

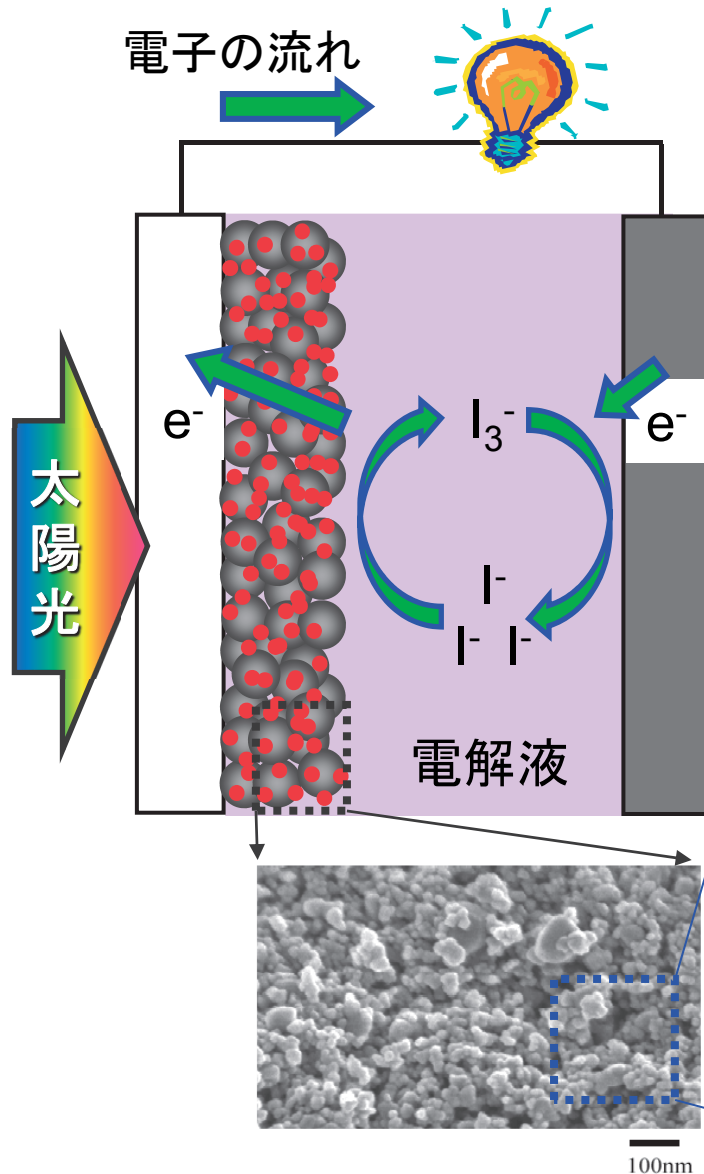
フェニルピリジナト誘導体を有する シクロメタル化ルテニウム錯体 を用いた色素増感太陽電池

