



新規な色素増感型太陽電池用色素の合成

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-12-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 東田, 卓 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00007636

新規な色素増感型太陽電池用色素の合成

東田 卓*

Synthesis of Novel Chromophore for Dye Sensitized Solar Cell(DSC)

Suguru HIGASHIDA

ABSTRACT

The sensitization of TiO_2 with a wide variety of dye has been investigated over the last 20 years for the development of efficient solar cells. The photovoltaic performance of many porphyrin-sensitized TiO_2 film is reported and compared to that in cells sensitized with a $\text{Ru}(2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) $_2(\text{NCS})_2$ (N3) dye. In this paper, a novel photostable fluorinated porphyrin, 5-(4-carboxymethylsulfanyl-2,3,5,6-tetrafluoro-phenyl)-10,15,20-tris(pentafluorophenyl)porphyrin **1** was synthesized and characterized by $^1\text{H-NMR}$. This porphyrin was investigated for conversion of light of solar simulator into electricity by constructing a dye-sensitized solar cell using an I^-/I_3^- electrolyte. The 1-sensitized solar cell shows a short circuit photocurrent density of 2.56 mA/cm^2 , an open-circuit voltage of 0.37 V , and a fill factor of 0.346 . This corresponds to an overall conversion efficiency of 0.33% .

Key Words: fluorinated porphyrin, dye sensitized solar cell

1. はじめに

近年、現在主流のシリコン型太陽電池に代わる次世代型太陽電池として「色素増感型太陽電池」と「色素薄膜型太陽電池」の研究がさかんに進められている。特に色素増感型太陽電池は坪村、松村ら¹⁾によって初めて酸化亜鉛系多孔質膜を用いたプロトタイプが作られ、Grätzelら²⁾の研究により次世代型の色素増感型太陽電池の開発へと世界中にブレイクした。色素増感型太陽電池の原理をFig. 1に示す。

透明電極であるFTOを有したガラス基板に二酸化チタン微粒子を塗布し、色素を吸着させることにより色素増感電極が完成する。対極として同様にFTO膜を持つガラス板を準備する。透明電極を透過した光は二酸化チタンに吸着した色素を励起させ、励起した色素は電子を放出する。放出された電子は二酸化チタン多孔質膜内に注入され、回路を通りFTOから対極へ移動する。電解質にヨウ素溶液が用いられているため、 I_3^- が還元され 3I^- となり、この 3I^- が色素のホールに電子を受け渡す。これが色素増感型太陽電池の動作原理である。しかし、一見単純に見える電池であるが二酸化チタンの焼結条件や色素の選択、また対極や溶液の改良、封止技術や耐久性など実用化へは改良の余地が多く残されている。

今回、筆者は特に色素に着目し、新規な色素を合成し色素増感型太陽電池のセルを作成した。現在、色素増感型太陽電池の最も汎用な色素としてN3色素やN719色素などルテニウム金属に複素環が配位した錯体が用いられている。しかし、ルテニウムは希少金属であり、次世代型太陽電池として主流になるためには、世界規模で量産する場合希少金属の単価が高くなってしまふ欠点がある。そこで近年多くの有機色素を用いた研究が進められている。その中で特にポルフィリン色素³⁾を有する色素増感型太陽電池の研究が進んできた。ポルフィリンはモル吸光係数が極めて高く、合成が比較的簡便な点の特徴である。

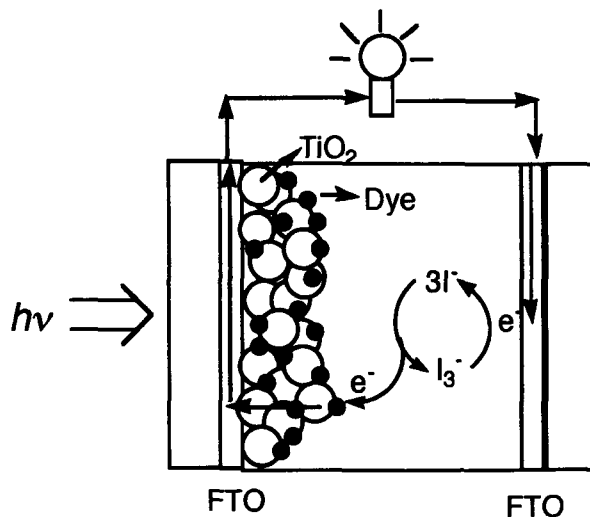


Fig. 1 色素増感型太陽電池の動作原理

2006年4月12日 受理

* 総合工学システム学科 物質化学コース

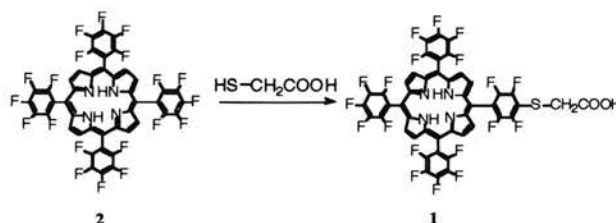
(Dept. of Industrial Systems Engineering : Materials Chemistry Course)

