

次世代低価格有機色素増感型太陽電池の創出

Invention of Novel Next-Generation Cost-Effective

Organic-Dye-Sensitized Solar Cells

研究代表者 兵庫県立大学大学院工学研究科電気系工学専攻 准教授 伊藤省吾

Department of Electrical Engineering and Computer Sciences,
Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Seigo ITO

要旨

現行のシリコン太陽電池からなる250万円程度の発電システムを購入して家屋上に乗せてもそこから生じる電力利益総額がシステム購入料金を越すためには約30年かかり、元が取れて利益が出るまでに家屋の耐久年数を越してしまうため、結局損をする状態である。つまり、シリコン太陽電池は非常に高額であり、再生可能社会のためのエネルギーにはなっていない。そこで、低価格な次世代太陽電池の候補である「色素増感型太陽電池」の実用化を目指した開発研究が急務である。この色素増感型太陽電池の実用化が達成されれば、現在使用されている化石エネルギーの使用を大きく抑えられることになり、大気中のCO₂の削減に大きく貢献できるものである。現在最高効率の色素増感型太陽電池はRu金属錯体色素を使用したものであるが、Ru金属が非常に高価であることから、安価な太陽電池にするには不向きであることが挙げられる。そこで、Ru金属を使用せずに、有機色素を使用した色素増感型太陽電池の開発が期待される。現在の有機色素による色素増感型太陽電池の効率に関しては、申請者伊藤が昨年報告した9.03%の変換効率のものが最高であるが、実用化にはそのさらなる効率の向上がカギとなる。当プロジェクトでは、共同研究先である三菱製紙・ケミクレアが作製する新型有機色素を使用して、変換効率が10%を超える色素増感型太陽電池の開発研究を行う。

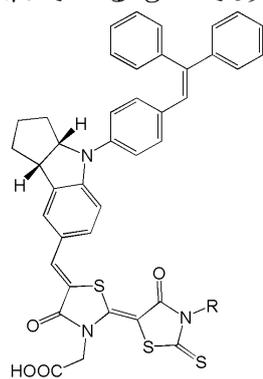
Dye-sensitized solar cells (DSCs) have been investigated extensively as potential candidates for renewable-energy systems. By using ruthenium complexes through novel molecular design, my group has reported DSCs with the highest photoenergy-conversion efficiency (η) of over 11% for AM1.5-simulated solar light (100 mW cm⁻², 1 sun). However, ruthenium-complex dyes are not suitable for cost-effective environmental-friendly photovoltaic systems, because ruthenium is a rare and expensive metal, which limits the potentially wide applications of these complex dyes. Therefore, the investigation of DSCs using metal-free organic-dyes is very important for practical applications. Recently, my group reported an organic dyes for high-efficiency DSCs (indoline dye $\eta = 9.03\%$). In order to improve the η values, it is necessary to remodel the molecular design of organic dye photosensitizers. In this project, we will try to produce DSCs over 10% conversion efficiencies with new organic dyes which will be designed by Mitsubishi Paper Mills Co. Ltd. and Chemicrea Co. Ltd.

1. 研究目的

環境問題の観点から自然エネルギー使用へ

の要求が高まる一方だが、現実には非常に困難な状況である。最も期待される太陽光発電では、日本は世界をリードする立場に

あるが、その日本での太陽電池生産量は 90 万 kW (2006 年生産量) であり、全エネルギー消費量の 0.1%にも満たない。その原因は、太陽電池の価格が現状のエネルギーに比べて高額であるためである。次世代発電システムの開発の課題はとにかく「コスト」に見合った発電システムの開発である。そこで近年、超低価格で作製可能な「色素増感型太陽電池」が注目されるようになった。この電池は高純度のシリコン半導体を使わず、ヨウ素溶液を介したシンプルな電気化学セル構造を持つのが特徴で、毒性元素を含まず製造コストが低いなど環境負荷も小さく、時代の要請に即したデバイスでもある。しかし現状では、高額で希少価値の高いルテニウムを使用した錯体色素が最も効率が高く、このルテニウムを使用する限りは低価格の色素増感型太陽電池を実現することは難しいと考えられる。そこで本研究では、金属核を使用しない「有機色素」に注目し、それを使用した色素増感型太陽電池の開発を行った。特に本研究で使用した有機色素はインドリン系と呼ばれるもので、モル吸光係数が $68700\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ と非常に高いのが特徴である (図 1)。この値は既存の代表的なルテニウム色素 N719 ($13900\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) の約 4 倍であり、今後の発展が期待されているものである。