太陽光発電工学研究センター

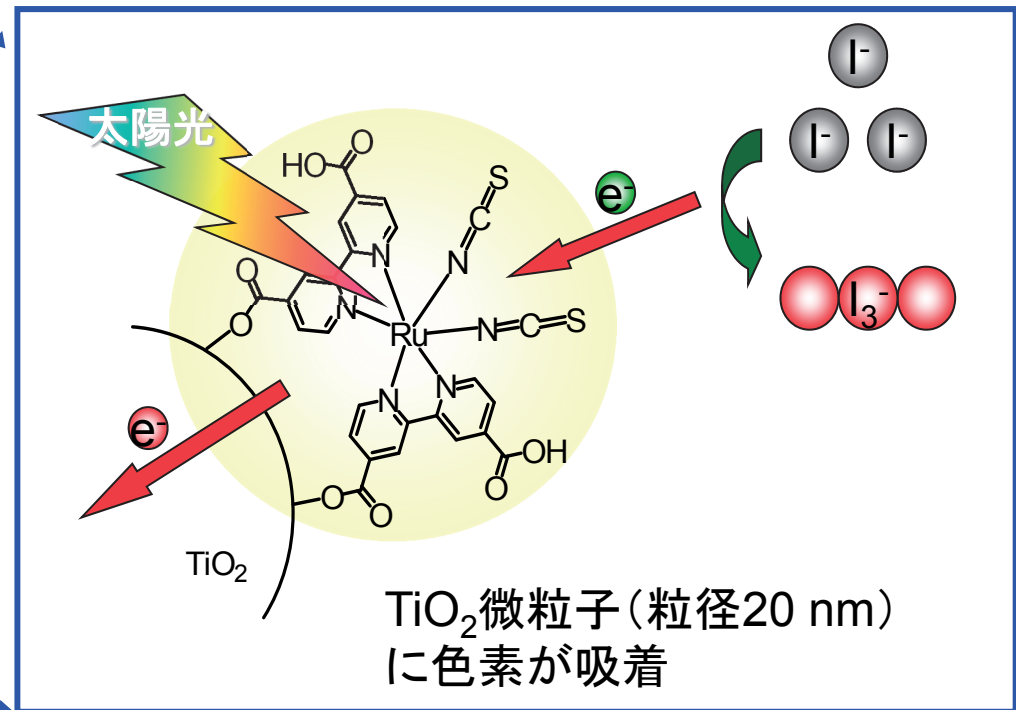
革新材料チーム

船木 敬

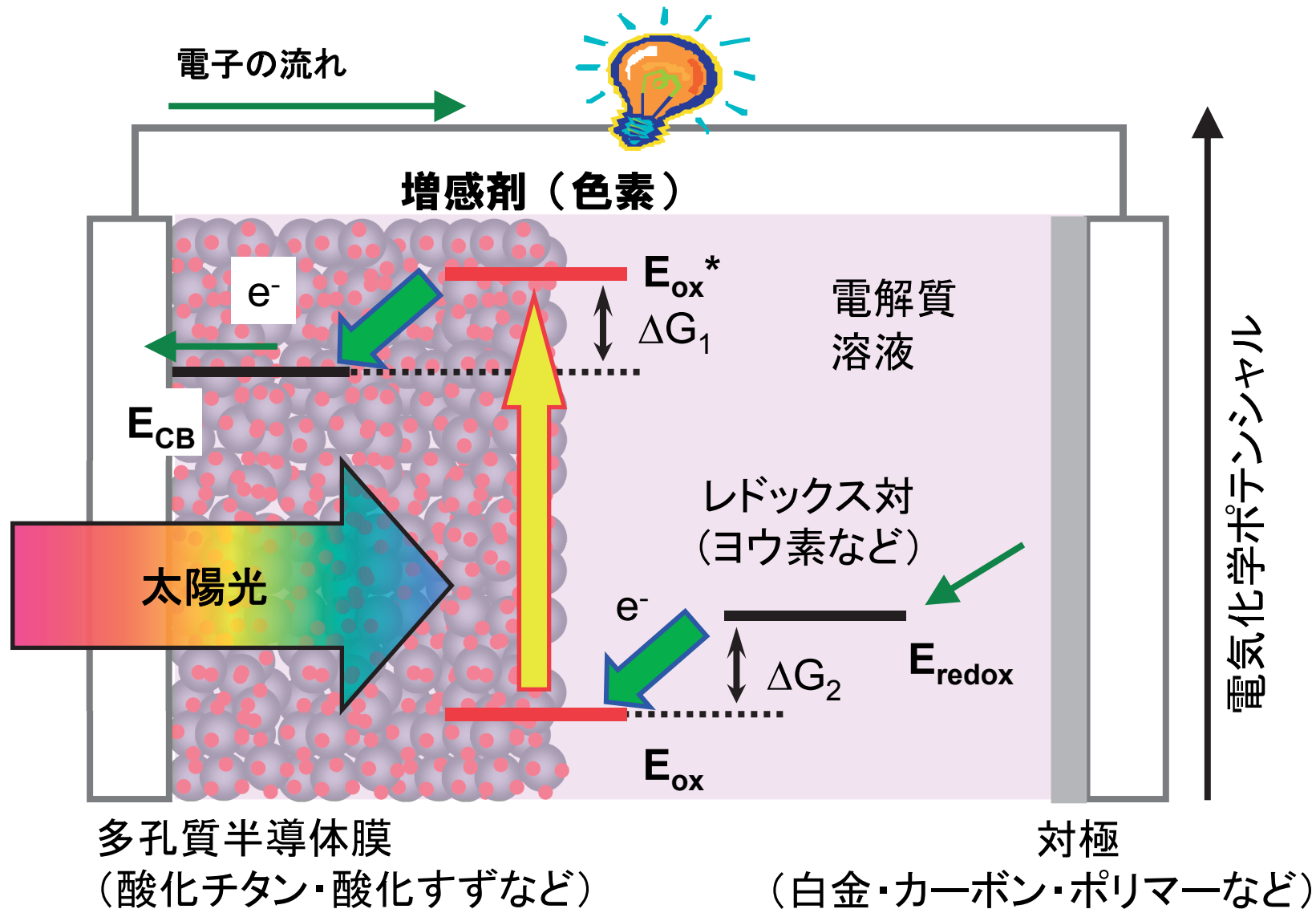
色素増感太陽電池の一般的な構造



- : 酸化チタン (TiO₂)
- : 色素
- : 透明導電性ガラス
- : 対極 (白金やカーボン)

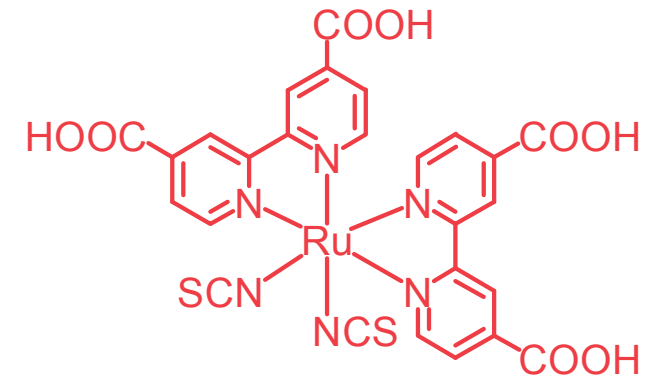
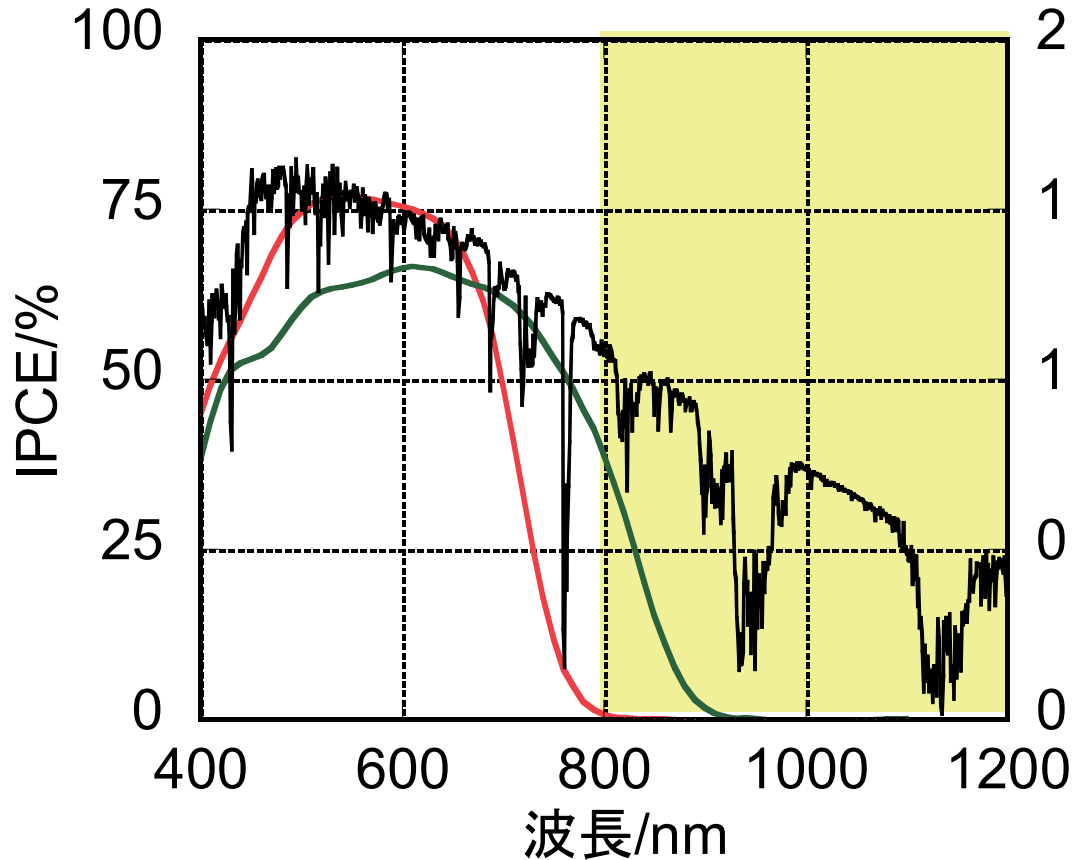


色素増感太陽電池の発電原理

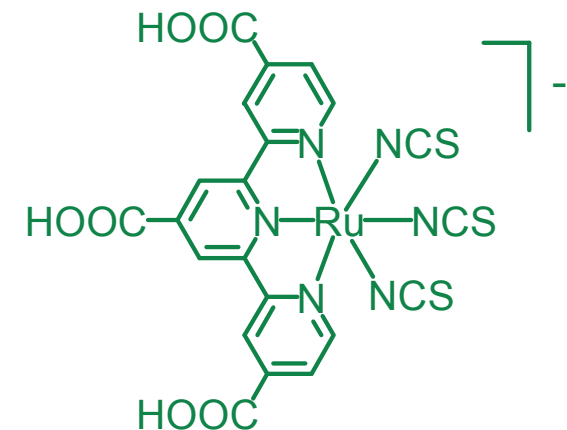


一般的なルテニウム錯体色素(レッドダイとブラックダイ)

