曲線を検量線とし、実際に TiO_2 上に吸着したスピンプローブ色素の ESR スペクトルから得られた線幅を用いて、最隣接平均スピン間距離を求めた。

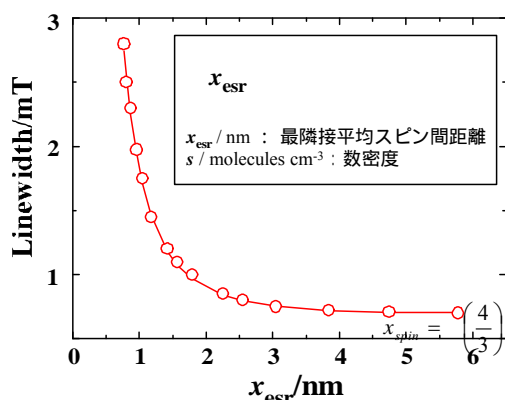


図 2 様々な濃度の TEMPO を含む固相溶液の 77 K ESR スペクトルの線幅と均一分散を仮定したときの最隣接平均分子間距離 (x_{esr}) の関係 (検量線)。

3 種類のスピンプローブ色素について、色素を単独で吸着したときの最隣接平均分子間距離 (x_{esr}) と均一分散を仮定して吸着量から求めた最隣接平均分子間距離 (x_{calc}) のプロットを図 3 に示す。図 3 に表示したスピン間距離は、検量線 (図 2) から求めた値をさらに色素の磁化率 100% を仮定したときの距

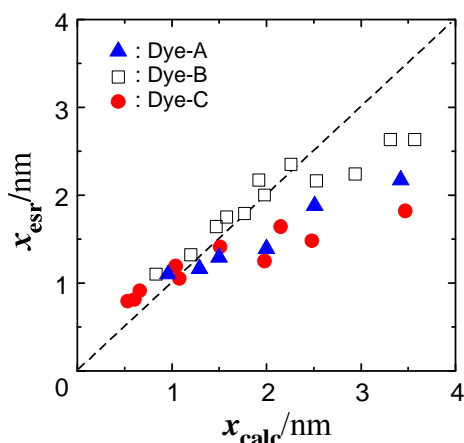


図 3 色素の単独吸着における x_{esr} と x_{calc} の関係。

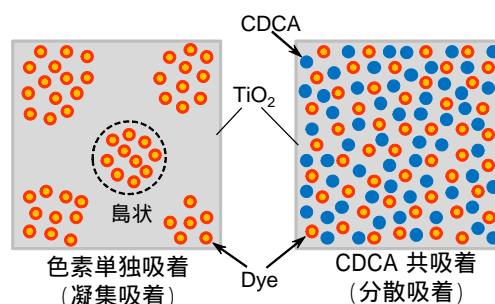


図 4 TiO_2 上における色素の均一分散と島状凝集のイメージ図。

離 (分子間距離) に換算している。分子間距離が短いとき x_{esr} は x_{calc} とほぼ等しくなったが、距離が長くなると、プロットは傾き 1 の直線よりも下方に逸脱した。この結果 ($x_{\text{esr}} < x_{\text{calc}}$) は、単独吸着において色素が島状の凝集体を形成して吸着していることを示している (図 4)。3 種類の色素を比べると、Dye-C \geq Dye-A $>$ Dye-B の順序で凝集し易いことがわかった。また、フルオレンに *n*-ヘキシル基を 2 つ導入した Dye-C6 は、単独吸着にも関わらず、Dye-C と同じ吸着量でもほとんど凝集しないこともわかった。一方、分散剤であるケノデオキシコール酸 (CDCA) と共吸着したとき、ESR 法から求めた分子間距離 x_{esr} と理論値 x_{calc} の相互プロットは傾き 1 の直線に乗った ($x_{\text{esr}} = x_{\text{calc}}$)。このことから、色素は TiO_2 上に均一に分散して吸着していることが示唆される (図 4)。本研究では、これまで、吸収スペクトルのピークシフトや光電変換特性の変化から推測されていた色素の凝集状態について、ESR 法による分子レベルでの直接的凝集評価に成功した。

(2) 色素の光物性と DSSC 光電変換特性

Dye-C および Dye-C6 の THF 溶液中における吸収スペクトルと蛍光スペクトルを図 5 に示す。各色素の電気化学的酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリにより評価し、第一酸化電位および 0-0 遷移 (図 5) の値

