

機関番号：13601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750015

研究課題名（和文）色素増感太陽電池における増感色素の電荷再結合に対する影響

研究課題名（英文）Influence of sensitizers on charge recombination in dye-sensitized solar cells

研究代表者

森 正悟（MORI SHOGO）

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：10419418

研究成果の概要（和文）：本研究では色素の構造がどのように色素増感太陽電池中の電子寿命に影響を与えるのかを明らかにし、また色素の設計指針を示すことを目的とした。系統的に構造を変化させた色素を用いて電子寿命を測定した結果、以下の3つの因子でほぼ全てを説明できることが分かった。1：ブロッキング効果、2：部分電荷密度、3：分散力。ブロッキング効果は分子の吸着密度と大きさによってきまり、電荷密度は酸素原子や錯体の中心金属などにある電荷の偏り、そして分散力は分極率によってきまる。以前分散力の効果が明確ではなかったが、この効果が他の効果よりも小さいためであり、1と2の効果が無視できる状態では3の効果が明確に現れた。よって色素の設計指針として1：吸着密度が高くなるような構造、2：部分電荷密度を持たない、または酸化チタン表面から遠いところに配置、3：分散力が及ばなくなるように色素の骨格に共役しない分子を結合すること、が得られた。また1の効果を大きくするために、分子サイズの大きいコバルト錯体レドックス対を用いる事が有効である事が分かった。

研究成果の概要（英文）：The objectives of this study are to elucidate the effect of dye structures on the charge recombination in dye-sensitized solar cells (DSCs) and to propose the design guide for new sensitizers. The electron lifetime was measured for DSCs with dyes whose structures were systematically varied. It was found that the observed trends in the measured lifetime were explained by three factors: (1) blocking effect, (2) partial charges, and (3) dispersion forces. The blocking effect was controlled by the molecular size of the dyes and the density of adsorbed dyes. The partial charges mean how much charges are localized on particular atoms, e.g., oxygen and metal atoms. The dispersion force is determined by polarizability of sensitizers. Previously the effect of the dispersion force was not evident. This was because the effect was smaller than the others. Under the conditions that the effects of blocking effect and partial charges were little, the effect of dispersion force appeared. Based on the results, design guide for the dyes to retard recombination is to increase the adsorption density, to have little partial charges or leave those far from the surface of the TiO₂, and to add obstacle moiety to the framework of the sensitizers. It was also effective to employ bulky redox couples to enhance the blocking effect.

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：光物性、ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は増感色素として Ru 錯体色素(吸収端約 800nm)を用いてエネルギー変換効率約 11%とアモルファス Si 太陽電池に匹敵する変換効率を達成していた。その他の金属錯体やメタルフリー有機色素の開発も進んでおり、太陽電池の短絡電流値に関しては Ru 錯体を用いた太陽電池に匹敵する色素も報告されていた。しかしながら Ru 錯体以外のほとんど全ての色素において、開放電圧は Ru 錯体を用いたものよりも低く、電圧向上のための指針は示されていなかった。

色素増感太陽電池においては、半導体は可視光に対して透明なワイドバンドギャップ半導体を用い、光は半導体に吸着させた色素が吸収する。色素の LUMO が半導体の伝導帯端のポテンシャルよりも負側にある場合、励起された電子は半導体に移動し、色素に残されたホールは電解液中の I^- によって還元されることで電荷分離が起きる。開放電圧は半導体のフェルミレベル、つまり電子密度によって決まる。その電子密度は色素からの電子の注入量と、注入された電子が色素カチオン、または I_3^- へ移動(再結合)するまでの時間によって決まる。電子の注入速度はピコ秒のオーダーであることから、開放電圧は主に再結合速度によって決まる。しかしその再結合速度を決定する因子は多く、まだ解明しきれていなかった。

