

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05889

研究課題名(和文)量子化学計算による色素増感太陽電池の開放電圧支配要因解明と配位子デザイン

研究課題名(英文)Computational approach to investigating effects of molecular structures in dye-sensitized solar cells on open-circuit photovoltage to design the structures such as ligand of sensitizer complex

研究代表者

草間 仁(KUSAMA, Hitoshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・上級主任研究員

研究者番号：70356913

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：配位子構造等の異なる金属錯体や有機色素の量子化学計算を行い、色素増感太陽電池の開放電圧に及ぼす因子を解明した。n型(p型)酸化物半導体表面に近い色素部位で電解質溶液に存在する電子受容(供与)体と相互作用しやすいことが、酸化物半導体からの逆電子(正孔)移動を促進し開放電圧を低下させる大きな因子の1つであることを見いだした。逆移動を抑制し高い開放電圧を得るための新たな増感色素構造を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

p型酸化物半導体へ注入された正孔と電解質中の電子供与体との再結合機構を明らかにすると共に、p型色素増感太陽電池における色素還元体の再酸化機構を初めて提案した点で学術的意義は大きい。さらに、太陽電池のみならず水分解水素製造による水素エネルギー分野などへの応用が考えられ、将来的に再生可能エネルギーを普及拡大するという社会的意義も認められる研究成果である。

研究成果の概要(英文)：Factors associated with the open-circuit photovoltage (V_{oc}) of dye-sensitized solar cells (DSSCs) were computationally investigated using density functional theory (DFT). For the n-type (p-type) DSSCs, intermolecular interactions of dye with electron acceptor (donor) such as iodine molecule (anion radical) can accelerate the recombination process by changing the concentration of the electron acceptor (donor) near the n-type (p-type) semiconductor surface such as TiO_2 (NiO). The closer the binding site of the acceptor (donor) to the semiconductor surface, the faster will be the recombination of injected electrons (holes) in the semiconductor with the acceptor (donor) in the electrolyte, decreasing V_{oc} . Based on the computational findings, we showed a new molecular design of dye for better V_{oc} in DSSCs.

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：色素増感太陽電池 量子化学計算 構造物性相関 増感色素 レドックス 分子間相互作用

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は太陽光で励起された増感色素分子から、結合している酸化チタン (TiO_2) 電極への電子移動を起こさせ、それを電流として取り出す。電子を失った色素酸化体はレドックス電解質から電子を受け取り再還元される。レドックスの酸化還元電位と TiO_2 のフェルミレベルとの差が理論開放電圧であるが、ヨウ素、臭素、コバルト錯体、及び有機化合物系など如何なるレドックス対を用いても理論開放電圧を達成した実験例はない。 TiO_2 とヨウ素レドックスを用いた色素増感太陽電池の理論開放電圧 0.9 V を達成できれば、最も一般的な太陽電池である単結晶シリコンセルの開放電圧 0.7 V を上回り、太陽電池の選択肢拡大とさらなる普及を図ることが出来る。また、より正の酸化還元電位をもつ臭素やコバルト錯体、有機化合物系レドックス対を用いることで、1.6 V 以上の非常に大きな開放電圧を必要とする太陽光での水分解水素製造技術の実用化も期待できる。ところが、増感色素自体が理論開放電圧の達成を阻害する要因、及び改良すべき色素構造についてはほとんど分かっていない。

2. 研究の目的

配位子構造等の異なる金属錯体や有機色素、レドックス種、および増感色素 - レドックス種複合体の量子化学計算を行い、色素増感太陽電池の開放電圧に及ぼす因子を解明する(構造物性相関)。本研究によって開放電圧損失がない新たな増感色素構造が明らかになると期待される。

3. 研究の方法

まず、密度汎関数法により孤立増感色素分子やレドックス分子の量子化学計算を行う。量子化学計算で得られた物性情報と開放電圧実験値との構造物性相関解析を行う。次に、先に得られた孤立分子構造を用いて増感色素 - レドックス複合体の量子化学計算を行い、得られた物性情報と開放電圧実験値との構造物性相関解析を行う。最後に、得られた構造物性相関関係に基づき高い開放電圧を与える新たな増感色素構造をデザインする。

