

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03848

研究課題名(和文)有機ケイ素コンセプトによる高性能色素増感太陽電池の開発

研究課題名(英文)Development of High Performance Dye-sensitized Solar Cells by Organosilicon Concept

研究代表者

花屋 実 (Hanaya, Minoru)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：50228516

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：色素増感太陽電池は、次世代の太陽電池として期待を集めるクリーンエネルギーデバイスである。本研究では、金属酸化物との強固な結合形成能を有するアルコキシシラン色素の増感色素としての可能性に着目して、分子軌道計算による分子設計に基づき新規アルコキシシリルクマリン色素を開発し、色素増感太陽電池において世界最高となる1.45 Vの光起電圧を発生するセルの作製に成功した。さらに、二酸化チタン電極にアルコキシシリルカルバゾール色素とトリフェニルアミン系カルボン酸色素を共吸着させたセルにおいて、協調的光増感作用が発現することを見出し、14%を超える光電変換効率を達成した。

研究成果の概要(英文)：Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have been investigated actively as practical photovoltaic cells of the next generation. We focused our attention on the potential of alkoxy-silyl dyes as sensitizing dyes for DSSCs based on their high bonding ability to metal-oxide surfaces by forming firm Si-O-metal bonds, and developed a new alkoxy-silyl coumarin dye with the help of MO calculations. The cell using the dye exhibited an open-circuit photovoltage over 1.4 V, which is the highest value reported so far for DSSCs. We also found that the cell with the TiO₂ electrode co-adsorbed with an alkoxy-silyl carbazole dye and a triphenyl amine carboxy dye shows the collaborative sensitization effect, and succeeded to develop the cell showing the light-to-electric conversion efficiency over 14%.

研究分野：物性物理化学、無機-有機複合材料科学

キーワード：色素増感太陽電池 アルコキシシラン色素 光起電圧 光電変換効率

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は比較的単純な構造をもち、作製に真空プロセスを必要とせず容易に大面積化が可能であること、また、電池を構成する原料の資源的制約が少ないことから、その製造コストはシリコン太陽電池の1/5程度と見積もられており、製造時の環境負荷も小さい。このため、次世代の太陽電池として活発に開発研究が進められている。しかし、研究開始当初時、色素増感太陽電池は市販のシリコン太陽電池に比べて光電変換効率が低く、耐久性も劣っており、また、光電変換効率の改善は10年間で約2%に止まっていた。研究代表者は、この状況を打開し、色素増感太陽電池の実用化に道を拓くためには、新たな物質系への研究展開が必要と考えた。

色素増感太陽電池においては、多くの場合増感色素として、TiO₂電極表面への固定化のためのアンカー基にカルボキシ基(-COOH)を有する、カルボン酸色素が用いられている。カルボン酸色素はTiO₂電極表面の水酸基(-OH)と色素のカルボキシ基との脱水縮合反応によってエステル様結合(Ti-O-C(=O))を形成して、あるいはカルボキシアニオンが2つのチタン原子に架橋配位する形で、電極表面に固定されている。これらの結合は比較的弱く、電解液中に含まれる水分によっても容易に加水分解されて、増感色素はTiO₂電極表面から解離してしまう。このため、色素吸着TiO₂電極にさらに他の色素や表面修飾剤を吸着させ、電子移動を制御しようとするには、困難がともなう。

一方、有機ケイ素化合物の一種であるアルコキシシラン類(R_nSi(OR')_{4-n}; R' = H, Me, Et)は、金属酸化物表面の水酸基と容易に反応して安定なメタロシロキサン結合(M-O-Si; M = 金属)を形成する。すなわち、アルコキシシラン基をもつ有機ケイ素色素を増感色素として利用した場合には、色素は安定なチタノシロキサン結合(Ti-O-Si)を形成して、TiO₂電極表面に強固に固定される。

研究代表者らの研究グループでは、この特性に着目して、有機ケイ素色素の増感色素として可能性を世界に先駆けて明らかにしてきた。そして、アルコキシシランカルバゾール色素を用いた電池において、有機系増感色素を用いた電池としては世界最高となる12.5%の光電変換効率を達成し、アルコキシシラン色素の増感色素としての高いポテンシャルを提示した。¹

