

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

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。

本年度は、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(TiO_2)ナノ粒子において系統的に設計・合成を行った。まず、アルキル置換基を有する新規色素を合成した。アルキル基の導入により、 TiO_2 表面における増感色素吸着状態の制御が可能であることがわかった。また、ナノロット状の TiO_2 粒子を用いることで光閉じ込め効果の向上を確認した。今後、吸着状態を制御しつつ、光吸収領域を拡大した増感色素を開発するとともに、 TiO_2 ナノロット粒子の形状や大きさを制御して光閉じ込め効果の向上を目指す。ダイオード・半導体物性解析において、 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た。これまで推測でしかなかった、 TiO_2 多孔膜の擬フェルミ準位の電解液の添加剤効果を明らかにした。今後、添加剤による光電流減少のメカニズムを本手法で解明していく。また STM 装置の立ち上げと動作確認を行い、清浄な酸化チタン単結晶の表面構造の評価を行った。分子・デバイスシュミレーションにおいて、 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、 TiO_2 単結晶表面における増感色素の吸着状態の探索を行った。

§ 2. 研究実施体制

(1)「韓」グループ

① 研究分担グループ長: 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)

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 研究分担グループ長:内藤 裕義

(大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻、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

1. 材料・デバイス構造開発

光増感用高性能色素の開発について、増感色素の吸着状態に着目して検討を行った。これまで、TiO₂ に増感色素を吸着させる際、増感色素浸漬溶液にデオキシコール酸(DCA)を添加する必要があった。DCA を添加しない場合、TiO₂ 上での増感色素の会合により、変換効率の低下が認められた。我々は、増感色素が通常用いられるチオシアナート単座配位子 (NCS-) に対し、長いアルキル鎖を有する βジケトナート二座配位子を Ru 金属に配位させた βジケトナート Ru 錯体を新規増感色素として設計・合成した(図 1 A2 と A3)¹⁾。これらの色素を用いたセルの光電流アクションペクトルは、図 1(b)に示す。アルキル基のない A1 色素では、DCA を添加した場合が高い量子効率を有するに対して、長鎖アルキル基のある A3 増感色素は DCA を添加しない場合が高い外部量子収率を有することが分かった。その原因は、増感色素に長いアルキル鎖を有する βジケトナート配位子によって TiO₂ 表面上での増感色素の会合が抑制されたと考えられる。今後、本研究をベースに、より広い吸収を有する増感色素を設計・合成していく。

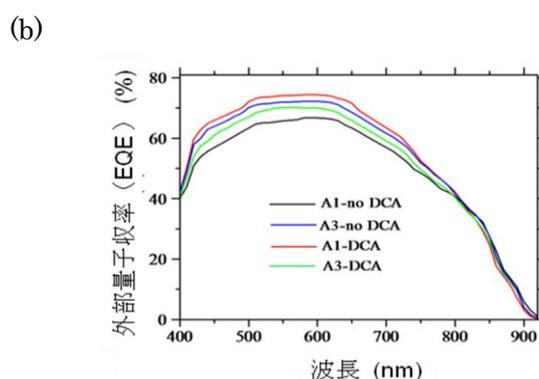
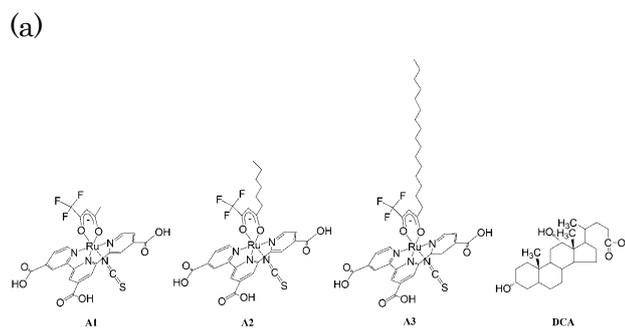


図 1 (a) A1~A3 は βジケトナート Ru 錯体とデオキシコール酸(DCA)の分子構造、(b) それら Ru 錯体を増感色素として用いた電池の光電流アクションペクトル

