

研究成果報告書

研究 題 目	色素共吸着酸化チタン電極の作製とハイブリッド型色素増感太陽電池の開発		実施年度
			27 年度
代表研究者	所属	広島大学 大学院工学研究院 物質化学工学部門 応用化学専攻	
	氏名	大山 陽介	印

1. 研究の目的・背景

色素を吸着させた酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)ナノ粒子電極を用いる色素増感太陽電池(DSSC)は、安価でクリーンな次世代太陽光発電システムとして注目されている。DSSCの実用化を達成するためには、光増感色素、半導体光電極、電解質といった構成材料の新規開発・改良および最適化技術の確立が鍵となる。これまでに開発された DSSC 用色素の構造的な特徴として、電子供与性基(D)としてのアミノ基と電子求引性基(A)かつ TiO<sub>2</sub> 表面への吸着基(An)としてのカルボキシル基(COOH)が互いに π 共役で結ばれた D-π-A 型であり、光励起に伴い分子内電荷移動(Intramolecular Charge Transfer: ICT)吸収特性を示す(図 1)。これらの従来型 D-π-A 色素は、色素のカルボキシル基と TiO<sub>2</sub> 電極表面のブレンステッド酸サイト(Ti-OH)間でエステル結合(COO-Ti)を形成して吸着している。色素が太陽光を吸収すると、色素の電子は HOMO から LUMO へと光励起され、その後 TiO<sub>2</sub> 電極の伝導帯(CB)に注入される「Type-I DSSC」である。これらの D-π-A 色素の中には、Ru 錯体色素(光電変換効率 11%)に匹敵する性能を有しているものもあるが、ここ数年間において D-π-A 色素の光電変換特性が停滞しているのが現状である。

このように、国内外における DSSC 用色素開発の現状として、Type-I DSSC における「電子求引性吸着基=カルボキシル基」という従来型 DSSC 用 D-π-A 色素の分子設計指針では、分子構造および合成法の制約から新しい D-π-A 色素の創製が非常に困難であり、光電変換特性の飛躍的向上は到底望めない。そこで本研究では、高い電子注入特性を有する Type-I 型ピリジル系 D-π-A 色素と広範囲かつ高い太陽光捕集特性を有する Type-II 型カテコール系 D-π-Cat 色素を新規に分子設計・合成し、両者を共吸着させた Type-I/Type-II 型色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 電極を作製することで、未踏の Type-I/Type-II ハイブリッド型 DSSC の開発を遂行する(図 2)。

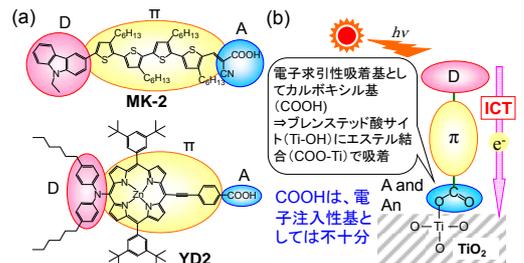


図 1. (a)Type-I 型カルボキシル系 D-π-A 色素の(b)TiO<sub>2</sub> 電極への吸着と電子注入モデル

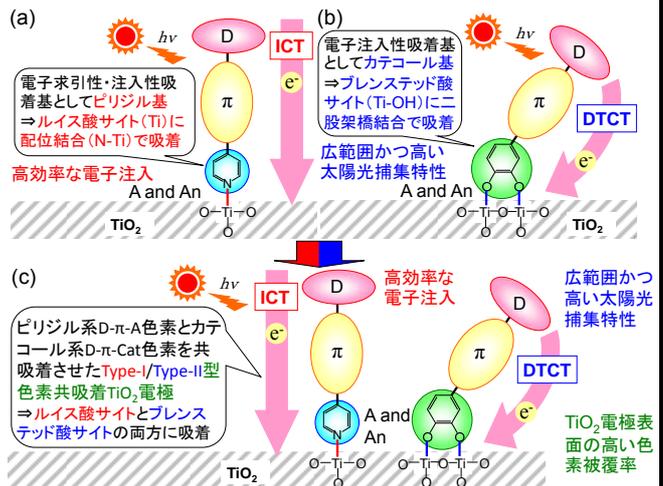
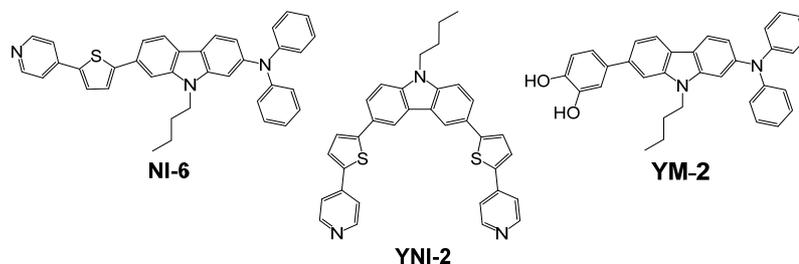


