

ピリジニウム塩を含む近赤外吸収色素を用いた色素増感太陽電池

Dye-Sensitized Solar Cells Based on Near-Infrared Dyes with Pyridinium Rings

広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻 助教 大山 陽介

e-mail: yooyama@hiroshima-u.ac.jp

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,

Hiroshima University, Yousuke Ooyama

研究の概要

有機色素と TiO₂ 電極から構成される色素増感太陽電池(DSSCs)は、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するクリーン(二酸化炭素を発生しない)な次世代太陽光発電システムとして注目されている。本研究では、新規なピリジニウム塩系近赤外吸収色素を開発し、その置換基を様々に変換することで TiO₂ 電極上での色素の配列・配向や分子間相互作用を制御し、可視から近赤外領域の太陽光を有効に捕捉して、DSSCs の高効率化を図ることを目的とする。本研究を遂行することにより、ピリジニウム塩系近赤外吸収色素の分子配列・配向や分子間相互作用を制御して、DSSCs の高効率化を達成することのみならず、近赤外吸収色素の熱的作用(太陽熱光線を吸収する特性)と光学的作用(光電変換特性)を利用して、「地球環境・地球温暖化防止」を指向した新しいエネルギー材料の創出に結びつくと期待できる。

Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on dye sensitizers adsorbed on nanocrystalline TiO₂ electrode have received considerable attention because of high incident solar light-to-electricity conversion efficiency and low cost of production. To improve the performances of DSSCs further, it would be very useful to develop effective new near-infrared (NIR) sensitizers for use in DSSCs, because red/NIR radiation (600-1000 nm) accounts for about 25 % of the solar energy arriving on the Earth's surface [visible radiation (350-700 nm) accounts for about 45 % of solar energy]. In the present study, as new-type NIR dye sensitizers, a novel pyridinium dye with pyridinium ring as an electron-accepting group has been designed and synthesized, and their photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells are investigated. NIR dye sensitizers providing good absorption in the red/NIR region of the solar spectrum are regarded as one of the most promising classes of organic sensitizers for the prevention of global warming.

1. 研究目的

有機色素と酸化チタン(TiO₂)電極を用いる色素増感太陽電池(DSSCs)は、二酸化炭素を発生

しないクリーンな太陽光発電システムであり、環境調和型の持続的社會を構築できるものとして大きな期待が寄せられている。DSSCs の光電変換効率の向上を図るためには、太陽光を有

効に捕捉できる有機色素の開発が緊急の課題である。最近、可視領域(400–700nm)と近赤外領域(700–2000nm)に光吸収特性有する近赤外吸収色素を用いた DSSCs の開発が試みられている。しかしながら、最も有望とされているフタロシアン系やスクアリウム系近赤外吸収色素を用いた場合でも、DSSCs の光電変換効率は約 3~4%程度と低く、太陽光を有効に利用できていないのが現状である。

本研究では、新規なピリジニウム系近赤外吸収色素を開発し、その置換基を様々に変換することで TiO₂ 電極上での色素の配列・配向や分子間相互作用を制御し、可視から近赤外領域の太陽光を有効に捕捉して、DSSCs の高効率化を図ることを目的とする。