2. 研究の目的

本研究では、世界最高の光起電圧と光電変換効率とを達成している実績を基礎に、アルコキシシラン増感色素ならびにセル構成要素の高度化を進め、一般的な乾電池の電圧である1.5Vに匹敵する光起電圧の実現、さらに、色素増感太陽電池の実用化の指標とされる光電変換効率15%の達成を目的とした。

3. 研究の方法

研究代表者らが世界最高の光起電圧の発生に成功しているアルコキシシランカルマリン色素について、²分子軌道計算による分子設計に基づき、新規増感色素を開発した。また、高い光電変換効率を与えるアルコキシシランカルバゾール色素について、¹色素吸着TiO₂電極に光吸収特性の異なるカルボン酸色素をさらに吸着させ、共増感効果の可能性を検討した。さらに、逆電子移動反応を効果的に抑制するための色素吸着TiO₂電極の表面処理法、光発電特性の改善に向けた電解液組成、対電極の構造等について、系統的に検討を進めた。

以上の研究展開により、目的の達成に向けて、色素増感太陽電池における光起電圧、光電変換効率の向上を目指した。

4. 研究成果

(1) 色素増感太陽電池の高光起電圧化

色素増感太陽電池に期待される光起電圧の理論限界(V_{exp})は、金属酸化物電極の擬フェルミ準位(近似的には、伝導帯の下端のエネルギーレベル E_{CB})と電解液中の酸化還元対のレドックスポテンシャルとの差によって決まる(図1)。研究代表者らは、光アノードを構成するアナターゼ型TiO₂にマグネシウムをドーピング(Mg/Ti molar ratio = 0.10)して E_{CB} を上昇させ、電解液のヨウ素系酸化還元対(I₃⁻/I⁻)を臭素系酸化還元対(Br₃⁻/Br⁻)に代え、増感色素として比較的大きなHOMO-LUMOギャップをもつクマリン系アルコキシシラン色素SFD-5を用いたセルにおいて、擬似太陽光照射下で1.21Vの開放電圧(光電流密度 $J = 0$ における光起電圧; V_{oc})を発生させることに成功している。²

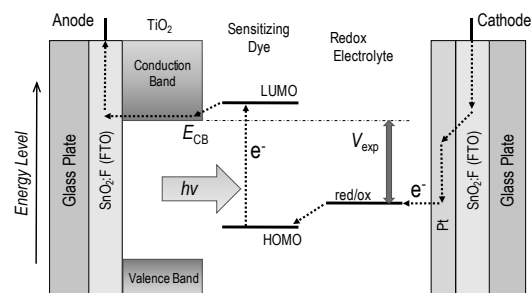


図1 色素増感太陽電池の発電機構の模式図。

そこで本研究では、より高い光電変換効率と、一般的な乾電池の電圧である1.5Vを目標に、新たな色素の開発と、Mg-doped TiO₂電極、電解液組成の検討を進めた。SFD-5のHOMOレベルはBr₃⁻/Br⁻のレドックスポテンシャルよりも約0.5V低く、この差は光電変換におけるエネルギー損失となる。そこで、クマリン骨格にオリゴチオフェンを導入して、 π 共役系の拡張によるHOMOレベルの上昇を試みた。この際、分子軌道計算から、単

純にオリゴチオフェンを導入した場合には HOMO レベルが過剰に上昇してしまうことが予想されたため、クマリン骨格とチオフェン環との共平面構造の形成を適度に阻害するために、クマリン骨格にメチル基を導入した。さらに、TiO₂ 電極表面と Br₃⁻ との接触を阻害し逆電子移動反応を抑制することを目的に、チオフェン環にアルキル鎖を導入し、得られたのが ADEKA-3 (図 2) である。ADEKA-3 の HOMO および LUMO レベルは、サイクリックボルタンメトリーならびにトルエン溶液中における ADEKA-3 の吸収発光スペクトルの解析から、それぞれ 1.18、-1.12 V (vs. NHE) と見積もられ、Mg-doped TiO₂ 電極ならびに Br₃⁻/Br⁻ 酸化還元対を用いたセルに適用可能であることが確認された(図 3)。

