

ポルフィリン誘導体を含む色素増感太陽電池の作製と評価*

梅田 孝男^{*1}, 宮川 佳佑^{*2}, 竹下 達哉^{*2}, 原 道寛^{*3}

Fabrication and characterization of a dye-sensitized solar cell containing porphyrin derivative

Takao UMEDA ^{*1}, Keisuke MIYAGAWA ^{*2}, Tatsuya TAKESHITA ^{*2} and Michihiro HARA ^{*3}^{*1} Technical Support Department

This is a report on the fabrication and characterization of a dye-sensitized solar cell (DSSC) containing non-carboxylated porphyrin (5,10,15,20-tetrakis-(4-aminophenyl) porphyrin, **TAPP**) and various cyclodextrins (**CDs**). The photoelectric conversion of DSSC resulted from light harvesting of **TAPP**. The open-circuit voltage (V_{oc}) was 0.41 V for DSSC without CD. On the other hand, it increased to 0.47 V, 0.47 V, 0.45 V, 0.49 V containing α -**CD**, β -**CD**, **CM- β -CD**, and γ -**CD** respectively. The photovoltaic performance increased by electron recombination, which is induced by the formation of an incorporation complex of **TAPP** with **CDs** (**TAPP/CDs**). As a result, we concluded that the **TAPP/CDs** act as photosensitizer for a DSSC. These results indicate that our techniques can be used for future research on the fabrication of porphyrin-dye DSSC.

Key Words : Dye-sensitized Solar Cell, Porphyrin, Cyclodextrin.

1. 緒 言

近年, 化石燃料の使用によって生じた二酸化炭素が温室効果ガスの原因物質の1つとされ, 割合が増えているといわれている⁽¹⁾. それにより, 地球温暖化がすすみ, 異常気象という形で無視できない状況になりつつあることが言われ始めている. これらの解決策として, 再生利用可能なエネルギーの開発⁽²⁾⁽³⁾やカーボンニュートラルを念頭に置いた研究が広く行われている⁽⁴⁾⁽⁵⁾. また, 再生可能エネルギーを用いた発電システムの1つとして太陽光発電の研究が行われている. その中で, 軽量, 安価な製造コスト, 意匠性の付与などを特徴とする色素増感太陽電池 (DSSC) は世界的に研究が進められている⁽⁶⁾⁽¹⁴⁾. DSSC は二酸化チタン (TiO_2) に化学吸着した色素が光励起し, TiO_2 導電性バンドへの電子注入が行われ, TiO_2 導電性バンドから導線および途中の負荷を経由して対極へ電子が移動する. そして, 対極から電解溶液中のヨウ素に電子が移動し, ヨウ素のレドックス反応により, 電子と色素の正孔体が再結合するというサイクルによって発電する. ペロブスカイト太陽電池や色素としてフォトリソミック分子を含む DSSC などが報告されている⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾. また, 民生用として, フレキシブルな DSSC やフィルム型 DSSC の研究が行われており, ナノワイヤーシートアレイを光電極とする DSSC やポリマーを基板とする DSSC が報告されている⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾. また, ペロブスカイト DSSC やアップコンバージョンを応用した近赤外利用による DSSC の光電変換効率はそれぞれ約 14% および約 18% と比較的高く, 実用化に近づいていると考えられる⁽²²⁾⁽²³⁾. 実用化において, DSSC の光増感色素は高い光電変換特性を決定する重要な要素であり, ポルフィリン誘導体は, 生体内でヘムやクロロフィルとして存在し, 役割を示していて, 人工的に合成され, 多様な用途に使用されている.