Name	R=
D-149	-C ₂ H ₅
D-204	-CH ₂ C ₆ H ₅
D-205	-C ₈ H ₁₇

図 1 新規インドリン色素の構造

色素には、新規に合成された D204 および

D205 を使用した (図 1)。図 1 内の D149 は変換効率 9.02%の実績を持つ色素であるが [1]、D204 と D205 は側部にベンジル基およびオクチル基を持つ、D149 の系列色素である。また、今回の実験では、色素の溶液に分子会合抑止剤であるケノデオキシコール酸 (CDCA、図 2) を加えたところ、D149 に比べシンプルな構造をもつ D131 (図 3) のみが溶液中で光吸収スペクトルが短波長シフトすることが見出された。これは溶液内で既に色素が会合していることを示唆しており、その結果を報告する。

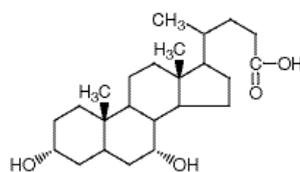


図 2. ケノデオキシコール酸 (CDCA) の構造

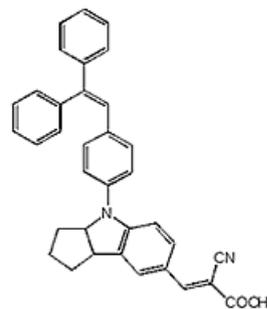


図 3. インドリン色素 D131 の構造

2. 実験：色素増感型太陽電池の作製

色素増感太陽電池は導電性ガラス板 2 枚を張り合わせた簡易な作りとなっている。光吸収側の電極は、導電性ガラス板に粒径 20nm のナノサイズ酸化チタン粒子を厚さ 15 μm 程度に焼き付け、その上に光散乱のためにさらに粒径 400nm の酸化チタン粒子を積層し、二重層の構造をしている。酸化チタン粒子の表面には光を吸収させるための色素が化学吸着させてある。また、向かい合わせにナノオーダーで白金を積層した透明導電ガラス板を設置し、ガラス板間には有機系のヨウ素電解質溶液が毛細管力によって染み込ませてある。

3. 結果と考察

図 5 に D149、D204、および D205 の光吸収スペクトルを示す。図 1 にあるとおり、それぞれの色素は二重結合の共役系に違いはないので、同じスペクトルを示すことが確認された。ただし、溶媒の種類によって吸収波長がシフトすることが分かる。溶媒の塩基度が強いことで、波長が短波長側にシフトすることは知られている。

図 6 に、D149、D204、および D205 のアクションスペクトル (incident photon-to-current conversion efficiency: IPCE) を示す。ここで、(a) は CDCE 無しの IPCE を、(b) は CDCE を加えている IPCE を示す。(a) と (b) 共に D149 が最も高い IPCE 値を示すが、(a) に比べて (b) の方が D149 と他の色素の差が大きくなっている。