4. 研究成果

(1) 金属錯体増感色素におけるドナー性配位子の影響

ピリジン誘導体などドナー性配位子の異なる(図1赤部分)4つのルテニウム錯体増感色素について量子化学計算を行った。ヨウ素レドックス種との分子間相互作用形態が大きく異なることが分かり、ヨウ素レドックスによる色素酸化体の再還元機構に影響を及ぼすことが示唆された。取り得る再還元機構の種類が多いほど高い開放電圧や短絡電流密度、光電変換効率が得られるという実験結果を説明することが出来た。ドナー性配位子の新たな設計指針に向けた知見を得た。

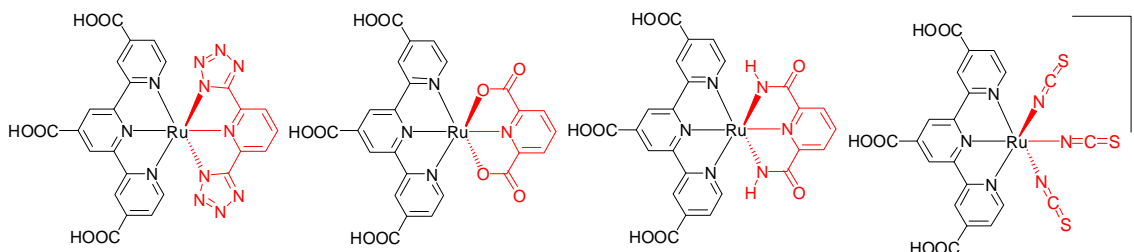


図1 ターピリジン系ルテニウム錯体増感色素の構造

(2) p型増感色素の再酸化機構解明

代表的なp型増感色素(図2)とヨウ素レドックス種との分子間相互作用に関する量子化学計算を行った。いずれの増感色素でも、 I_3^- は I_2^- と I^- とに解離して増感色素還元体と相互作用した。 I_2^- も2つの I^- に解離して増感色素還元体と相互作用した。一方 I_2 は解離せず相互作用したが、 I_2^- に変化した。

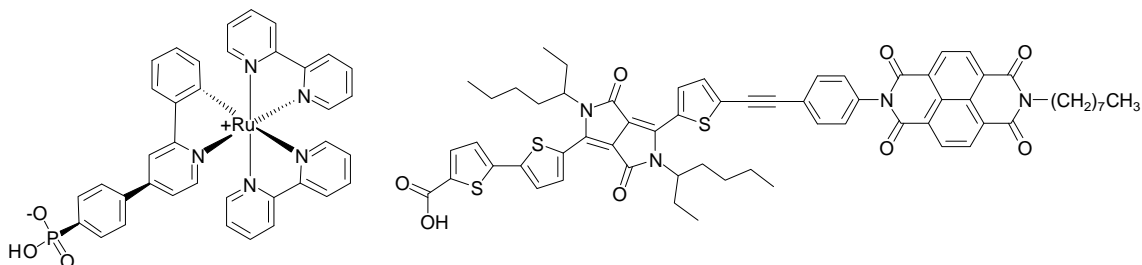
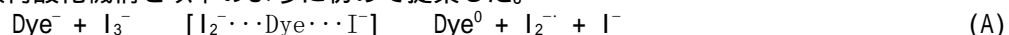
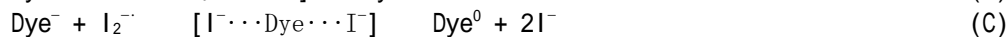
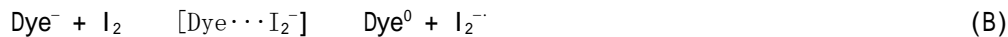


図2 p型増感色素の構造

以上の量子化学計算結果から、ヨウ素レドックスによる3種類(A-C)の異なる1電子移動p型増感色素再酸化機構を以下のように初めて提案した。





(3) タンデムレドックス型色素増感太陽電池の動作機構と新規増感色素の提案

トリス(4-メトキシフェニル)アミン (図 3 a) レドックス種と、有機増感色素 (図 3 b)、ルテニウム錯体増感色素 (図 3 c - e) 及びコバルト錯体 (図 3 f) レドックスとの分子間相互作用に関する量子化学計算を行った。分子 a と b - e 酸化体との相互作用によって電荷・スピンは完全に移動することがわかり、1 電子移動再還元機構を証明した。得られた分子間相互作用の形態から、光励起された増感色素から酸化半導体へ注入された電子と a のカチオンラジカル種との再結合反応を抑制し、開放電圧損失がなく色素増感太陽電池の発電性能を向上させる新たなルテニウム錯体増感色素構造を提案した (図 3 g)。また、レドックス f との分子間相互作用により a のカチオンラジカル種が 1 電子移動にて再還元されるという、タンデムレドックス型色素増感太陽電池の動作機構を解明した。