半導体中の電子の再結合先は色素カチオンと I_3^- である。当初直接この再結合先を区別することはできなかった。しかし、測定条件や方法の改良などにより、有機色素を用いた色素増感太陽電池においては、Ru 錯体を用いた太陽電池よりも、半導体から I_3^- への移動速度が速いことが分かった。またその理由として、有機色素近傍の I_3^- 濃度が高いためであることも実験から確かめた。これらの研究と同時に金属ポルフィリン錯体を用いた太陽電池においても、速い再結合速度を測定し、再結合速度は中心金属の有無では説明しきれないことも分かった。クマリン、インドリン、カルバゾール系の色素では分子サイズが大きいほど再結合速度が遅くなる傾向が示された。これは色素が物理的に I_3^- と半導体表面の距離を広げるためである。この結果をもとにさらに大きい分子サイズの色素を設計、合成し、電子寿命と開放電圧の向上に成功した。一方これらの有機色素では静電作用により色素近傍の I_3^- が高くなるため、Ru 錯体色素と比較した場合、半導体表面での I_3^- の濃度は高くなり、この問題の解決が現在のほとんどの色素の課題である。

2. 研究の目的

上記のとおり、有機色素において、色素近傍の I_3^- 濃度が高いことが、電荷再結合速度を促

進している理由であることを突き止めていた。これらの色素の分極率を Gaussian で計算した結果、ロンドン分散力(分子間力)では説明できないことも分かり、色素の部分電荷分布と電解液中のカチオンが関係していると仮説を立てた。よって本研究の目的はこの仮説を証明、または色素近傍の高い I_3^- 濃度を引き起こす機構を解明し、再結合抑制の機能を付加した色素の設計指針を提示することである。

3. 研究の方法

1) 電解液中のカチオンのサイズの影響

仮説としてカチオンを介して色素と I_3^- が近傍に存在していると考えた。そこで静電作用が小さくなるバルキーなカチオンを電解質に用いた場合では色素近傍の I_3^- 濃度が低下し、再結合は抑制されると予測できる。しかしながら実際にテトラブチルアンモニウムカチオンのようなバルキーなカチオンを用いたところ、リチウムを用いた場合に比べ再結合速度は速くなった。リチウムカチオンを用いた場合、カチオンが酸化チタンに吸着し、酸化チタンの伝導帯電位が正側にシフトすることが分かっている。その場合酸化チタン中の電子とレドックス対との自由エネルギー差は小さくなり、再結合速度は遅くなると考えられる。逆にバルキーなカチオンの場合、リチウムと比べて自由エネルギー差が大きくなり、再結合速度が速くなったと考えられる。そこで、ナトリウムやカリウムなどの適度な大きさのカチオンと、また色素カチオンとの再結合の可能性の無い、暗下において半導体中の電子が I_3^- へ移動するまでの時間を新たな自作装置を用いて測定し上記のカチオンを介した色素と I_3^- のカップリングを検証する。

2) カチオン同士のレドックス対

現在までに測定してきたレドックス対(I/I_3^-)は酸化体も還元体もアニオンである。しかしコバルト錯体レドックス対のようなカチオンのレドックス対を用いた場合、現在の仮説であるカチオンを介したカップリングはおこらないはずである。申請者は以前コバルト錯体をレドックス対に用いた色素増感太陽電池における再結合速度を測定しており、ある有機色素では Ru 錯体よりもかなり再結合が遅いことがわかっている。しかし、コバルト錯体は分子サイズが大きく、色素との物理的なブロック効果によって遅くなった可能性もある。よって、物理的作用と静電作用を区別するために、色素の吸着密度やレドックス対の濃度を変化させて詳しく検証する

3) ポルフィリン色素における中心金属の影響

これまでに Zn を中心金属に持つポルフィ

リン色素を用いた太陽電池においても、短い電子寿命が問題であることが分かっているが、その原因としてポルフィリン色素では中心金属が空間的にむきだしになっており、 I_3^- を直接引き寄せている可能性がある。そこでZnを持たないポルフィリンと比較することでその原因を追及する。またコバルト錯体レドックス対や電解質カチオンの違いなどの影響を調べることで、他の有機色素との類似点と相違点を明らかにする。

4) Oligoene 色素は、分子サイズが小さい方が開放電圧が高いことが報告されており実際に分子サイズの異なる Oligoene 色素を二つ用いて太陽電池を作製したところ、確かに分子サイズが小さい色素のほうが開放電圧が高く、また再結合速度は遅かった。ただし、開放電圧は用いる電解質によって Ru 錯体よりも大きく影響を受けた。これらの傾向はクマリン、カルバゾール、インドリン系色素を大きく異なるため、この Oligoene 色素における遅い再結合速度の原因を解明することで、より一般化したモデルを確立する。