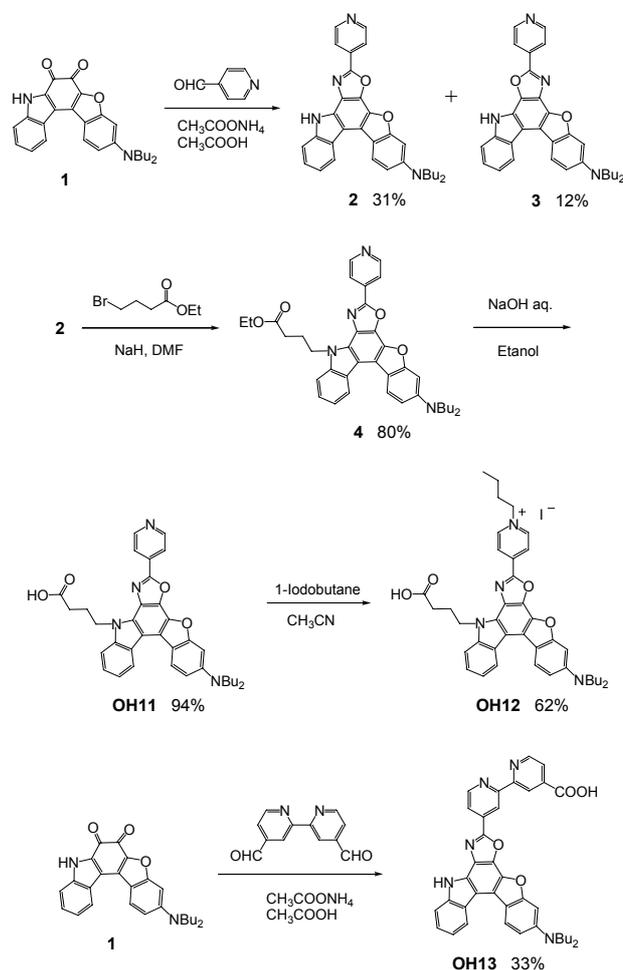
2. 研究経過

新規な近赤外吸収色素として、ピリジニウム系近赤外吸収色素 **OH12** を分子設計・合成した。さらに、比較としてピリジン系蛍光性色素 **OH11** とビピリジン系蛍光性色素 **OH13** を合成した。色素 **OH11**、**OH12** および **OH13** の光物性および電気化学的特性を評価するために、可視吸収・蛍光スペクトル測定およびサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。これら色素を用いた DSSCs を作製し、IPCE(Incident Photon to Current conversion Efficiency)測定や電流-電圧(*I-V*)測定から光電変換特性を評価した。

3. 研究成果

キノン系色素(**1**)を酢酸中、酢酸アンモニウム存在下で4-ピリジンカルボキシルアルデヒドと反応させることにより、構造異性体の関係にある二つの色素(**2**)と(**3**)を合成した。色素(**2**)と4-ブromo酪酸との反応により色素(**4**)へと導き、その後、加水分解することでピリジン系蛍光性色素 **OH11** を合成した。蛍光性色素 **OH11** と1-ヨードブタンと反応させることでピリジニウム系色素 **OH12** を得た。キノン系色素(**1**)を酢酸中、酢酸アンモニウム存在下で 2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボキシルアルデヒドと反応させるこ

とにより、オキサゾール環の形成とアルデヒド基の酸化が進行し、ビピリジン系蛍光性色素 **OH13** を得た(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of **OH11**, **OH12**, and **OH13**.

色素 **OH11–OH13** の光物性を調べることを目的として、THF 中での可視吸収および蛍光スペクトル測定を行った。可視吸収スペクトルにおいて(Figure 1)、色素 **OH11–OH13** は、350–370 nm 付近に $\pi \rightarrow \pi^*$ に由来する吸収帯を示した。さらに、**OH11** と **OH13** では 410–425 nm 付近に、**OH12** では 560 nm 付近に、ジブチルアミノ基からピリジンあるいはピリジニウム環への分子内電荷移動特性(ICT)に由来する吸収帯が出現し、ピリジニウム系色素 **OH12** の ICT 吸収帯は、ピリジン系色素 **OH11** とビピリジン系色素 **OH13** の ICT 吸収帯よりも約 150 nm も長波長シフトした。対応する蛍光スペクトルにおいて、**OH11** と **OH13** の蛍光極大波長はそれぞれ 533

nm と 559 nm に出現し、蛍光量子収率(Φ)はそれぞれ 0.86 と 0.34 であった。一方、**OH13** は蛍光性を示さなかった(Table 1)。色素 **OH11–OH13** を TiO_2 薄膜に吸着させた状態での光吸収スペクトルを Figure 2 に示す。 TiO_2 薄膜に吸着した **OH11–OH13** の吸収極大は、それぞれ 450 nm、588 および 445 nm に出現し、THF 中での吸収スペクトルと比べてそれぞれ 38 nm、22 nm および 20 nm ほど長波長シフトした。ピリジニウム系色素 **OH12** の吸収末端は 780 nm までおおよぶことが分かった。

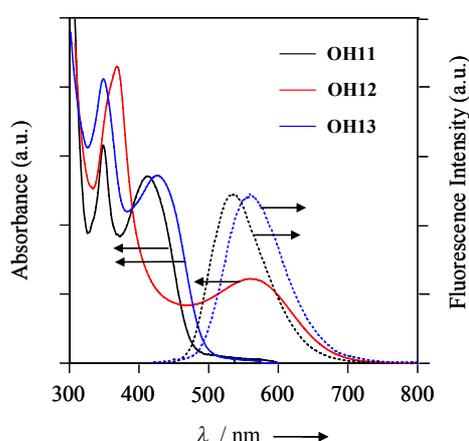


Figure 1. Absorption (—) and fluorescence (···) spectra of **OH11**, **OH12**, and **OH13** in THF.

