

平成 22 年 6 月 25 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008 年 ～ 2009 年
 課題番号： 20750156
 研究課題名（和文）
 1 V 以上の開放電圧を有する色素増感太陽電池の開発
 研究課題名（英文）
 Development of dye-sensitized solar cells with over 1 V open circuit voltage
 研究代表者
 山口 岳志 (YAMAGUCHI TAKESHI)
 東京理科大学・工学部第一部・助教
 研究者番号： 50408720

研究成果の概要（和文）：

本研究では色素増感太陽電池(DSC)において、従来レドックス対として用いられているヨウ素レドックス対 I^-/I_3^- を臭素レドックス対 Br^-/Br_3^- に変えることでの高電圧化検討を行った。この系での高性能化のためには、臭素レドックス対と TiO_2 のコンダクションバンドに適合した HOMO-LUMO 準位を有する新規な増感色素が必要となる。この条件に合う Ru 錯体増感色素として HOMO 準位が +1.31 V である (dcbpy)₃Ru (dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) を見出し、 TiO_2 電極や電解液などの検討により、開放電圧 1.03 V かつ光電変換効率 2.5% の DSC を作製する事に成功した。さらに HOMO-LUMO 準位を変化させた錯体 (dcbpy)₂(R₂bpy)Ru を各種合成し検討したところ、4 位に H を導入した (dcbpy)₂(bpy)Ru を用いることで開放電圧 1.01 V かつ光電変換効率 3.5% の DSC を作製する事に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, for the investigation of higher voltage DSCs, we adopted Br^-/Br_3^- as a redox pair. Br^-/Br_3^- has more positive redox level than I^-/I_3^- and its combination with TiO_2 is considered to enable high voltage DSCs. We selected tris-(4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine) ruthenium(II) ((dcbpy)₃Ru) as a dye showing proper HOMO-LUMO level for Br^-/Br_3^- redox level and TiO_2 conduction band. Furthermore, we synthesized some (dcbpy)₂(R₂bpy)Ru complexes as the dye having proper HOMO-LUMO level for Br^-/Br_3^- redox level. We investigated DSC performances sensitized by these dye complexes. By using Br^-/Br_3^- electrolyte, (dcbpy)₂(bpy)Ru-sensitized cell showed 3.5% efficiency with high $V_{oc} = 1.01$ V.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	1,900,000	570,000	2,470,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学・機能材料・デバイス

キーワード： 色素増感太陽電池、太陽電池、太陽光発電、新エネルギー、再生可能エネルギー
高効率化、タンデムセル、光物性

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池(DSC)は、安価である上に光電変換効率も 10%程度と高いことから大学のみならず企業などからも強い注目を集めている。その発電原理は、増感色素の光励起から始まる酸化還元反応を利用して電気エネルギーを取り出す、光合成模倣型とも呼ばれる機構である。この原理において、太陽電池の開放電圧は酸化物半導体のフェルミレベルと、電子注入によって酸化された色素を再生する為の電解液中のレドックス準位との差によって規定される。この為、適切な色素・酸化物半導体・電解液の3種の組み合わせさえできていれば、開放電圧は自由に変化させる事が可能なはずである。しかし、2007年までの研究ではこれら3種全ての組み合わせを調整した例はほとんどなく、開放電圧は従来のTiO₂-ヨウ素レドックスでの約0.9Vが最高の値となっていた。

また、2007年においてDSCの変換効率は最高で11%程度が報告されていたが、将来の実用化の為には15%以上の値が求められている状況であった。しかしながら、従来のTiO₂-ヨウ素レドックス系を用いたセル構造では12%の達成も難しいと考えられた。

なお、2010年現在においても、トレーサビリティを有する太陽電池性能測定の標準機関による性能測定結果では、DSCの最高効率は未だ11.2%であり、確実かつ革新的な高効率化が求められている。

2. 研究の目的

上記の高効率化課題に対し、本申請者は直列タンデム型のDSCによる効率向上がその解決法になると考え、2007年より学会発表などを行っていた。従来のDSCでは、1つのセルで950nm付近までの光を利用していたが、この場合開放電圧は色素が吸収する最も低いエネルギーの光子によって制限を受ける為、短波長域の光子が持つ高いエネルギーは利用できていなかった。申請者が提唱している直列タンデム構造では、600nm付近より短波長の光はより高電圧なトップセルにおいて利用し、残りの光を従来組成のボトムセルで利用する事を想定している。この手法によって、従来捨ててしまっていた、短波長域の光子が持つ高いエネルギーも利用できる事となり、格段の高効率化が達成可能となる。

