

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288089

研究課題名(和文)色素増感太陽電池における電子移動機構の完全解明

研究課題名(英文)Charge transfer mechanism in dye-sensitized solar cells

研究代表者

森 正悟 (MORI, Shogo)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：10419418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：色素増感太陽電池(DSC)は酸化物と有機色素と電解液から構成されており、光照射下の色素中で生成した励起電子とホールはそれぞれ半導体と電解質へ移動する。この電荷分離に必要なエネルギーが大きいことがDSCの問題であるが、本研究では電荷分離機構を解明し、主に低エネルギー損失色素の設計指針の提案を目的とした。そのために系統的に構造の異なる色素を合成し、それを用いたDSCの電子移動速度を測定したところ、色素のドナー部位の物理的な大きさ、共役の長さ、部分電荷の位置が大きく影響を与えることが分かった。また吸着角度に関しては直感とは異なる結果が得られた。これらの結果から高効率色素の構造について考察した。

研究成果の概要(英文)：Dye-sensitized solar cells (DSCs) consist of a metal oxide electrode, organic dyes, and an electrolyte solution. Under light irradiation, photo-excited electrons in the dyes are injected into the oxides, and oxidized dyes are reduced by redox couples in the electrolyte solution. For the charge separation, present DSCs lose a lot of energy. The aim of this study is to elucidate the charge separation mechanism and to propose dye structures minimizing the energy loss. Along the aim, we designed and synthesized several series of dyes whose structures were systematically varied. Charge transfer kinetics of DSCs employing these dyes was measured. We found that the physical size of donor moiety, conjugation length, and location of partial charges of dyes influenced the kinetics significantly. The effect of adsorption angle was different from intuitive hypothesis. Based on these, we discussed the dye structures for highly efficient DSCs.

研究分野：光物理化学

キーワード：界面電子移動 再結合寿命

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池(DSC)は主に酸化チタン、金属錯体色素、ヨウ素電解液から構成され、アモルファスシリコン太陽電池に匹敵するエネルギー変換効率を達成している。その高い変換効率と安価に製造できる期待から世界中で研究開発が行われていた。DSCの変換効率と構成材料は過去約20年の間ほぼ変化がなかったが、2011年グレッツェルらはポルフィリン色素、有機色素、コバルト錯体レドックス対を組み合わせるにより変換効率の向上(約11%から12%への向上)に成功した。一方DSCから派生したペロブスカイト薄膜太陽電池が2013年には15%を達成し、多くのDSC研究者がペロブスカイト型に軸を移しつつあった。この理由として、研究期間に対するDSCの変換効率の向上率が非常に低いこと、動作原理に未解明な部分が多いため確固たる設計指針が持てない(または現在理解されている動作機構から設計できる材料では高い変換効率達成の期待が低い)ことがあげられる。