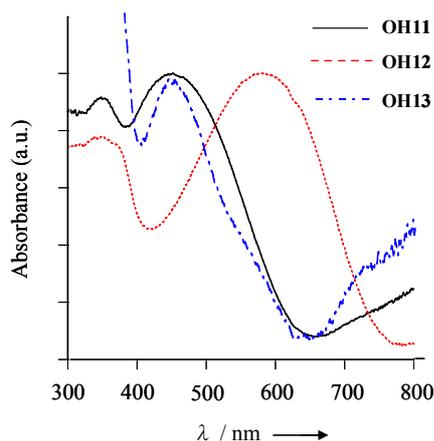


Figure 2. Absorption spectra of **OH11**, **OH12**, and **OH13** adsorbed on TiO_2 film.

色素 **OH11–OH13** の電気化学的特性を調べるために、DMF 中における CV 測定を行った(vs. Ag/Ag^+)。 **OH11** と **OH13** においては、可逆な一

電子酸化波($E_{\text{pa}}^{\text{ox}} = 0.40 \text{ V}$ と 0.35 V)が観測されたが、**OH12** は非可逆な酸化波($E_{\text{pa}}^{\text{ox}} = 0.40 \text{ V}$)を示した(Table 2)。吸収および蛍光スペクトルと CV 測定から得た酸化電位を用いて、色素の HOMO と LUMO レベルを見積もったところ(vs. NHE)、**OH11** はそれぞれ 0.96 V と -1.62 V 、**OH12** はそれぞれ 0.96 V と -0.82 V 、**OH13** はそれぞれ 0.91 V と -1.62 V であり、**OH11** と **OH13** に比べて、**OH12** の LUMO は正側にシフトしていることがわかった。**OH11** と **OH13** の LUMO レベルは、 TiO_2 電極の伝導帯(CB, -0.5 V vs. NHE)よりも十分に負側にあり、色素から TiO_2 電極への電子注入が可能であることが示唆された。一方、**OH12** の LUMO レベルは TiO_2 電極の伝導帯レベルに近く、**OH11** と **OH13** に比べて電子注入効率は低下することが予想された。

Table 1. Spectroscopic properties of **OH11**, **OH12**, and **OH13** in THF

| Dye | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) | $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}/\text{nm}$ | $\Phi^{[\text{a}]}$ | SS ^[b] /nm |
|-------------|---|--|---------------------|-----------------------|
| OH11 | 349 (31000) 412 (26600) | 533 | 0.86 | 121 |
| OH12 | 368 (43000) 560 (12200) | – | – | – |
| OH13 | 351 (36000) 425 (23700) | 559 | 0.34 | 134 |

[a] The Φ values were determined by using a calibrated integrating sphere system ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$). [b] Stokes shift value.

Table 2. Electrochemical properties of **OH11**, **OH12**, and **OH13** and their energy levels of HOMO and LUMO

| Dye | $E_{\text{pa}}/\text{V}^{[\text{a}]}$ | $E_{\text{pc}}/\text{V}^{[\text{b}]}$ | HOMO/ $\text{V}^{[\text{c}]}$ | LUMO/ $\text{V}^{[\text{c}]}$ |
|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| OH11 | 0.40 | 0.35 | 0.96 | -1.62 |
| OH12 | 0.40 | – | 0.96 | -0.51 |
| OH13 | 0.35 | 0.25 | 0.91 | -1.62 |

[a], [b] E_{pa} and E_{pc} are the anodic and cathodic peak potentials vs. Ag/Ag^+ in acetonitrile. [c] vs. a normal hydrogen electrode (NHE).