太陽光スペクトルと光電変換波長領域



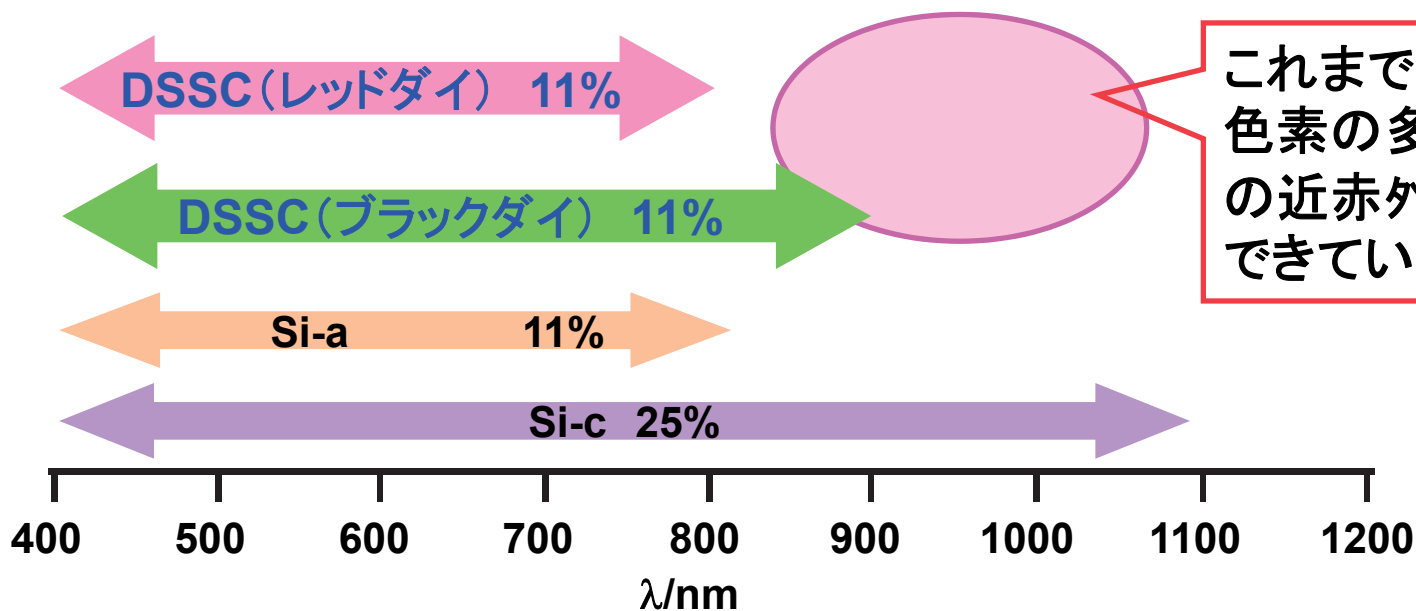
レッドダイ(N3、N719)



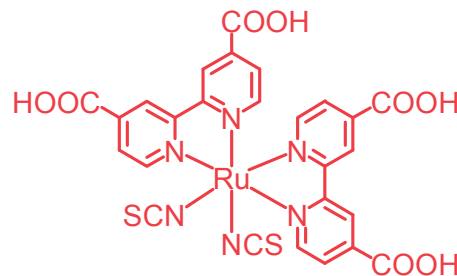
ブラックダイ(N749)

Max. efficiency = 11.2% (Black dye)

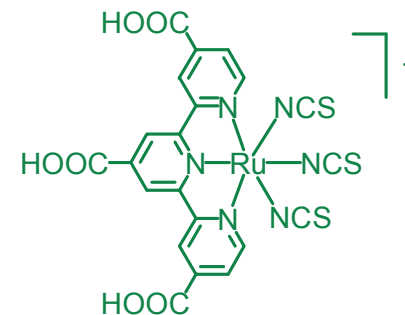
利用波長領域と光電変換効率



高性能化を目指した検討
レッドダイ系 >> ブラックダイ系



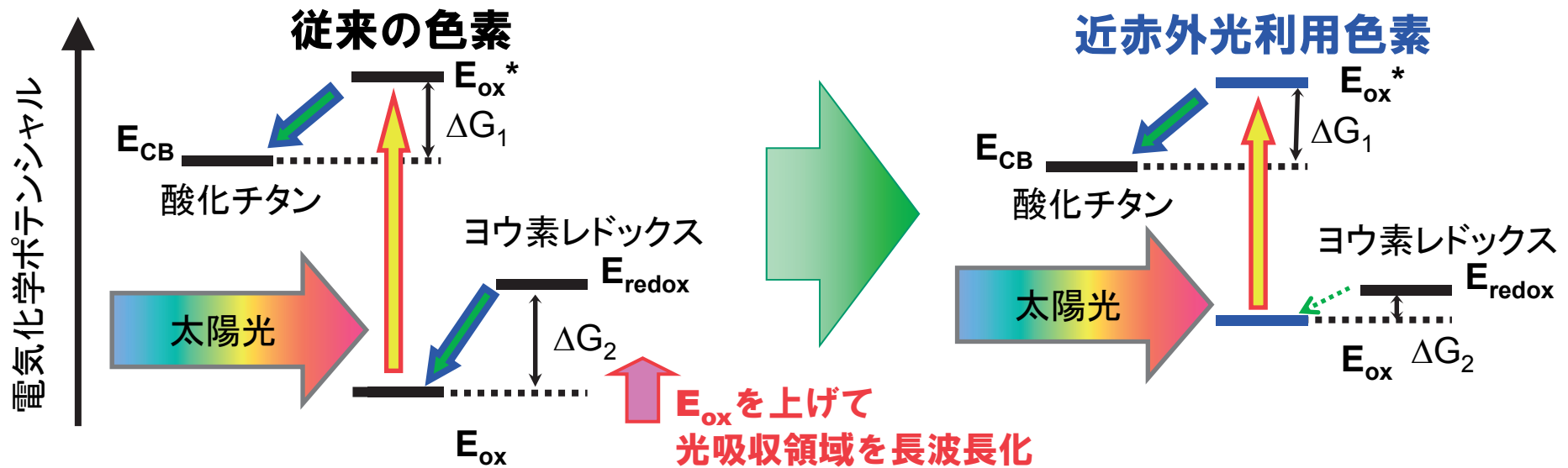
レッドダイ (N3、N719)



ブラックダイ (N749)

色素のエネルギー準位のチューニング

色素増感太陽電池で生じる光誘起電子移動

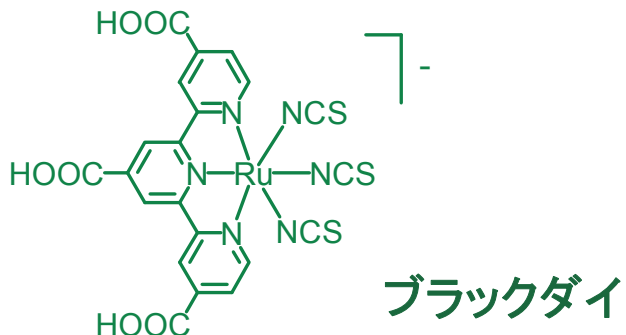


近赤外光の有効利用のため光吸収領域を長波長化した色素は、基底状態と励起状態のエネルギー準位 (E_{ox} と E_{ox}^*) の差が減少し、電位差 (ΔG) も減少する

