

論文内容の要旨

論文題目 広帯域色素増感太陽電池に関する研究
 Studies on Panchromatic Dye-Sensitized
 Solar Cells

氏名 木下 卓巳

再生可能エネルギーの利用拡大は、わが国の重要な課題の一つである。なかでも太陽光発電は、日本の再生可能エネルギーの中心を担うと期待されているが、その導入を進めるためにはシステムの低コスト化が不可欠であり、このため次世代太陽電池の研究が進められている。スイス連邦工科大学のグレッツェル教授らにより開発された色素増感太陽電池 (DSSC) は、安価な構成材料と平易なプロセスで製造可能であるため低コストで環境負荷の少ない太陽電池として期待されている。現在、その光エネルギー変換効率は、ピペリジル系 Ru 錯体色素 (N719) を用いてアモルファスシリコン太陽電池に匹敵するエネルギー変換効率を達成している。しかし、この色素の吸収端は 700nm 程度の可視域に留まっているため、単結晶シリコンなどの無機半導体を用いた太陽電池に比べ、太陽光を有効に利用できていない。太陽光には、近赤外域に可視光とほぼ等しい数の光子が含まれているため、近赤外光電変換の実現は DSSC の大幅な効率向上に必要である。しかしながら、色素の光吸収を長波長シフトさせると、色素の最高被占軌道-最低空軌道間のギャップが低下し、酸化チタンやヨウ素レドックス対とのエネルギーレベルの調整が困難になることが課題である。一般的な Ru 錯体は、最も長波長側の金属から配位子への電荷移動 (MLCT) 吸収帯で光励起すると、まず励起一重項状態を生成するが、これは Ru の重原子効果により直ちに項間交差を起こし励起三重項状態となる。酸化チタンへの電子注入は主に励起三重項状態から起こるので、一重項と三重項のエネルギー差 (スピン交換エネルギー) によるエネルギーロスが一般的なピペリジル系の Ru 錯体において数百 meV 程度生じる。本研究ではこのエネルギーロス低減するため、基底一重項 (S) から励起三重項 (T) へ直接遷移するスピン禁制遷移 (S-T 遷移) を利用し、励起状態が安定でかつ長い励起寿命を示す増感色素を合成し、広帯域かつ高効率に光電変換が可能な色素増感太陽電池の構築を行うことを目的とした。

第一章では、本研究の背景として色素増感太陽電池の研究の現状を示し、本研究の意義、目的を明確にした。その上で増感色素を長波長化する際の課題や問題点を明らかにし、研究対象となる分子設計や設計指針について述べた。

第二章では、アゾピリジン配位 Ru ポルフィリンを合成と、このポルフィリンを用いた近赤外光電変換について検討した。Ru ポルフィリンの軸配位子にアゾピリジンを配位することで非常に強い MLCT 遷移が得られ、酸化チタン上でも強い吸収を示した。その増感色素を用いることでほとんど報告例が無い 1100 nm 付近の近赤外光電変換を観測することができた。また、酸化チタンに吸着したアゾピリジン軸配位子は、電子伝導パスとして働くが、反対側に位置する吸着に関与しない配位子を別のピリジンへと置換することによって電子の選択的な伝達が可能になり、効率を 2 倍以上上昇させることができた。さらに置換基の導入により電位の制御も可能になり、電荷分離の方向とエネルギーレベルマッチングの改善によって量子効率を飛躍的に向上できることを示した。

第三章では、アゾピリジン軸配位 Ru ポルフィリンの Ru からアゾピリジンへの近赤外 MLCT と類似の遷移を利用する目的でより安定性を増したビスアゾピリジン配位 Ru 錯体を検討した。同時に、エネルギーレベルをマッチングさせたイミノピリジン配位 Ru 錯体も合成し、立体異性体の分離、立体構造の同定を行った。そして、一部の立体構造のイミノピリジン Ru 錯体が、S-T 遷移を近赤外領域に示すことを見出した。その S-T 遷移によって、約 1050 nm まで広がる近赤外光電変換を実現し、長波長のエネルギー変換効率としては比較的高いエネルギー変換効率 1% が得られた。