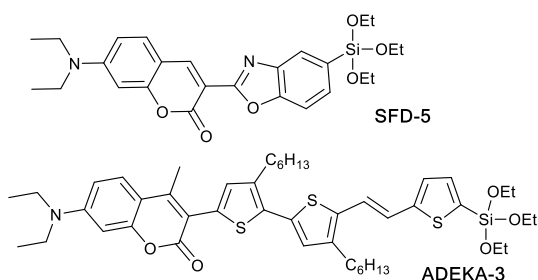


図 2 アルコキシシリルクマリン色素の分子構造。

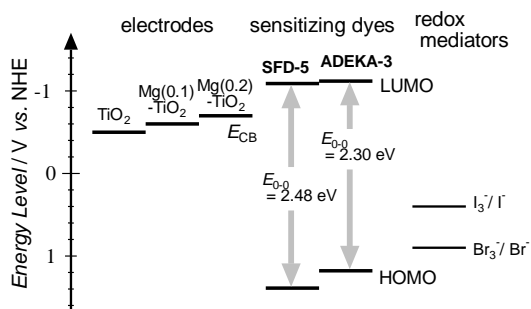


図 3 セルを構成する要素のエネルギーダイアグラム。

Mg-doped TiO₂ については、ソルボサーマル法による合成時の Mg/Ti のモル比を 0.10 から 0.20 へと増大させて、E_{CB} の上昇を図った。その結果、このマグネシウムのドーピング量を増大させた Mg-doped TiO₂ においても単相でアナターゼ構造が確認され、拡散反射スペクトルの解析から見積もられたバンドギャップは 3.4 eV に増大して、E_{CB} がアナターゼ型 TiO₂ に比べて 0.2 V 上昇することが確認された。

色素増感太陽電池においては、その構造から色素吸着 TiO₂ 電極が電解液と接している。このため、光励起色素から TiO₂ の伝導帯に注入された電子が、外部回路へ移動するのは逆に、電解液中の酸化還元対に移動する逆電子移動反応が起こってしまい、光起電圧を低下させる要因となっている。このため、色素を吸着させる前の TiO₂ 電極の表面を伝導帯

の準位がより高い酸化物の薄膜で被覆することや、吸着色素間の TiO₂ 電極表面を有機化合物で表面修飾して、逆電子移動反応を抑制しようとする試みがなされている。本研究では、逆電子移動反応を抑制するために Mg-doped TiO₂ 電極表面の MgO および Al₂O₃ による薄膜被覆を検討した。また、電解液に TiO₂ 電極への配位能を有する 4-tert-butylpyridine 等の添加剤を加えることで、TiO₂ 電極の E_{CB} が上昇して V_{oc} が高くなることが知られていることから、電解液には、アルコキシシラン色素が吸着した光アノードの高い耐水性を活かして、高い配位能と分子サイズが小さいことにより E_{CB} の上昇効果が大きいと期待される水を添加剤として加えた。その結果、光電変換効率 3.9%、V_{oc} = 1.45 V のセルを作製することに成功し、セルの J-V 特性を SFD-5 を用いたセルの結果と併せて図 4 に示す。セルの温度を室温から 5 °C まで低下させた場合には、電解液中の酸化還元対の拡散が遅くなり光電流密度が低下して光電変換効率は 3.7% へと低下するものの、同時に逆電子移動反応も遅れることにより V_{oc} は 1.50 V に達した。この 1.4 V を超える光起電圧は、これまでに報告されている色素増感太陽電池において最高値であるとともに、半導体、化合物型太陽電池を含めた単セル構造の太陽電池において最高水準にある。

