

氏名(本籍)	梶山真吾(茨城県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第6298号
学位授与年月日	平成24年7月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Studies on Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells with High Open-Circuit Voltage (高開放電圧を有する色素増感太陽電池用有機色素に関する研究)
主査	筑波大学教授 工学博士 鍋島達弥
副査	筑波大学教授 理学博士 新井達郎
副査	筑波大学教授 理学博士 市川淳士
副査	筑波大学准教授(連携大学院) 理学博士 甲村長利

論文の内容の要旨

1991年のGrätzelらの報告以降、色素増感型太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)が次世代の普及型太陽電池として期待されている。DSSCの実用化に向けての課題の一つとして、光電変換効率の改善が指摘されている。本論文では以下に詳述するように、安価で高い光電変換効率を有するDSSCを実現すべく、DSSC用の有機色素開発検討を行った。

有機色素におけるドナー-アクセプター組み合わせの探索

DSSCに用いられる有機色素において、アルキル置換オリゴチオフェン骨格を有するものが数多く見られる。この骨格を用いる事で、酸化チタン表面からの電荷再結合が抑制され、DSSCの開放電圧が向上する事が知られている。高い開放電圧を実現する有機色素を用い、更にセル構造の最適化を行う事で短絡電流密度の向上と、それに伴う高い光電変換効率が期待できる。第一章では、bi-3-*n*-hexylthiopheneを色素の基本骨格とし、光吸収端の長波長化を目的に種々のドナー(カルバゾール、インドールおよびインドリン)を用いた色素等の合成と光電変換特性の評価を行い、比較検討した。ドナー性が最も高いインドリン骨格を有する色素においては、予想通り紫外可視吸収スペクトル、およびそれらを用いたDSSCのIPCE(incident photo-to-current conversion efficiency, 外部量子収率の入射光波長依存性)スペクトル共に吸収端の長波長シフトが認められた。しかしながら予想に反し、DSSCの光電変換効率は他のドナーを用いた色素と比較して低い値を示した。この原因として、インドリンをドナーとする色素の、酸化チタン半導体への吸着量が少ない事が指摘された。また、色素カチオンの還元効率が低い事が示唆された。一方、ドナーとして*N*-アニシルカルバゾール骨格を用いると高い開放電圧および高い光電変換効率が見出された(MK-80色素)。この原因として、当該色素の酸化チタン半導体への吸着量が多く、酸化チタン半導体中の電子寿命が長い事が明らかとなった。

高効率色素増感太陽電池のためのオリゴ-*n*-ヘキシルチオフェンを有する色素

第一章で得られた知見を基に、第二章では更に高い光電変換効率を与える色素の合成を企画し、その光電変換特性評価を行った。*N*-アニシルカルバゾールをドナーに、bi-3-*n*-hexylthiopheneをリンカーとして有す

る色素 (MK-80) を基本構造とした。オリゴチオフェン構造を有する色素はチオフェン鎖の伸長により、光吸収領域の広域化が可能である事が知られている。広域の光吸収により、短絡電流密度の向上が期待出来る事から、MK-80 のチオフェン鎖を伸長した色素 (MK-73 (チオフェン数 3) および MK-74 (チオフェン数 4)) の合成および光電変換特性の評価を行った。更に二量体色素、あるいはドナーをトリフェニルアミン、カルバゾリルフェニルとした色素の合成および光電変換特性の評価も行った。これらの色素のなかで、特に MK-73 および MK-74 は DSSC に適用した際に光吸収領域の増大とそれに伴う IPCE および短絡電流密度の向上が認められた。また、電子寿命測定等から、*N*-アニシルカルバゾールをドナーとする色素は酸化チタン電極への電子注入効率が高い事が示唆された。更にセル作製条件の最適化を行う事で、MK-73 を用いた DSSC において光電変換効率 8.6 % を得た。これは、MK 色素を用いた DSSC としては現在最高の光電変換効率である。また、本章において合成した色素を用いた DSSC の光電変換特性評価、酸化チタン電極上での酸化還元電位測定および電子寿命測定等から色素のドナー構造の差異による開放電圧の差は酸化チタン電極上の色素配向の差によるものであると考察された。以上の結果から、オリゴチオフェン部位へのアルキル基の存在による電荷再結合抑制のみならず、酸化チタン電極上での色素配向も考慮して分子設計を行う必要性が示された。

アミノ / シアノ基を有するエチニルアントラセン色素の色素増感太陽電池への応用

エチニルアントラセン骨格を有する有機色素を用いた DSSC も高い開放電圧を有する事が知られている。これらの色素はアントラセン部位由来の高いモル吸光係数を有しており、高い光電流が期待出来る。更にブロック効果を有するアルキル基を色素分子に導入する事で、高い開放電圧が実現出来る可能性がある。第三章ではこの様な目的の基で合成された 5 種類の色素の DSSC への適用および光電変換効率の評価を行った。評価の結果、いずれの色素を用いた DSSC でも高い開放電圧が示された。これら DSSC のインピーダンス測定からも、酸化チタン電極からの電荷再結合が効果的に抑制されている事が示された。また、DFT 計算結果を用いて考察を行う事で、DSSC の変換効率に対して、色素から酸化チタン電極への電子注入効率あるいは色素カチオンの還元速度が影響を与える事を示した。最も高い光電変換効率を示した色素 (FS6) についてはセル作製条件の最適化を行い、比較的高い光電変換効率 (4.6 %) を達成する事が出来た。

以上で述べた様に、本論文では、種々の DSSC 用有機色素の合成し、更にそれらを用いた DSSC の光電変換特性評価および比較を行った。高効率 DSSC 用色素開発の為には 1) 光吸収特性、2) 電荷再結合抑制、3) 色素の酸化チタン電極への吸着量および吸着後の表面状態、4) 酸化チタン電極上での色素の酸化還元電位、5) 電子注入効率、6) 色素カチオン還元効率が重要であることを示した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

色素増感太陽電池は低コストでの製造の可能性がある次世代太陽電池として注目されている。増感色素としてルテニウム錯体色素が一般的に使用されるが、資源的制約の問題により、メタルフリーな有機色素の開発が盛んになってきている。中でも高開放電圧を与える立体障害の大きな有機色素が開発されているが、長波長光を十分に利用できていない。長波長光を有効利用するためには、色素の長波長吸収を増加させる必要がある。本研究では、高開放電圧を与えるヘキシルオリゴチオフェン系有機色素を基本骨格とし、長波長光を利用すべく異なる電子供与性基を持つ種々の有機色素の合成、太陽電池の作製、さらに光電変換特性の詳細な評価を行うことにより、色素分子構造変換による色素吸着量の変化と光電変換特性の相関を明らかにした。さらに太陽電池セル構成の最適化により、オリゴチオフェン系有機色素を用いた色素増感太陽電池の最高変換効率を得ていることは特筆すべき点である。またこのことは、色素の酸化チタン上における配列制御を示唆するものであり、今後の有機色素の開発に期待ができる結果である。

平成 24 年 6 月 28 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。