

# 博士論文概要

## 論文題目

Charge-Transport Process of Organic Redox-Active Molecules and  
Their Application to a Highly Efficient and Charge-Storable  
Dye-Sensitized Solar Cell

有機レドックス分子の電荷移動過程と  
蓄電能もつ色素増感太陽電池への応用

申請者

Michio	SUZUKA
鈴鹿	理生

応用化学専攻 高分子化学研究

2014年12月

色素増感太陽電池 (DSSC: Dye-Sensitized Solar Cell) は、シリコン系、化合物系等の他の太陽電池と比較し、雨天時や屋内など光強度の弱い環境においても発電効率が保たれる特徴を有し、壁や窓といった建材一体型太陽電池や屋内用小型デバイスの電源等の低照度下での利用に高い可能性をもっている。低照度下では半導体中のキャリア密度が低下し、高い電圧を維持することが困難であるため、DSSC ではセルを構成するレドックス (酸化還元) メディエータの電位制御や電荷再結合反応の抑制が高い発電能にとって重要であると考えられている。また小型デバイスの電源としては、暗時においても安定な電力供給が不可欠であり、太陽電池への蓄電機能の付与が強く求められている。

レドックス能もつ有機分子では、分子内の電子供与性や吸引性の置換基により酸化還元電位を設計できるとともに、分子の大きさやかさ高さ、静電・親疎水性相互作用により、有機分子と酸化物半導体の界面や、有機分子同士での反応性が変化することが知られている。またビオロゲンやキノン、フェロセンなどのレドックス分子を高分子化することで電極上に固定化し、センサー、表示素子、蓄電体として応用する研究も多く報告されている。有機レドックス分子のこれらの特徴は DSSC への応用に適し、出力電圧の向上による変換効率の増大や蓄電機能付与への新たな手法として期待できる。

本論文ではこのような背景のもと、有機レドックス分子の一つであるニトロキシドラジカルをメディエータとして効率高くかつ蓄電機能が付与された DSSC の創製を目的とした。ニトロキシドラジカルである 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) は、4つのメチル基によって保護され化学的に安定であるとともに高い反応性と可逆な酸化還元能を有し、その酸化還元電位は一般的な DSSC のメディエータであるヨウ素よりも貴であるため、DSSC メディエータとして適用した場合、高い出力電圧が期待できる。加えて、TEMPO と酸化物半導体種や有機色素との界面での電荷移動過程を制御することで、高い変換効率を実現できると着想した。また、特定の電位をもつレドックス高分子を蓄電極として組み込んで一体とした DSSC を作製し、その蓄発電挙動を電気化学的に解析することにより蓄電機能付与の設計手法を確立した。

本論文の構成は全7章からなり、第1章は序論、第2章では異なる電極表面でのレドックス活性分子の酸化還元反応速度を評価し、それに起因する光電変換素子の整流性について議論した。第3章では、TEMPO 分子をメディエータ電解液に用い、長いアルキル鎖を有するインドリン系有機色素で光増感することで10%を超える高い変換効率を示す DSSC を実現するとともに、有機分子同士の界面での相互作用を明らかにした。第4章では、ポリマー鑄型によってマイクロサイズの空孔をもつ散乱層を作製し、その低反射率から高い変換効率を実現した。第5章では、DSSC にレドックス高分子ポリビオロゲンを第3極として挿入し、水系電解液での蓄電一体化素子を作製、光照射時の電位挙動を評価した。第6章

では、有機系電解液の DSSC への蓄電機能の付与を、キノンポリマーとフェロセンポリマーを設計することで実現するとともに、小型機器の電源としてのこれらデバイスの有用性を実証した。第 7 章では成果を取りまとめ、今後の展望を記した。各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、本論文の背景や目指す目的について説明し、DSSC の構成材料を概説し、有機分子の DSSC への適応例として、メディエータおよび色素に関する最新の研究事例を分類、光電変換特性への寄与をまとめた。

第 2 章では、透明導電極の仕事関数に着目し、インジウムドープ酸化スズ (ITO) および浅い準位もつアルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZO) を電極として、レドックス活性な分子の酸化還元反応について議論した。ITO 電極上では、種々の分子が可逆な反応を示したのに対し、AZO 電極上では貴な電位を有する分子において反応速度定数の低下が見られた。貴な電位を有する TEMPO や 4 位に水酸基を有する TEMPO (ヒドロキシ TEMPO) では、卑な電位のメチルビオロゲンに対し、電極反応速度は  $1/3$  以下で遅かった。これらの電極反応の選択性に着目し、ITO もしくは AZO を透明電極として用いた、透明電極/メチルビオロゲン/色素/ヒドロキシ TEMPO/Pt デバイスを作製した。ITO を用いたデバイスは光照射下で低電圧にとどまったのに対し、AZO デバイスでは高い電圧を示した。AZO はメチルビオロゲンのみと反応するため整流性が生まれたと考察し、電極/有機分子界面の反応速度が太陽電池特性に大きく寄与することを明らかにした。