色素 **OH11**、**OH12** および **OH13** を用いた DSSCs を作製し、入射単色光(λ)当たりの光電変換効率(Incident Photon to Current conversion Efficiency: IPCE)を行った(Figure 3)。**OH11** の IPCE_{max} は 38% (@500 nm)、**OH12** では 6%

(@600nm)、**OH13** では4% (@470nm)であり、ピリジニウム系色素 **OH12** の $IPCE_{max}$ は、ピリジン系色素 **OH11** とビピリジン系色素 **OH13** の $IPCE_{max}$ よりも長波長側にある。AM 1.5、照射光強度 100 mW cm^{-2} での電流-電圧(I - V)測定から(Figure 4)、**OH11**、**OH12** および **OH13** の短絡電流密度(J_{sc})はそれぞれ 4.33 mA cm^{-2} 、 1.74 mA cm^{-2} 、 0.62 mA cm^{-2} であり、光電変換効率(η)はそれぞれ 1.33%、0.51%、0.15%であった。一方、**OH11**、**OH12** および **OH13** の開放電圧(V_{oc})はそれぞれ、522 mV、444 mV、392 mVであった(Table 3)。ピリジニウム系色素 **OH12** の低い光電変換効率の理由として、**OH12** の LUMO レベルが TiO_2 電極の伝導帯レベルに近く、色素から TiO_2 電極への電子注入効率が低いとと考えられる。

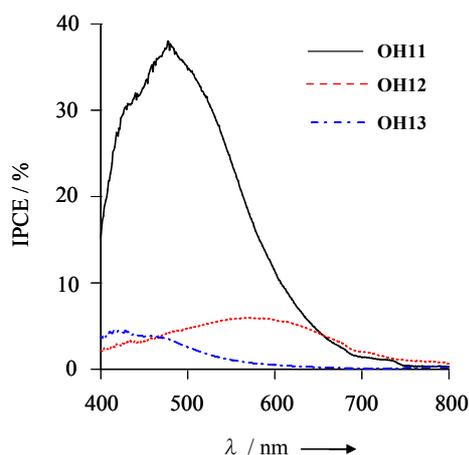


Figure 3. IPCE spectra of DSSCs based on **OH11**, **OH12**, and **OH13**.

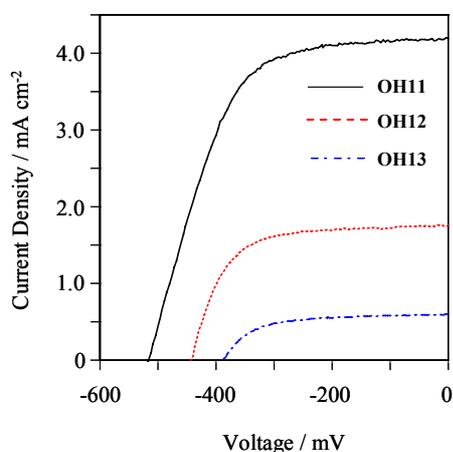


Figure 4. Photocurrent-voltage curves of DSSCs based on **OH11**, **OH12**, and **OH13**.

Table 3. Photovoltaic performances of DSSCs based on **OH11**, **OH12**, and **OH13**

| Dye | $J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$ | V_{oc} / mV | ff | $\eta / \%$ |
|-------------|------------------------------|----------------------|------|-------------|
| OH11 | 4.33 | 525 | 0.58 | 1.33 |
| OH12 | 1.74 | 444 | 0.66 | 0.51 |
| OH13 | 0.62 | 392 | 0.62 | 0.15 |

4. 今後の課題と発展

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近赤外吸収色素の機能強化（置換基の最適化による太陽熱光線の吸収特性の改善と分子配列・配向性の精密な制御）を図り、DSSCsの光電変換率6%を目標とする。さらに、近赤外吸収色素の良好な熱的作用(太陽熱光線を吸収する特性)と光電気化学的作用(光電変換特性)を利用した新しい「地球環境・地球温暖化防止」材料の創出を目指したい。

5. 発表論文リスト

Y. Ooyama, S. Inoue, R. Asada, G. Ito, K. Kushimoto, K. Komaguchi, I. Imae and Y. Harima; Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Novel Fluorescent Dye with Pyridine Ring and a Pyridinium Dye with the Pyridinium Ring Forming Strong Interaction with Nanocrystalline TiO_2 Films; *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, *1*, 92-100.