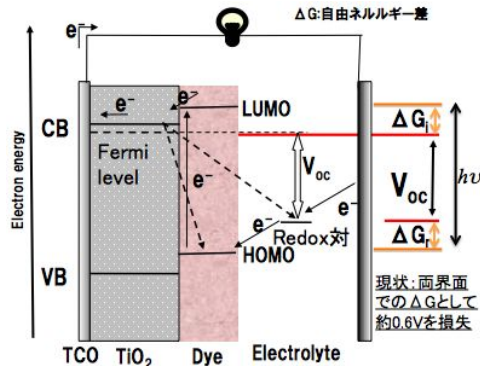


図1. 色素増感太陽電池における半導体/色素/電解液界面での電荷分離過程。

図1に色素増感太陽電池における電荷分離過程と再結合過程を示す。電荷分離は色素から半導体への注入とレドックス対による色素カチオンの還元のプロセスから構成される。注入は色素内での緩和や色素から電解質への移動に比べ、十分速く起きる必要がある。また色素の還元は酸化チタンに注入された電子よりも、電解液中のレドックス対によって行われる必要がある。望ましい速度で注入と還元を起こさせるためには、経験上色素のLUMO準位と半導体伝導帯下端準位のエネルギー差には約0.2 eVが、色素のHOMO準位とレドックス対の酸化還元準位の差には約0.4~0.6 eVが必要であった。上記のコバルト錯体レドックス対による変換効率の向上は、この還元に必要なエネルギーの低減に成功したためである。しかしながら変換効率24%を達成するためにはさらなる大幅な低減が必要である。またその為にはヨウ素レドックス対を用いた系では問題にならない半導体から色素への再結合の抑制も重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では色素増感太陽電池における重要な過程である、色素から半導体への電子注入機構と、注入によって生成した色素カチオンの還元機構の解明を含めた、動作機構の完全解明を目的とする。研究代表者がいまままでに発見した経験則に従わない電荷移動現象の解明を切り口に、電荷移動機構の完全解明を成し遂げ、現状構成のDSCにおいて考えられる最大エネルギー変換効率24%を達成する指針を提案する。

3. 研究の方法

仮説に基づいて設計した系統的に異なる構造を持つ色素を合成し、それらの色素を用いたDSC中の電子移動速度を過渡吸収、過渡電圧、過渡電流から測定する。DFT計算の結果も踏まえて矛盾の無い動作機構モデルを構築し、さらにそのモデルを検証する色素を合成し、測定結果からモデルを評価する。

4. 研究成果

(1) ドナーの立体構造

DSCのために合成された有機色素の多くは3つの部位(アクセプター、共役ブリッジ、ドナー)から構成されており、平面構造を持つ。研究代表者は近年立体的なドナー構造が色素の還元速度を大幅に速めることを発見した(JPCC, 120, 3612, 2016)。そのような構造を持つドナー部位を、平面構造を持つポルフィリンに付加した色素を合成したところ(図2)、ポルフィリンに生成したホールはポルフィリンからドナー部位に移動しその後電解液中のレドックス対に移動した。その速度はポルフィリンから直接移動する速度よりも速かった(発表論文)。この結果は、レドックス対からみた色素の衝突断面積が電子軌道のエネルギー差よりも大きな効果を持つ場合があることを示した。

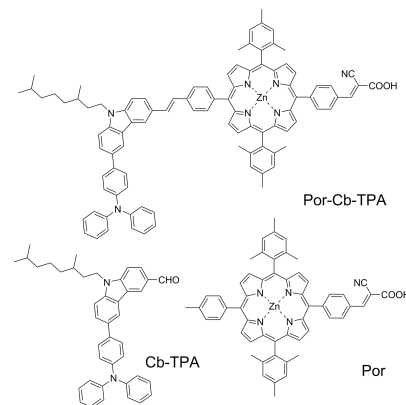


図2. ポルフィリン色素の構造とそれに付加した立体部位の構造. Por-Cb-TPAはPorよりも還元速度が速い。

(2) 共役の長さ

近赤外光まで吸収するメタルフリー有機色素は共役ブリッジが長いものが多く、全体として長さが3 nm程になる色素も使われて

いる。電子移動の観点から見ると、長い分子における溶媒の再配向エネルギーは低下するため、色素の還元速度は長い方が速くなると考えられる。しかし今回 共役の長さが異なる色素とさまざまな酸化還元電位を持つコバルト錯体の組み合わせで酸化状態の色素の還元速度を測定したところ(図3)、自由エネルギー差がほぼ同じでも共役が短い方が還元速度が速かった。一見マールカス理論と異なる結果が得られたが、カップリング項が小さい色素では大きい可能性と、これらの色素の吸着密度が高いために、溶媒の効果が異なっていたことが考えられる。

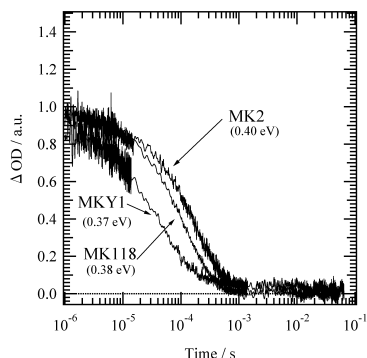


図3. 共役の長さが異なる色素のコバルト錯体による還元速度の比較. 括弧内の数値はコバルト錯体と色素のエネルギー差. MKY1<MK118<MK2の順で共役が長くなる。