図 2. (a)Type-I 型ピリジル系 D-π-A 色素、(b)Type-II 型カテコール系 D-π-Cat 色素および(c)その Type-I/Type-II 型色素の TiO<sub>2</sub> 電極への吸着と電子注入モデル

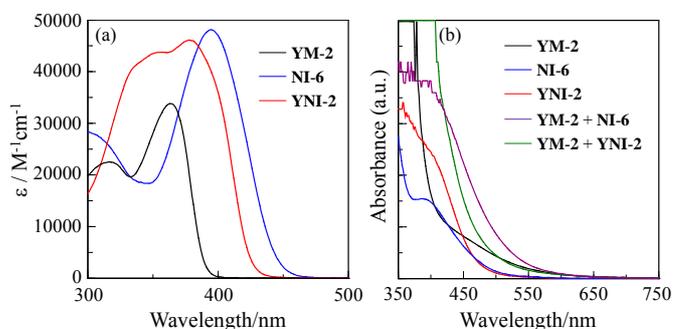
## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

TiO<sub>2</sub> 電極の TiO<sub>2</sub> 電極表面のブレンステッド酸(B)サイト(Ti-OH)とルイス酸(L)サイト(Ti<sup>IV</sup>)の両方を簡便かつ効率的に色素被覆できる一段階色素共吸着法の確立を目的として、Lサイトに配位結合を形成して吸着できるピリジル系 D-π-A 色素 **NI-6** あるいは **YNI-2** と、Bサイトに二股架橋結合を形成して吸着できるカテコール系色素 **YM-2** を用いた色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 電極を作製し、色素吸着量と色素共吸着 DSSC の電変換特性を評価した (Scheme 1)。ピリジル系色素 **NI-6** あるいは **YNI-2** とカテコール系色素 **YM-2** の 0.1 mM 混合溶液に TiO<sub>2</sub> 電極を浸漬することで、両色素を共吸着させた TiO<sub>2</sub> 電極の作製に成功した。作製した色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 電極上の両色素の合計色素吸着量は、それぞれの色素単独での色素吸着量の合計であった。このことから、色素吸着量を低下させること無く、本課題の目標の一つである一段階色素共吸着法の確立を達成することができた。 **NI-6** と **YM-2** あるいは **YNI-2** と **YM-2** を共吸着させた TiO<sub>2</sub> 薄膜の光吸収帯は、THF 中での各色素の光吸収帯に比べて、長波長領域においてブロード化していた (Fig. 1)。この結果は、カテコール系色素 **YM-2** と TiO<sub>2</sub> 表面間での強い電子的相互作用により、**YM-2** の HOMO から TiO<sub>2</sub> 電極の伝導体(CB)へのダイレクトな電子注入(Dye-to-TiO<sub>2</sub> Charge Transfer)に由来する長波長領域の DTCT 吸収帯の出現に起因している。さらに、特記すべき結果として、**NI-6** と **YM-2** の色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 薄膜の光吸収帯のオンセットは、**YNI-2** と **YM-2** の色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 薄膜の場合に比べてブロード化していることがわかった (Fig. 1b)。**NI-6** と **YM-2** あるいは **YNI-2** と **YM-2** の TiO<sub>2</sub> 薄膜上への色素共吸着は、色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 薄膜の FT-IR 測定からも確認することができた。すなわち、色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 薄膜において、**NI-6** と **YNI-2** は TiO<sub>2</sub> 表面の L サイトに配位結合を、**YM-2** は TiO<sub>2</sub> 表面の B サイトに二股架橋結合を形成して吸着していた。



**Scheme 1** Chemical structures of D-π-A dye sensitizers (**NI-6** and **YNI-2**) with pyridyl group and D-π-Cat dye sensitizer **YM-2** with catechol unit.

色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 電極を用いた co-DSSC (co-sensitized DSSC) を作製し、光電変換特性を評価した。IPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) 測定から (Fig. 2a)、(**NI-6+YM-2**)co-DSSC の IPCE スペクトルのオンセットは、(**YNI-2+YM-2**)co-DSSC の場合に比べてブロード化しており、色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 薄膜の光吸収スペクトルと良い一致を示した。

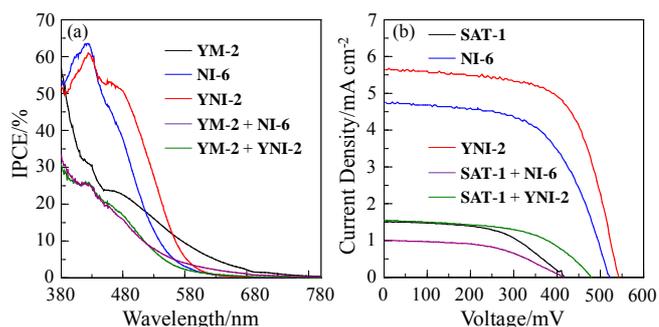


**Fig. 1** (a) Absorption spectra of **YM-2**, **NI-6** and **YNI-2** in THF and (b) absorption spectra of **YM-2**, **NI-6** and **YNI-2** and co-sensitizers (**YM-2 + NI-6** and **YM-2 + YNI-2**) adsorbed on TiO<sub>2</sub> film (9 μm).