* 原稿受付 2018 年 2 月 28 日

^{*1} センター管理課^{*2} 工学研究科, 応用理工学専攻 大学院生^{*3} 環境情報学部, 環境・食品科学科

E-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

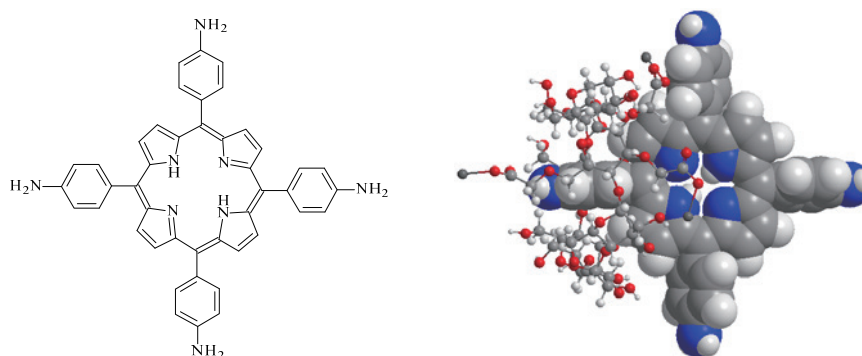


Fig.1 Molecular structure (left) of **TAPP** and minimum energy structure (right) of **TAPP/CM-β-CD** calculated using MM2 calculation.

また、その特異的な光学特性として、スペクトルとして、ソーレー帯やQ帯を持ち、モル吸光係数は $10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ で約 100%の量子収率を示すことが知られ、光吸収によって、励起状態になった後、光電子移動を起こすことが知られ、注目を集めている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。しかし、ポルフィリン誘導体は大環状π電子系を分子骨格とすることから会合体を形成しやすく、会合体形成に伴う分子間での電子授受による光電変換特性の減少が懸念されている。光増感色素の会合体形成を抑制する方法としては、共吸着材の添加が検討されており、その共吸着材の1つとして分子包接能を有するシクロデキストリン (CD) が用いられている⁽²⁶⁾。しかしながら、ポルフィリン誘導体を光増感色素として含む DSSC に CD を用いた報告は極めて少ない。これまで、本研究室では非カルボキシル化色素化合物と CD を含む DSSC の作製を検討し、包接錯体による電荷再結合の抑制に起因する光電変換特性の向上を報告している⁽¹³⁾⁽²⁷⁾。そこで本研究では、ポルフィリン誘導体の中から 5, 10, 15, 20-tetrakis- (4-aminophenyl) porphyrin, **TAPP** (Fig.1) を選定し、**TAPP** と α-CD, β-CD, カルボキシメチル-β-CD ナトリウム塩 (**CM-β-CD**), γ-CD とのそれぞれ包接錯体を含む DSSC の作製および光電変換を検討した。

2. 実験方法

2.1 光電極の作製

Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) ガラスを縦 19 mm, 横 9 mm のサイズの基板となるようにカットした。次に、アセトン蒸気で洗浄を行った後、UV を 20 分間照射して洗浄を行った。その後、洗浄した FTO ガラス基板に TiO_2 ペーストをスキージー法によって塗布した。このとき、 TiO_2 ペーストを塗布する面積は約 0.25 cm^2 とした。FTO ガラス基板の TiO_2 ペーストを自然乾燥させた後、 450°C で 30 分間焼成した。温度上昇時間は 20 分間とした。焼

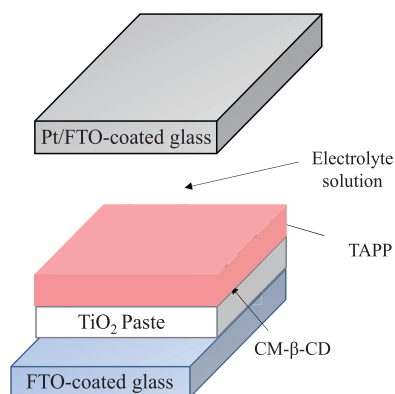


Fig.2 Device structure of DSSC using **TAPP** and CD.

