

# 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 電子物性の相関説明

東野 智洋

京都大学大学院工学研究科 分子工学専攻

## 1 緒言

n 型半導体である酸化チタン電極を用いた n 型色素増感太陽電池は、エネルギー変換効率 PCE = 10~15%という高い値が報告されており、次世代のエネルギー源として期待されている<sup>[1]</sup>。また最近では、タンデム型色素増感太陽電池が注目を集めるようになってきており、p 型半導体である酸化ニッケル電極を用いた p 型色素増感太陽電池がタンデム太陽電池の構成要素として研究されている<sup>[2]</sup>。しかし p 型色素増感太陽電池のエネルギー変換効率は未だ2%程度と低い値に留まっており、p 型色素増感太陽電池においては、高性能な色素の開発が望まれている。

一方、増感色素のアクセプター部位として高い電子受容性を有する骨格を導入することにより、

酸化ニッケルと増感色素間での電荷再結合を抑制でき、長寿命の電荷分離状態が生成するために太陽電池性能が向上することが知られている<sup>[3]</sup>。また、ポルフィリン-フラレン連結分子では長寿命の電荷分離状態を実現できることから<sup>[4]</sup>、フラレンをアクセプターとして用いた増感色素では電荷分離状態の長寿命化と p 型色素増感太陽電池性能の向上が可能であると期待した。

そこで本研究では、ドナー- $\pi$ -アクセプター (D- $\pi$ -A) 構造を有するポルフィリン色素 **ZnP2** およびポルフィリン-フラレン連結分子 **ZnPC2** を設計・合成し、これらの色素を用いた p 型色素増感太陽電池の性能評価を行った。(Figure 1)。

## 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 **ZnP2** およびポルフィリン-フラレン連結分子 **ZnPC2** を吸着させた酸化ニッケル電極の吸収スペクトル測定を行ったところ、これら2つの色素間にはほとんど差がなく、フラレン骨格の有無は光捕集特性に影響を与えないことがわかった。次に、p 型色素増感太陽電池を作製しセル性能評価を行ったところ、**ZnPC2** を用いたセルでのエネルギー変換効率 (0.012%) は **ZnP2** を用いた場合 (0.004%) よりも高くなった (Figure 2a)。このエネルギー変換効率の向上は主に短絡電流密度の向上によるものといえ、実際に外部量子効率 (IPCE) も **ZnPC2** を用いたセルのほうが大きくなっていることがわかった (Figure 2b)。どちらの色素もほぼ同じ光捕集特性を有して

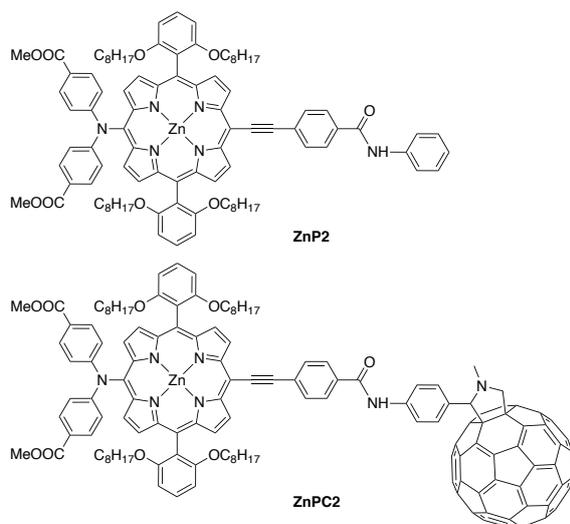


Figure 1. Molecular structures of porphyrin and porphyrin-fluorene dyes.

