

高効率有機系太陽電池の実現に向けた光機能性分子の構造と

電子物性の相関解明

東野智洋

京都大学大学院工学研究科 化学理工学専攻

1 緒言

色素増感太陽電池は、多孔性酸化チタン電極とルテニウム色素を用いた系でエネルギー変換効率 $PCE = 10\sim 12\%$ という高い値が Grätzel らによって報告されており、次世代のエネルギー源として期待されている。しかし、ルテニウムには資源制約があり高価でもあるため、より安価で高い変換効率を示す有機色素の開発が求められている。

有機色素の中でも、ポルフィリンは $400\sim 450\text{ nm}$ に Soret 帯と呼ばれる強い吸収と $550\sim 600\text{ nm}$ に Q 帯と呼ばれる中程度の吸収をもち、増感色素として有望である。特に、ポルフィリンにドナー・アクセプターを導入したプッシュプル型色素は長波長領域での光捕集能の改善に伴って光電変換効率が向上し、 10% を超える PCE が達成されている^[1]。また、ポルフィリンに芳香環を縮環させて π 共役系を拡張することでも光捕集性能を向上させることができ、我々はメチレン炭素架橋してチオフェン環を縮環させた色素を用いて高い PCE を実現することに成功している^[2]。その中で、嵩高い置換基を導入することにより、レドックス対が酸化チタン表面に接近することを効果的に抑制でき、エネルギー変換効率のさらなる向上が可能であることを見出した^[3]。一方、従来の 2 次元的なテルフェニル骨格では立体障害が限られるのに対し、3 次元構造をもつトリプチセン骨格を導入することで、さらに効果的にレドックス対の接近を抑制できるのではないかと考えた。そこで本研究では、末端にトリプチセン骨格を導入した縮環ポルフィリン色素 **TrpZnP** を設計・合成し、参照色素としてテルフェニル骨格をもつ色素 **TerZnP** と

の比較を行った (Figure 1)。

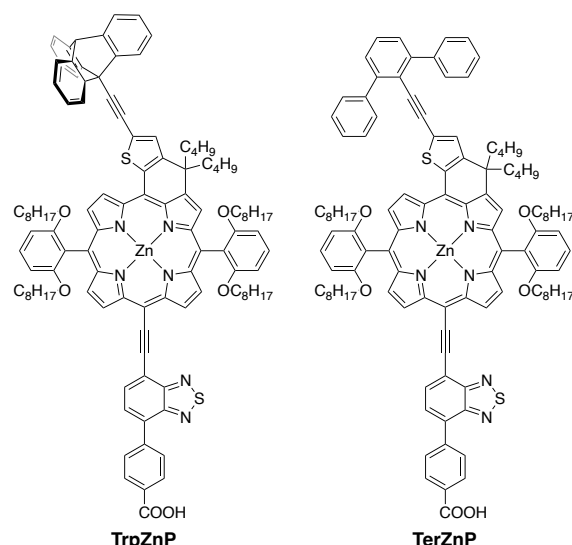


Figure 1. Molecular structures of porphyrin dyes.

2 結果と考察

2.1 ポルフィリン色素の物性と太陽電池性能評価

ポルフィリン色素 **TrpZnP**, **TerZnP** の THF 中での吸収スペクトルを Figure 2 に示す。**TrpZnP** の吸収ピークは **TerZnP** と比較してわずかに短波長シフトすることがわかった。テルフェニル骨格と異なり、トリプチセン骨格では共役系の広がりが抑制されたためと考えられる。次に、これらの色素を用いて色素増感太陽電池セル作製条件の最適化を行った結果、**TrpZnP** を用いたセルでの光電変換効率は 3.75% となり、参照ポルフィリン色素 **TerZnP** を用いた場合のエネルギー変換効率 (9.87%) よりも低くなった。このエネルギー変換効率の低下は短絡電流密度の低下によるものと

いえ、実際に外部量子効率 (IPCE) の値も **TrpZnP** を用いたセルのほうが小さくなることがわかった。また、過渡吸収測定により色素再生効率を求めたところ、**TerZnP** では 87%であったのに対し、**TrpZnP** では 58%と大幅に低下していることがわかった。トリプチセン骨格への共役系の広がり が抑制された結果、レドックス対とポルフィリン色素の間での相互作用が弱くなり、色素再生の効率が低下してしまったと考えられる。