4. 研究成果

1) リチウムカチオンを電解液に用いた場合において、色素分子が負に帯電した原子を持つ場合、リチウムカチオンがその原子に引き寄せられ、さらに I_3^- が引き寄せられ電子寿命が短くなると考えられる。その場合ルテニウム錯体においても吸着していないカルボン酸がリチウムを引きつけると考えられる。そこでリチウムカチオンのみをカウンターカチオンとして含む電解液を用いて電子寿命を測定したところ、バッチによって大きく寿命が異なることが分かった。また TBP の添加の電解液への添加による寿命の変化の度合いもセルの作製条件によって異なる。これらが示唆することとして、本来最初の仮説どおり、リチウムカチオンが電子寿命の低下を引き起こすが、電解液や色素溶液に水が含まれる場合、リチウムカチオンと溶媒和しその効果が弱くなるために電子寿命が長くなることが分かった。

2) コバルト錯体をレドックス対に用いた電解液とさまざまな色素を組み合わせて太陽電池を作製し、電子寿命を測定したところ、ヨウ素レドックス対を用いた系と同じように、ブロッキング効果、部分電荷密度、分散力が電子寿命を決定することが分かった。ただしコバルト錯体の分子サイズが大きいため、よりブロッキング効果が大きく現れることが分かった。図1にコバルト錯体レドックス対と分子サイズの異なる色素を用いたときの電子寿命を示す。

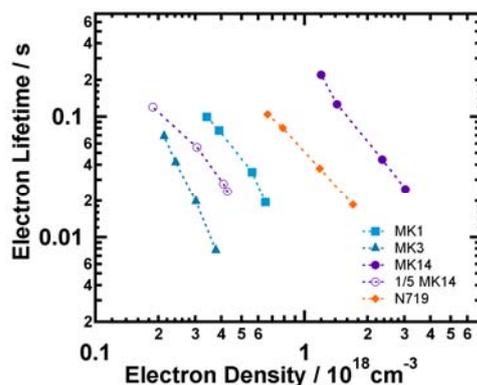


図1 異なる分子サイズを持つ色素とコバルト錯体レドックス対を用いて作製した色素増感太陽電池の電子寿命。MK 色素：メタルフリー有機色素、N719: Ru 錯体色素。分子サイズは $MK14 > MK1 > MK3$ の順に小さくなる。1/5 MK14 は MK14 のセルの色素吸着量と比較して約 1/5 の吸着量。

色素の分子サイズが大きくなるにつれて電子寿命が大きく増加することからブロッキング効果の結果と考えられる。MK14 に関して色素の吸着量を少なくして太陽電池を作製し電子寿命を測定したところ、電子寿命が低下した。このことも吸着色素の層がアクセプター分子の酸化チタン表面への接近を妨げていることを支持する。

図1では有機色素がルテニウム錯体を用いたセルよりも長い寿命を示している。ヨウ素レドックス対ではルテニウム錯体を用いた場合の方が電子寿命が長く、有機色素とコバルト錯体の相性が良いことが見られる。具体的にはこれらの有機色素は長さが約 3nm とルテニウム錯体の 1nm よりもかなり長く、大きい分子のレドックス対と併用することでより大きいブロッキング効果が得られたと考えられる。

一方バルキーなレドックス対を用いたセルでは FF が小さくなり、1Sun 下ではレドックス対の拡散が律速となり変換効率は大きく低下した。コバルト錯体レドックス対は色素カチオンの還元が早いという利点を持っているが、酸化チタン中の電子との再結合が早い欠点も持っている。バルキーなコバルト錯体はその再結合を抑制する利点があるが、拡散が遅くなる問題があり、今後酸化チタン電極の空隙率を大きくするなどにより性能向上が期待できる。

3) Zn を中心金属に持つポルフィリンと金属を持たない (フリーベース) ポルフィリンを用いた色素増感太陽電池中の電子寿命を測定したところフリーベースの方が短かった。一方フリーベースポルフィリンの共役を切った色素を用いたセルでは寿命が長くなったことから、中心金属は I_3^- を引きつけ寿命を

短くするが、酸化チタン表面から Zn までの距離が遠いため、比較的寿命が長い。フリーベースポルフィリンでは分散力の影響が大きく、また吸着基（酸化チタン表面）までつながっている共役のため I_3^- は表面近くまで引きつけられることがあり、寿命は短くなる。この吸着基付近の共役を切ることで寿命が伸びることからもこのことを支持する。