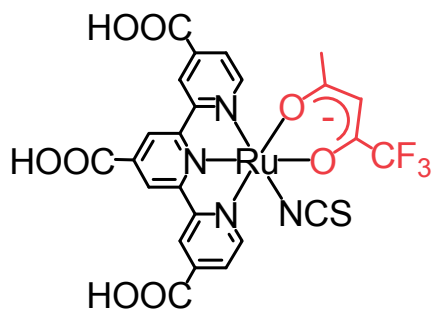
ΔG が小さすぎると効率の良い電子移動が起こらないので、高い変換効率は期待出来ない

色素のエネルギー準位のファインチューニングが必要

当グループで開発した近赤外光利用色素の例

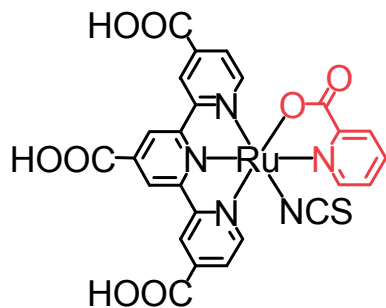


二座配位子の導入



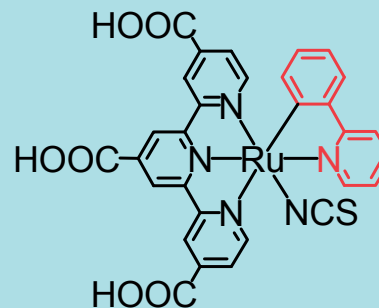
ジケトナト錯体

A. Islam et al.,
New J. Chem., **2002**, 26, 966



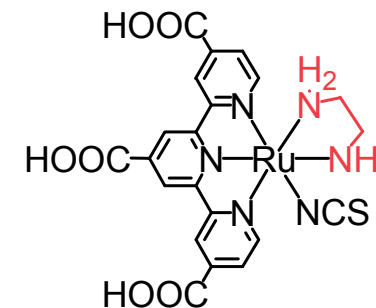
ピリジンカルボキシレート錯体

T. Funaki et al.,
Inorg. Chim. Acta, **2009**, 362, 2519
Chem. Lett., **2009**, 38, 62



シクロメタル化錯体

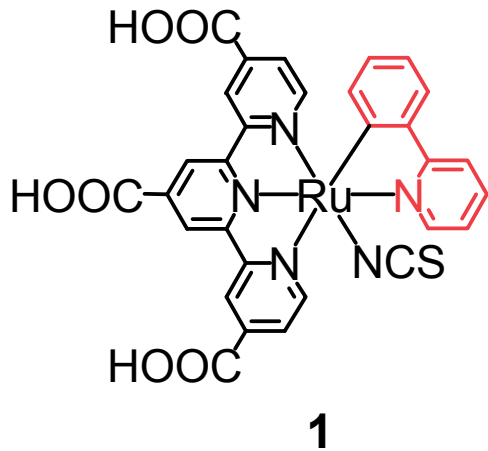
T. Funaki et al.,
Inorg. Chem. Commun.,
2009, 12, 842.



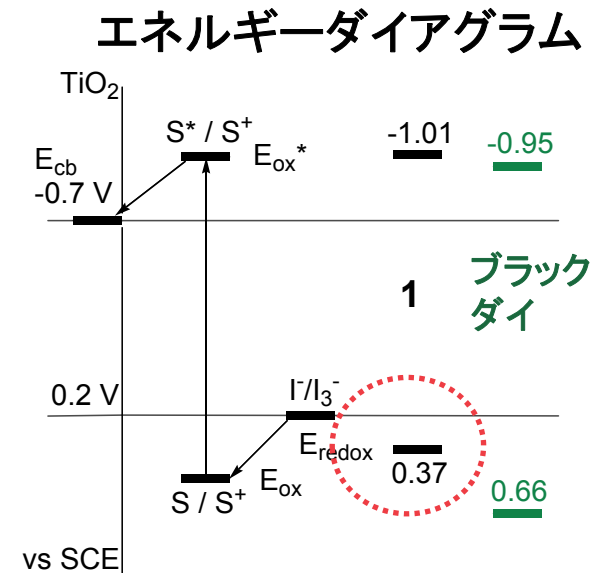
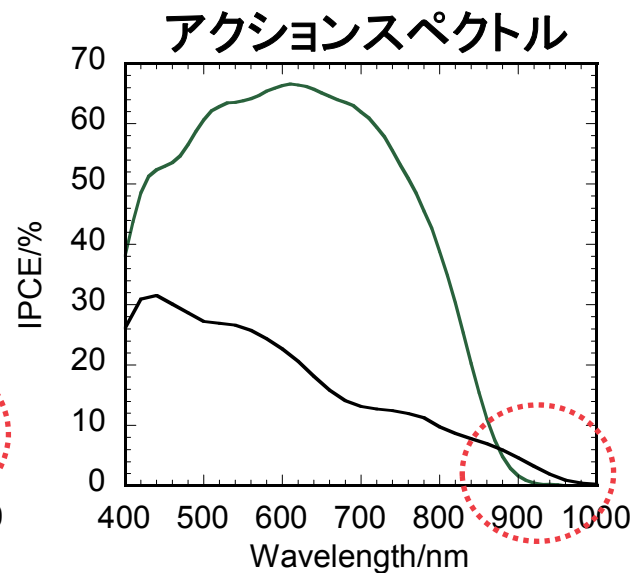
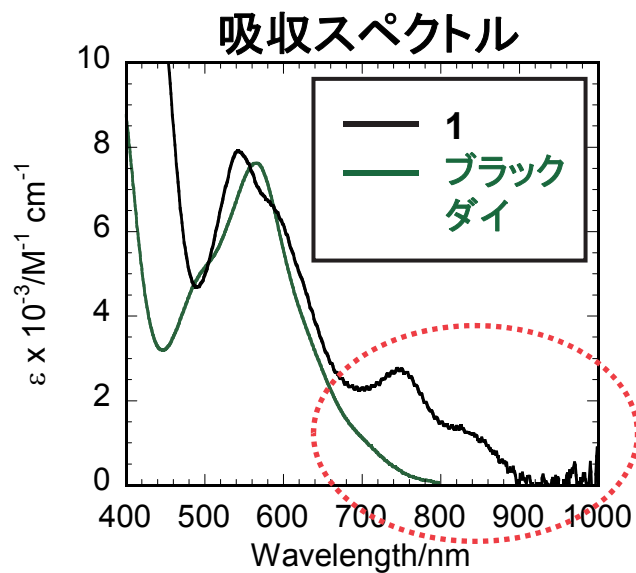
エチレンジアミン錯体

T. Yamauchi et al.,
Chem. Lett., **2004**, 33, 986

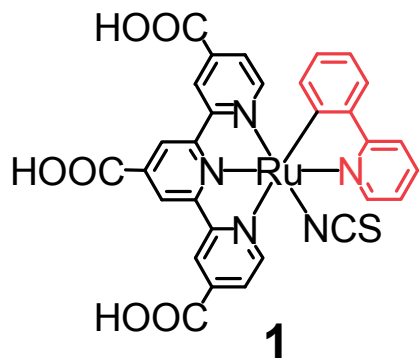
シクロメタル化ルテニウム錯体色素



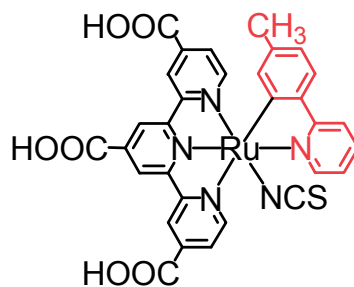
色素	λ_{\max} /nm	$\epsilon \times 10^{-3}$ /M ⁻¹ cm ⁻¹	E_{ox} /V vs. SCE	η /%	J_{sc} /mA cm ⁻²	V_{oc} /V	ff
1	543 749	7.8 2.7	0.37	2.2	6.1	0.53	0.69
ブラック ダイ	564	7.6	0.66	9.6	19.0	0.71	0.71