いることから、外部量子効率の向上は電荷再結合を抑制できたためと考えられる。また、過渡吸収測定によりフラレーン骨格の導入により長寿命の電荷分離状態が生成していることを確認した。すなわち、フラレーン骨格の導入により長寿命の電荷分離状態を実現し、電荷再結合を抑制できたことが、エネルギー変換効率の向上に繋がったといえる。したがって、ポルフィリン色素にフラレーン骨格を導入するという分子設計指針により、p型色素増感太陽電池のさらなる性能向上が期待できる。

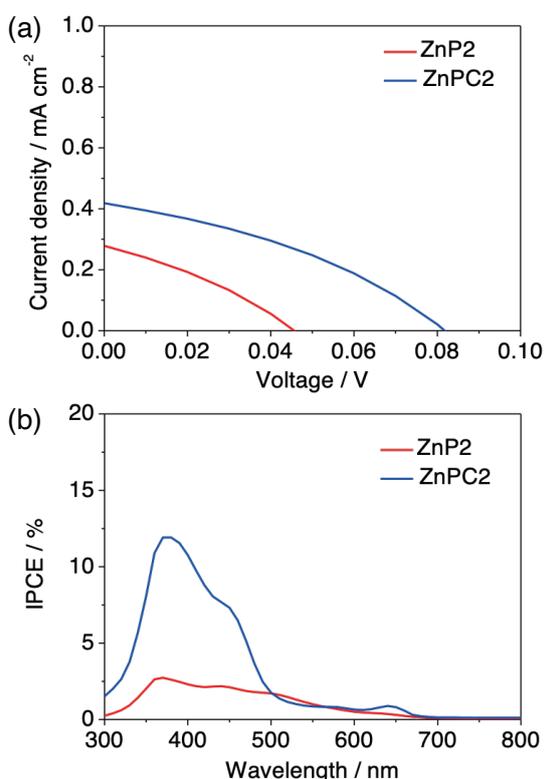


Figure 2. (a) Photocurrent-voltage characteristics and (b) photocurrent action spectra of p-DSSCs with **ZnPC2** (blue) and **ZnP2** (red).

## 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、Gaussian09 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))。ZnP2 では HOMO/LUMO のどちらもポルフィリン骨格に分布しているが、ZnPC2 では HOMO がポルフィリン骨格に分布している一方、LUMO はフラレーン骨格に局在化していた。また、

HOMO のエネルギー準位は **ZnP2** と **ZnPC2** でほぼ同じであり、フラレーン骨格の導入によってポルフィリン色素部分の電子構造にはほとんど変化がないことがわかった。したがって、ポルフィリン色素による光吸収・酸化ニッケルからの電子移動過程に影響を与えることなく、フラレーン骨格の導入によって長寿命の電荷分離状態を実現したことが、太陽電池性能の向上に繋がったと考えられる。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。

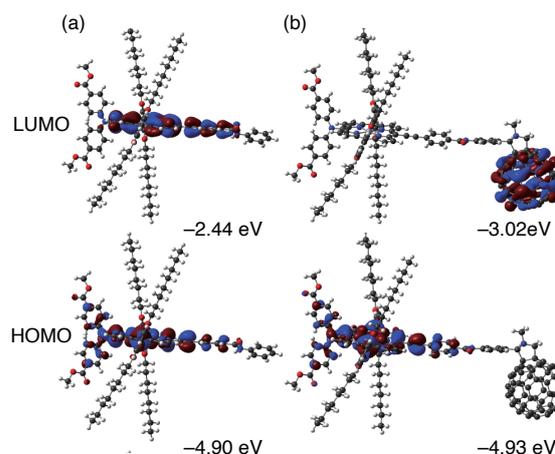


Figure 3. Selected Kohn-Sham orbitals for (a) **ZnP2** and (b) **ZnPC2** obtained by DFT calculations with the B3LYP/6-31G(d) level.

## 3 参考文献

- [1] Y. Ren, D. Zhang, J. Suo, Y. Cao, F. T. Eickemeyer, N. Vlachopoulos, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Nature* **2023**, 613, 60.
- [2] I. R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Z. Yu, Y. Tachibana, A. Mishra, P. Bäuerle, C. A. Ohlin, U. Bach, L. Spiccia, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 3758.
- [3] L. Zhang, L. Favereau, Y. Farre, A. Maufroy, Y. Pellegrin, E. Blart, M. Hissler, D. Jacquemin, F. Odobel and L. Hammarström, *RSC Adv.* **2016**, 6, 77184.
- [4] H. Imahori, Y. Kobori and H. Kaji, *Accounts Mater. Res.* **2021**, 2, 501.