しかし、その反面吸光度の大きな吸収スペクトル幅が狭く、比較的光に不安定なのが欠点である。しかし、近年テトラフェニルポルフィリン白金錯体のすべての水素の代わりにフッ素が置換したPtF28TPPやフェニル基のみフッ素に置換したPtF20TPPが合成され耐光性が著しく上がった例が報告されている。⁴⁾そこで筆者はこの性質を利用しフッ素含有ポルフィリン誘導体の合成に着手し、実際の太陽電池への応用を試みた。

2. 色素合成、電池作成および測定方法

2.1 色素合成

Scheme 1 に合成方法を示す。試薬 **2** は ALDRICH 社製 5, 10, 15, 20-Tetrakis(pentafluorophenyl)-21H, 23H-porphyrin を精製せずに用いた。TFPP25mg を DMF5ml に溶解させ、メルカプト酢酸 2.3mg を DMF1ml に溶解させ、24 時間かけ滴下した。室温でさらに 24 時間攪拌させ、溶媒除去後、クロロホルム:メタノール(95:5)を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離した。原料 17.5mg (70%) が回収され、7.4mg の **1** (27%) を得た。黒紫色粉末。¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ = 8.94 (br. s, 2H, meso), 8.89 (s, 6H, meso), 4.06 (s, 2H, CH₂), -2.92 (s, 2H, NH)



Scheme 1 ポルフィリンカルボン酸 **1** の合成

2.2 電池作成

FTO透明電極膜付きガラスにはエイ・アイ特殊硝子(株)製A110u80を用いた。二酸化チタンはP-25(日本アエロジル)を用い、硝酸処理後、アセチルアセトン、トリトン-X、ポリエチレングリコール200を加え、2時間攪拌した。FTOを15mm × 20mmに切断し、スコッチメンディングテープを用い67 μmの厚さにスキージ法により塗布した。乾燥後、電気炉で450 °C30分間焼成した。放冷後、N3色素1mmol/Lエタノール溶液においては1時間加熱還流、ポルフィリン色素**1**の1mmol/Lエタノール溶液においては室温で一昼夜浸し、余分な色素は処理後溶媒で洗浄した。対極には導電性を上げる目的で表面積が大きいと期待できる白金コロイド電極を用いた。すなわち200mlの蒸留水に0.1mol/L塩化白金酸水溶液1mlと水素化ホウ素ナトリウム380mgを溶かした水溶液を加え還元させ、溶液中に白金コロイドを生成させ、2時間静