TiO₂ ナノ粒子の合成・物性評価について、TiO₂ 膜の光閉じ込め効果を向上させる目的で TiO₂ ナノロッドを新たに作製した。作製された TiO₂ ナノロッドは透過型電子顕微鏡の解析でルチル結晶構造であることが分かった。ルチル結晶構造はアナターズやブルカイトに比べて光屈折率が大きいため、電池に用いられると、高い光閉じ込め効果が期待できる。図 2 にはルチルナノロッドを用いた、セルの光電流アクションスペクトルを示した。600nm~700nm の光波長領域に外部量子効率が高く、予想通りに高い光閉じ込め効果を有することが分かった²⁾。今後、ナノロッドの長さ、半径などの形状や屈折率を制御することで、光閉じ込め効果をさらに高める検討を行う。

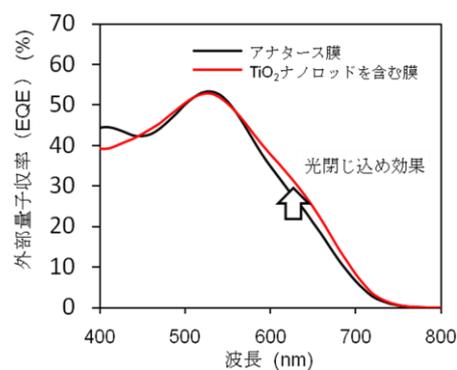


図 2. TiO₂ ナノロッドを含む膜を用いた色素増感太陽電池の光電流アクションスペクトル

2. ダイオード・半導体物性の解析

色素増感太陽電池において、電解液中に 4-*tert*-ブチルピリジン(TBP)などの添加物を加えることにより開放電圧(Voc)を向上させるが、短絡光電流(Jsc)を低下させるというトレードオフ現象がある。本研究は、Voc と Jsc のトレードオフのメカニズム解明により Jsc の低下を防ぐことで、さらなる変換効率の向上を目指す。一般的に、Voc と Jsc のトレードオフは、TiO₂ 表面が TBP 吸着により負に帯電させるため、TiO₂ のフェルミ準位が高エネルギー側にシフトし、色素から TiO₂ への電子注入効率が低減すると考えられている。しかし、TiO₂ のフェルミ準位を正確に計測することができていなかったため、過渡吸収分光法や計算化学などの間接的な手法で推測するしかなかった。我々は、色素増感太陽電池において透明導電性酸化物(TCO)電極と対極に加え、TiO₂ 膜上に第 3 電極を挿入した 3 電極構造電池を作製した(図 3)。この第 3 電極の電位をモニターすることにより、TiO₂ 膜の擬フェルミ準位(QFL)の測定を試みた。その結果、QFL を測定できた。また、電解液に TBP を加えると開放状態の QFL が高エネルギー側へシフトすることが初めて確認された³⁾。さらに、この QFL が TBP の添加量の増加とともに上昇する。これで、TBP による Voc の増加は開放状態の QFL の向上に起因することを証明できた。今後、短絡状態の QFL を測定することで、TBP が Jsc に与える影響を解析し、光電流の低減メカニズムを解明する。

