

「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23年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告
----------------

韓 礼元

(独)物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット・ユニット長

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. 研究実施体制

### (1)「韓」グループ

① 研究代表者:韓 礼元 ((独)物質材料研究機構 太陽光発電材料ユニット、ユニット長)

#### 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)「内藤」グループ

① 共同研究者:内藤裕義 (大阪府立大学大学院 工学研究科、教授)

#### ② 研究項目

- ・光・電子分光法によるダイオード物性の検討
- ・分子・デバイスシミュレーション

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

### (1)「韓」グループ

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。

これまで、材料及びデバイス構造開発において、増感色素や酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )ナノ粒子において系統的に設計・合成を行っている<sup>1-8</sup>。ダイオード・半導体物性解析において、 $\text{TiO}_2$ 多孔膜の擬フェルミ準位をモニターする手法を確立し、電解質のイオン種、添加剤に依存する擬フェルミ準位をモニターすることで、 $\text{TiO}_2$ 表面におけるイオン種の吸着状態を明らかにした<sup>2</sup>。さらに $\text{TiO}_2$ /電解液界面の再結合過程や $\text{TiO}_2$ 多孔膜の粒子間の電子輸送過程について $\text{TiO}_2$ 粒子の周囲に界面ポテンシャルが存在するモデルで説明できることが分かった<sup>4</sup>。分子・デバイスシミュレーションにおいて、 $\text{TiO}_2$ 単結晶/増感色素/電解液の界面を第一原理計算方法で計算し、 $\text{TiO}_2$ 単結晶表面における増感色素の吸着状態が明らかになってきている<sup>3</sup>。

高性能な増感色素(Black Dye)を用いたセルのIPCE スペクトルの400nm 近辺に谷がある。これは電解質に使われたヨウ化物イオンの吸収によるもので効率低下の要因である。この問題を解決するため、色素吸着状態に関する計算・計測の成果を基にして、図1に示した400 nm 付近に大きなモル吸光係数を有する新規共吸着増感剤Y1とY2(図1)を開発した。本増感剤とBlack dyeを併用することで400 nm から800 nm までの可視光領域の外部量子収率を向上させ、短絡電流密度を向上させることができた(図2)。さらに、増感剤Y1は分子構造にアルキルを有するため、増感剤同士の会合を、

$\text{TiO}_2$ 表面のBlack dye未吸着サイトにY1が吸着することで $\text{TiO}_2$ から電解液への電子移動が抑制され、開放電圧が向上することが分かった。Y1とBlack dyeを用いた太陽電池について、国際

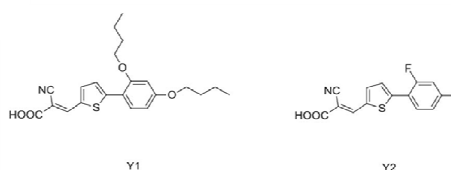


図1 新規共吸着増感剤 Y1 と Y2 の分子構造

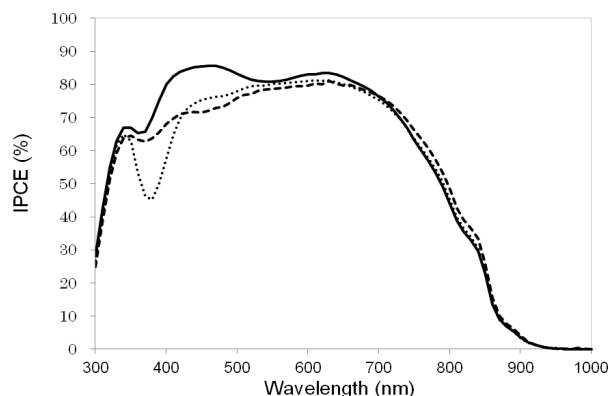


図2 光電流アクションスペクトル  
Black dyeのみ(····)と、Y1とBlack dyeを共吸着させた電池(—)、Y2とBlack dyeを共吸着させた電池(---)

的な標準試験機関の公式データとして疑似太陽光 AM 1.5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) の照射下で、変換効率 11.4% を確認した(図 3)。色素増感太陽電池では 5 年ぶりの最高記録更新である。1.参考 A

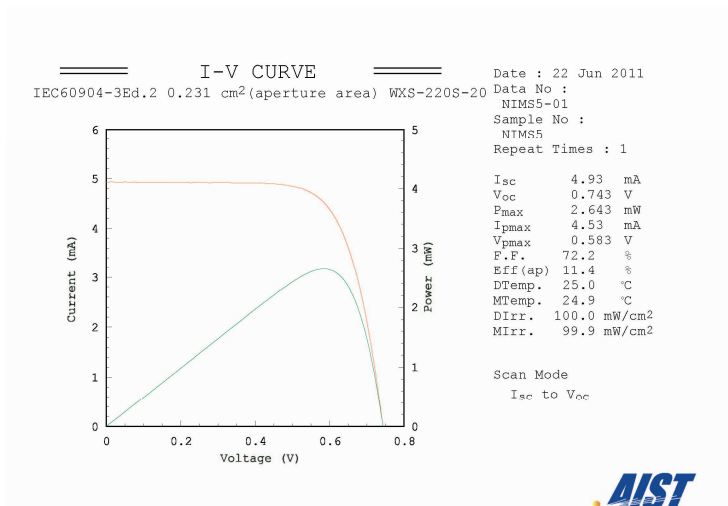


図 3 (独)産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター 評価・標準チームにて計測された色素増感太陽電池の I-V 特性