(3) 吸着角度

酸化物に対して色素が垂直または水平に吸着することによって、酸化物中の電子が酸化状態の色素に戻るまでの時間は異なると考えられる。また垂直に吸着することが期待される色素においても、実際は酸化物表面で揺れていることが考えられ、色素の構造を精密に設計するためには吸着角度と電子移動速度の関係を明らかにする必要がある。

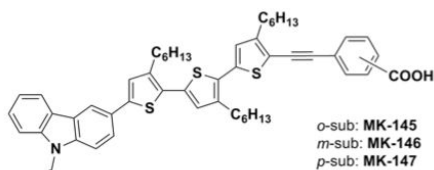


図4. 吸着基の位置の異なる色素の構造. DFT 計算から酸化チタン上では MK-147 はほぼ垂直に、MK-145 は水平に吸着している。

そこで図4に示す構造の色素を合成し、電子移動速度を測定したところ、レドックス対による還元は水平に吸着した色素が速く、酸化チタンに注入した電子による還元は角度に依存しない結果が得られた(図5)。以前にも我々はフタロシアニン色素が水平に吸着することは酸化状態の色素との再結合速度にとって不利にならないことを報告しており(JPCC, 118, 17205, 2014)、今回の結果からも吸着角度と電子移動速度の間には直接的な相関は無いことが分かった。

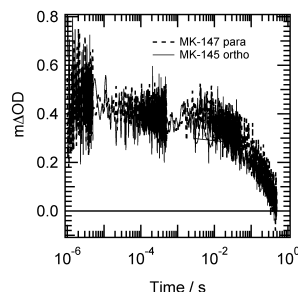


図5. 酸化チタンへの吸着角度の異なる色素の過渡吸収測定結果. レドックス対を含まない電解液を用いてセルを作製した。

(4) 吸着基付近の部分電荷

色素から酸化物半導体に電子注入するためには共役でつながっていることが必要条件であると考えられているが、共役でつながっていない色素でも高い注入効率を示す色素も存在する。トンネル効果は距離と障壁高さに依存するため、障壁高さを制御する目的で、色素の吸着基付近に電荷密度の異なる原子を付加した色素を合成した(図6)。その結果色素の HOMO と LUMO の準位と分子中の軌道の位置がほぼ変わらないにもかかわらず、吸着基付近に負電荷を持つ色素の性能が著しく低かった。酸化チタンの伝導帯下端電位はその色素に対してむしろ注入を促進する位置にあり、トンネル障壁が、低い性能の原因であると考えられる。現在酸化チタン上の色素の DFT 計算を行っており、今後計算結果から上記の考察の検証を行う。

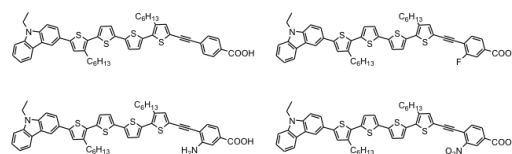


図6. 色素の吸着基近傍の部分電荷が異なる色素の構造。

(5) 電解液側の色素の部分電荷

以前研究代表者は色素分子中で強く負に帯電した原子が電解液中のリチウムカチオンを引きつけ、そのリチウムがヨウ素レドックス対を引き寄せるために酸化物半導体中の電子寿命が短くなることを報告した(JACS, 130, 17874, 2008)。今回は同じ効果を用いて色素の還元を速めるために、色素分子のドナー部位に部分電荷を持つ分子をアルキル鎖でぶらさげる構造を考案した(図7)。