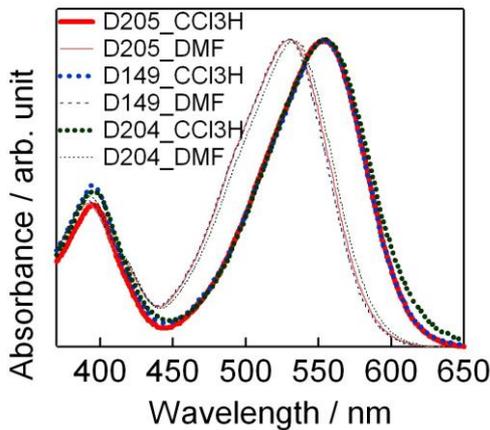


図 5. D149、D204、および D205 の光吸収スペクトル

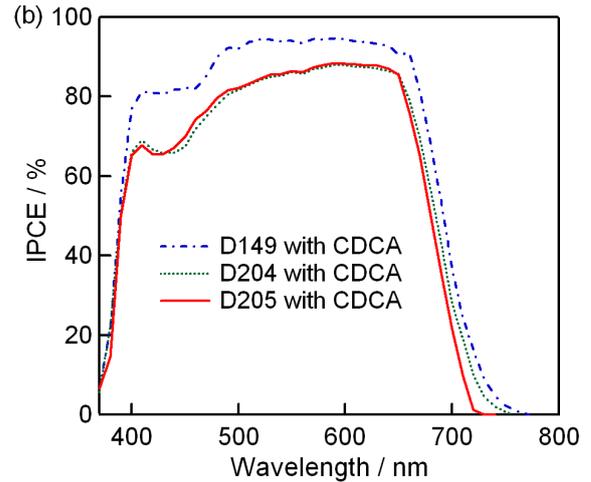
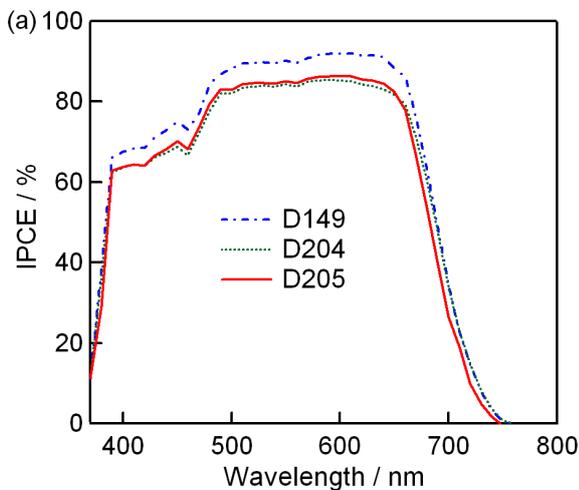


図 6. D149、D204、および D205 のアクションスペクトル (incident photon-to-current conversion efficiency: IPCE)。CDCE 無しの IPCE (a) と CDCE を加えている IPCE (b) を示す。

特に、450nm 付近での変化が大きく、そこでは D149 では IPCE が 80% にまで向上するのに対し、D204 と D205 では IPCE が下にへこんでいるように見られるのが興味深い。今後さらに、分子会合挙動からの電子特性の変化を考察する必要がある。

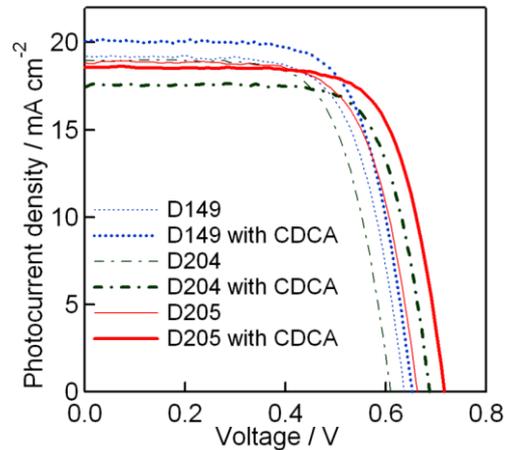


図 7. D149、D204、および D205 の光 IV 特性。

図 7 に、疑似太陽光 (100mW cm^{-2} , AM 1.5) 照射下における色素増感型太陽電池の電流電圧曲線を示す。CDCA 無しの状態で電圧は、D205>D149>D204 となっており、CDCA を入れることで、順列が変更して D205>D20>D1494 となる。CDCA を入れたほうが電圧は向上する。また電流においては、D149 においては CDCA を入れると向上したが、D204 は CDCA