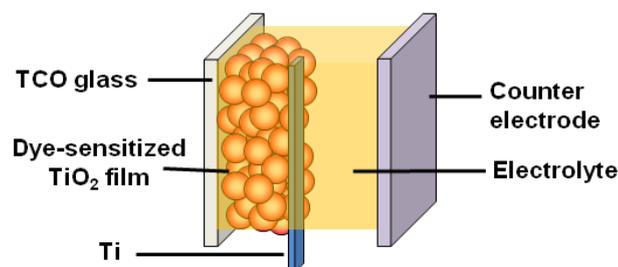


図 3. TiO₂ 膜における擬フェルミ準位を検知するため Ti 電極を挿入した 3 電極構造の色素増感太陽電池

3. 分子・デバイスシミュレーション

電極／色素分子／電解質溶液系の第一原理分子動力学(MD)シミュレーション解析というという最終目標に向けて、まず、 TiO_2 アナターゼと水との固液界面に関する第一原理 MD 計算を実行し、解析方法や計算精度の検証を行った⁴⁾。アナターゼ(101)および(001)面上で水分子はそれぞれ、分子性吸着と解離性吸着であることが分かった。アナターゼ表面において水分子が吸着しない Ti サイトが多く存在することが分かり、界面の水分子 2-3 層は通常の水とは異なる水素結合ネットワークを持つことが明らかになった。また色素分子、電解質溶液の界面状態解析を目的として、 TiO_2 アナターゼ(101)面への Black dye、アセトニトリル、TBP の各分子における吸着構造の探索を行った。Black Dye が有する 3 つのカルボキシル基のうち、Ti サイトに吸着する最適数を調べた。カルボキシル基と表面酸素の一種の水素結合により、吸着エネルギーを稼いでいるために、色素のカルボキシル基の2つが吸着する場合と1つが吸着する場合とで、それほど吸着エネルギーが変化しないことが分かった。今後は、界面における TBP やアセトニトリル溶媒など各構成要素の状態解析を行いながら、電極／色素分子／電解質溶液系の第一原理 MD による構造・電子状態・励起状態解析へと進めて行く予定である。

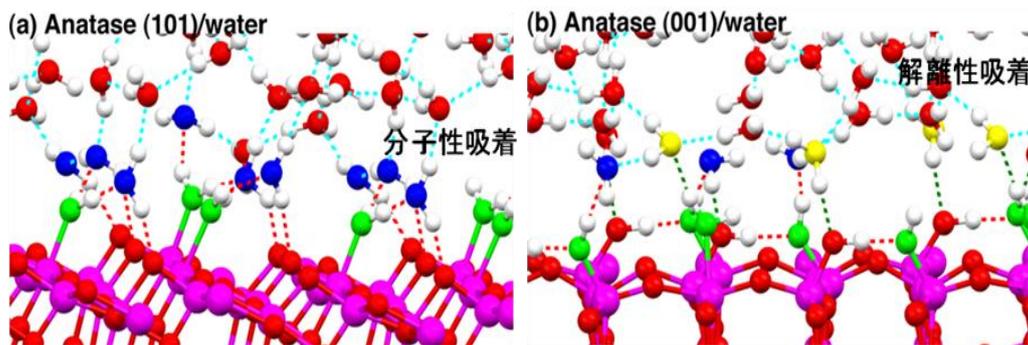


図 4. TiO_2 アナターゼ／水界面状態の第一原理 MD シミュレーション

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. A. Islam, S. P. Singh, M. Yanagida, Md. R. Karim, L. Han, “Amphiphilic ruthenium(II) terpyridine sensitizers with long alkyl chain substituted β -diketonato ligands : An efficient coadsorbent free dye-sensitized solar cells”, International Journal of photoenergy. (2011), in press.
2. WQ. Peng, M. Yanagida and L. Han, “Rutile-anatase TiO₂ Photoanodes for Dye-sensitized Solar Cells”, J. Nonlinear Opt. Phys., 19 (2010) 673. (DOI: 10.1142/S0218863510005571)
3. SF. Zhang, M. Yanagida, Xu. Yang and L. Han, “Effect of 4-tert-Butylpyridine on the Quasi-Fermi Level of Dye-Sensitized TiO₂ Films”, Applied Physics Express. 4(2011) 042301. (DOI:10.1143/APEX.4.042301)
4. M. Sumita, C. Hu and Y. Tateyama, “Interface Water on TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces: First-Principles Study with TiO₂ Slabs Dipped in Bulk Water”, J. Phys. Chem. C, 114(2010)18529. (DOI: 10.1021/jp105364z)
5. C Hu, H. Hirai O. Sugino, and Y. Tateyama, “Nonadiabatic couplings from the Kohn-Sham derivative matrix: Formulation by time-dependent density-functional theory and evaluation in the pseudopotential framework”, Phys. Rev. A82(2010) 062508
6. J. Cai, N. Satoh, M. Yanagida, and L. Han, “Successive Large Perturbation Method for The Extraction of More Accurate Equivalent-Circuit-Parameters in Solar Cells”J. Nonlinear Opt. Phys., 19 (2010) 637.(DOI: 10.1142/S0218863510005558)
7. J. Cai, N. Satoh, and L. Han, “Injection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells within a Two-Band Model”, J. Phys. Chem. C, 115(2011) 6033. (DOI: 10.1021/jp1118579)
8. S. P. Singh, A. Islam, M. Yanagida and L. Han, “Development of a new class of thiocyanate-free cyclometallated ruthenium(II) complex for sensitizing nanocrystalline TiO₂ solar cells”, International Journal of photoenergy. (2011)757421 in press.

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 3件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3件)