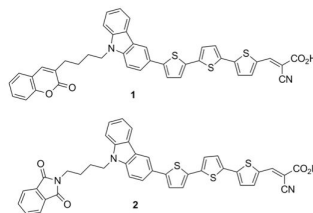


図7. 色素の電解液側のレドックス対濃度を高めることを目的とした色素の構造。

実際に分子を合成し、DSC を作製したところ、部分電荷の効果は見られた。現在その効果が意図したものになっていることを確かめている。

(6)色素から電解質への電子移動

色素分子とレドックス対の間の分子間力が、酸化物半導体表面のレドックス対濃度を上げ、その結果電子寿命が短くなることを研究代表者は以前に報告しているが(Langmuir, 26, 2592, 2010)、そのような効果が Ru 錯体色素とコバルト錯体レドックス対では著しいことが分かり、さらに色素から直接レドックス対へ電子移動することを強く示唆する実験結果が得られた(図8)(研究論文)

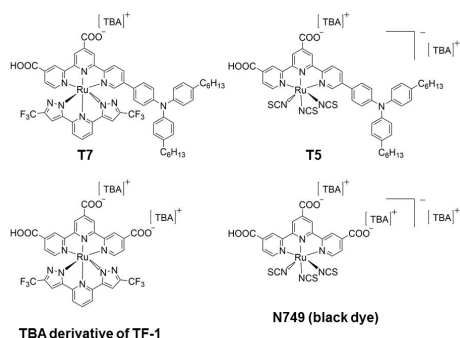


図8.コバルト錯体レドックス対との分子間力を低減させることを目的とした色素(T7,T5)と過去に報告された色素の構造。

(7)酸化亜鉛と酸化スズ電極

一般的に酸化チタン電極がDSCの多孔質電極に用いられているが、酸化亜鉛は電極形状の制御が比較的容易であり、また酸化スズは伝導帯下端電位が酸化チタンよりも正側にあるため、長波長光を吸収する色素に対して有用である。しかしこれら酸化物を用いたDSCの性能は酸化チタンを用いたものより低く、今まであまり注目されていなかった。今回様々な色素とコバルト錯体レドックス対を用いて作製したところ、D35色素を用いたときに電子寿命が1秒を超えることがあり、酸化チタンよりも酸化亜鉛を用いた方が開放電圧が高くなるケースがあることが分かった。色素の微妙な吸着量の変化で、その色素の効果が大きく下がることも分かり、単純なブロック効果では説明できないように見える。また酸化スズでもかなり電子寿命が長くなり、酸化スズを用いたDSCの中ではおそらく最も高い開放電圧が得られた(図9)。D35色素は比較的短波長の光しか吸収することができないが、現在D35と同じドナー部位を持つがより長波長まで吸収できる色素を用いて、高効率化と、また長い電子寿命が得られた詳しい原因を明らかにしようとしている。

(8)2017年におけるDSCの現状

この研究が始まった2014年ではまだ比較的

DSCの研究が行われていたが、2017年においては学会での発表はほとんど見かけなくなった。かろうじてCu錯体をレドックス対に用いて高電圧を目指す研究と固体DSCの研究発表を見るくらいである。一方ペロブスカイト型太陽電池の研究は盛んであるが、CdTe太陽電池よりも製造コストを下げることは難しいかもしれない。そこで他の太陽電池とのタンデムによる高効率化が検討されているようである。