成後、作製した TiO_2 電極を各種 **CD** (α -**CD**, β -**CD**, γ -**CD**) 水溶液 ($7 \times 10^{-3} \text{ M}$) またはカルボキシメチル- β -**CD** ナトリウム塩 (**CM- β -CD**) 水溶液 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ g/mL}$) にそれぞれ 6 時間浸漬した。その後、**TAPP** を飽和させたベンゼン溶液に 18 時間浸漬して光電極を作製した。

2.2 光物性と光電変換特性の測定

作製した光電極上における **TAPP** の吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光寿命 (τ) はそれぞれ分光光度計 (HITACHI, U-3310), 蛍光分光光度計 (Perkin Elmer, LS55), 蛍光寿命測定装置 (HAMAMATSU, C11367) を用いて測定した。

次に、作製した光電極と Pt 電極を組み合わせ、ヨウ素 ($3\text{I}^-/\text{I}_3^-$) 電解液を注入することで DSSC を作製した (Fig. 2)。光源として、キセノンランプ/モノクロメーター (USHIO SX-UI502XQ/分光計器 M10-T) を使用し、プレシジョンソース/メジャーユニット (KEYSIGHT TECHNOLOGIES B2901A) を用いて電流密度 (J) - 電圧 (V) 特性を測定した。得られた J - V 特性より、短絡電流密度 (J_{sc}), 開放端電圧 (V_{oc}), 曲線因子 (FF), 分光感度 (IPCE) を算出し、光電変換特性の評価を行った。

3. 結果・考察

3.1 溶液中および光電極上の **TAPP** の光物性

3.1.1 ベンゼン溶液中における **TAPP** の吸収スペクトルと蛍光スペクトル

ベンゼン溶液中における **TAPP** の吸収・蛍光スペクトルを測定した結果を Fig. 3 に示し、吸収極大波長 ($\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$) と蛍光極大波長 ($\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$) を Table 1 に示す。ベンゼン溶液中の **TAPP** の $\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ は 430 nm 付近, $\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$ は 670 nm 付近に観測され、吸収スペクトルではソーレー帯と Q 帯に帰属される 430 nm と 500-600 nm がそれぞれ観測された。

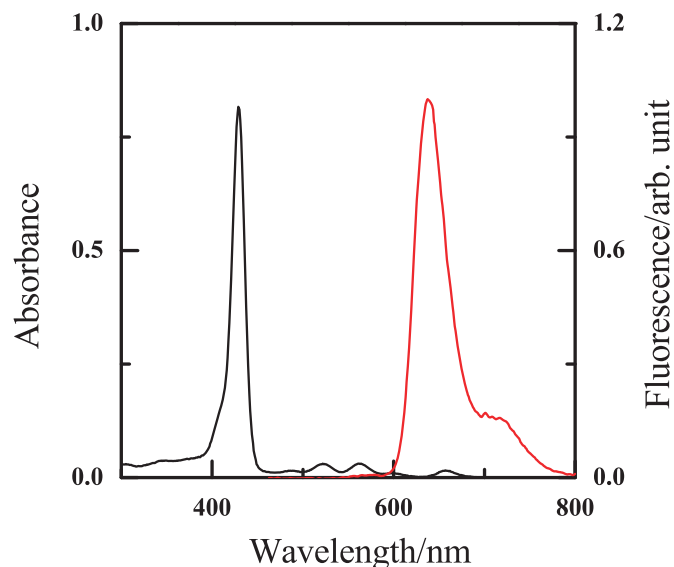


Fig. 3 Absorption (black line) and fluorescence (red line) spectra of **TAPP** ($2.4 \times 10^{-6} \text{ M}$) in benzene under excitation at 430 nm.

Table 1 Maximum wavelength of absorbance ($\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$) and fluorescence ($\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$) of **TAPP** ($2.4 \times 10^{-6} \text{ M}$) in benzene.