この直列タンデム構造にて実際の高効率化を行う為には、トップセルとして従来の

0.9 V よりも格段に高電圧なセルが必須となる。この方針による高効率化を達成する為、まず本研究において、従来達成されていない、開放電圧 1V を超え、高効率な電子注入が可能な色素増感太陽電池の実現を目指し研究を行った。

なお、本研究では、色素増感太陽電池の可能性の探索として、1 V 以上の開放電圧を有する DSC の作製を第一の目標とする。申請者は臭素レドックスと (dcbpy)₃Ru 錯体 (dcbpy = 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridine) を用いた初期検討において、効率は 2%程度と低いものの、開放電圧は 0.99V という値を達成している。ただし、この場合では光の利用率を示す IPCE は最大でも 20%程度と非常に低く、この値を 60%以上に向上させる事が必要となる。このために TiO₂-臭素系にマッチングし、高効率な電子注入を行う新規色素を開発する。また、TiO₂-臭素系を用いた場合、理論的にはヨウ素の場合の 0.7 V 程度から 0.6 V 程度向上した 1.3 V 付近の開放電圧が得られるはずである。しかしながら、これまでの検討ではそこまでの高電圧化は達成できていない。この原因としては、臭素を用いた系では電極表面からの逆電子移動などがヨウ素の場合よりも速く生じている可能性などが推測された。本研究ではこれらの要因についても解析と改善を行い、DSC 全体における効率向上の手法についての知見を得る事も目的とした。

3. 研究の方法

1V 以上の開放電圧を有する色素増感太陽電池を現実とする為、以下の条件で研究を行う。半導体電極は TiO₂ に固定し、レドックス対としては Br⁻/Br₃⁻ を主に用い、必要に応じて他のレドックス種も検討する。ここで、増感色素については LUMO が TiO₂ のフェルミレベルより 0.2 V 程度高く、HOMO がレドックス対の酸化還元準位よりもより 0.2 V 程度低くなる事が必要である。まず高電圧化検討用の色素としては、効率は低いものの既に 1 V 近くの開放電圧が確認できている

(dcbpy)₃Ru (dcbpy = 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridine) を採用し、その構造および性質と比較しつつ、より高効率となる増感色素の構造を設計し合成を行う。これらの材料を元に DSC 作製を行い、1 V 以上の開放電圧および高効率な電子注入が行われる DSC の条件について研究を進める。

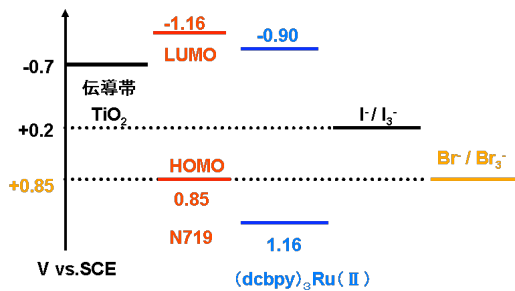


図1 色素のHOMO-LUMO準位およびDSC構成要素との相関

この場合での各材料のエネルギー準位を図1に示す。DSCの構成材料としては、酸化物半導体としてナノ構造TiO₂基板、レドックス対としてI⁻/I₃⁻を用いた系が一般的である。この系に良く適合した色素としては(dcbpy)₂Ru(NCS)₂で表されるN719色素が広く知られており、Grätzelらによって効率11%が報告されている。しかし、本研究では高電圧化の為に酸化還元準位がヨウ素よりも0.65Vポジティブにシフトした臭素レドックス対を主に用いて研究を行う。このため増感色素のHOMOに関しては従来のものよりも約0.5V程度ポジティブにシフトした増感色素が必要となる。この原理の確認のためN719色素で臭素系電解液を用いたDSCを試作した結果、効率はやはり0.4%と非常に低いものとなった。これに対し(dcbpy)₃RuはHOMO準位が1.16VとN719色素よりも大きくポジティブにシフトしており、臭素レドックスに対しても0.3Vのギャップを有している。本色素を用いた臭素系電解液のDSCを検討した結果、効率2.0%で開放電圧0.99Vを達成できた。

しかし、この場合のIPCE(各波長での入射光子数に対する出力電子数の比)は最大でも20%程度と非常に低いものであった。このIPCEを60%以上に向上させる事ができれば、高電圧なDSCが直列タンデム構造などで利用可能なものとなる。このため、本研究では上記条件において色素吸着法、電解液組成、電極構造などの各種条件の最適化を行い、更なる高効率化を検討する。

また、(dcbpy)₃RuはRuから見て全ての配位子が等価に存在しており、電子の注入と再還元を行うDSCの増感色素の構造としては望ましい構造となっていない。具体的にはLUMOがTiO₂と結合するdcbpy配位子に存在し、HOMOは還元種から電子を受け易くする為dcbpy配位子以外の補助配位子上に存在する事が望ましい。本研究ではこのような構造を持ちTiO₂-臭素レドックス系にマッチングした新規増感色素の開発を行うことで、1V以上の開放電圧を持ち高効率な電子注入が可能なDSCの開発を進める。実際にはdcbpy配位子を1あるいは2つ有する(dcbpy)₂Ru(L)(X)₂や(dcbpy)₂Ru(X)₂などのRu錯体を基

