

新規な D- π -A 化合物の合成と その色素増感型太陽電池への利用

日大生産工(院) ○高井 晴佳 日大生産工 市川 隼人・清水 正一
(公財) 相模中研 相原 秀典

1. 緒言

Grätzel らにより開発された色素増感型太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs) は湿式素子であるため、低コストかつ CO₂ 排出の少ない製造が可能である。世界的にも化石燃料に代わるエネルギー源が希求される中、製造及び運転時を通じ一貫してエネルギーコストの小さい DSSC に対する期待は大きい。DSSC の実用化における一つのマイルストーンは、安定的に 10% の変換効率を達成することである。近年、資源的・構造的制約が少ない有機分子を DSSC の増感色素として用いる研究が活発に行われており、中でも光励起後の電荷分離状態を安定化し、かつ大きなモル吸光係数を持つ Donor/ π -Spacer/Acceptor (D- π -A) 型有機色素は好適な光増感剤である。合成化学的視点からみた D- π -A 化合物の優位点は、多様な Donor、 π -Spacer および Acceptor 部を任意に連結することで、HOMO/LUMO 準位の精密なチューニングが可能となる点にあり、実際に、最適化された D- π -A 化合物を用いた DSSC 素子が 10% を超える変換効率を与えることが報告されている¹⁾。DSSC では、光励起された色素は、その Acceptor 部を通して酸化物半導体電極への 1 電子移動を起こし、この電子が陽極、次いでヨウ素レドックスカップルを介して先の色素の Donor 部に注入され、色素は再還元される。このように D- π -A 構造において、他の電池構成部材との直接的な電荷の授受に関与する Donor および Acceptor 部は特に重要である。本研究では、電池性能に大きく影響する Donor・Acceptor

部に関して、より高性能で新規な部分構造の探索、およびそれらを用いた新しい D- π -A 型有機色素の合成とその機能評価を行った。

2. 実験

DSSC素子の作製

チタニアペーストをサンプル瓶に量り取り、ここに95%-EtOHを加え、自転公転ミキサーを用いて攪拌した。FTOガラス基板は、中性洗剤、蒸留水、次いでアセトンにて超音波洗浄した後、乾燥させた。先のペーストを洗浄後のFTOガラス基板に滴下し、ドクターブレード法を用いて塗布した。チタニアペーストを塗布したFTOガラス基板を1時間乾燥させた後、電気炉に入れ、450 °Cで30 分間焼成した。焼成後のFTOガラス基板を切り分け、酸化チタン膜を規格の大きさに削った。さらに酸化チタン膜の四隅をマスクに合わせて削り取った。このFTOガラス基板を550 °Cで30 分焼結し、60 °C程度に冷却した時点で色素溶液 (アセトニトリル, 0.5 mM) に浸し、室温で16 時間静置した。浸漬後、FTOガラス基板を取り出し、アセトニトリルで洗浄した後、乾燥させ、半導体電極を得た。

作製した半導体電極と白金の間隙に高分子スペーサーを挟み、ヨウ素電解液を注入した。陰極面に樹脂製マスクをクリップを用いて固定し、DSSC素子を得た。

3. 結果及び考察

汎用的な Donor 部位であるトリフェニルアミン (TPA) 基上の二つのフェニル基を 1,3-ベンゾジオキソリル基に置換えた新規な電子供与性部位の設計し、これを組み込んだ D- π -A 型有機色素 **T13(R)** を合成した (Fig. 1)。

Synthesis of new D- π -A sensitizers and thier aplication for dye-sensitized solar cells

Haruka TAKAI, Hidenori AIHARA, Hayato ICHIKAWA, Shoichi SHIMIZU

実際に合成した色素 **T13(R)**を光増感剤とする DSSC 素子の特性評価を行ったところ、いずれの素子も照射下において良好な *I-V* 曲線を示し、特にベンゾジオキソール 2 位にブチル基を有する **T13(Bu)**は無置換の TPA を Donor とする **L1**²⁾ の変換効率 ($\eta = 4.1\%$) を大きく上回る $\eta = 5.5\%$ を示した。