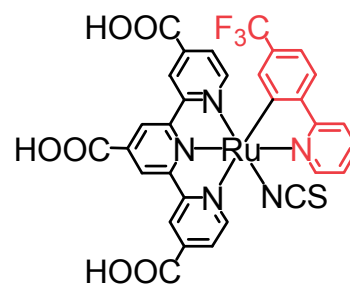
配位子の構造修飾による高性能化



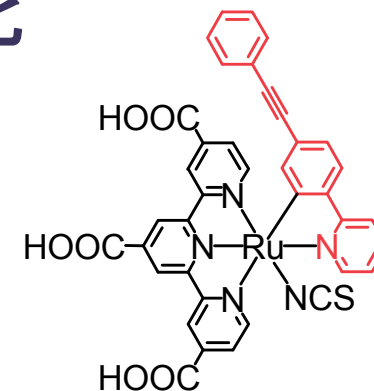
$\Delta G_2 : 0.17 \text{ eV}, \eta : 2.2\%$



$\Delta G_2 : 0.13 \text{ eV}, \eta : 1.5\%$

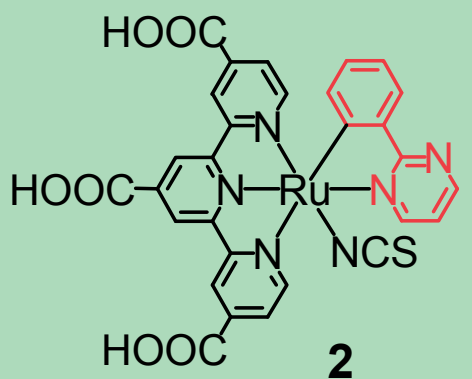


$\Delta G_2 : 0.26 \text{ eV}, \eta : 6.4\%$

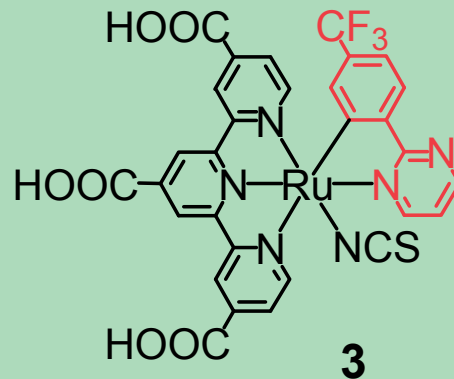


$\Delta G_2 : 0.18 \text{ eV}, \eta : 3.7\%$

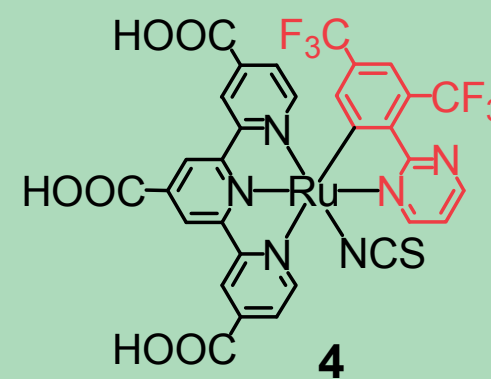
HOMOとヨウ素レドックスの電位差 (ΔG_2) を更に大きくしたい



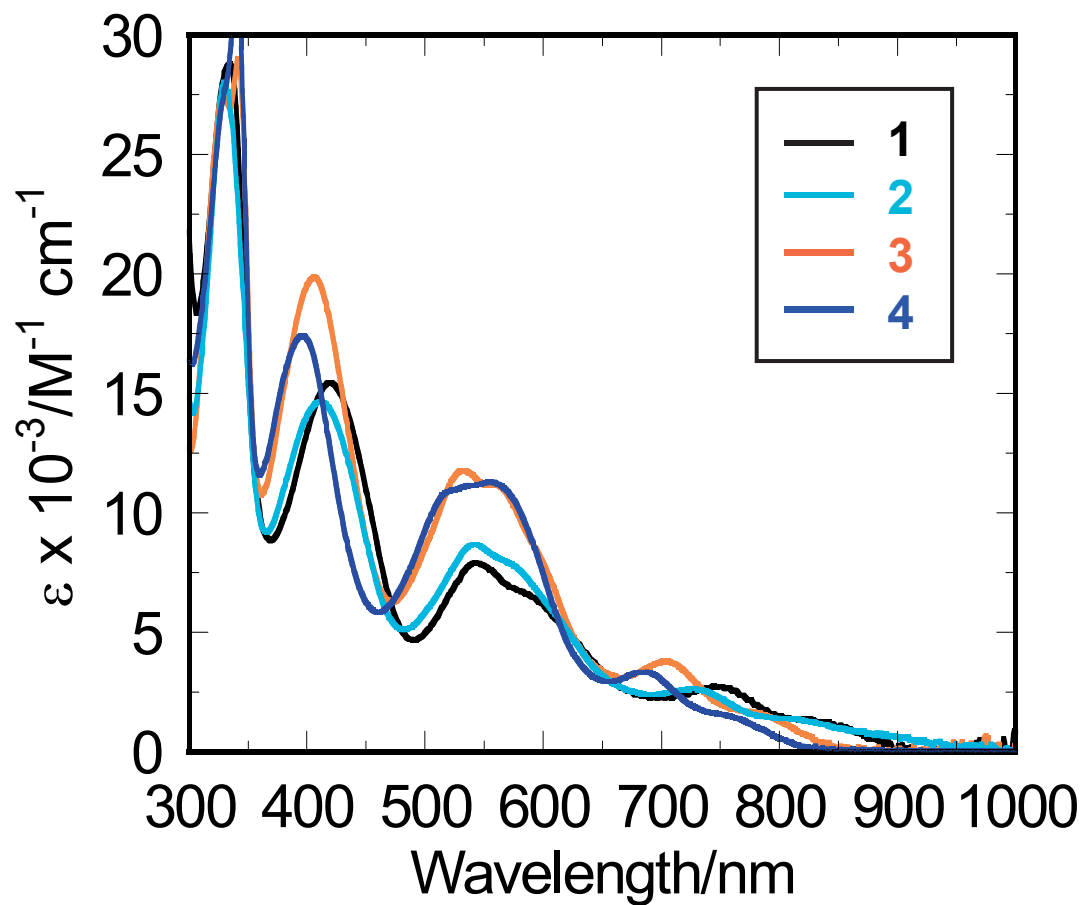
フェニルピリミジナト配位子の導入



フェニルピリミジナト配位子 & トリフルオロメチル基の導入

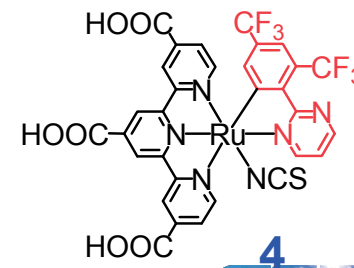
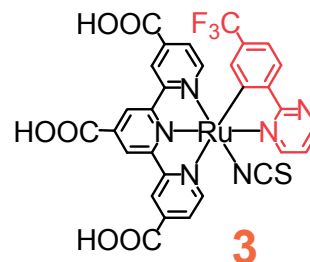
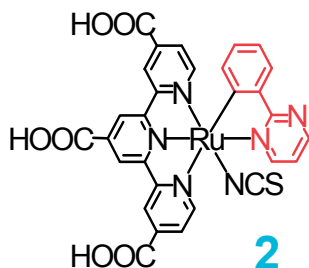
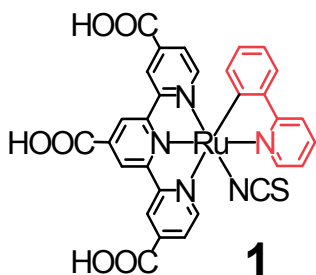