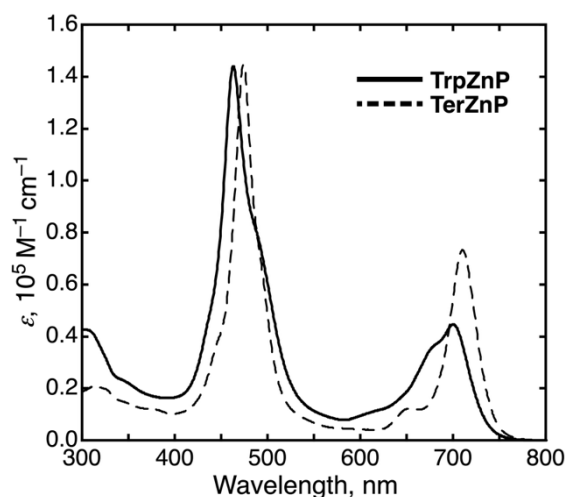


Figure 2. UV/vis absorption spectra of **TT-Ph** (dashed line) and **TT-BuPh** (solid line) in THF.

2.2 理論計算

ポルフィリン色素の最安定化構造およびそのフロンティア軌道の電子構造について知見を得るために、Gaussian16 プログラムを用いて密度汎関数法 (DFT) による理論計算を行った (B3LYP/6-31G(d))。 **TerZnP** では HOMO がテルフェニル骨格まで広がっているのに対し、 **TrpZnP** ではトリプチセン骨格上にほとんど HOMO が分布していないことがわかった (Figure 3)。このため、HOMO-LUMO ギャップは **TrpZnP** で 1.96 eV となり、 **TerZnP** (1.90 eV) よりも大きくなり、吸収ピークが短波長シフトしたと考えられる。また、トリプチセン骨格はレドックス対の接近を抑制する一方、HOMO はポルフィリン骨格上にのみ分布するため、レドックス対とポルフィリンの間の電子的相互作用が小さくなってしまったため、色素再生効率が低下したと考えられる。このように、本計算結果は実験結果の理論的解釈の一助となった点で意義がある。

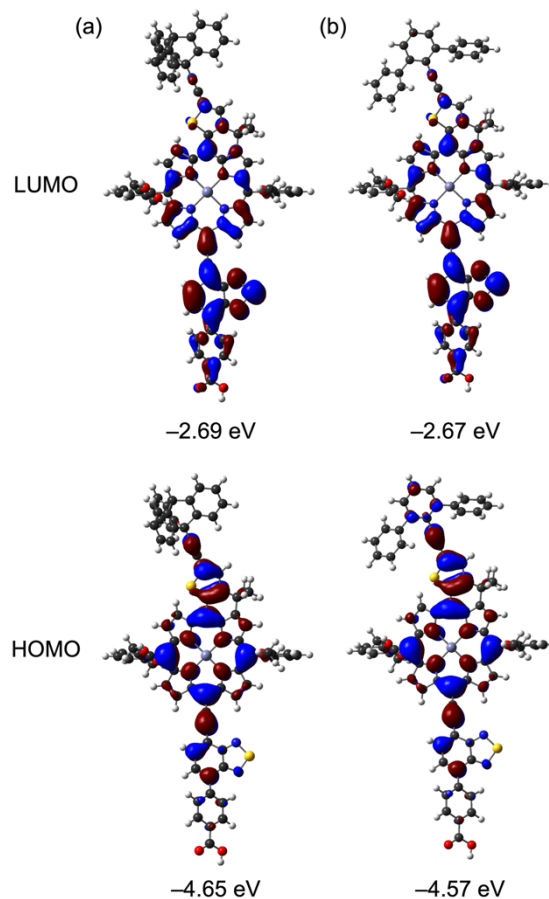


Figure 3. Selected Kohn-Sham orbitals for (a) **TrpZnP** and (b) **TerZnP** obtained by DFT calculations with the B3LYP/6-31G(d) level. To save the calculation cost, butyl groups on the methylene bridges were replaced with methyl groups and octyloxy groups on the *meso*-aryl groups were replaced with the methoxy groups.

3 参考文献

- [1] A. Yella, C.-L. Mai, S. M. Zakeeruddin, S.-N. Chang, C.-H. Hsieh, C.-Y. Yeh, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2973–2977.
- [2] Y. Kurumisawa, T. Higashino, S. Nimura, Y. Tsuji, H. Iiyama, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 9910–9919.
- [3] Y. Zhang, T. Higashino, I. Nishimura, H. Imahori, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, 16, 67761–67770.