

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

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% を超える変換効率が達成されている^[1]。一方で我々は最近、ポルフィリン類縁体（ポルフィリノイド）の一種である金コロール錯体 **AuCor** (Figure 1) を増感色素として用いたところ、 4.2% の PCE を示すことを見出した^[2]。しかしながら、**AuCor** は酸化チタン表面に対して平行となる配向をとり、色素と酸化チタンが近接するため、酸化チタンから色素ラジカルカチオンへの逆電子移動が促進されてしまい、 PCE が中程度に留まった可能性がある。したがって、コロール色素に電子ドナー骨格を導入し、ドナー骨格から色素ラジカルカチオンへの分子内電子移動を起こすことにより、逆電子移動過程の抑制と PCE 向上が達成できると考えられる。

そこで本研究では、ドナー骨格としてトリアリールアミン部位を導入した金コロール色素 **TAA-AuCor** を設計・合成した (Figure 1) ^[3]。

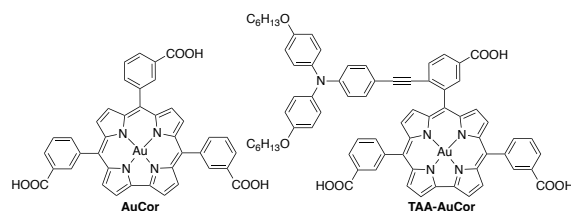


Figure 1. Molecular structures of corrole dyes.

2 結果と考察

2.1 コロール色素の物性と太陽電池性能評価

ドナー骨格を持たないコロール色素 **AuCor** を参照分子として用い、色素増感太陽電池セル作製条件の最適化を行った結果、**TAA-AuCor** を用いたセルでの PCE は 4.6% となった。一方、ドナー骨格をもたない **AuCor** を用いたセルでの PCE は 3.8% であり、ドナー骨格の導入により PCE が向上することがわかった。これにより、酸化チタン表面に対して平行な向きで吸着した平面状色素における光電変換効率の最高値を更新することができた^[2]。また、外部量子効率 (IPCE) の値も **TAA-AuCor** を用いたセルのほうが大きくなることがわかった。

さらに、コロール色素を吸着させた酸化チタン膜を用い、過渡吸収分光測定を行うことにより、酸化チタンに注入された電子の減衰を評価した。その結果、ドナー骨格を持たないコロール色素 **AuCor** では 19 ns の時定数での減衰が見られたのに対し、ドナー骨格を導入した **TAA-AuCor** では減衰が見られなかった (Figure 2)。さらに、**TAA-AuCor** では、電子注入によってコロール色素ラジカルカチオンが生成した後、ドナー骨格で

あるトリアリールアミンのラジカルカチオンが生
成していることも見出した。したがって、コロ
ール色素のラジカルカチオンが、ドナー骨格からの
分子内電子移動によって還元され、トリアリール
アミン骨格のラジカルカチオンが生じることに
より、酸化チタンに注入された電子とラジカルカ
チオンの間での逆電子移動過程が抑制され、PCE の
向上につながったと考えられる。

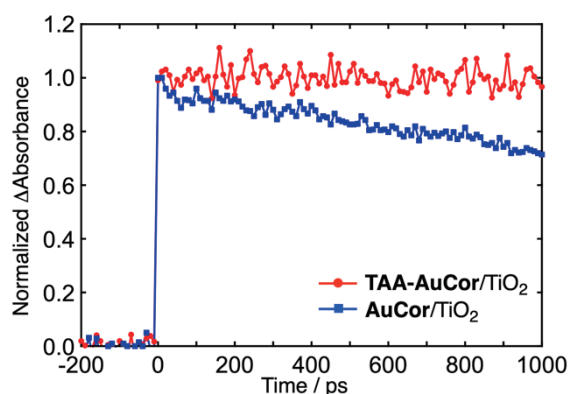


Figure 2. Transient absorption profiles of TAA-AuCor/
TiO₂ (red) and AuCor/TiO₂ (blue) at 5000 nm.

2.2 理論計算

コロール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)(C,H,N,O)/LANL2DZ(Au))。TAA-AuCor
では、トリアリールアミン骨格がコロール色素の
上部に位置し、また HOMO がトリアリールアミ
ン骨格上に局在化していることがわかった。一方、
LUMO と HOMO-1 はコロール色素上に局在して
おり、それぞれ AuCor の LUMO と HOMO に対
応することも見出した。したがって、コロール色
素から酸化チタンへの電子注入によって生じた色
素のラジカルカチオンが、ドナー骨格からの分子
内電子移動によって還元され、トリアリールアミ
ン骨格のラジカルカチオンが生じることを理論計
算により支持できた。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。

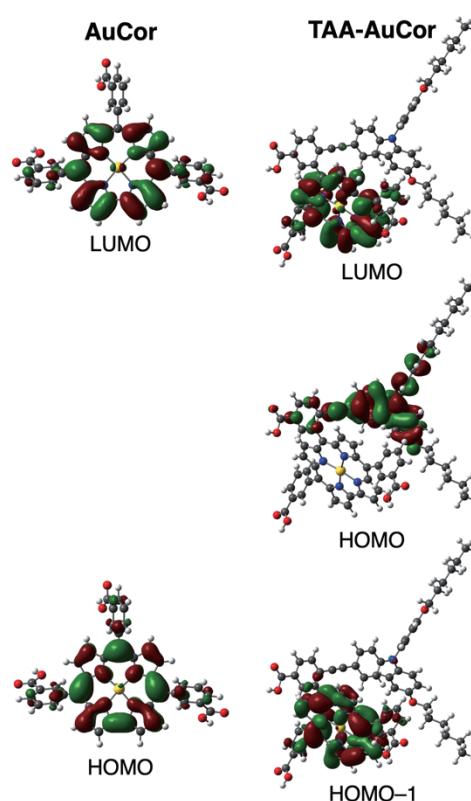


Figure 3. Selected Kohn-Sham orbitals for AuCor and
TAA-AuCor obtained by DFT calculations with the
B3LYP/6-31G(d)(C,H,N,O)/LANL2DZ(Au) level.

3 謝辞

過渡吸収分光測定については、岡山大学の山方
啓 教授との共同研究により行いました。この場を
借りて御礼申し上げます。

4 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; Y. Kurumisawa, T. Higashino, S. Nimura, Y. Tsuji, H. Iiyama, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 9910–9919.
- [2] T. Higashino, Y. Kurumisawa, A. B. Alemayehu, R. F. Einrem, D. Sahu, D. Packwood, K. Kato, A. Yamakata, A. Ghosh, H. Imahori, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 12460–12467.
- [3] Q. Guo, T. Higashino, R. Adachi, C. Wechwithayakhlung, D. Packwood, A. Yamakata, H. Imahori, *ChemSusChem* **2024**, 17, e202301661.