吸収スペクトル

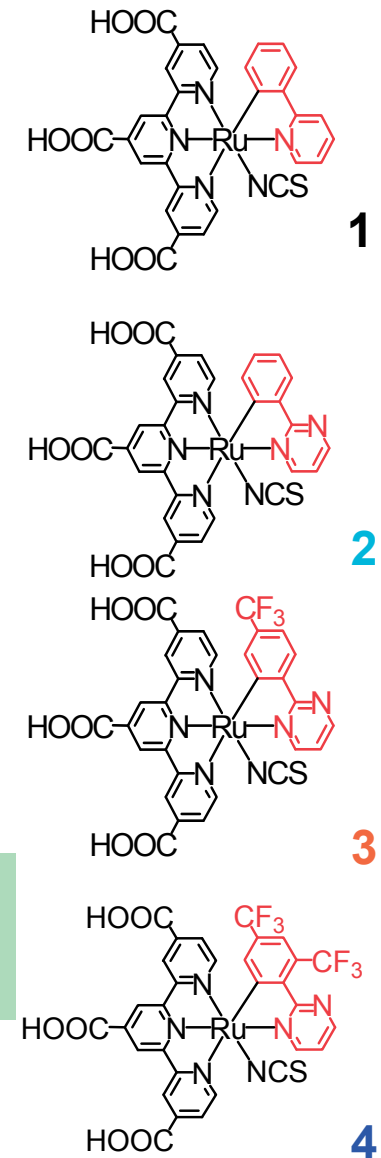
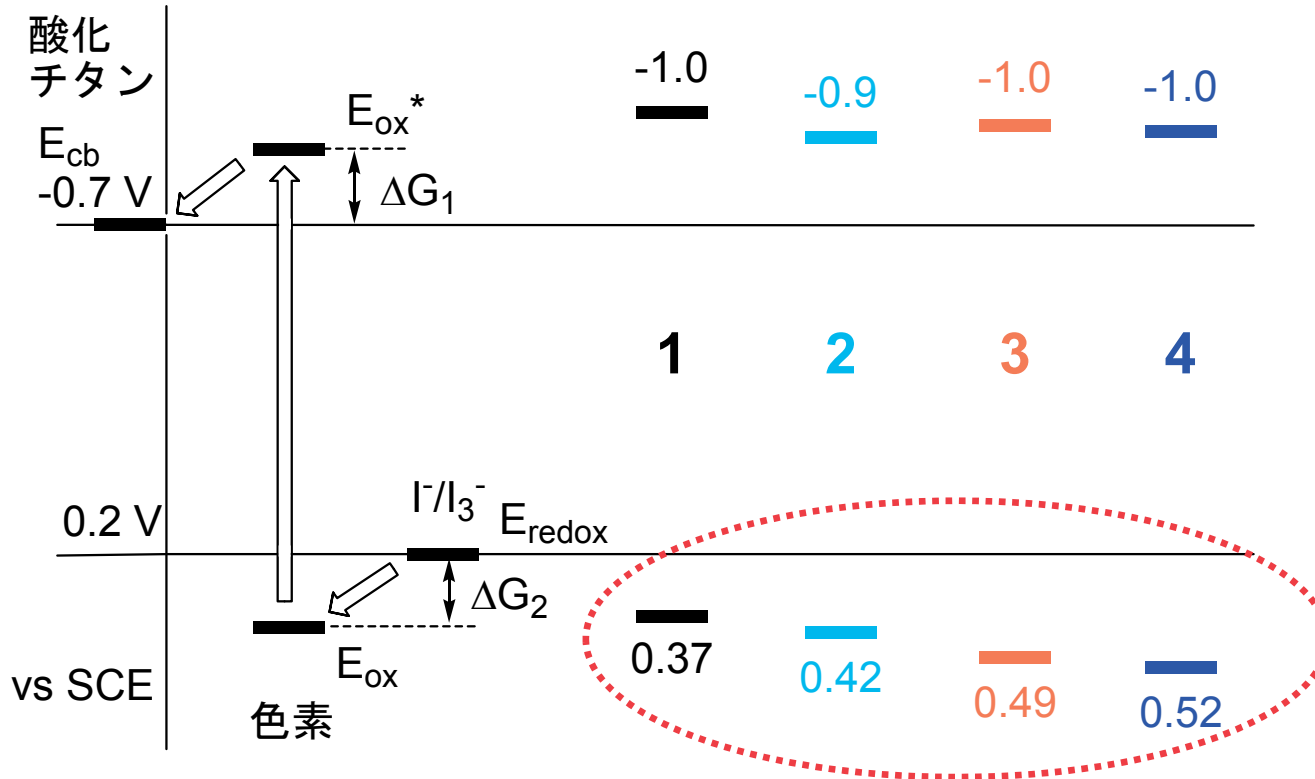


色素	λ_{\max}/nm	
	$(\epsilon \times 10^{-3}/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	
1	543	749
	(7.8)	(2.7)
2	542	725
	(8.1)	(2.6)
3	532	703
	(11.8)	(3.1)
4	556	686
	(11.2)	(3.3)

1 mM TBA(OH) MeOH中



エネルギーダイアグラム

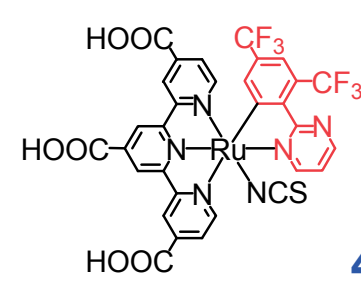
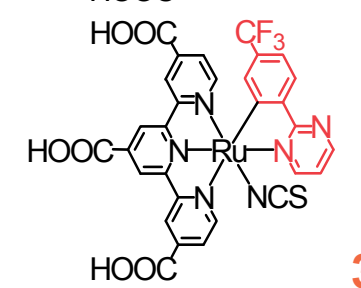
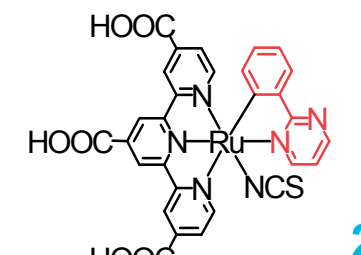
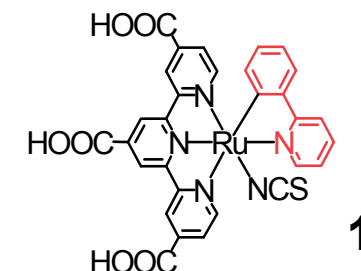