本骨格とし、補助配位子としてシアノ基などの電子吸引性の置換基を利用する事で、HOMO準位の低い増感色素の開発を進める。

4. 研究成果

本研究では色素増感太陽電池(DSC)において、従来レドックス対として用いられているヨウ素レドックス対I⁻/I₃⁻(酸化還元準位: +0.20V vs. SCE 以下同じ)を臭素レドックス対Br⁻/Br₃⁻(酸化還元準位: +0.85V)に変えることでの高電圧化を目指した検討を行った。この系で高電圧かつ高効率を達成するためには、臭素レドックス対よりもポジティブなHOMO準位を持ち、TiO₂のコンダクションバンドに電子を注入できるLUMO準位を有する新規な増感色素の開発が必須である。

平成20年度では、上記条件にマッチングしたRu錯体増感色素としてHOMO準位が+1.31Vである(dcbpy)₃Ru(dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)を用いた検討を行った。従来よりも高電圧かつ高効率を得る為に、TiO₂電極構造と電解液中のTBP濃度、そしてTiCl₄処理等の電極表面処理の最適化により、V_{oc} = 1.02Vを達成する事に成功した。この際のJ_{sc}とFFはそれぞれ3.4mA/cm², 0.72で、光電変換効率としては2.5%であった。(dcbpy)₃Ruは光吸収端が650nm程度であることに加え、LUMO準位が-0.90VとTiO₂のC.B. (-0.7V)とのエネルギーギャップが十分ではなかったために、J_{sc}の値が小さくなってしまい、これ以上の効率向上は難しいと考えられた。

上記問題の解決を狙い、平成21年度では(dcbpy)₃Ruの1つのdcbpy配位子を各種置換基Rを有するビピリジン配位子R₂bpyと置換する事でそのHOMO-LUMO準位を変化させた錯体(dcbpy)₂(R₂bpy)Ru(図2)を合成し、臭素系電解液における高電圧化を検討した。ビピリジン環の4および4'位にOH基を導入した錯体では、光吸収領域としては長波長化したもののHOMO準位が+1.05Vと負にシフトしすぎたため、臭素レドックスとの適合が悪くなり満足する電圧を得る事はできなかった。しかしながら、4位にHを導入した(dcbpy)₂(bpy)Ruでは、bpyの電子供与性が増加したため、LUMO準位を-0.97Vに改善する事ができ、HOMO準位も+1.24Vで臭素レドックスからの電子授

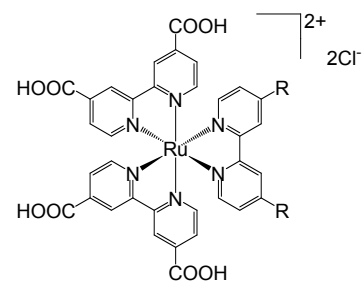


図2 増感色素の基本構造

HOMO : 各色素を吸着させたチタニア電極の CV 測定より決定
 LUMO : HOMO + $e_{0.0}$ より推定 $e_{0.0}$: UV-vis スペクトルの光吸収端より推定

