

「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

H24 年度 実績報告
----------------

韓 礼元

独立行政法人 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 (独立行政法人 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、低炭素化社会への貢献が期待され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。

色素増感太陽電池では、短絡電流を向上させるため、通常は市販されている直径 400 nm 程度の巨大  $\text{TiO}_2$  粒子を散乱層として用いる。散乱層は透明導電膜(TCO)ガラスより入射し、対極側へ透過する光を散乱によって閉じ込める効果を有する、光電流向上のための重要な機能である。一方で、巨大粒子は表面積が小さく色素吸着量が少なくなるため、巨大粒子上の色素の吸収強度は小さい。また単一直径の粒子は特定の光波長のみ散乱させるため、広い

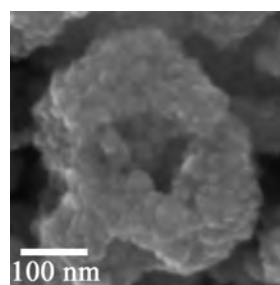


図1 階層(hierarchical)構造を有する  $\text{TiO}_2$  粒子の SEM 像

波長領域で散乱する散乱粒子設計が求められていた。我々は直径 20 nm の微粒子が会合凝集した直径 400nm の階層(hierarchical)構造を有する  $\text{TiO}_2$  粒子を簡便に合成することに成功した(図 1)。ナノ~サブマイクロメートルの広範囲のサイズに起因して、様々な波長の光を散乱できることから、全波長領域で効果的な太陽光利用が可能となり、IPCE が向上した<sup>8)</sup>。

色素増感太陽電池において、電解液に 4-*tert*-butylpyridine (TBP) を添加すると  $\text{TiO}_2$  の擬フェルミ準位(QFL)が向上することにより開放電圧( $V_{oc}$ )が大きく向上するものの  $J_{sc}$  が減少する。このトレードオフを解消できれば著しい効率向上が見込める。しかし、添加剤の QFL への作用を直接観察することはできておらず、その詳細な作用機構などに関しては未だ不明な点が多い。我々は、セルに第 3 電極を導入することで QFL を測定する手法を開発した(図2の挿入図)。QFL が電解液における TBP の添加量の増加と共に上昇することで、TBP による  $V_{oc}$  の増加が開放状態における QFL の向上に起因することを証明できた<sup>20)</sup>。また、TBP、 $\text{Bu}_4\text{N}^+$ (TBA<sup>+</sup>)、 $\text{Li}^+$  等のサイズの異なるカチオン種や添加剤が QFL に与える影響を実験的に計測できた。例えばイオンサイズの小さな  $\text{Li}^+$  の共存下で TBP の濃度を変化させて短絡状態の QFL と  $V_{oc}$  をプロ

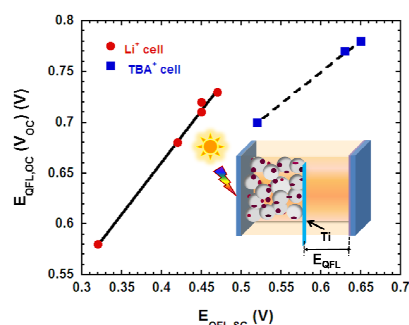


図2 QFL と開放電圧 ( $V_{oc}$ ) の関係  
(挿入図は三電極式色素増感太陽電池の模式図)

ットすると傾きがほぼ 1 であったのに対し、TBA<sup>+</sup>の共存下で TBP の濃度を変化させて短絡状態の QFL と  $V_{oc}$  をプロットすると傾きが小さくなった(図2)。TBP が TiO<sub>2</sub> に与える影響が、共存するカチオンによって変化することが分かった。これらのイオンと TBP の相互作用を詳細に検討し、TBP の影響を制御することによりトレードオフの解消が可能であることが示唆された。

また、FT-IR や紫外可視吸収などの分光学的手法と計算化学の組み合わせにより、電解液中の TBP は TiO<sub>2</sub> の QFL をシフトさせたり TiO<sub>2</sub> 表面の空きサイトを塞いだりするだけでなく、水素結合を介して Ru 色素のカルボン酸と相互作用していることが示唆された(図3)<sup>17)</sup>。この静電的な相互作用が TiO<sub>2</sub> への電子の注入効率に影響を与え、 $J_{sc}$  の低下が起きていると予想される。これらの新たに得られた知見を活用することで、 $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  を共に向上させられる新たな添加剤の開発が期待できる。