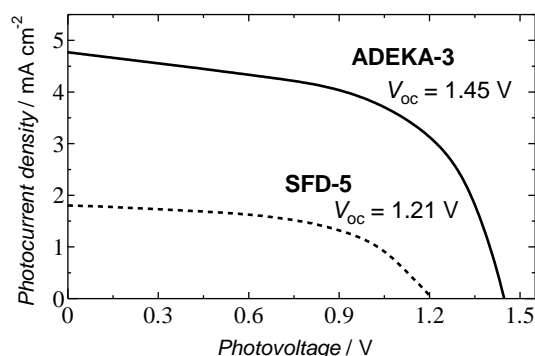


図 4 アルコキシシリルクマリン色素を用いたセルの擬似太陽光 (AM-1.5G, 100 mW cm⁻²) 照射下における J-V 特性。

(2) 色素増感太陽電池の高効率化

研究代表者らは、カルバゾール系アルコキシシラン色素 ADEKA-1 (図 5) を増感色素として用いたセルにおいて、12.5% の高い光電変換効率を達成している。¹ これは、ADEKA-1 吸着 TiO₂ 電極 (光アノード) の高い耐溶媒性により、光アノードに対するアルキル鎖長の異なる 8 種類のカルボン酸、ホスホン酸、およびトリアルコキシシランによるマルチキャッピング処理が可能で、逆電子移動反応が効果的に抑制された結果と理解される。この光アノードの化学的安定性は、キャッピング処理のみならず、光アノードに対するさらなる色素の吸着も可能にする。実際に、ADEKA-1 を吸着した TiO₂ 電極に、ADEKA-1 よりも

HOMO-LUMO ギャップが大きく ADEKA-1 に比べて短波長側に吸収極大をもつ SFD-5 を容易に吸着させることができる。この色素の複合化によりセルの短波長領域での光電変換特性が向上し、擬似太陽光照射下における光電変換効率は 12.5% から 12.8% へと増大することが見いだされた。³

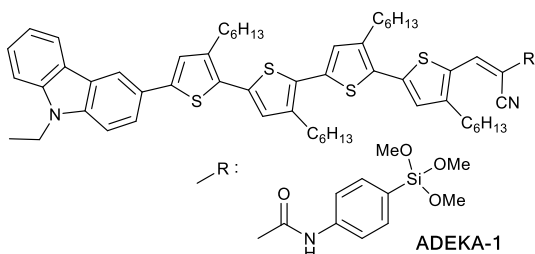


図5 カルバゾール系アルコキシシラン色素 ADEKA-1 の分子構造。

そこで本研究では、ADEKA-1 吸着 TiO_2 電極に吸着させる色素を、広く開発が進められているカルボン酸色素へと展開した。カルボン酸色素としては、SFD-5 の場合にならって ADEKA-1 よりも短波長領域の吸光特性に優れた LEG4、D35、L0、D131 (図6) を選び、ADEKA-1 とこれらカルボン酸色素の2種類の増感色素が吸着した光アノードを、また、電解液中の酸化還元対には I_3^-/I^- を用いてセルを作製し、光発電特性を検討した。