第四章では、S-T 遷移の遷移強度の制御を検討した。S-T 遷移は、スピン軌道相互作用により、励起一重項への許容遷移が励起三重項への禁制遷移に遷移強度を貸すことによって観測される。この時、2 つの状態間のエネルギー差が小さくなるほど遷移強度を貸す割合が大きくなる事が知られている。つまり、S-T 遷移の強度を向上させるためには、スピン交換エネルギーを制御することが必要だと考えられる。そこで、スピン禁制遷移を示すイミノピリジン Ru 錯体を基に、系統的に配位子の π 共役系の大きさを変化させた Ru 錯体を合成し、吸収の変化を測定した。 π 共役系を小さくした Ru 錯体では、S-T 遷移は最も長波長域に現れる結果となった。また、強く現れる S-S 吸収と長波長域の S-T 吸収とのエネルギー差を見積もると、 π 共役系の拡張に伴いエネルギー差が減少する事が明らかとなった。これは、 π 共役系を小さくした錯体 Ru 錯体の場合、配位子の π 軌道に対する金属の d 軌道との重なる割合が大きく、比較的大きな交換エネルギーを与えるが、一方共役系を拡張した Ru 錯体では、 π 軌道内の電子が非局在化することによって d 軌道と重なる割合が小さくなり、交換エネルギーが減少すると考えられる。さらに、共役系を拡張した Ru 錯体では一重項と三重項のエネルギーレベルが近接することによりスピン-軌道相互作用が強くなり、スピン禁制遷移の振動子強度が大きくなることを見出した。

第五章では、Ru 錯体の配位子の π 共役系を大きく拡張することでスピン交換エネルギーが減少するという本研究で得られた新規概念を元に、強いスピン禁制遷移を示す増感色素として π 共役系の大きなターピリジル配位子を有するホスフィン配位 Ru 錯体を合成し、近赤外光電変換に関する検討を行った。この新規色素は 800nm 付近に比較的強い吸収ピークを示し、吸収スペクトルと発光スペクトルとのエネルギー差がこの Ru 錯体と同じターピリジル配位子を有する Ru 錯体であるブラックダイ (BD) と比べて非常に小さくなっていった。低温の吸収スペクトルと時間分解発光測定、時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) による解析により、この長波長吸収帯がスピン禁制遷移に由来するものであることが明らかとなった。また、この錯体を用いた DSSC は 1020 nm 付近から立ち上がる入射光-電流変換効率 (IPCE) スペクトルを示し、既存の高効率色素である BD や N719 に比べ、IPCE を低下させることなく、分光感度波長を 100nm 以上長波長化することに成功した。擬似太陽光下で

は、有機系太陽電池のなかで最も高い短絡電流密度が得られ、一般的な無機系太陽電池に匹敵する電流値を得ることができた。

第六章では、第五章で検討した π 共役系拡張によるスピン軌道相互作用の向上などのように、スピン許容な遷移を借りる量を増やすことによって遷移強度を増加させる方法とは別に、遷移強度自体を向上させることに着目した。非常に大きなスピン軌道相互作用によって遷移強度を借りたととしても、借りる対象となる遷移以上の強度を得ることはできない。そこで、スピン許容な一重項一重項遷移の遷移確率を大きくすることによって禁制遷移強度の向上を検討した。これは、スピン軌道相互作用がある程度有効に働いている系でしか適応できないため、本研究で合成した Ru 色素と、重原子効果によって大きなスピン軌道相互作用を示す Os 錯体に対して発色団を導入し、その変化を考察した。Os 錯体に発色団としてスチリルベンゼンを導入することにより、スピン禁制遷移の強度を 50%ほど向上させることに成功した。さらに光電変換特性が既存の Os 錯体に比べ 5 倍近く向上した。一方で、本研究で開発した Ru 錯体にも発色団の導入を検討し、ピチオフェンをターピリジルに導入した色素では、紫外から可視領域でモル吸光係数が大幅に向上した。しかし、近赤外領域の吸収強度は MLCT バンドの短波長シフトによって全体的に低下した。今後、長波長化と吸収強度の改善を両立が課題であることが明らかになった。

第七章では、色素増感太陽電池のタンデム化について述べた。太陽光は広帯域に光子を有しているの、単一のセルでの光電変換では光学ギャップ以上の光子を吸収した際に生じる熱的なエネルギー損失と、光吸収がない波長領域での光学的エネルギー損失が必ず生じるため理論的な変換効率に限界がある。タンデム型太陽電池は、それぞれ異なった波長域で光電変換を行うセルを複数積層させることによってエネルギー損失を最小限に抑えることができる太陽電池である。これを色素増感太陽電池へと応用すればさらなる高効率化が期待できる。しかし、長波長感度に優れた高効率色素が存在しないことから、長波長光吸収セルの改良が課題となっている。そこで、既存の可視光吸収色素 N719 と新規に合成した錯体を用いてタンデム型色素増感太陽電池を構築し、更なる効率の向上の検討を行った。トップセルの TiO_2 膜厚制御により電池性能を最適化することで 11.4%の光エネルギー変換効率を得ることに成功した。

第八章では、DSSC の広帯域化の実現に向けた本研究の結果をまとめた。本研究では、広帯域色素増感太陽電池の実現に向け、励起状態のスピン制御というこれまでに無い視点に基づいた分子設計により、広帯域かつ高効率な増感色素の合成とデバイス性能の向上を実証した。これは、分子設計においてこれまで不足していた新しい概念を提供するものである。今後の本研究の進展によって、低コストで高効率な色素増感太陽電池の実用化が可能になると考えられる。