

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」
平成 21 年度採択研究代表者

韓 礼元

(独)物質・材料研究機構 次世代太陽電池センター・センター長

色素増感太陽電池におけるデバイス物性に関する研究

§ 1. 研究実施の概要

本研究は、低炭素化社会に貢献する低コストの色素増感太陽電池の高効率化アプローチを解明するために、色素増感太陽電池における未解明の物理現象であるダイオード特性に着目し、分子化学、半導体物理、表面科学、計算科学等の異分野からなる融合研究によって「分子の電子状態・配列」から「半導体物性などのデバイス物理」までの一貫した学理解明を目指す。初年度としては、分子の電子状態を制御することで従来に比べて赤外光領域にも光電変換能を有する色素分子を開発した。また、等価回路モデルを基に、実測された電流－電圧特性から直列抵抗、並列抵抗などを算出する手法を開発した。一方で、種々構造のデバイス作製を開始するとともに、その計測システムの構築を行った。ダイオード・半導体物性の解析として、電場変調分光では有機半導体材料の励起状態構造、光誘起吸収分光では有機半導体のポーラロンの寿命を評価できることを示し、色素増感太陽電池への適用も可能であることがわかった。更に、分子シミュレーションとして、第一原理分子動力学法を用いて、二酸化チタンアナターゼ(101)面上における色素分子の安定な吸着構造を計算し、表面計測システムの開発を行っている。今後も引き続き、等価回路モデルを中心に、色素増感太陽電池における分子・デバイスシミュレーション、材料・デバイスの構造相関、ダイオード・半導体物性の三つの側面から更なる高効率化アプローチの解明を目指す。

§ 2. 研究実施体制

(1) 研究代表者グループ

- ①研究分担グループ長:韓 礼元(独立行政法人物質・材料研究機構 次世代太陽電池センター、センター長)
- ②研究項目

- ・材料デバイス構造開発
- ・ダイオード・半導体物性の解析
- ・分子・デバイスシミュレーション

(2) 共同研究グループ

①研究分担グループ長:内藤 裕義(大阪府立大学大学院、教授)

②研究項目

- ・ダイオード・半導体物性の解析
- ・分子・デバイスシミュレーション

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

1. 光増感用高性能色素の開発

色素増感太陽電池では二酸化チタン多孔質半導体(TiO_2)の表面に担持した色素分子が太陽光を吸収し、色素の励起状態から電子を TiO_2 に受け渡して電子/正孔を分離することにより発電される。したがって、色素としては、幅広い波長で太陽光を吸収でき、また、吸収係数の大きなものが望ましく、特に赤外領域での光吸収性能を高めることが重要である。色素分子の電子状態を制御するために、ルテニウムターピリジン錯体にジケトナートを配位した β -ジケトナートルテニウム錯体について、 π 共役側鎖を導入した。これによって赤外域で吸収特性が優れた色素が得られた(図1)。

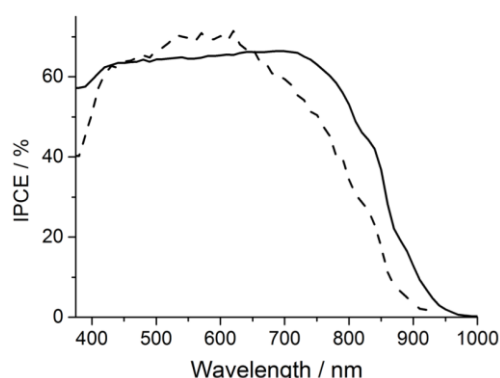


図1. 新色素(—)と従来色素(- - -)の光電変換効率(IPCE)

2. デバイスシミュレーションの開発に向けた数値解析

等価回路モデルを基にして、実測された電流(I)-電圧(V)特性を解析することは、太陽電池のエネルギー変換効率の向上に極めて重要である。I-Vパラメーターを近似すること無く抽出する従来の数値解析は重要な手法であるが、パラメーターの初期値にフィッティング結果が影響を受けてしまう。特に、色素増感太陽電池の実測I-V特性ではシャント抵抗が大きいため初期値問題の影響が大きく、抽出されたパラメーターに最大で60%ものエラーを生じてしまう。我々はフィッティ

ング中に大きな摂動を逐次的に導入することで、初期値問題を回避できることを示した¹⁾。

更に普遍的な手法として、遺伝的アルゴリズムを用いて初期値問題を回避することで、有機系太陽電池で実測された電流－電圧特性から直列抵抗、並列抵抗などを算出できるプログラムを作製した。

3. デバイス特性評価システムの構築

色素増感太陽電池の光・電子分光法によるデバイス特性評価を念頭に、光・電子分光法として、インピーダンス分光、電場変調分光、光誘起吸収分光などの測定系を構築した。インピーダンス分光では、有機太陽電池におけるキャリア移動度、局在状態の評価に加え、再結合過程の評価を吟味した。電場変調分光では有機半導体材料の励起状態構造、光誘起吸収分光では有機半導体のポーラロン寿命の評価できることを示し、色素増感太陽電池への適用も可能であることがわかった。

4. 分子シミュレーションに向けた第一原理計算手法の開発

色素増感太陽電池の色素を含む固液界面の第一原理電子状態解析の第一歩として、二酸化チタンアナターゼ(101)面におけるルテニウム色素の平衡吸着状態を原子スケールで求めることが重要となる。従って、第一原理分子動力学法(MD)を用いて、色素増感太陽電池の代表的表面である二酸化チタンアナターゼ(101)面におけるルテニウム色素の平衡吸着状態を理論的に検討した。この研究では色素のサイズが 1nm^3 程度となることから、通常の場合に比べてかなり大きいユニットセルを使わなければならない、また様々な準安定構造から最安定なものを見つけるための技術も必要となってくる。MD 技術の利用、プログラムの並列化・最適化、及びスーパーコンピュータの利用により、それらの困難を克服する見通しをつけることができた。

5. 色素吸着状態の観察手法の開発

走査トンネル顕微鏡(STM)はその原理から、固体表面の電子状態を可視化できる測定法である。さらに電子状態の表面分布を可視化するために、トンネル分光法(STS)が有効である。二酸化チタン表面における色素分子の電子状態測定を実施する STM 装置の開発において、以下に示す点に重点を置いて設計を行った。STS を例えば 256×256 ピクセルの解像度で実施すると、その測定時間は約 20 時間におよぶ。このような長時間の安定した測定を行うためには、装置の熱ドリフトを避けるために低温環境が必要となる。従って、低消費型(0.2L/h)の液体ヘリウムクライオスタットを採用し、クライオスタットの大容量化を行い 30 時間以上連続して STS 測定が可能な設計とした。

一方、本研究において精度の高い測定結果を得るために、いかにクリーンな試料作製ができる

かが重要な点となる。従って、超高真空中で試料作製から計測まで一貫して行うことができるシステムの設計が必要となる。小分子などを精密に蒸着可能な分子線エピタキシー法と蒸着が困難な色素分子を吹きつけ可能なパルスインジェクション法の分子堆積手法を採用した。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Jinhua Cai, Norifusa Satoh, Masatoshi Yanagida, and Liyuan Han, Successive large perturbation method for the elimination of initial value dependence in I-V curve fitting, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 80, 11, 2009 [doi: 10.1063/1.32264083]