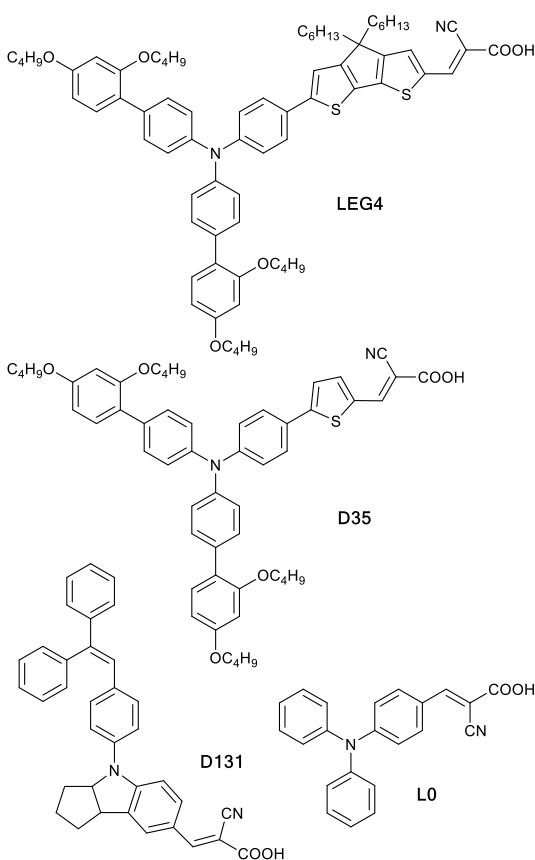


図6 ADEKA-1 吸着 TiO_2 電極に吸着させたカルボン酸色素の分子構造。

分光感度 (IPCE; 特定波長における入射光強度と光電流密度との比) 測定では、ADEKA-1 と D35、L0、D131 のいずれかのカルボン酸色素とを吸着させた光アノードを用いたセルは、ADEKA-1 および D35、L0、D131 をそれぞれ単独で吸着させた光アノードを用いたセルの場合の中間的な分光感度を示した。一方、ADEKA-1 と LEG4 とを吸着させた光アノードを用いたセルでは、分光感度が ADEKA-1 あるいは LEG4 のみが吸着した光アノードを用いたセルの場合に比べて、可視光の全波長領域において高くなる特異な傾向が観測された (図7)。この特異性の原因を探るために、LEG4、D35、L0、D131 の LUMO レベルを比較したところ、LEG4 のみが ADEKA-1 よりも LUMO レベルが低く、ADEKA-1 と LEG-4 の両者を吸着させた多孔質アルミナ膜においては、ADEKA-1 の蛍光が消光されて LEG4 の発光のみが観測された。また、分子軌道計算により、ADEKA-1 の LUMO においては TiO_2 電極に吸着するシリルアンカー部位近傍の電子密度が低いのに対して、LEG4 の LUMO ではカルボキシアンカー部位近傍の電子密度が高いことが明らかとなった。これは、色素の LUMO から TiO_2 電極の伝導帯への電子注入効率が ADEKA-1 に比べて LEG4 の方が高い可能性を示す。以上の検討により、ADEKA-1 と LEG4 とが吸着した光アノードを用いたセルにおいては、ADEKA-1 の光励起電子は TiO_2 電極上の近傍の LEG4 の LUMO へと移動し、LEG4 の TiO_2 電極への高い電子注入効率を反映して電子注入増強効果 (electron-injection enhancement effect) が発現し、高い IPCE が達成されたと考えられる。この ADEKA-1 と LEG4 とによる協調的光増感 (collaborative sensitization) により、セルの光電変換効率は 11.2% に達した。

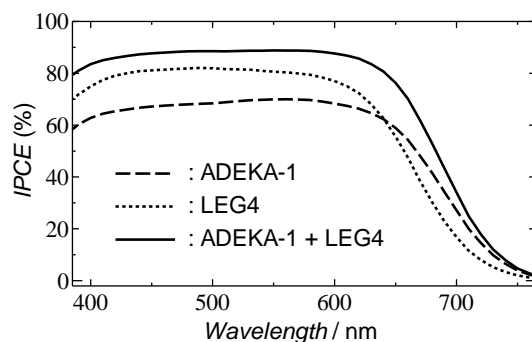


図7 ADEKA-1、LEG4、および ADEKA-1 と LEG4 を吸着させた TiO_2 電極を用いたセルの IPCE スペクトル。

ADEKA-1 と LEG4 との協調増感セルにおいて、光電変換効率をさらに向上させるために、高光起電圧化を検討した。このために、酸化還元対を I_3^-/I^- からレドックスポテンシャルの低い Co ビピリジル酸化還元対 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$ (phen = 1,10-phenanthroline; $E_{\text{redox}} = 0.62 \text{ V vs. NHE}$) に代えた。さらに、対電極における Co^{3+} の還元反応の促進を期待して、透明導電性ガラス電極の FTO