フェニルピリミジナト配位子の導入 \Rightarrow E_{ox} が正にシフト \Rightarrow ΔG_2 が増大
 電子吸引性基の導入

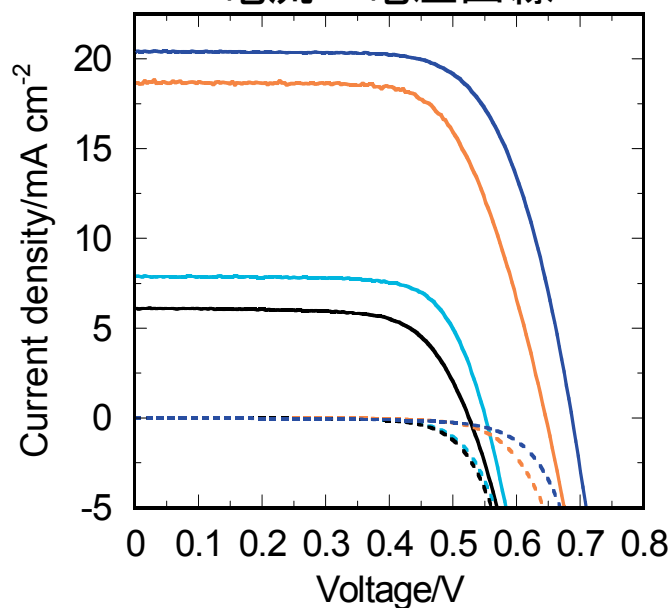
E_{ox} (HOMO): 溶液中の色素の酸化還元電位から求めた
 E_{ox}^* (LUMO): $E_{ox}^* = E_{ox} - E_{00}$ から算出
 E_{00} : 吸収スペクトルの吸収端から推定した

電池性能

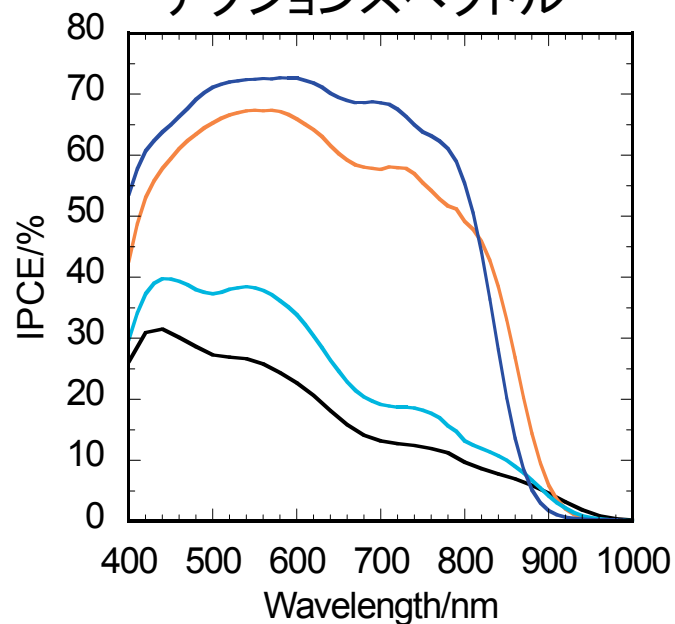
Dye	J_{sc} /mA cm ⁻²	V_{oc} /V	ff	η /%	IPCE _{max} / %	IPCE _{max} / nm
1	6.1	0.53	0.69	2.2	32	440
2	7.9	0.55	0.72	3.1	40	440
3	18.7	0.64	0.67	8.1	67	550
4	20.4	0.69	0.69	9.6	70	580



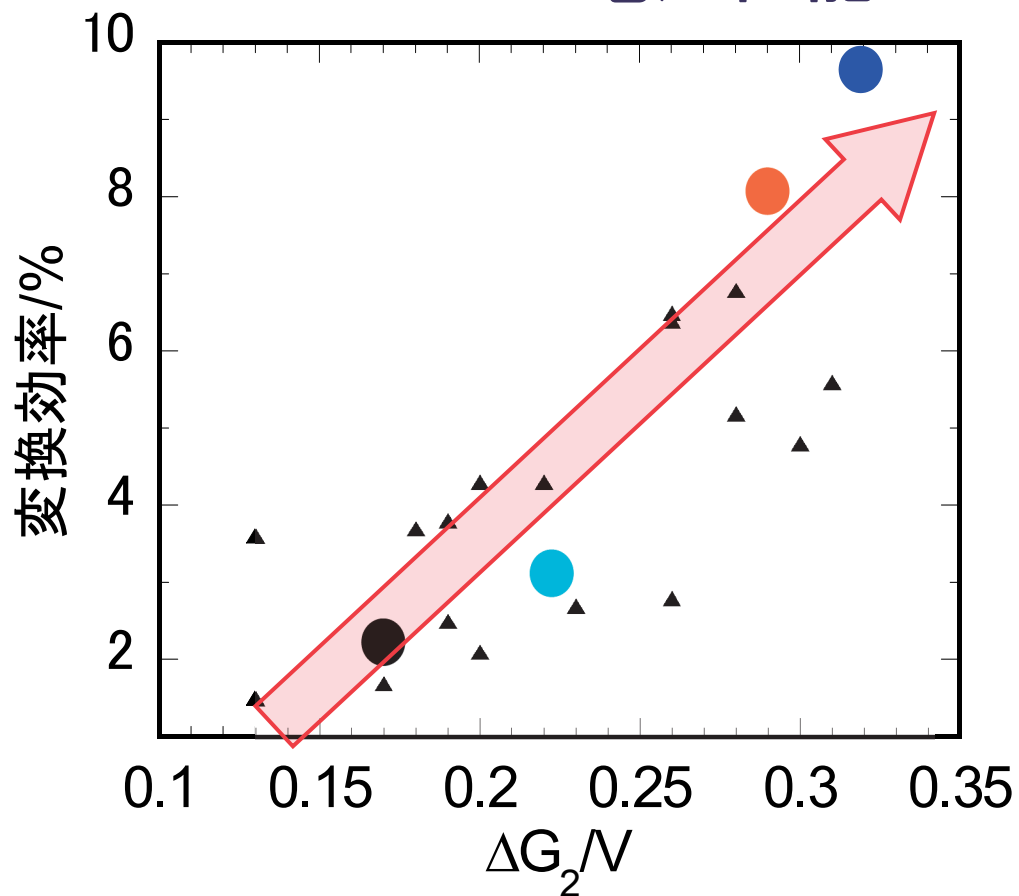
電流－電圧曲線



アクションスペクトル



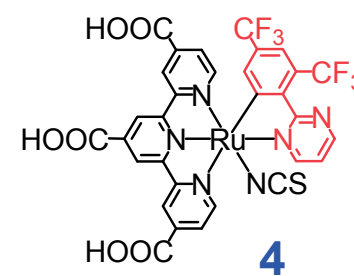
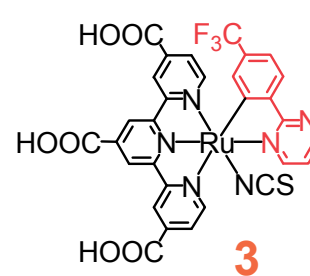
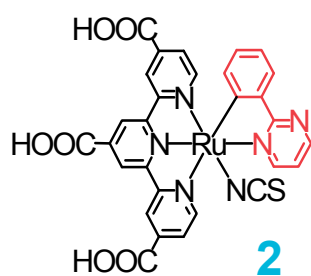
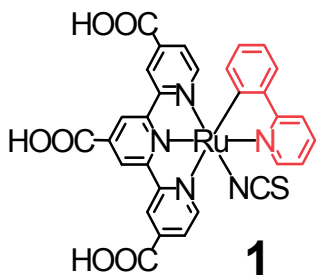
電池性能と ΔG_2 の関係