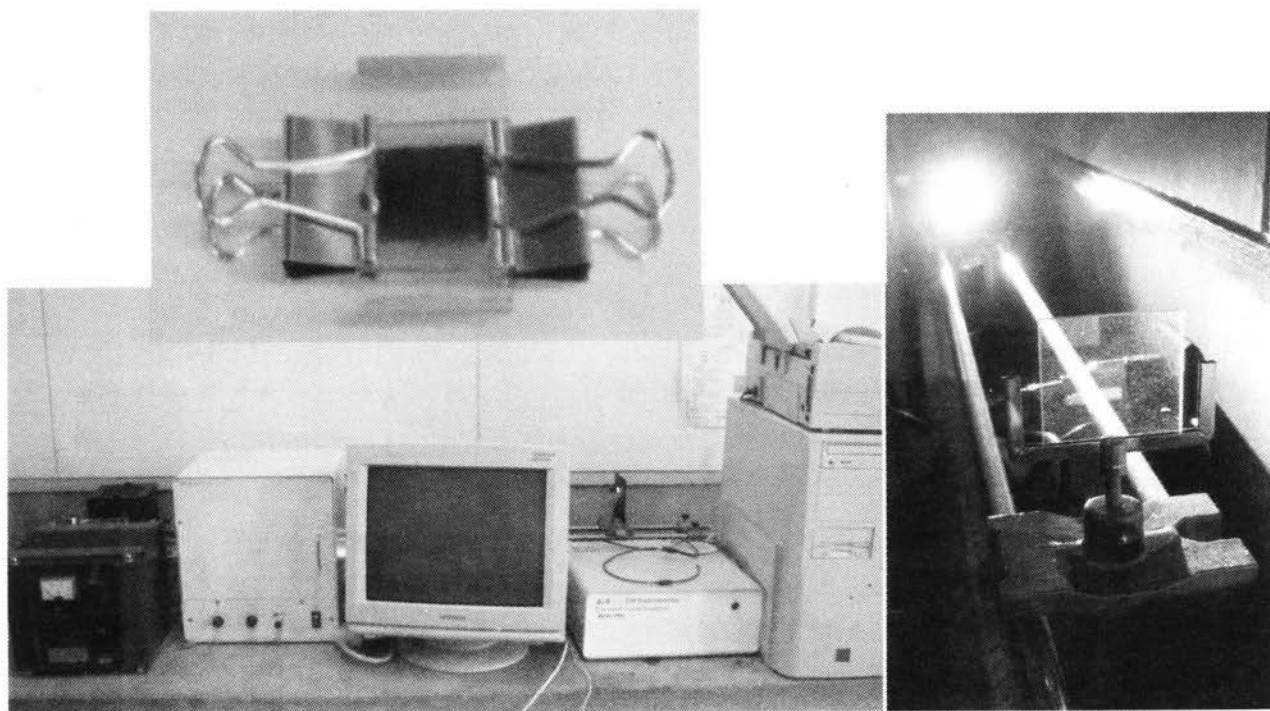


Fig 2. 作成した色素増感型太陽電池(左上)、CV-50W ボルタンメトリー・アナライザーとその後に置かれたソーラーシュミレーター。左端はソーラーシュミレーター用キセノンランプ光源(左下)、光源を正面から撮影した映像と右下に見える AM1.5 フィルター(右)。測定時にはこのフィルター後方に色素増感型太陽電池を配置し、校正用太陽電池で光量調整をした後 CV-50W を用いて I-V 測定を行う。

置し、FTO上に積層させた。1mm厚のシリコンゴムをスペーサーとして用い、電解質には他の添加剤を加えずヨウ素とヨウ化カリウムのみを用いた。溶液は3-メトキシプロピオニトリルに電解質としてLiI0.5mol/L、I₂0.05mol/Lを加えたものを用いた。

光源には簡易型ソーラーシュミレーター（自作）を用いた。またI-V測定にはBAS社製CV-50Wボルタンメトリー・アナライザーを用いた。

簡易型ソーラーシュミレーターの各機器は以下のものを用いた。Fig. 2に電池及び測定装置の外観を示す。

○光源

キセノンランプ パーキンエルマー社製 PE300BUV

ランプハウス イーグル商事社製 R300-3J

パワーサプライ ウシオ電機社製 BA-X300ES

スタータ ウシオ電機社製 XS-300ES

○フィルター

ペクセルテクノロジー社製

AM1.5フィルター

○分光計器株式会社製 Si系フォトダイオード

BS-520 (AM1.5の校正に使用)

3 結果及び考察

色素としてN3dye及び1を用いた。また対極として当研究室で従来行ってきた黒鉛(4B鉛筆)を塗り加熱したものと白金コロイドを用い積層させたものを比較した。代表的なI-VカーブをFig. 3に、データをTable 1にまとめる。Fig. 3に示す通り、短絡電流値(I_{sc})2.56mA/cm²と開放電圧(V_{oc})0.37Vが得られた。電池の性能を示すFFは0.346であり、この結果から得られる実効電力は0.328mW/cm²である。照射する光量はAM1.5(100mW/cm²)であることより光電変換効率は0.33%であった。この値は各種の有機色素を用いた文献値よりかなり低いが、二酸化チタン薄膜の焼成条件、電解質の添加物、対極の改良を加えることにより、より文献値に近づけることは可能であると考えられる。比較のためN3色素を用いた太陽電池のデータを上げたがまだ文献値に比べかなり低いことがわかる。問題点の一つとして、現在スペーサーを1mm厚から50μm厚に変えることによりN3色素でFFが24.9%から44.1%に向上することがわかり、効率が1%を超えることがわかった。また比較の結果、炭素電極より白金電極が良いことがわかった。今後はコロイド法と蒸着法との比較を検討したい。今後各条件を検討することにより効率の良い電池を作成することが可能となると考えられる。ここで今回用いた1とN3色素を比較検討した。N3に比べるとI_{sc}、V_{oc}とも低い結果が得られた。これはN3が優れた二酸化チタンへの電子注入力を持ち、かつ広い吸収バンドを持つためと解釈できる。現在は予備的な測定としてフリーベース体の1しか実験を行っていないが、