(フッ素ドーパ酸化スズ; SnO₂:F) 表面に金を蒸着し、その上にグラフェンのナノ小片 (graphene nanoplatelet; GNP) を堆積させた FTO/Au/GNP 構造をもつ電極を準備し、一般的な白金電極に代えて対電極として用いた。その結果、セルは擬似太陽光照射下において、18 mA cm⁻²を超える短絡電流と 1 V を超える開放電圧を与え (図 8)、単セル構造の色素増感太陽電池としては現在のところ世界最高となる 14.3% の光電変換効率を示した。さらに、擬似太陽光の照射光強度を 100 mW cm⁻² から 50 mW cm⁻² へと低下させた場合には、光電流密度に対する酸化還元対 [Co(phen)₃]^{3+/2+} の移動限界からの制限が緩和され、光電変換効率は 14.7% に達した。

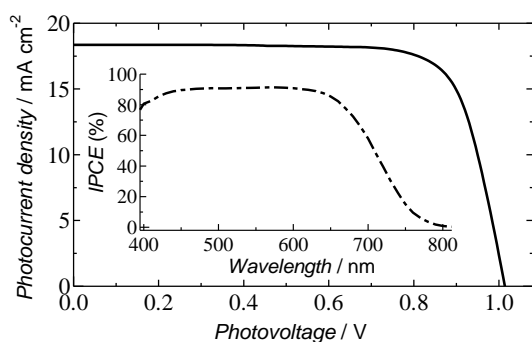


図 8 ADEKA-1 と LEG4 との協調的光増感により 14.3% の光電変換効率を示したセルの擬似太陽光照射下における *J-V* 特性、および *IPCE* スペクトル。

この結果は、色素増感太陽電池の高効率化に対する協調的光増感の有効性を明示しており、アルコキシシラン色素とカルボン酸色素との複合化には、さらなる可能性が期待される。

<引用文献>

- ① K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, T. Otsuka, T. Kyomen, M. Unno and M. Hanaya, An achievement of over 12 percent efficiency in an organic dye-sensitized solar cell, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 6379–6381
- ② K. Kakiage, T. Tokutome, S. Iwamoto, T. Kyomen and M. Hanaya, Fabrication of a dye-sensitized solar cell containing Mg-doped TiO₂ electrode and a Br₃⁻/Br⁻ redox mediator with a high open-circuit photovoltage of 1.21 V, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 179–180
- ③ K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, T. Kyomen and M. Hanaya, Fabrication of a high-performance dye-sensitized solar cell with 12.8% conversion efficiency using organic silyl-anchor dyes, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 6315–6317

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Minoru Mashimo, Toru Kyomen, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya, Effect of Surface Modification to Photoanodes in Alkoxysilyl Dye-sensitized Solar Cells on the Photovoltaic Performance, *Key Engineering Materials*, 査読有、2018、in press.
- ② 花屋 実、有機ケイ素色素を用いた高効率色素増感太陽電池の開発、*Electrochemistry*、査読有、Vol. 85、2017、pp. 415–420
DOI:10.5796/electrochemistry.85.415
- ③ Jun-ichi Fujisawa, Takumi Eda, Giacomo Giorgi, Minoru Hanaya, Visible-to-Near-IR Wide-Range Light Harvesting by Interfacial Charge-Transfer Transitions between TiO₂ and *p*-Aminophenol and Evidence of Direct Electron Injection to the Conduction Band of TiO₂, *J. Phys. Chem. C*、査読有、Vol. 121、2017、pp. 18710–18716
DOI:10.1021/acs.jpcc.7b06012
- ④ Kenji Kakiage, Hiroyuki Osada, Yohei Aoyama, Toru Yano, Keiji Oya, Shinji Iwamoto, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya, Achievement of over 1.4 V photovoltage in a dye-sensitized solar cell by the application of a silyl-anchor coumarin dye, *Scientific Reports*、査読有、Vol. 6、2016、35888
DOI:10.1038/srep35888
- ⑤ Jun-ichi Fujisawa, Ayumi Osawa, Minoru Hanaya, A strategy to minimize the energy offset in carrier injection from excited dyes to inorganic semiconductors for efficient dye-sensitized solar energy conversion, *Phys. Chem. Chem. Phys.*、査読有、Vol. 18、2016、pp. 22244–22253
DOI:10.1039/c6cp04133g
- ⑥ Kenji Kakiage, Takuro Abe, Masaki Yamamura, Toru Kyomen, Masafumi Unno, Minoru Hanaya, Effect of the Introduction of a CF₃ Group to a Silyl-Anchor Azobenzene Dye on Sensitization Property in Dye-Sensitized Solar Cells, *Key Engineering Materials*、査読有、Vol. 698、2016、pp. 27–31
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.698.27