第 3 章では、TEMPO 溶液をメディエータ電解液とする DSSC において、インドリン系有機色素に長鎖アルキル基を導入した分子をはじめ対象にすることで高い変換効率を実現した。ヨウ素電解液では、有機色素に長鎖アルキル鎖を導入すると変換効率が低下したのに対し、TEMPO 電解液ではアルキル鎖長が長くなるほど変換効率は高くなり、最も高い変換効率として 10.4% を得た。この値は、従来報告されていたニトロキシドラジカルをメディエータ、インドリン色素である D205 を光増感剤とした 8.6% よりも非常に高い効率であった。色素の吸収特性およびサイクリックボルタンメトリーから算出される HOMO 準位はアルキル鎖によってほとんど変化しなかったものの、DSSC 特性のインピーダンス解析からはアルキル鎖が長い色素ほど電子寿命が長くなることが観測され、アルキル鎖の作用が示唆された。TEMPO による本色素の蛍光消光を Stern-Volmer プロットにより評価したところ、D205 色素と比較し、10 倍以上の速度で TEMPO は色素蛍光を消光した。本色素を担持した酸化チタン電極の QCM (水晶発振子マイクロバランス) 測定では、TEMPO 溶液への浸漬時に重量増加が観測され、TEMPO との相互作用の存在が示された。この相互作用はヨウ素や一般的な色素では観測されず、有機分子-有機色素間においてのみ色素の蛍光消光が促進されており、高い変換効率の要因として明らかにした。

第 4 章では、イミダゾリウム塩で構成されるイオン液体を用いるとともに、ポ

リマー鋳型法を用いた散乱層によって低照度下で高い変換効率を実現した。散乱層は、酸化チタンナノ粒子分散液にポリマー鋳型（ポリメタクリル酸メチル粒子）を添加し、製膜後、焼成することによって作製した。空孔をもつ散乱層は屈折率が低く、光が活性層（酸化チタンナノ粒子層）と前方散乱を起こすことによって、素子受光面への反射損失を低減した。この散乱層を用いた DSSC は 5 % 程度の電流値の増加を示した。また、イミダゾリウム塩を電解液中に添加することによって、酸化チタン上での逆電子反応が抑制され電子寿命が増加する知見を見出し、低照度下（太陽光の 500 分の 1 の光強度）で 0.9V を超える高い電圧を実現し、DSSC の低照度下での応用を可能にした。

第 5 章では、ポリピオロゲン（PTPM：ポリ（トリピリジニオメシチレン））を電解重合法により合成し、それを第 3 の電極、ヒドロキシ TEMPO を水溶液メディア電解液として作製した DSSC で蓄電機能を実証した。モノマーであるトリス（4-シアノピリジニオ）メシチレンを Menshutkin 反応を経る脱シアノ還元重合することで PTPM を合成した。PTPM 層は安定で繰り返し可能な酸化還元特性を有し、60 C（1 分間で充電、放電が完了する充放電速度）においても 95% 以上のクーロン効率を示した。光照射時の光負極の電位をヒドロキシ TEMPO 電解液に参照極を挿入することで評価し、照射強度が強くなるほど光負極の電位が卑にシフトし、10mW/cm<sup>2</sup> 以上で PTPM の酸化還元電位よりも卑になることを明らかにした。PTPM 電極を用いた蓄電一体化素子では、光照射時に酸化チタン電極から PTPM へと電子が輸送・蓄積され、正孔はメディア電解液中にヒドロキシ TEMPO カチオンの形態で蓄積される。PTPM を蓄電極とした DSSC の光照射時の開放電圧は、PTPM に帰属する 0.5 V 付近でプラトーな領域を有し、光による充電が観測された。この電圧は暗時にも維持し、電力安定化へ実用できる事例として示した。

第 6 章では、有機系電解液への蓄電機能付与を、正極材料として期待できるデカメチルフェロセンポリマーを合成することによって実現した。デカメチルフェロセンポリマーはフェロセンよりも 0.5 V 卑な酸化還元電位をもち、5000 サイクルの充放電後も 90% 以上の容量で充電されていることが示された。蓄電一体化 DSSC を負極材料としてキノンポリマーを、正極材料としてデカメチルフェロセンポリマーを用いて作製し、その暗時での安定な電圧での充放電を確認した。蓄電一体化時の光発電挙動を評価するために、光照射時の開放電圧値を解析し、蓄電一体化時の光発電特性を議論した。また、この DSSC を小型無線センサーの駆動電源とし、暗時を含む 24 時間の連続駆動を実証することにより、DSSC の室内発電への応用の可能性を記した。