Compound	$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$ (nm)
TAPP	430	670

3.1.2 光電極上の TAPP の吸収スペクトル

TiO₂ 上における TAPP の吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 4 に示す. ベンゼン溶液中と同様に, 430 nm 付近のソーレー帯と 500-600 nm の Q 帯に帰属される吸収が観測された. この結果は各種 CD を吸着させた TiO₂ 上においても確認された. これらの結果より, TAPP が TiO₂ 上に吸着しているまたは TAPP と各種 CD が包接錯体 (TAPP/CDs) を形成していることが示唆された. ここで, 溶液中ではソーレー帯に比べて Q 帯が非常に低かったことに比べて, TiO₂ 上では Q 帯が比較的高くなっていることが観測され, DSSC の効率化に向けた可視光領域の利用という観点において, 有利に働く可能性が示された.

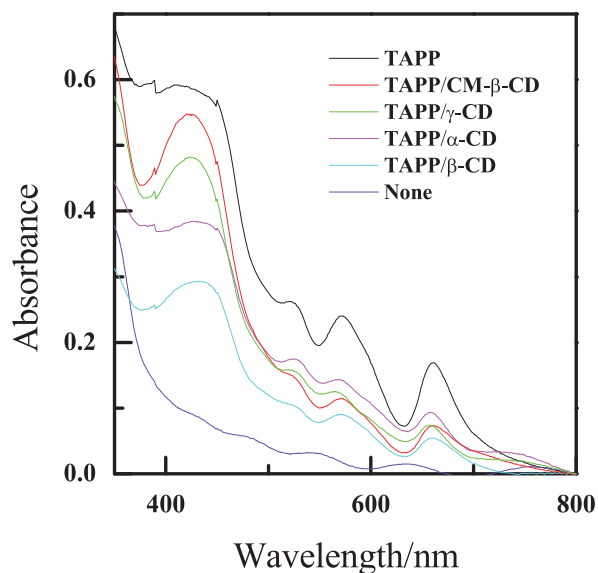


Fig. 4 Absorption spectra of TAPP/CDs and TAPP onto TiO₂.

3.1.3 光電極上の TAPP の蛍光寿命減衰曲線

光電極上の TAPP と TAPP/CDs の観測波長 670 nm で測定した蛍光減衰曲線 (Fig. 5) より, τ を算出した. その結果を Table 2 に示す.

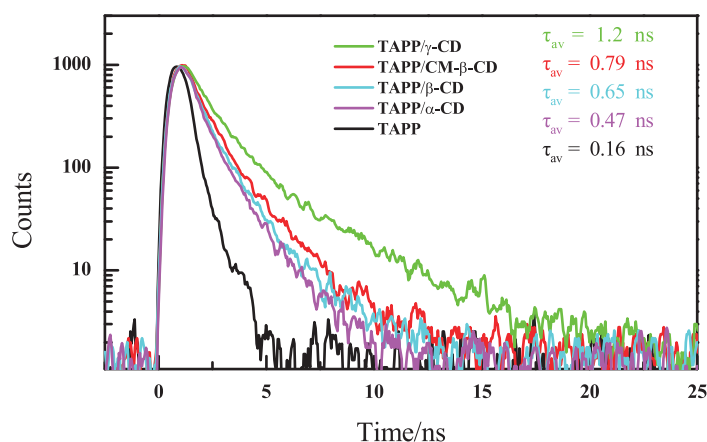


Fig. 5 Fluorescence decay curves of TAPP/CDs and TAPP onto TiO₂.

