

3B10

トロポロンやシアノアクリル酸を電子受容基とする プッシュプル型増感色素を用いた太陽電池

(城西大学) ○見附孝一郎、田中伸英、関口翔也、井筒大樹、若山美穂、橋本雅司

Solar cells made from push-pull-type sensitizer dyes containing tropolone or cyanoacrylic-acid anchors

(Josai Univ.) ○Koichiro Mitsuke, Nobuhide Tanaka, Shoya Sekiguchi,
Daiki Idutsu, Miho Wakayama, Masashi Hashimoto

【序】 グレッツェルが開発した色素増感太陽電池 DSSC は、当初、エネルギー変換効率、安定性、耐久性など多くの点で実用シリコン太陽電池に遠く及ばなかったが、各国の研究者が実験室レベルでその性能向上を競い合ったため、変換効率 10% かつ稼働年数 10 年など、太陽電池モジュールの数値目標の達成が次第に現実味を帯びつつある。本研究では、低価格高効率の色素増感太陽電池を開発する目的で、TiO₂ ナノ粒子への配位子をトロポロン環やシアノアクリル酸とするプッシュプル D-π-A 型色素を合成し、電池を組立てて性能評価を行った。ここで、D は電子供与ユニット、A は電子受容ユニット、π は π 共役部位を表す。図 1 の例にある通り、TiO₂ 表面への吸着サイトは、A に含まれるカルボニル基やカルボキシル基などになるため、A をアンカリングユニットとも呼ぶ。

【実験】 有機合成で 2 系統の D-π-A 型色素を設計し生成・単離した。系列 I では、π をアゾ骨格に、D をトリフェニルアミンに固定し、A としては安息香酸 (図 1)、トロポロン (図 2)、サリチルアルデヒド (ホルミルフェノール) など 6 種類のアンカリングユニットから一つ選択した。系列 II では π をジメチルフルオレンに、A をチオフェン環経由のシアノアクリル酸に固定し (図 3)、D としてトリフェニルアミン (TPA)、フェニルカルバゾール、インドロカルバゾールなど 4 種類の含窒素化合物から一つ選択した。導電性ガラス上の 0.25 cm² の範囲に TiO₂ ペーストを塗布し、500°C で焼成し、各色素の THF 溶液に浸漬することで DSSC の陽極を作製した。陰極は白金ペーストを塗布し、400°C で焼成して作った。ヨウ素系電解液 (面積 0.64 cm²) を両電極で挟み込み太陽電池を組立てた¹⁾。

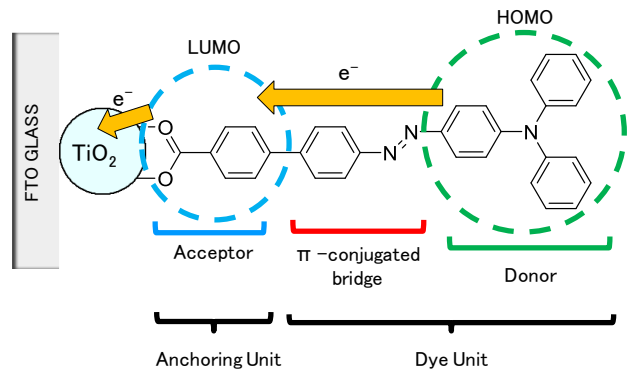


Fig. 1. Azo dye with a benzoic-acid anchoring unit

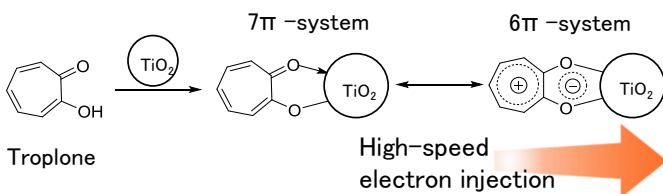


Fig. 2. Characteristics expected from the dyes whose anchoring units consist of a tropolone ring.

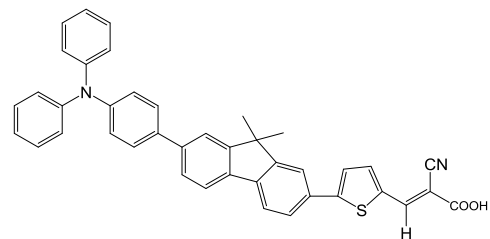


Fig. 3. D-π-A dye with a TPA electron donor.