カルボン酸を2つもつ Zn ポルフィリンをさまざまなカウンターカチオンを持つ電解液と組み合わせてセルを作製したところ、リリウムカチオンのみをカウンターカチオンに持つセルでの電子寿命が一番短かった。これはカルボン酸の酸素に引き寄せられたリチウムカチオンが I_3^- をさらに引き寄せたと解釈でき、ルテニウム錯体や有機色素の系と同じ傾向を示した。

4) Oligoene 色素においては分子サイズの大きい色素を用いたセルでは電子寿命はかなり短くなり、色素を用いないセルよりも再結合を促進していることが分かった。また I_3^- 濃度を高くした電解液では分子サイズの影響が小さくなることから色素自身が酸化チタン表面近傍の I_3^- の濃度を高くしていることを示す。電子寿命の低下は色素の分極率の増加と相関が見られ、分散力がアクセプター濃度の増加であることを示唆した。カルバゾール系の色素においても、アルキル鎖を除いた色素においては、分子サイズの低下とともに電子寿命が長くなることからブロック効果を持たない色素構造においては Oligoene 色素と同様に分散力の影響が大きいことが分かった。またクマリンやインドリン系においても部分電荷が大きな影響を持つが、その影響が小さくなるような構造では分散力が大きく影響することが分かり、結局色素構造の電子寿命への影響とはブロック効果と分散力と部分電荷の3つの効果の和であることが分かった。

分散力が電子寿命低下の原因であるならば、色素の吸収波長の長波長化は必ず電子寿命の低下を伴うことが考えられる。この問題は分子間力を低減させるような分子設計を行う事で解決できる。分散力は距離の6乗に反比例するため、色素の骨格に共役でつながっていない分子を付加することで色素とアクセプターの最接近可能距離を大きくし、分子間力を感じないようにすることができるはずである。図2にカルバゾール系色素において、分子にねじれ構造を導入することでアルキル鎖を立体的に配置することで分子間力を弱め、電子寿命が長くなった例を示す。その他バルキーなレドックス対や熔融塩電解液など、色素とアクセプターの最接近可能距離を制御することで電子寿命の向上が可能となり、高効率色素増感太陽電池のための色

素の設計指針が得られた。

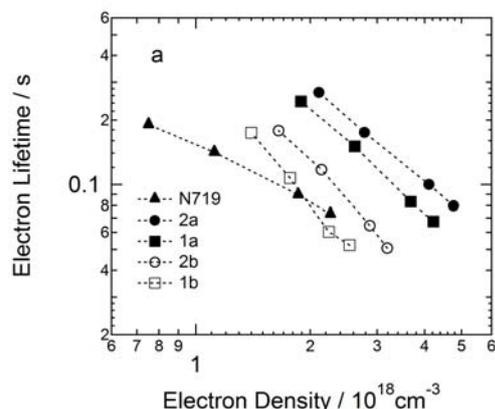


図2 ねじれ構造を導入した色素(2a,2b)と直線構造(1a,1b)の色素を用いた色素増感太陽電池の電子寿命

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)

〔雑誌論文〕(計2件)

Masayoshi Ohta, Nagatoshi Koumura, Kohjiro Hara, Shogo Mori, Concerted effect of large molecular dyes and bulky cobalt complex redox couple to retard recombination in dye-sensitized solar cells, *Electrochem. Commun.* 査読有, 2011 in press

Jun-ichi Nishida, Tatsuya Masuko, Yan Cui, Kohjiro Hara, Hideshi Shibuya, Manabu Ihara, Tomohiro Hosoyama, Ryota Goto, Shogo Mori, and Yoshiro Yamashita, Molecular Design of Organic Dye toward Retardation of Charge Recombination at Semiconductor/dye/electrolyte Interface: Introduction of Twisted π -linker *J. Phys. Chem. C* 査読有, 114, 2010, 17920-17925.

〔学会発表〕(計1件)

Shogo Mori, Charge Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells: Effect of Dye Structure HOPV09 Assisi, Italy 2009/05/25

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 正悟 (MORI SHOGO)
信州大学・繊維学部・准教授
研究者番号：10419418

(2) 分担研究者

なし

(3) 連携研究者

なし