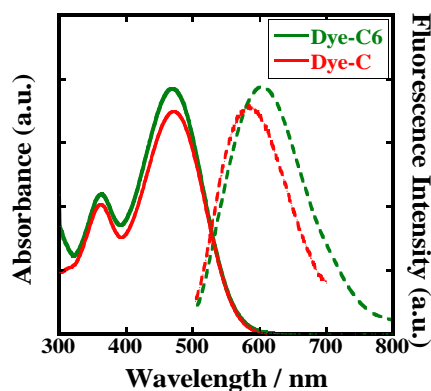


図 5 Dye-C および Dye-C6 の吸収・蛍光スペクトル (吸収スペクトル (実線) : [Dye-C] = [Dye-C6] = 0.02 mM, 蛍光スペクトル (点線) : [Dye-C] = [Dye-C6] = 0.002 mM)。

から HOMO および LUMO のエネルギー準位を見積もった。Dye-B および Dye-C の HOMO は、0.87 V および 0.95 V、LUMO は -1.41 V、-1.40 V (vs. NHE) であった。HOMO 準位は電解質(I/I_3)の酸化還元電位 (~ 0.4 V vs. NHE) よりも正側であり、LUMO 準位は TiO_2 の伝導帯 (-0.5 V vs. NHE) よりも負側に位置しているため、これらの色素は DSSC 用増感色素として適切なエネルギー準位を有している。なお、Dye-B は Dye-C よりも π 共役系の拡張構造は短い、吸収極大波長はほとんど変わらなかった。また、Dye-C と Dye-C6 の光物性はほぼ同じであった (ヘキシル基導入の影響は極めて少ない)。

Dye-B および Dye-C を用いて、DSSC を組み立て、光電変換特性の測定を行った。Dye-C の IPCE スペクトルを図 6 に示す。単独吸着において $IPCE_{max}$ は、色素吸着量の減少に伴い低下した (最高値: 44%)。一方、CDCA との共吸着では、 $IPCE_{max}$ は大きく向上した (61%)。詳細は省略するが、この原因は電子注入効率の改善と電荷再結合の抑制によると考えられる。Dye-C6 では、CDCA を添加しても $IPCE_{max}$ はほとんど変化しなかった。

電流 - 電圧特性の測定により、擬似太陽光照射下 (AM 1.5G) における Dye-B、Dye-C および Dye-C6 の DSSC エネルギー変換効率はいずれも約 4% であった。これらの色素の変換効率は実用レベルとしては高くないが、色素分子の凝集効果を調べるために必要と考えられる十分な増感性能を有している。

Dye-C について、色素吸着量と短絡光電流密度 (J_{sc}) および開放光起電圧 (V_{oc}) の関係を図 7 に示す。Dye-B も Dye-C と類似した吸着量依存性を示した。Dye-C の吸着量が同じとき、共吸着系の J_{sc} は単独吸着系よりかなり高い。これは、共吸着した CDCA が色素間のスペーサーとなり色素の光励起状態の失活が抑制され、色素から TiO_2 への電子注入効率が大きく改善されたことが主な原因と考えられる。吸着量が 3×10^{13} 個/ cm^2 ($x_{csr} \approx 1.2$ nm) のとき、 J_{sc} は最高値となった。一方、 V_{oc} は、CDCA 共吸着のとき、色素吸着量の

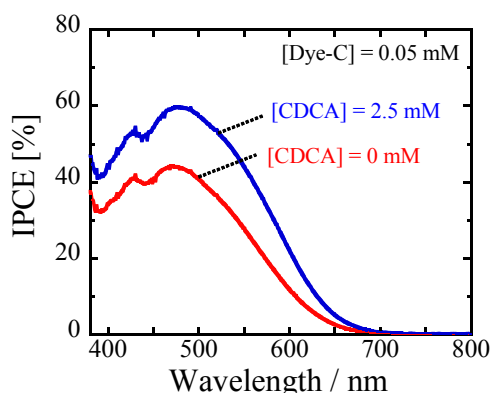


図 6 Dye-C を増感剤に用いた DSSC の IPCE スペクトル。

減少に伴い増加した。これは TiO_2 への CDCA 吸着量が増加するに伴い、暗電流が抑制されたためと考えられる。以上のことから、DSSC 光電変換特性は、色素の凝集状態と色素間距離および共吸着する CDCA に強く依存することがわかった。