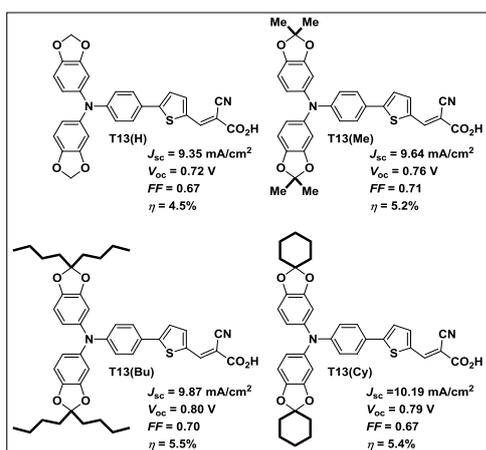


Fig. 1 **T13(R)** and Their DSSC Activities.

T13(R)の変換効率の向上は、Donor 部へのベンゾジオキソール構造の導入により色素の HOMO が上昇し、大きな短絡電流 (J_{sc}) が得られたことに起因する (Fig. 2)。

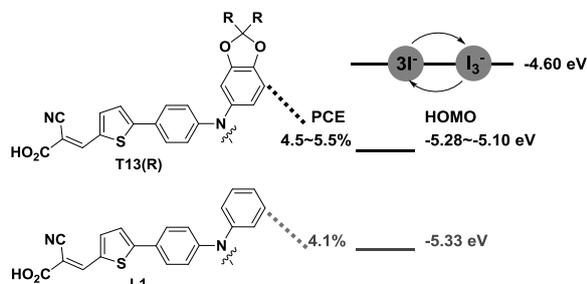


Fig. 2 HOMO Energy Level Dependence of DSSC Performances.

加えて、アルキル基 ($R = \text{Me, Bu, Cy}$) を持つ **T13(R)**では、解放電圧 (V_{oc}) の顕著な向上が見られた。酸化物半導体電極表面が、これらのアルキル基を有する色素で修飾されることにより疎水性が増し、 V_{oc} の向上に繋がったと考えられる (Fig. 3)。一方、ベンゾジオキソール基を用いた HOMO 準位のチューニングと並行し、LUMO 準位の最適化を行うために、新規な Acceptor 構造の探索を行った。

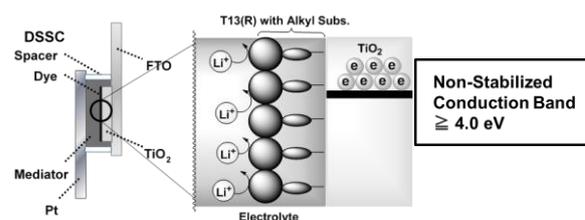


Fig. 3 High Open-Circuit Voltage with Hydrophobic Dyes.

多くの D- π -A 型色素において Acceptor 部として用いられているシアノアクリル酸部位に対し、本研究では電子豊富アルキンと電子欠損オレフィンとの付加反応により得られる 1,3-ブタジエン構造に着目した。本付加反応は基質を混合するのみではほぼ定量的に進行する "Click" 反応であるため、適切な Donor 部および酸化チタン電極への吸着に必要なカルボキシル基を基質に導入することで、一段階で DSSC に用いることのできる D- π -A 型有機色素を得ることができる。

4. 結論

本研究で見出したベンゾジオキソール骨格を持つ新しい Donor 部を組み込んだ D- π -A 型有機色素は、DSSC の光増感剤として既存色素と比べ最大で 3 割程度高い変換効率を示した。さらにアルキル基を有する **T13(Me)**、**T13(Bu)**、**T13(Cy)**では、その疎水性効果により素子の解放電圧が大きく上昇することも見出した。本研究で合成した色素のうち、**T13(Bu)**が最も高い変換効率 (= 5.5%) を示したが、この値は汎用的に用いられている Ru 色素 N3 を同条件で測定した場合の効率 (7.0%) の実に 80% に相当するものであった。現在、**T13(R)**を用いて酸化チタン層の膜厚や色素吸着の条件などの最適化を行っており、汎用色素を上回る高効率素子の実現について検討している。

5. 参考文献

- Mishra, A.; Fischer, K. R. M.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.
- Hagberg, D. P.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Nonomura, K.; Qin, P.; Boschloo, G.; Brinck, T.; Hagfeldt, A. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9550-9556.