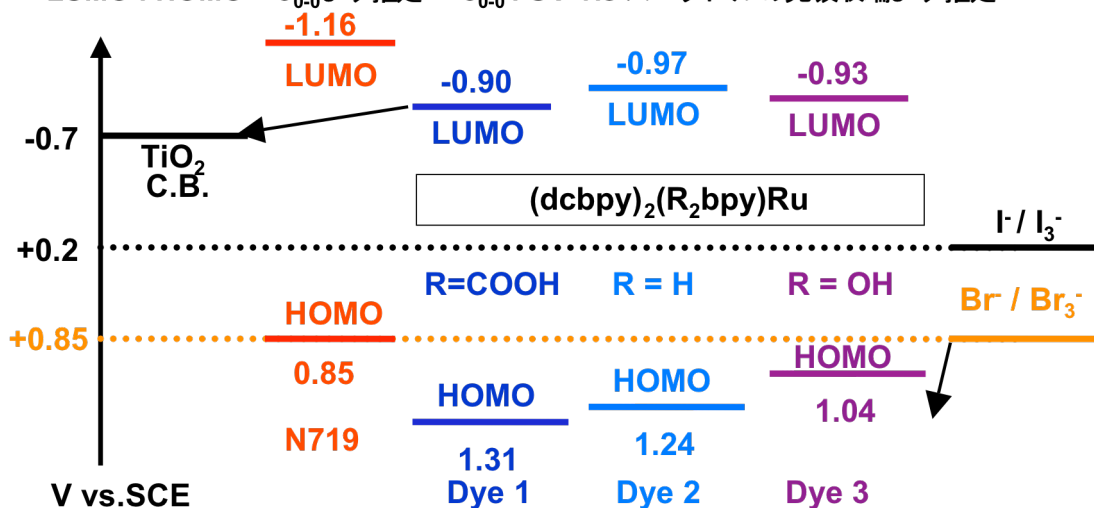


図 3 既存色素ならびに新規合成色素と DSC 各部材とのエネルギー相関図

受が可能な位置であった。これらの錯体のエネルギー相関図を図 3 に示す。この $(dcbpy)_2(bpy)Ru$ は、 $(dcbpy)_3Ru$ よりも優れた光電変換特性を示し、高効率化を検討した結果、開放電圧 1.01 V かつ光電変換効率 3.5% ($J_{sc} = 4.9 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.71$) の DSC を作製する事に成功した。この平成 21 年度の最高性能時の I-V データを平成 20 年度最高データとともに図 4 に示す。

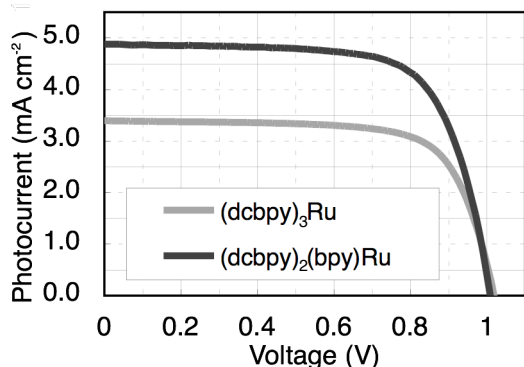


図 4 $(dcbpy)_3Ru$ および $(dcbpy)_2(bpy)Ru$ を用いた DSC の最高性能時の I-V 曲線

図 4 から判る通り、臭素系電解液を使用して、増感色素に $(dcbpy)_2(bpy)Ru$ を用いる事で電圧は 1 V 以上を維持したまま、 $(dcbpy)_3Ru$ を用いた場合よりも電流を大きく改善する事ができ、昨年度よりも光電変換効率を 1.4 倍に向上させる事に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 7 件)

(1) 山口 岳志、羽野 修平、荒川 裕則、「各種置換基を有するトリス(ビピリジル)ルテニウム錯体と臭素系電解液を用いた色素増感太陽電池の高電圧化」、2010 年 電気化学会第 77 回大会、2010 年 3 月 29 日、富山大学 五福キャンパス

(2) 羽野 修平・山口 岳志・荒川 裕則、「臭素系電解液に適合した増感色 $(dcbpy)_2Ru(R_2bpy)$ を用いた色素増感太陽電池の高電圧化」、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 26 日、近畿大学 本部キャンパス

(3) Takeshi Yamaguchi, Syuhei Hano, Kazuki Kuroda, Hironori Arakawa, "Photovoltage improvement of DSCs by using Br^-/Br_3^- redox electrolyte and $(dcbpy)_2(R_2bpy)Ru$ complexes", The 11th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design, 2010 年 1 月 11 日、Osaka Prefecture University, Sakai, Japan

(4) Takeshi Yamaguchi, Kenichi Motomura, Hironori Arakawa, "Efficiency Improvement of Dye-Sensitized Solar Cells Using Series-Connected Tandem Structure", 19 th International Photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition、2009 年 11 月 9 日、ICC(International Convention Center) JEJU, Korea

(5) 山口 岳志、羽野 修平、荒川 裕則、「各種置換基を有するトリス(ビピリジル)ルテ

ニウム錯体を用いた色素増感太陽電池の高
電圧化」、第59回錯体化学討論会、2009年9
月25日、長崎大学 文教キャンパス

(6) Takeshi Yamaguchi, Takashi Mori,
Shinya Agatsuma, Kazuki Kuroda, Syuhei
Hano, Hironori Arakawa, “Significant
photovoltage improvement of DSCs with
(dcbpy)₃Ru sensitizer and Br⁻/Br₃⁻ redox
electrolyte”, The 4th Korea-Japan
Bilateral Joint Workshop on
Dye-sensitized and Organic Solar Cells,
2009年8月25日、Hanyang University, Seoul,
Korea

(7) 本村 研一、山口 岳志、荒川 裕則、「直
列タンデム構造を用いた色素増感太陽電池
の高効率化の検討」、日本化学会第89春季年
会、2009年3月29日、日本大学 船橋キャン
パス

[その他]

学会発表(6)の The 4th Korea-Japan
Bilateral Joint Workshop on Dye-
sensitized and Organic Solar Cells,
(Hanyang University, Seoul, Korea)にて、
Korean Society of Solar Cellsより Poster
Presentation Awardを受賞。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 岳志 (YAMAGUCHI TAKESHI)
東京理科大学・工学部第一部・助教
研究者番号：50408720

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し