(NI-6+YM-2)co-DSSC と (YNI-2+YM-2)co-DSSC の最大 IPCE 値は共に、20%@460 nm であり、YM-2 を単独で用いた DSSC と同程度の値を示したが、NI-6 あるいは YNI-2 を単独で用いた DSSC よりも低い値を示した (YM-2 : 23%@460 nm, NI-6 : 64%@422 nm, YNI-2 : 61%@424 nm)。同様に、電流-電圧 ( $I-V$ ) 測定から (Fig. 2b)、(NI-6+YM-2)co-DSSC と (YNI-2+YM-2)co-DSSC の短絡光電流 ( $J_{sc}$ ) 値と光電変換効率 ( $\eta$ ) 値はそれぞれ、(1.00 mA cm<sup>-2</sup>, 0.20%) と (1.55 mA cm<sup>-2</sup>, 0.40%) であり、YM-2 (1.51 mA cm<sup>-2</sup>, 0.31%) を単独で用いた DSSC と同程度の値を示したが、NI-6 (4.76 mA cm<sup>-2</sup>, 1.47%) あるいは YNI-2 (5.64 mA cm<sup>-2</sup>, 2.02%) を単独で用いた DSSC よりも低い値を示した。この結果から、NI-6 と YM-2 あるいは YNI-2 と YM-2 を用いた色素共吸着 DSSC の光電変換特性は、YM-2 を単独で用いた場合と同程度

であり、NI-6 あるいは YNI-2 を単独で用いた場合よりもやや劣っていることがわかった。この理由として、2 種類の色素間 (ピリジル系色素とカテコール系色素) でのエネルギーおよび電子移動が起こり、色素から TiO<sub>2</sub> 電極への電子注入効率が低下したことが考えられる。一方、(YNI-2+YM-2)co-DSSC の開放光起電圧 ( $V_{oc}$ ) 値 (480 mV) は、(NI-6+YM-2)co-DSSC (416 mV) よりも高い値を示した。co-DSSC の電気化学的インピーダンス (EIS) 測定による Nyquist プロットから (Fig. 3a)、(YNI-2+YM-2)co-DSSC の TiO<sub>2</sub> 電極/色素/電解質における界面の電荷移動抵抗 (307 Ω) は、(NI-6+YM-2)co-DSSC (244 Ω) よりも大きな値を示した。一方、Bode プロットから

(Fig. 3b)、(NI-6+YM-2)co-DSSC の TiO<sub>2</sub> 電極に注入された電子と I<sub>3</sub><sup>-</sup> 間の電荷再結合寿命 ( $\tau_e = 27$  ms) は、(YNI-2+YM-2)co-DSSC ( $\tau_e = 18$  ms) よりも大きな値を示した。この結果から、2 つの co-DSSC 間での  $V_{oc}$  の相違は、TiO<sub>2</sub> 電極に注入された電子と電解質の I<sub>3</sub><sup>-</sup> 間での電荷再結合に起因しているのではなく、TiO<sub>2</sub> 電極への注入電子数の増加により TiO<sub>2</sub>(CB) レベル ( $E_{CB}$ ) が負側へシフトしたことが、(YNI-2+YM-2)co-DSSC の比較的高い  $V_{oc}$  値を引き起こしていると考えられる。これまでの研究結果から、Type-I/Type-II 型色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 電極を用いた Type-I/Type-II ハイブリッド型 DSSC の光電変換特性は、Type-I ピリジル系色素単独吸着の場合に比べて低い特性に留まっていることがわかった。しかしながら、本研究から、TiO<sub>2</sub> 電極の L サイトに吸着できるピリジル系色素と B サイトに吸着できるカテコール系色素を用いることで、TiO<sub>2</sub> 電極を効率的かつ効果的に色素被覆できる簡便な段階色素共吸着法を提案することができた。



YM-2, NI-6 or YNI-2 co-sensitized DSSCs based on YM-2 and NI-6 or YNI-2

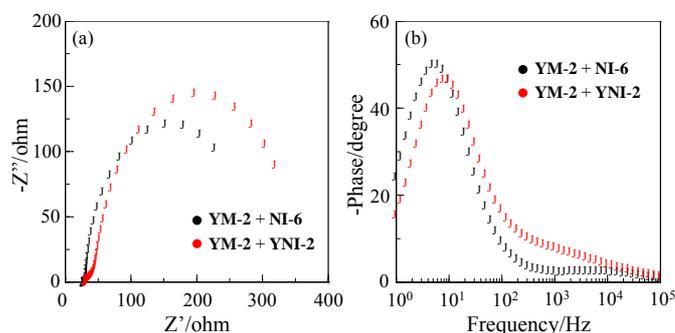


Fig. 3 (a) Nyquist plots and (b) Bode phase plots of co-sensitized DSSCs based on YM-2 and NI-6 or YNI-2.