TiO_2 上における **TAPP** の τ は 0.16 ns と得られた。一方で、 α -**CD**、 β -**CD**、**CM**- β -**CD**、 γ -**CD** を吸着させた TiO_2 上における **TAPP** の τ はそれぞれ 0.47 ns, 0.65 ns, 0.79 ns, 1.2 ns と得られ、**CD** の添加に伴う励起状態の長寿命化が確認された。これは、各種 **CD** に **TAPP** が包接されることで、**TAPP** の分子間の会合が抑制されているためと考えられる。また、**CD** の空孔サイズが大きくなるに連れて長寿命化していることが観測された。これは、空孔の大きな **CD** の方がより深く **TAPP** を包接し、酸素との反応（酸素による消光）を抑制しているためと示唆された。これらの結果より、 TiO_2 上における **TAPP/CDs** の形成が確認された。

 Table 2 Fluorescence lifetimes (τ) of **TAPP/CDs** and **TAPP** onto TiO_2 .

Compounds	τ (ns)
TAPP	0.16
TAPP/ α - CD	0.47
TAPP/ β - CD	0.65
TAPP/CM-β-CD	0.79
TAPP/ γ - CD	1.2

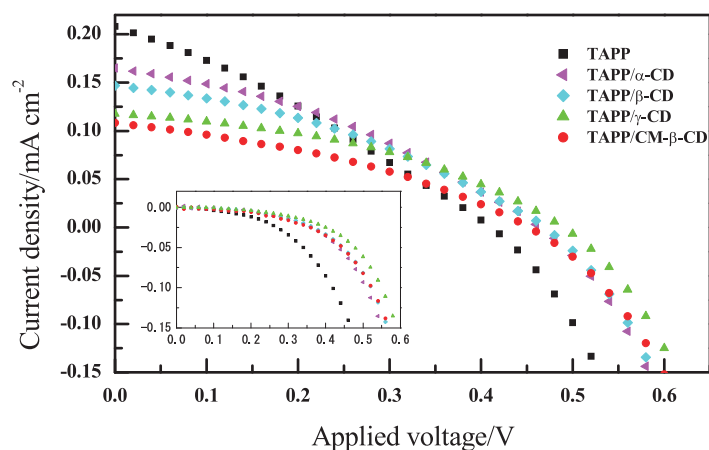


Fig. 6 J - V profiles of **TAPP/CDs**-containing DSSC and **TAPP**-containing DSSC under 430-nm irradiation. Inset shows the dark current density of **TAPP/CDs**-containing DSSC and **TAPP**-containing DSSC.

 Table 3 Photovoltaic performance of **TAPP/CDs**-containing DSSC and **TAPP**-containing DSSC under excitation at 430 nm.

Compounds	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	IPCE (%)
TAPP	0.41	0.21	0.30	3.4
TAPP/ α - CD	0.47	0.16	0.36	2.6
TAPP/ β - CD	0.47	0.14	0.37	2.3
TAPP/CM-β-CD	0.45	0.11	0.37	1.7
TAPP/ γ - CD	0.49	0.11	0.42	1.9

3.2 光電変換特性

3.2.1 TAPP と TAPP/CDs を含む DSSC の $J-V$ 特性

TAPP を含む DSSC に 430 nm 光を照射した結果, $J-V$ 特性が観測された (Fig. 6). また, TAPP/CDs を含む DSSC においても同様の結果が得られた. これは TAPP と TAPP/CDs を含む DSSC で光電変換が起こったことを意味している. ここで, TAPP を含む DSSC と TAPP/CDs を含む DSSC の光電変換特性を比較した結果, IPCE の差異が確認された. TAPP を含む DSSC の IPCE は 3.4% と算出され, TAPP と各種 CD (α -CD, β -CD, CM- β -CD, γ -CD) を含む DSSC の IPCE はそれぞれ 2.6%, 2.3%, 1.7%, 1.9% と算出された (Table 3). これは, CD 層により, TAPP の吸着量に差異が生じたためと考えられた. CD の空孔サイズが大きくなるにつれ IPCE は減少することが観測され, CD の空孔サイズが大きくなるほど TAPP の吸着を阻害しているのではないかと示唆された. また, IPCE の変化に加えて, V_{oc} にも差異が見られ, TAPP を含む DSSC の V_{oc} は 0.41 V であったのに対して, TAPP と各種 CD (α -CD, β -CD, CM- β -CD, γ -CD) を含む DSSC の V_{oc} はそれぞれ 0.47 V, 0.47 V, 0.45 V, 0.49 V であった. これは, TiO₂ 表面に吸着した各種 CD によって TiO₂ 付近の電子と I₃⁻ との電荷再結合が抑制されていることに起因していると考えられ, CD の空孔サイズが大きくなるほど TiO₂ 表面の CD 一分子が占有する面積が大きくなり, TiO₂ 付近の電子と I₃⁻ との距離が広がるため, 電荷再結合がより抑制されることで V_{oc} が向上していると示唆された.