- ⑦ Kenji Kakiage, Yohei Aoyama, Toru Yano, Keiji Oya, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya、Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes、Chemical Communications、査読有、Vol. 51、2015、pp. 15894–15897
DOI:10.1039/c5cc06759f
- ⑧ Jun-ichi Fujisawa、Ryuki Muroga、Minoru Hanaya、Interfacial charge-transfer transitions in a TiO₂-benzenedithiol complex with Ti-S-C linkages、Phys. Chem. Chem. Phys.、査読有、Vol. 17、2015、pp. 29867–29873
DOI:10.1039/c5cp05046d
- ⑨ Jun-ichi Fujisawa、Morio Nagata、Minoru Hanaya、Charge-transfer complex versus σ -complex formed between TiO₂ and bis(dicyanomethylene) electron acceptors、Phys. Chem. Chem. Phys.、査読有、Vol. 17、2015、pp. 27343–27356
DOI:10.1039/c5cp04456a

[学会発表] (計10件)

- ① Minoru Hanaya、Development of Dye-sensitized Solar Cells by using Silyl-anchor Dyes、International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV 17) (招待講演)、2017年
- ② Minoru Hanaya、Development of Dye-sensitized Solar Cells by using Silyl-anchor Dyes、化学系学協会東北大会 (招待講演)、2017年
- ③ Minoru Hanaya、Highly-efficient Dye-sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-anchor and Carboxy-anchor Dyes、26th IUPAC International Symposium on Photochemistry (招待講演)、2016年
- ④ Minoru Hanaya、Development of Dye-sensitized Solar Cells with Alkoxysilyl Dyes、The North American Calorimetry Conference (CALCON) 2016 (招待講演)、2016年
- ⑤ Minoru Hanaya、Development of Dye-sensitized Solar Cell by using Silyl-anchor Dyes、The 33rd International Korea-Japan Seminar on Ceramics (招待講演)、2016年

- ⑥ Kenji Kakiage, Hiroyuki Osada, Yohei Aoyama, Toru Yano, Keiji Oya, Shinji Iwamoto, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya、Achievement of Over 1.4 V Photovoltage in a Dye-sensitized Solar Cell by the Application of a Silyl-anchor Coumarin Dye、8th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering、2016年
- ⑦ K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, T. Kyomen, M. Hanaya、Development of High Performance Dye-sensitized Solar Cells by Using Alkoxysilyl Dyes as Photosensitizers、Photovoltaic Technical Conference 2015、2015年
- ⑧ K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa、M. Hanaya、Highly-efficient Dye-sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-anchor and Carboxy-anchor Dyes、The 5th International Symposium on Element Innovation、2015年
- ⑨ J. Fujisawa、M. Hanaya、A New Energy Conversion Mechanism for Efficient Solar Cells、The 5th International Symposium on Element Innovation、2015年
- ⑩ 藤沢 潤一、花屋 実、界面電荷移動遷移による高効率光エネルギー変換のための原理的指針、光化学討論会、2015年

[その他]

ホームページ等
<http://bussei-kagaku.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

花屋 実 (HANAYA, Minoru)
群馬大学・大学院理工学府・教授
研究者番号：50228516

(2) 研究分担者

藤沢 潤一 (FUJISAWA, Jyun-ichi)
群馬大学・大学院理工学府・准教授
研究者番号：20342842