を入れる減少し、D205 に関しては CDCA の影響はほとんどなかった。分子側鎖の変更による会合挙動の変化と、その会合抑止剤である CDCA の影響が大きく出ていることが分かる。

そこで、色素溶液中に CDCA を加えたときの吸収スペクトルの変化を観察した。D149, D204 および D205 に関しては、色素溶液内におけるスペクトルの変化はなかったものの (図 8)、構造が単純な D131 に関しては、色素溶液中で CDCA を加えることで吸収ピークが 15nm ほど短波長シフトすることが判明した (図 9)。これにより初めて、D131 は色素溶液状態で会合しており、CDCA を加えることで、溶液内で色素を CDCA 分子間に取り込み、その会合をほぐす役割をしていることが判明した。また、他の色素に関しては、同様に CDCA が溶液中でその分子間に色素を取り込んでいることが考えられるが、既に会合をせずに単分子状態で溶解していることから、図 8 のように CDCA を加えてもピークのシフトが現れないことが考えられる。ただし、色素が TiO_2 上に吸着した場合には CDCA 無しでは TiO_2 表面で色素が会合するために電圧低下を引き起こすが、CDCA を加えておけば色素が TiO_2 表面上に吸着しても会合状態を作らないため、電圧が向上することが考えられる。

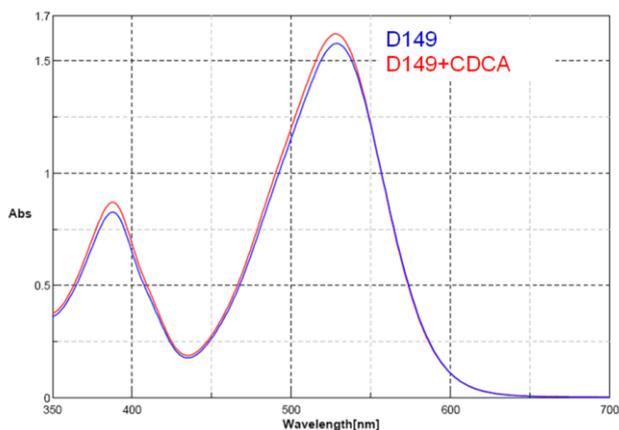


図 8. D149 の光吸収スペクトル。CDCA を入れても吸収スペクトルの変化はなかった。

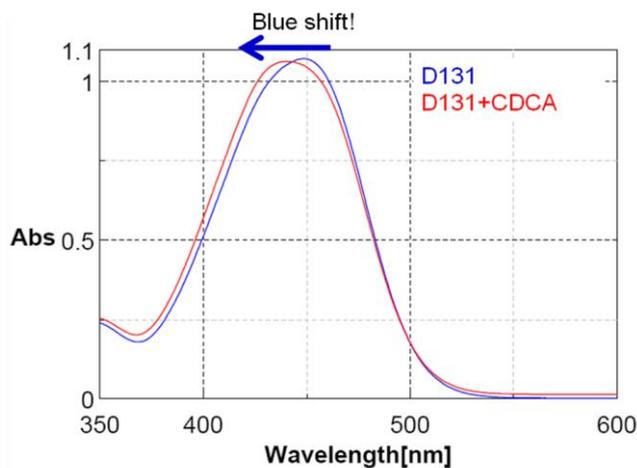


図 9. D131 の光吸収スペクトル。CDCA を入れると、吸収スペクトルが 15nm 程度短波長側にシフトした。

4. 参考文献

- [1] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Phy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, “ High-Efficiency Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline- TiO_2 Electrode Thickness”, *Adv. Mat.*, 18, pp.1202-1205 2006.

5. 成果発表リスト

“Novel Indoline Dye for High-Conversion-Efficiency (9.5%) Organic-Dye-Sensitized Solar Cells”, Seigo Ito, Michael Graetzel, Satoshi Uchida, Hidetoshi Miura and Masakazu Takata, *17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy 2008* (27th July – 1st August, 2008, Sydney, Australia, page 50, no. 315)