3.2.2 TAPP と TAPP/CDs の IPCE スペクトル

TAPP を含む DSSC の IPCE スペクトルと TAPP/CDs を含む DSSC の IPCE スペクトルを示す (Fig.7). 作製した DSSC の光電変換が TAPP の光吸収に起因していることを確認するために TAPP を含む DSSC の IPCE スペクトルを測定した.

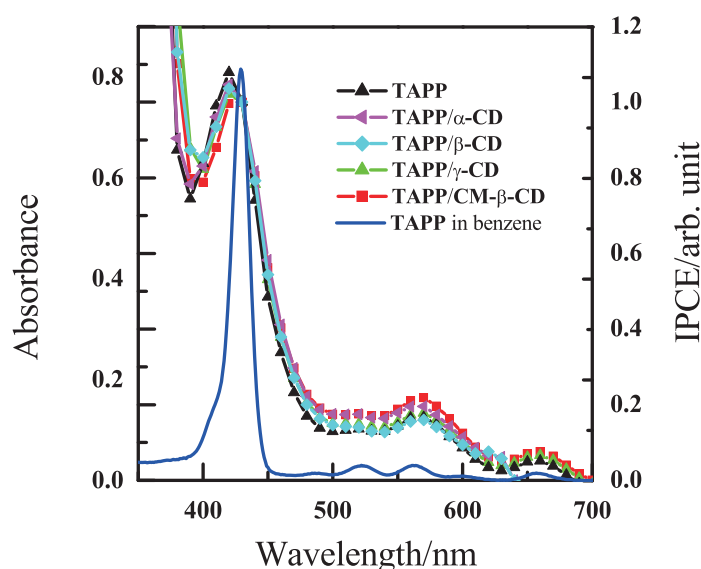


Fig. 7 IPCE action spectra of TAPP/CDs-containing DSSC and TAPP-containing DSSC. Blue line indicates the absorption spectrum of TAPP (2.4×10^{-6} M) in benzene.

その結果, ベンゼン溶液中における TAPP の吸収スペクトルと TAPP を含む DSSC の IPCE スペクトルから, TiO₂ の由来する吸収に併せて 400 nm 付近のソーレー帯と 500-600 nm の Q 帯に由来するピークを持つスペクトルが得られた. また, TAPP/CDs を含む DSSC においてもソーレー帯と Q 帯に由来するピークを持つ IPCE スペクトルが得られた. これらの結果より, TAPP が光増感色素として機能していることが明らかとなった. よって,

今後、ポルフィリン誘導体の色々な中心金属が入った化合物を光増感色素として使用した DSSC の作製および光電子移動を伴う DSSC の作製の一つの技術として用いることが期待される。

4. 結 言

本研究では、ポルフィリン誘導体の中から 5, 10, 15, 20-tetrakis- (4-aminophenyl) porphyrin, **TAPP** を選定し、**TAPP** と各種 **CD**(α -**CD**, β -**CD**, **CM- β -CD**, γ -**CD**)との包接錯体を含む DSSC の作製および光電変換を検討した。