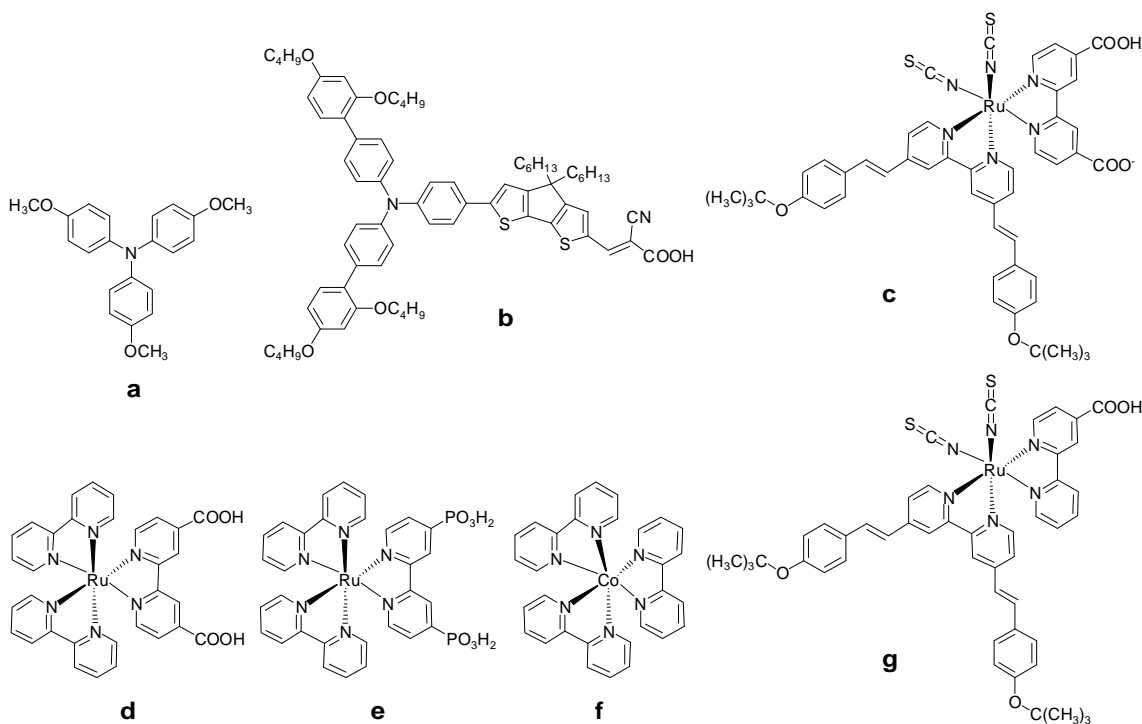


図 3 レドックス、有機増感色素、およびルテニウム錯体増感色素の構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kusama Hitoshi	4. 巻 357
2. 論文標題 Interaction between dyes and iodide mediators in p-type dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 60~71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2018.02.024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kusama Hitoshi	4. 巻 365
2. 論文標題 Comparative study on the interactions of sulfide and iodine mediators with a dye in p-type dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 110~118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2018.07.041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kusama Hitoshi	4. 巻 344
2. 論文標題 Interactions Between Thiocyanate-Free Bis-Tridentate Ru Complexes and Iodide in Dye-Sensitized Solar Cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 134~142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2017.04.030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kusama Hitoshi	4. 巻 349
2. 論文標題 Interaction between disulfide/thiolate mediators and ruthenium complex in dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 207~215
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2017.09.035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kusama Hitoshi	4. 巻 376
2. 論文標題 Interaction between dyes and SeCN--(SeCN)2 redox mediator in dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 255 ~ 262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2019.03.022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kusama Hitoshi	4. 巻 387
2. 論文標題 Interaction of tris(4-anisyl)amine mediator in dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112150 ~ 112150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2019.112150	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 草間 仁
2. 発表標題 ジスルフィド / チオレートレドックスに関する計算化学的研究
3. 学会等名 AIST太陽光発電研究成果報告会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 草間 仁
2. 発表標題 色素増感太陽電池におけるTEMPOとヨウ素レドックスの計算化学的研究
3. 学会等名 AIST太陽光発電研究成果報告会2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 草間 仁
2. 発表標題 p型色素増感太陽電池における色素還元体の再酸化機構
3. 学会等名 AIST太陽光発電研究成果報告会2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考