【結果と考察】 図4に系列Iの色素を用いたDSSCの電流密度 J -電圧 V 曲線および暗電流曲線を示す。ここで、L1~L4は表1第1列のアンカリングユニットを区別するための記号である。図4から得られた光電変換特性を表1にまとめた。Aをトロポロンにすると、安息香酸やサリチルアルデヒドとした場合に比べて光電変換効率が3~10倍増加した。図2の二配座配位の結合様式では、トロポロンの7員環骨格はカルボニル基への電子移動で 6π 電子系となり安定化するためTi(IV)への効率的な電子注入が起これると説明される。次に、交流インピーダンス測定から図5下のナイキストプロットを得た。この曲線の低抵抗側成分と陰極面積から、白金触媒の酸化還元反応に関わる内部抵抗 R_1 として $64\ \Omega\ \text{cm}^2$ が算出された。DSSCの等価回路の理論式

$$J_{sc} - J - A \left[\exp\left(\frac{F}{nRT}\right) (V + J \cdot R_s) - 1 \right] = 0 \quad (1) \quad (n = 1.0 \text{ と設定})$$

を図4の暗電流曲線に適用すると、直列抵抗 R_s として $40\ \Omega\ \text{cm}^2$ が求められるが、この値は R_1 と誤差範囲内で一致した。系列IIではDをTPAとした図3の増感色素を用いることで1.5%近い電力変換効率が得られた。TPAの3個のフェニル環はねじれた構造を取る。これに対して、フェニルカルバゾール、インドロカルバゾールと環同士を結ぶ橋掛けの数が増えるに連れてDの平面性が増し、D- π -A型色素の電子プッシュプル効率が向上すると予想される。それにも拘わらず、D

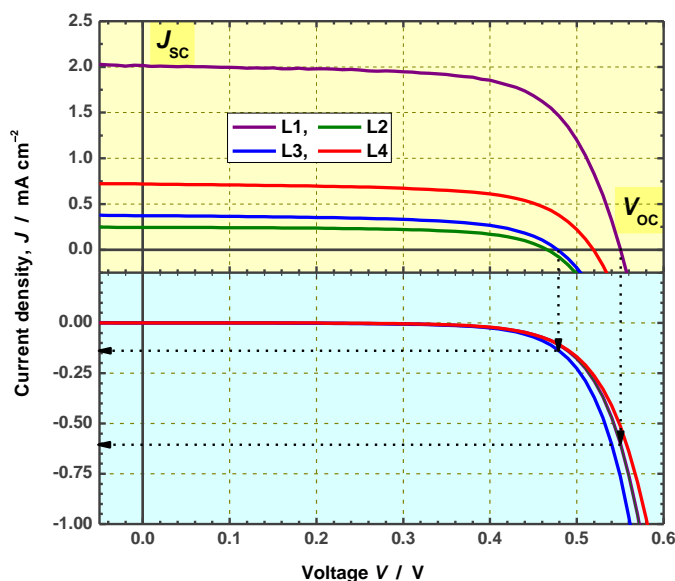


Fig. 4. J - V curves of the DSSCs made from D- π -A dyes.

をTPAとした色素のDSSCが最もよい変換効率を示した。現在、Aのチオフェン環をベンゼン環に替えて同様の測定を行い、光電変換効率を比較している。

1) 野村、佐藤、見附、日本化学会春季年会 2013年3月、講演番号2PD-011.

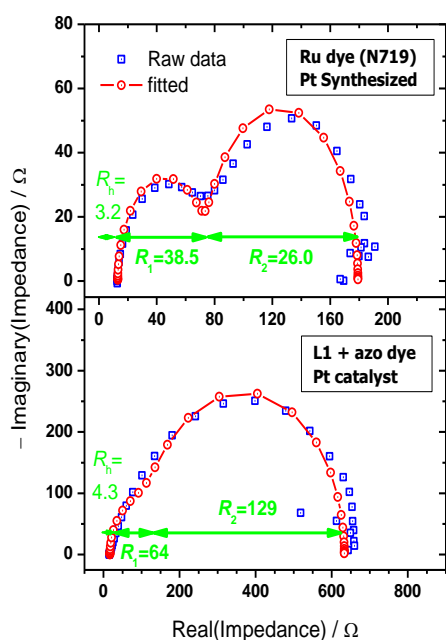


Fig. 5. Nyquist plots for the cells with Ru complex (top) and D- π -A (bottom) dyes.

Table 1. Photovoltaic performance of the DSSCs made from the azo dyes with anchoring units L1 – L4.

Anchoring Unit	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	η [%]
L1	2.02	0.55	0.69	0.77
L2	0.25	0.47	0.64	0.073
L3	0.37	0.48	0.62	0.11
L4	0.72	0.52	0.64	0.25