本研究では、スピンプローブ色素を用いて、 TiO_2 上の色素の凝集状態を分子レベルで評価したことにより、CDCA の添加効果は単に色素の凝集緩和だけでなく暗電流の抑制の役割を果たしていることを明らかにし、色素吸着量の違いにより色素の吸着形態が変化することを示唆する興味深い結果を得ることができた。本研究の発展として、 TiO_2 上での吸着形態について、今後、詳細な ESR 測定を行っていく予定である。

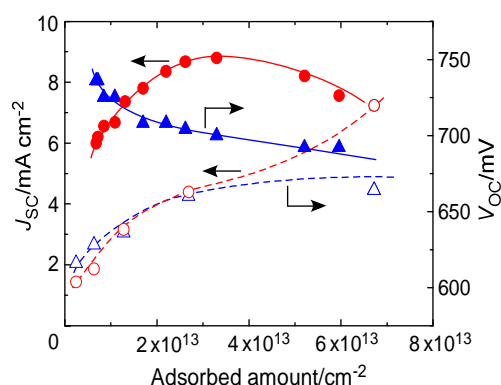


図 7 Dye-C を用いて作成した DSSC の J_{sc} および V_{oc} の Dye-C 吸着量依存性 (○, △: CDCA 共吸着、○, △: 単独吸着)。

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 1 件)

1. Yutaka Harima, Takuya Fujita, Yuta Kano, Ichiro Imae, Kenji Komaguchi, Yousuke Ooyama, Joji Ohshita, Lewis-Acid Sites of TiO_2 Surface for Adsorption of Organic Dye Having Pyridyl Group as Anchoring Unit, J. Phys. Chem. C, 査読有, 2013, 117(32), pp16364-16370.

〔学会発表〕(計 11 件)

1. 駒口健治, 木下雄介, 本田純大, 矢野雅人, 今榮一郎, 大山陽介, 播磨裕, 色素の凝集評価と色素増感太陽電池の光電変換特性に及ぼす凝集の影響, 第 54 回電子スピンスイェンス学会, 2015 年 11 月 4 日, 新潟コンベンションセンター(新潟).

2. 駒口健治, 木下雄介, 本田純大, 矢野雅人, 今榮一郎, 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 27 日, 日本大学 船橋キャンパス(船橋).

3. 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年日本化学会中国四国支部大会, 2014年11月9日, 山口大学吉田キャンパス(山口).
4. 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, 2014年11月9日, 山口大学吉田キャンパス(山口).
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ドラジカルを導入した新規 D- π -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, 2014年11月8日, 山口大学吉田キャンパス(山口).
6. 本田純大, 木下雄介, 駒口健治, 今栄一郎, 播磨裕, スピンプローブ新規有機色素の合成と色素増感太陽電池の光電変換特性, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月29日, 名古屋大学東山キャンパス(名古屋).
7. 木下雄介, 串本弘平, 駒口健治, 大山陽介, 今栄一郎, 播磨裕, スピンプローブ ESR 法による TiO₂ 上の有機色素の凝集評価と DSSC の光電変換特, 2013年日本化学会中国四国支部大会, 2013年11月16日, 広島大学東広島キャンパス(東広島).
8. 藤田卓也, 狩野勇太, 今栄一郎, 駒口健治, 大山陽介, 大下浄治, 播磨裕, プリジル基をアンカーとする有機色素の TiO₂ 上での吸着挙動 2013年日本化学会中国四国支部大会, 2013年11月16日, 広島大学東広島キャンパス(東広島).
9. 木下雄介, 串本弘平, 駒口健治, 大山陽介, 今栄一郎, 播磨裕, TiO₂ 上の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, 第52回電子スピンスイエンズ学会, 2013年10月26日, 大宮ソニックシティ(さいたま市).
10. Kenji Komaguchi, Kohei Kushimoto, Shogo Inoue, Yuta Kano, Yusuke Kinoshita, Yousuke Ooyama, Ichiro Imae and Yutaka Harima, Evaluation of intermolecular distances of dyes on TiO₂ photoanodes of dye-sensitized solar cells, Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry (ISACS10), 18-21 June 2013, 京都大学(京都).
11. Kenji Komaguchi, Kohei Kushimoto, Yuta Kano, Yusuke Kinoshita, Shogo Inoue, Yousuke Ooyama, Ichiro Imae and Yutaka Harima, Evaluation of Intermolecular Distances of Dyes on TiO₂ Photoanodes by Spin-Probe ESR, The 1st Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Material Science Oriented Applications (1st AWEST), 16-18 June 2013, 淡路夢舞台国際会議場(淡路).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

駒口 健治 (KOMAGUCHI KENJI)