得られた光電変換特性から **TAPP** を含む DSSC と **TAPP/CDs** を含む DSSC の光電変換特性を比較した結果、**CD** の空孔サイズが大きくなるにつれ IPCE は減少し、 V_{oc} が向上した。**CD** の空孔サイズが大きくなるほど **TAPP** の吸着を阻害し、 TiO_2 表面の **CD** 一分子が占有する面積が大きくなることで TiO_2 付近の電子と I_3^- との距離が広がるためと示唆された。ベンゼン溶液中における **TAPP** の吸収スペクトルと、**TAPP** を含む DSSC と **TAPP/CDs** を含む DSSC の IPCE スペクトルが類似した形をしていたことから、**TAPP** が光増感色素として機能していることが明らかとなり、他のポルフィリン誘導体の DSSC への活用の一つの技術として用いる可能性を示唆した。

5. 謝 辞

本研究は、平成 29 年度福井工業大学学科事業費の補助を受けて行ったものであり、敬意を表します。

文 献

- (1) G. L. Foster, D. L. Royer and D. J. Lunt, "Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years", *Nat. Commun.*, Vol. 8, (2017), Article number: 14845.
- (2) Y.-K. Kim and H. Lee, "Use of magnetic nanoparticles to enhance bioethanol production in syngas fermentation", *Bioresour. Technol.*, Vol. 204, (2016), pp. 2016139-144.
- (3) P. Mandade, B. R. Bakshi and G. D. Yadav, "Ethanol from Indian agro-industrial lignocellulosic biomass-a life cycle evaluation of energy, greenhouse gases, land and water", *Int. J. Life Cycle Assess.*, Vol. 20, No. 12, (2015), pp. 20151649-1658.
- (4) 藤井大也, "小型 CFB ボイラのコンセプトと納入実績", 住友重機械技報, Vol. 188, (2015), pp. 5-8.
- (5) F. Wang, J. Xu, X. Shao, X. Su, Y. Huang and T. Zhang, "Palladium on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon: A Bifunctional Catalyst for Formate-Based, Carbon-Neutral Hydrogen Storage", *ChemSusChem*, (2016), pp. 2016Ahead of Print.
- (6) B. O'Regan and M. Graetzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal titanium dioxide films", *Nature (London)*, Vol. 353, No. 6346, (1991), pp. 1991737.
- (7) V. Dryza and E. J. Bieske, "Electron Injection and Energy-Transfer Properties of Spiropyran-Cyclodextrin Complexes Coated onto Metal Oxide Nanoparticles: Toward Photochromic Light Harvesting", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, No. 25, (2015), pp. 201514076-14084.
- (8) Q. Feng, X. Jia, G. Zhou and Z.-S. Wang, "Embedding an electron donor or acceptor into naphtho [2,1-b:3,4-b'] dithiophene based organic sensitizers for dye-sensitized solar cells", *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol. 49, No. 67, (2013), pp. 20137445.
- (9) M. Graetzel, "Applied physics: Solar cells to dye for", *Nature (London, U. K.)*, Vol. 421, No. 6923, (2003), pp. 2003586-587.
- (10) M. Graetzel, R. A. J. Janssen, D. B. Mitzi and E. H. Sargent, "Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics", *Nature (London, U. K.)*, Vol. 488, No. 7411, (2012), pp. 2012304-312.