ΔG_2 の増大に伴い
変換効率が向上

色素	$\Delta G'$ /V	変換効率 /%
1	0.17	2.2
2	0.22	3.1
3	0.20	8.1
4	0.32	9.6

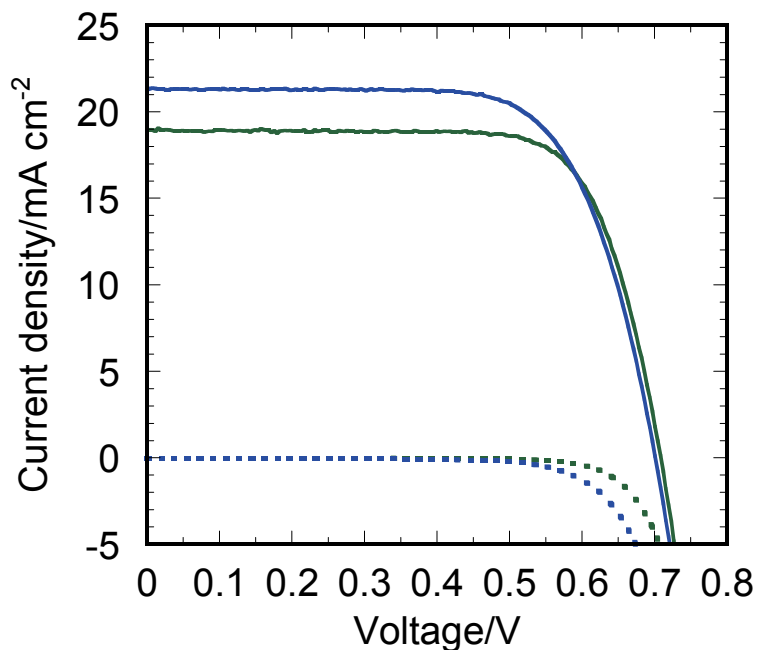
※ 図中、▲は1に構造修飾を施した色素で得られた値をプロットした。



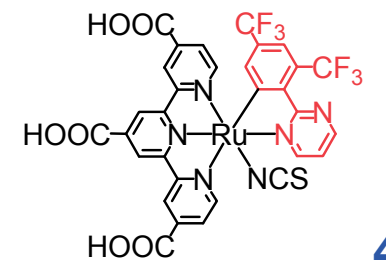
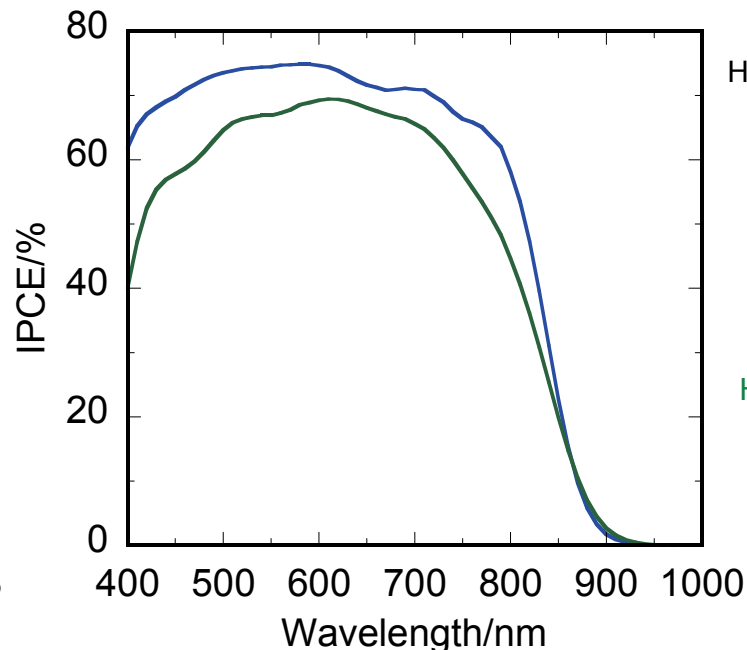
電池性能

Dye	η /%	J_{sc} /mA cm ⁻²	V_{oc} /V	ff	IPCE _{max} /%	IPCE _{max} /nm
4	10.4	21.3	0.70	0.70	75	590
ブラックダイ	9.9	18.9	0.71	0.74	70	610

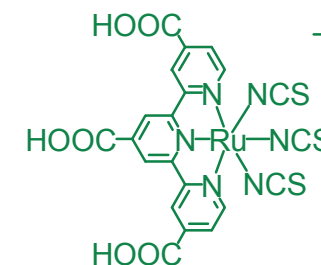
電流－電圧曲線



アクションスペクトル



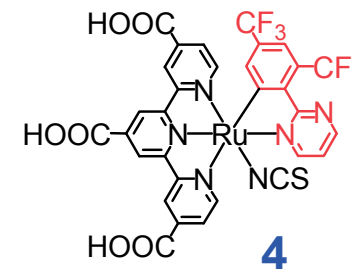
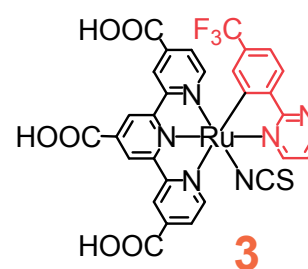
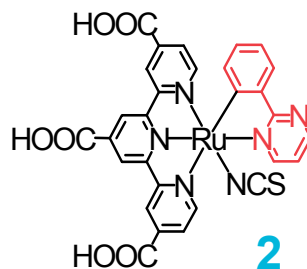
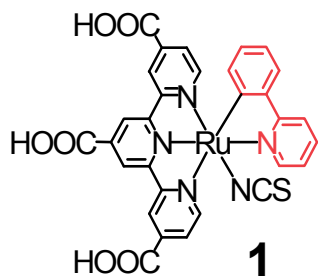
4



ブラックダイ

まとめ

- 近赤外光を利用できる増感色素として、フェニルピリミジナト配位子を有するシクロメタル化ルテニウム錯体を合成し、電池性能を評価した。
- 電子吸引性基の導入により、変換効率が大幅に向上することを明らかにした。これは置換基の導入により配位子の電子供与性が減少した結果、 ΔG_2 が増加しヨウ素レドックスからの電子移動効率が向上したためと考えられる。
- トリフルオロメチル基を二つ導入した**4**が**世界最高レベルの変換効率**を示すことを明らかにした。



謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムにより、助成を受けたものである。