第 7 章では、有機分子を用い DSSC の高効率化と蓄電機能付与を実現した本研究の成果を取りまとめ、DSSC の新たな応用展開を指し示し、その将来展望について言及した。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 鈴木 理生 印

(2015年 2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文 ○	<p>1. （報文）  “Polyviologen as the Charge-Storage Electrode of an Aqueous Electrolyte- and Organic-Based Dye-Sensitized Solar Cell”  <i>Polymer</i> (掲載決定)  <u>Michio Suzuka</u>, Shu Hara, Takashi Sekiguchi, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>○ 2. （速報）  “Kinetic Control of Electron Transfer at Doped Zinc Oxide/Redox-Active Molecule Interface for Photocurrent Rectification”  <i>Chemistry Letters</i> <b>2015</b>, 44, 41.  <u>Michio Suzuka</u>, Shu Hara, Takashi Sekiguchi, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>○ 3. （速報）  “Dye-Sensitized Solar Cells Using Scattering Layer with Micron-Sized Pores for Indoor Light Energy Harvesting”  <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> <b>2014</b> (<i>International Conference on Solid State Devices and Materials</i>), K-2-2, 886.  <u>Michio Suzuka</u>, Hiroki Yabe, Naoki Hayashi, Tomohiro Kitagaki, Takashi Sekiguchi</p>

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
2. 講演	<p>1. (口頭) “Dye-Sensitized Solar Cells Using Scattering Layer with Micron-Sized Pores for Indoor Light Energy Harvesting” International Conference on Solid State Devices and Materials 2014 (2014. 9, Tsukuba) <u>Michio Suzuka</u>, Hiroki Yabe, Naoki Hayashi, Tomohiro Kitagaki, Takashi Sekiguchi</p> <p>2. (口頭) ビオロゲンポリマー電極を有する色素増感太陽電池とその光充電特性 第62回高分子討論会(2013.9 金沢) <u>鈴木 理生</u>、原 崇、高橋 瞭介、小柳津 研一、西出 宏之</p> <p>3. (ポスター) Heterogeneous Redox-Reaction Selectivity Based on the Couples of Mediator Molecules and Metal Oxide Surfaces The 7th Aseanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells (2012.10 Taipei, Taiwan) <u>Michio Suzuka</u>, Shu Hara, Naoki Sano, Takashi Sekiguchi, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>他、連名発表 3 件</p>

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
3.特許	<p>1.「光電変換素子」 WO14/148016 <u>鈴鹿 理生</u>、関口 隆史、林 直毅、西出 宏之、小柳津 研一、加藤 文昭</p> <p>2.「光電気素子」 WO13/09968 <u>鈴鹿 理生</u>、関口 隆史、林 直毅、西出 宏之、小柳津 研一、加藤 文昭</p> <p>3.「電極複合体、及びこれを備える光電気素子」 WO13/099567 <u>鈴鹿 理生</u>、関口 隆史、西出 宏之、小柳津 研一、加藤 文昭</p> <p>4.「光電気素子」 WO12/121194 <u>鈴鹿 理生</u>、関口 隆史、林 直毅、西出 宏之、小柳津 研一、加藤 文昭</p> <p>5.「光吸収材料及び光電変換素子」 WO12/121192 関口 隆史、<u>鈴鹿 理生</u>、林 直毅、山木 健之、西出 宏之、小柳津 研一、加藤 文昭</p> <p>6.「光電変換素子」 WO12/121191 <u>鈴鹿 理生</u>、関口 隆史、林 直毅、山木 健之、西出 宏之、小柳津 研一、加藤 文昭</p> <p>7.「光電気素子」 WO12/121190 林 直毅、<u>鈴鹿 理生</u>、関口 隆史、西出 宏之、小柳津 研一、加藤 文昭</p> <p>8.「光電気素子、光電気素子の製造方法、及び光増感」 WO12/060346 <u>鈴鹿 理生</u>、関口 隆史、山木 健之、西出 宏之、小柳津 研一、加藤 文昭、佐野 直樹</p> <p>9.「光電気素子」 WO11/013760 神戸 智子、関口 隆史、矢口 充雄、山木 健之、西出 宏之、小柳津 研一、加藤 文昭、<u>鈴鹿 理生</u></p> <p>10.「光吸収材料及び光電変換素子」 WO10/134607 神戸 智子、関口 隆史、西出 宏之、<u>鈴鹿 理生</u>、山木 健之、小柳津 研一、加藤 文昭</p> <p>他 42 件、合計 52 件 (内、筆頭発明 21 件、外国出願 21 件)</p>