- (11) S. Park, H. Kim, S. Jang and J. Won, "Effects of cyclodextrin complexes acting as barriers on TiO₂ nanoparticles in DSSCs", *J. Photochem. Photobiol., A*, Vol. 283, (2014), pp. 201417-21.
- (12) N. I. Saleh, S. Al-Trawneh, H. Al-Dmour, S. Al-Taweel and J. P. Graham, "Effect of Molecular-Level Insulation on the Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell: Fluorescence Studies in Solid State", *J. Fluoresc.*, Vol. 25, No. 1, (2015), pp. 201559-68.
- (13) T. Takeshita, T. Umeda, N. Oonishi and M. Hara, "Application of a noncarboxylated dye compound in a dye-sensitized solar cell containing a cyclodextrin layer", *Int. J. Photoenergy*, (2015), pp. 20151-7.
- (14) J. Zhao, X. Yang, M. Cheng, S. Li and L. Sun, "New Organic Dyes with a Phenanthrene quinone Derivative as the π -Conjugated Bridge for Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, No. 25, (2013), pp. 201312936.
- (15) D. Liu and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques", *Nat. Photonics*, Vol. 8, No. 2, (2014), pp. 2014133.
- (16) S. Ma, H. Ting, Y. Ma, L. Zheng, M. Zhang, L. Xiao and Z. Chen, "Smart photovoltaics based on dye-sensitized solar cells using photochromic spiropyran derivatives as photosensitizers", *AIP Adv.*, Vol. 5, No. 5, (2015), pp. 2015057154/057151-057154/057155.
- (17) O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin and H. J. Bolink, "Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers", *Nat. Photonics*, Vol. 8, No. 2, (2014), pp. 2014128.
- (18) C.-K. Cheng and C.-K. Hsieh, "Electrochemical deposition of molybdenum sulfide thin films on conductive plastic substrates as platinum-free flexible counter electrodes for dye-sensitized solar cells", *Thin Solid Films*, Vol. 584, No. (2015), pp. 201552-60.
- (19) B. C. Kocaoglu and M. Ozenbas, "Production of flexible polymeric photoanodes using binder-free electrophoretic deposition and compression for dye-sensitized solar cells", *Phys. Status Solidi C*, Vol. 12, No. 9-11, (2015), pp. 20151246-1250.
- (20) W. Liu, C. Hong, H.-g. Wang, M. Zhang and M. Guo, "Enhanced photovoltaic performance of fully flexible dye-sensitized solar cells based on the Nb₂O₅ coated hierarchical TiO₂ nanowire-nanosheet arrays", *Appl. Surf. Sci.*, (2016), pp. 2016Ahead of Print.
- (21) Y. Rui, Y. Wang, Q. Zhang, Q. Chi, M. Zhang, H. Wang, Y. Li and C. Hou, "In-situ construction of three-dimensional titania network on Ti foil toward enhanced performance of flexible dye-sensitized solar cells", *Appl. Surf. Sci.*, (2016), pp. 2016Ahead of Print.
- (22) M. He, X. Pang, X. Liu, B. Jiang, Y. He, H. Snaith and Z. Lin, "Monodisperse Dual-Functional Upconversion Nanoparticles Enabled Near-Infrared Organolead Halide Perovskite Solar Cells", *Angew. Chem.* Vol. 19 (2016).
- (23) Y. Li, L. Meng, Y. M. Yang, G. Xu, Z. Hong, Q. Chen, J. You, G. Li, Y. Yang and Y. Li, "High-efficiency robust perovskite solar cells on ultrathin flexible substrates", *Nat. Commun.*, Vol. 7 (2016), Article number: 10214.
- (24) T. Higashino and H. Imahori, "Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments and insights", *Dalton Tran.*, Vol.44, (2015) pp.448-463.
- (25) Ö. Birel, S. Nadeem and H. Duman, "Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): a Review", *J. Fluoresc.*, Vol. 27, (2017) pp.1075-1085.
- (26) H. Choi, S. O. Kang, J. Ko, G. Gao, H. S. Kang, M. S. Kang, M. D. Nazeeruddin and M. Graetzel, "An Efficient Dye-Sensitized Solar Cell with an Organic Sensitizer Encapsulated in a Cyclodextrin Cavity", *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol.48, (2009). pp.5938-5941.
- (27) T. Takeshita, T. Umeda and M. Hara, "Fabrication of a dye-sensitized solar cell containing a noncarboxylated spiropyran-derived photomerocyanine with cyclodextrin", *J. Photochem. Photobiol. A*, Vol.333(2017), pp. 87-91.

(平成 30 年 3 月 31 日受理)