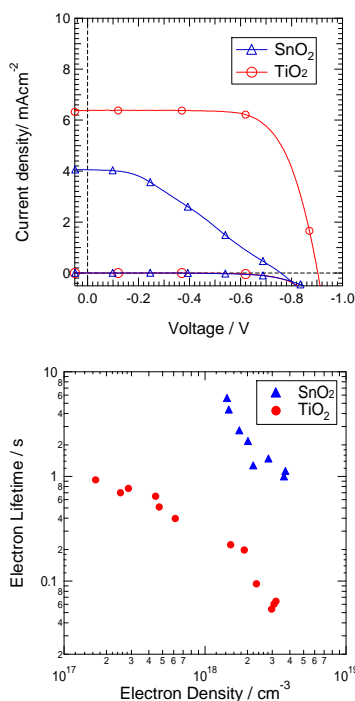


図9.二つの半導体電極に対して有機色素(D35)とコバルト錯体レドックス対を含む電解液を用いて作製したDSCのIV特性と電極中の電子寿命。

(9)今後の展望

今回の研究成果として、いままで具体的に考えられていなかったさまざまな因子が色素の還元速度に影響を与えることが分かり、電荷分離に必要なエネルギーを低減させる方法を具体的に考えるための手段がいくつか示された。さらに酸化スズでも高い開放電圧が得られる組み合わせが得られ、タンデムDSCに向けた前進が見られた。有機材料は固体材料に比べて電子物性の制御が容易であり、今後タンデム化やその他の第3世代型太陽電池の実現に向けてまだまだ期待が持てると考えられる。

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3件)

T.Kono, N. Masaki, M. Nishikawa, R. Tamura, H. Matsuzaki, M. Kimura, S. Mori, Interfacial charge transfer in dye-sensitized solar cells using SCN-free

terpyridine-coordinated Ru Complex dye and Co complex redox couples, ACS Applied, Materials & Interfaces, 8, 16677-16683, 2016, 査読有

DOI:10.1021/acsami.6b03712

L. Zhao, P. Wagner, J. E. Barnsley, T. M. Clarke, K. C. Gordon, S. Mori, A. J. Mozer, Enhancement of dye regeneration kinetics in dichromophoric porphyrin - carbazole triphenylamine dyes influenced by more exposed radical cation orbitals, Chemical Science, 7, 3506-3516, 2016, 査読有

DOI:10.1039/c6sc00429f

S. Yamamoto, S. Mori, P. Wagner, A. J. Mozer, M. Kimura, A Novel Covalently Linked Zn Phthalocyanine-Zn Porphyrin dyad for Dye-Sensitized Solar Cells, Israel Journal of Chemistry, 56, 175-180, 2016, 査読有

DOI:10.1002/ijch.201500023

〔学会発表〕(計 8 件)

K. Mizuho, N. Koumura, M. Kimura, S. Mori, Effect of dye structure on the regeneration kinetics in dye-sensitized solar cells, AP-HOPV, 2017.2.3-4, 横浜, パシフィコ横浜

H. Saguchi, N. Koumura, S. Mori, Relationship between the reduction kinetics of dye cation and adsorption angle of the dye for dye-sensitized solar cells, AP-HOPV, 2017.2.3-4, 横浜, パシフィコ横浜

森正悟 色素増感太陽電池における電子移動の制御方法と向上の余地, 高分子学会有機エレクトロニクス研究会, 2016.10.13, 東京, 東京工業大学

S. Mori, Scattering cross section as a parameter to control the reduction kinetics of oxidized dye in dye-sensitized solar cells, XXV International Materials Research Congress, 2016.8.14-19, Cancun, Mexico

S. Mori, How to achieve more than 15% efficiency for dye-sensitized solar cells, Nano Korea, 2016.7.13-15, Seoul, Korea

S. Mori, J. Ogawa, N. Koumura, M. Kimura, How to control the reduction kinetics of dye cation in dye-sensitized solar cells, HOPV2015, 2015.5.10-13, Rome, Italy

S. Mori, J. Ogawa, N. Koumura, M. Kimura, Factors controlling the reduction rate of dye cation in dye-sensitized solar cells, ECS meeting, 2015.5.24-28, Chicago, U.S.A.

森正悟、高効率色素増感太陽電池に向けた電荷移動制御、日本化学会第 95 春季年会、2015.3.26-29, 千葉, 日本大学理工学部船橋キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 正悟 (MORI, Shogo)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授
研究者番号：10419418

(2) 研究分担者

木村 睦 (KIMURA, Mutsumi)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授
研究者番号：60273075

西井 良典 (NISHII, Yoshinori)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授
研究者番号：40332259

船木 敬 (FUNAKI, Takashi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・主任研究員
研究者番号：80450659

甲村 長利 (KOURURA, Nagatoshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・研究グループ長
研究者番号：00356966