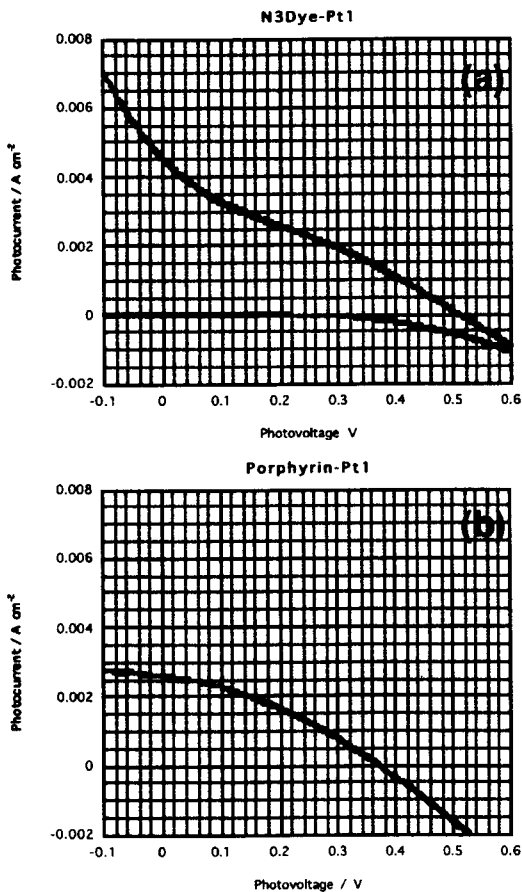


Fig. 3 N3色素(a)及びポルフィリン1(b)を用いた色素増感型太陽電池のI-V曲線。(a)の上の線は光照射時、下の線は遮光時。

Table 1 各電池のV_{oc}、I_{sc}及びFFの比較

	run	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF
N ₃ -Pt	run1	0.508	4.55	0.25
	run2	0.483	4.64	0.28
N ₃ -Carbon	run1	0.523	1.96	0.12
	run2	0.518	1.00	0.13
1-Pt	run1	0.370	2.56	0.35
	run2	0.308	1.72	0.36
1-Carbon	run1	0.383	0.41	0.13
	run2	0.421	0.68	0.14

今後は中心金属に Zn, Pt などを錯化させ、ポルフィリン金属錯体をもちいた研究を行いたい。Wang ら³⁾の報告によれば Zn を含む TPP 誘導体では V_{oc} が 0.56V、 I_{sc} が 13.5mA/cm² であると報告されている。また置換基として CN の有無により I_{sc} が大きく異なることが示されている。我々の 1 には置換基としてテトラフロロフェニル基を有するため同様に電位に変化が有る事が期待される。今後は中心金属を変化させる他、官能基を導入し、電位を変化させる系を構築したい。

4 結論

以上、本研究によりフッ素置換ポルフィリン 1 を合成することができた。またこのポルフィリンを二酸化チタン薄膜に結合させることができ、色素増感型太陽電池を組みむことができた。代表的な色素である N3 に比べ電流電圧とも低い結果が得られたが、一般的な有機色素を用いた電池と比較して、N3 色素に比べ 1 は大きな低下がみられなかったため、有用な色素として今後検討の余地がある事がわかった。今後は色素及びセルの最適化を行い、より効率の良い電池を作成したい。

謝辞

本研究を行うにあたり、データの一部を提供していただいた 2005 年度基礎研生の林悠一郎君に感謝致します。また本研究に対し、ご助言をいただいた大阪大学太陽エネルギー化学研究センター松村道雄教授に感謝致します。簡易型ソーラーシュミレーター備品購入など本研究の一部は大阪府立工業高等専門学校校長奨励研究費の助成によって行われました。ここに記して感謝致します。

参考文献

- 1) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, *Nature*, 1976, **261**, 402.
- 2) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- 3) Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 15397.
- 4) S-W. Lai, Y-J. Hou, C-M Che, H-L. Pang, K-Y. Wong, C. K. Chang, and N. Zhu, *Inorg. Chem.* 2004, **43**, 3724