今回の結果により、共吸着増感剤が色素増感太陽電池の高効率化への有効性を確認されたため、色素増感太陽電池高効率化の新しいアプローチを見出した。

参考A Prog. Photovolt: Res. Appl. Vol.20, pp.12-20, 2012(DOI:10.1002/pip.2163)

## (2)「内藤」グループ

Back Contact 型色素増感太陽電池 (BCDSC) の最大変換効率(11.4 %)は従来型の Front Contact(FC)型 DSC の 7 割程度にとどまっている(8.0 %)。ここでは、Back Contact 型の酸化チタン層内の電子拡散に着目することにより、BCDSC のデバイスモデリングを行い、FC DSC と BCDSC の電力変換効率の違いを説明した。

FC DSC および BCDSC の境界条件の下で酸化チタン内の電子の拡散方程式を解くことにより、それぞれの構造で短絡電流密度( $J_{sc}$ )の表式を算出した。電子拡散長  $L$  を変化させ、FC DSC、BCDSC の  $J_{sc}$  の酸化チタン膜厚依存性を計算したところ、 $L = 20 \mu\text{m}$  のとき、実験結果を説明でき(図4)、BCDSC の効率低下を理論的に解釈することができた。

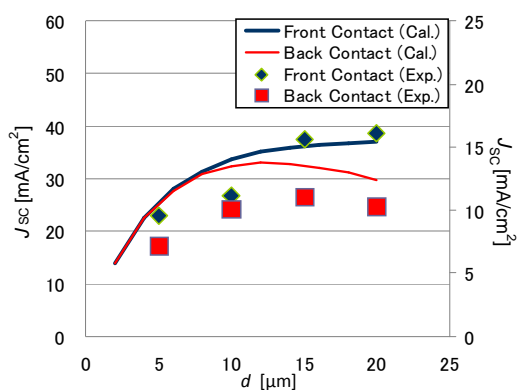


図4 FC DSC、BC DSC の短絡電流密度の酸化チタン膜厚依存性。実線は計算結果、菱形、四角はそれぞれ FC DSC、BC DSC の実験結果。実験結果は N. Fuke et al. J. Appl. Phys. 104, 64307(2008)による。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

1. L. Han, A. Islam, H.Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, X. Yang and M. Yanagida, “High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent” *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 6057 (The Royal Society of Chemistry 2012) DOI: [10.1039/c2ee03418b](https://doi.org/10.1039/c2ee03418b)
2. S. Zhang, X. Yang, K. Zhang, H. Chen, M. Yanagida and L. Han “Effects of 4-tert-butylpyridine on the quasi-Fermi levels of TiO<sub>2</sub> films in the presence of different cations in dye-sensitized solar cells” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 19310–19313 DOI:[10.1039/clcp22832c](https://doi.org/10.1039/clcp22832c)
3. M. Sumita, K. Sodeyama, L. Han and Y. Tateyama “Water Contamination Effect on Liquid Acetonitrile/TiO<sub>2</sub> Anatase (101) Interface for Durable Dye-Sensitized Solar Cell” *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 19849-19855 DOI:[10.1021/jp206910f](https://doi.org/10.1021/jp206910f)
4. J. Cai and L. Han “Theoretical Investigation on Interfacial-Potential-Limited Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells” *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 17154-17162 DOI:[10.1021/jp203886y](https://doi.org/10.1021/jp203886y)
5. Y. Numata, A. Islam, Y. Shirai, L. Han, Preparation of donor-acceptor type organic dyes bearing various electron-withdrawing groups for dye-sensitized solar cell application, *Chemical Communications*, 47, 21, 6159-6161 ( 2011) DOI:[10.1039/c1cc11130b](https://doi.org/10.1039/c1cc11130b)
6. S. Zhang, M. Yanagida, X. Yang, L. Han : “Effect of 4-tert-Butylpyridine on the Quasi-Fermi Level of Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Films” *Appl. Phys. Express* 4[4] (2011) 042301 DOI:[10.1143/APEX.4.042301](https://doi.org/10.1143/APEX.4.042301)
7. J. Cai, N. Satoh, L. Han : “Injection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells within a Two-Band Model” *J. Phys. Chem. C* 2011[115] (2011) 6033-6039 DOI:[10.1021/jp1118579](https://doi.org/10.1021/jp1118579)
8. C. Qin, A. Islam, and L. Han : “Panchromatic donor-acceptor-acceptor sensitizers based on 4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-one as a strong acceptor for dye-sensitized solar cells” *Dyes and Pigments*, 2012, accepted, DYPI-D-12-00086R1

9. T. Kobayashi, Y. Terada, T. Nagase, and H. Naito, Determination of carrier lifetime in bulk-heterojunction solar cells by continuous-wave photoinduced absorption spectroscopy, *Appl. Phys. Express* 4, 126602 (2011)

**(3-2) 知財出願**

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)