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

#### 申請時の経費計画

消耗品費	1,350,000 円
旅費	100,000 円
合計	1,450,000 円

#### 経費の実績

消耗品費 1,354,600 円

- ・薬品（D- $\pi$ -A 光増感色素の合成試薬・各種溶媒） 1,053,400 円
- ・色素増感太陽電池作製・評価材料 301,200 円  
（光学フィルター、酸化チタン、FTO、白金板、電解質）

旅費 95,400 円

The Seventh East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7); Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka, Japan (2-5 September 2015)への参加旅費

古江 健祐（指導学生）、大山 陽介

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

上記2. で述べたように、Type-I/Type-II 型色素共吸着 TiO<sub>2</sub> 電極を用いた Type-I/Type-II ハイブリッド型 DSSC の光電変換特性は比較的低い値を示した。しかしながら、TiO<sub>2</sub> 電極を浸漬させる色素溶液濃度を調整して色素吸着量や TiO<sub>2</sub> 電極上での色素の配列・配向性を制御することで、光電変換特性を改善できるものと見込んでいる。したがって、TiO<sub>2</sub> 電極の表面改質を施すことでブレンステッド酸(B)およびルイス酸(L)サイト数を調整した Type-I/Type-II ハイブリッド型 DSSC に適した表面改質 TiO<sub>2</sub> 電極の開発を遂行し、Type-I 型ピリジル系 D- $\pi$ -A 色素と Type-II 型カテコール系 D- $\pi$ -Cat 色素の TiO<sub>2</sub> への結合様式、TiO<sub>2</sub> 電極上での色素の配列・配向性や色素-TiO<sub>2</sub> 間相互作用が Type-I/Type-II ハイブリッド型 DSSC の光電変換特性に及ぼす影響を FT-IR 測定、X 線光電子分光分析、過渡吸収、過渡光起電圧測定および電気化学インピーダンス測定から解明することで、光電変換効率は約 7%を達成できると考えている。得られた実験結果を総合的に評価し、分子設計にフィードバックして両色素の機能強化（電子注入特性や太陽光捕集特性）を図り、表面改質を施した TiO<sub>2</sub> 電極との最適な組み合わせを検討することがその後の課題となる。

5. 成果の発表 (学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む)

国際学会発表

1. Y. Ooyama; Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Diphenylamino-Carbazole Substituted BODIPY Dyes; Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR) 2016; Songdo Convensia, Incheon/Seoul, South Korea (20 June 2016). 招待講演
2. Y. Ooyama; Molecular design and synthesis of D- $\pi$ -A dye sensitizers with pyridyl group for high-performance dye-sensitized solar cells, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015) in Hawaii, USA, Abstract Number 1432, (December 17, 2015).
3. K. Furue(指導学生), Y. Ooyama, and J. Ohshita; Development of Type-I and Type-II Dye Sensitizers with Two Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells; The 13<sup>th</sup> International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, in Kyoto, Japan, Abstract Number PB(C)-17, (11 November, 2015).
4. Y. Ooyama, T. Yamada, and J. Ohshita; Type-II Dye-Sensitized Solar Cells Based on D- $\pi$ -Catechol Dye Sensitizers, The 13<sup>th</sup> International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, in Kyoto, Japan, Abstract Number OP-02, (10 November, 2015).
5. K. Furue(指導学生), Y. Ooyama, and J. Ohshita; Influences of Anchoring Groups for D-( $\pi$ -A)<sub>2</sub> Dyes on Photovoltaic Performances of Dye Sensitized Solar Cells; The Seventh East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7); Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka, Japan (2 September 2015).

発表論文

1. 大山陽介、大下浄治 ; アジン環を電子求引性吸着基として有するD- $\pi$ -A光増感色素の開発と色素増感太陽電池特性(Development of D- $\pi$ -A Dye Sensitizers with Azine Ring and Their Photovoltaic Performances of Dye-Sensitized Solar Cells) ; 有機合成化学協会誌 ; **2016**年, 印刷中
2. Y. Ooyama, T. Enoki, and J. Ohshita; Development of D- $\pi$ -A pyrazinium photosensitizer possessing singlet oxygen generation; *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 5428-5435.