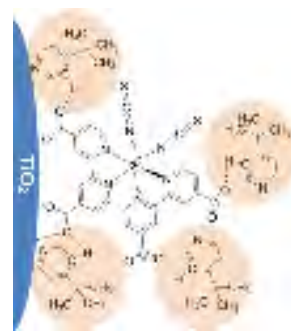


図 3 TiO<sub>2</sub> 上の N3 色素と TBP の相互作用の模式図

## (2)「内藤」グループ

チタニア中の電子拡散モデルに基づき、電子拡散係数、電子寿命、電子密度などを与えることにより、色素増感太陽電池の電流電圧特性を得るデバイスシミュレーションを可能にした。これにより、通常の色素増感太陽電池と back contact 色素増感太陽電池の短絡電流のチタニア層厚依存性を定量的に説明することができた。シンプルであるが、色素増感太陽電池特性を定量的に説明できるチタニア中の電子拡散モデルの有用性を示すことができた。加えて、通常の色素増感太陽電池、back contact 色素増感太陽電池、および、通常の色素増感太陽電池に back contact 電極も加えた sandwich 電極構造色素増感太陽電池の電子収集効率を電子拡散モデルにより比較した。その結果、sandwich 電極構造色素増感太陽電池が最も高い電子収集効率を有することが分かった。

交流インピーダンス分光法によりチタニアのキャリア(電子)移動度、キャリア(電子)寿命の測定を行った。その結果、従来では、直接的な移動度評価が困難であったチタニアの電子移動度評価が可能であることを実証した。電子移動度として  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の値を得ることができた。この成果はデバイスシミュレーションに反映させることができる重要な成果である。

この他、光誘導吸収分光法の測定系を構築し、有機薄膜太陽電池でキャリア寿命、キャリア走行時間測定の有用性を示し、さらに色素増感太陽電池の色素の励起状態寿命の評価も可能にした。また、Seebeck 係数測定系を構築し、チタニアの Seebeck 係数の測定によりチタニアのフェルミ準位評価を試みた。しかしながら、チタニアが高抵抗であったため、有意な結果は得られなかった。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. S. Zhang, A. Islam, X. Yang, C. Qin, K. Zhang, Y. Numata, H. Chen and L. Han, "Improvement of spectral response by co-sensitizers for high efficiency Improvement of spectral response by co-sensitizers for high efficiency", *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1, pp. 4812-4819, DOI: [10.1039/C3TA01043K](https://doi.org/10.1039/C3TA01043K)
2. M. Sumita, K. Sodeyama, R. Jonoc, L. Han, Y. Tateyama, "Electronic structure of acetonitrile adsorbed on the anatase TiO<sub>2</sub> (101) surface", *Chemical Physics Letters*, 556(29), pp. 225-229, DOI: [10.1016/j.cplett.2012.11.060](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.060)
3. C. Qin, Wenqin Peng, Kun Zhang, A. Islam and L. Han, "A Novel Organic Sensitizer Combined with a Cobalt Complex Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells", *Organic Letters*, 2012, 14 (10), pp 2532–2535, DOI: [10.1021/ol300807x](https://doi.org/10.1021/ol300807x)
4. S. Noviana, K. Zhang, F. Zhang and L. Han, "Unexpected effect of dye's molar extinction coefficient on performance of back contact dye-sensitized solar cells", *Applied Physics Letters*, 2012, 101, 233905, DOI: [10.1063/1.4769897](https://doi.org/10.1063/1.4769897)
5. Y. Numata, S. P. Singh, A. Islam, M. Iwamura, A. Imai, K. Nozaki, L. Han, "Enhanced Light-Harvesting Capability of Panchromatic Ru(II) Sensitizer Based on  $\pi$ -Extended Terpyridine with 4-Methylstyryl Group for Dye-Sensitized Solar Cells", *Advanced Functional Materials*, 2012, (Accepted). DOI: [10.1002/adfm.201202504](https://doi.org/10.1002/adfm.201202504).
6. S. Qu, C. Qin, A. Islam, J. Hua, H. Chen, H. Tian, L. Han, "Tuning the Electrical and Optical Properties of Diketopyrrolopyrrole Complexes for Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells", *Chemistry – An Asian Journal*, 2012, 7(12), pp. 2895-2903, DOI: [10.1002/asia.201200648](https://doi.org/10.1002/asia.201200648).
7. Z. H. Chen, W. Q. Peng, K. Zhang, J. Zhang, M. Yanagida and L. Y. Han, "Surface Ion Transfer Growth of Ternary CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> Quantum Dots and Their Electron Transport Modulations", *Nanoscale*, 2012, 4(24), pp. 7690-7697, DOI: [10.1039/C2NR31703F](https://doi.org/10.1039/C2NR31703F)
8. W.Q. Peng, and L. Han, "Hexagonal TiO<sub>2</sub> microplates with superior light scattering for dye-sensitized solar cells", *Journal of Materials Chemistry*, 22, pp. 20773-20777, DOI: [10.1039/c2jm34029a](https://doi.org/10.1039/c2jm34029a) (2012/10)
9. M. Yanagida, Y. Numata, K. Yoshimatsu, M. Ochiai, H. Naito, and L. Han, "Structure of Electron Collection Electrode in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", *Electrochimica Acta*, 2012, 87, pp. 309-316, DOI: [10.1016/j.electacta.2012.09.049](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.049) (2012/09)

10. F. Yang, Md. Akhtaruzzaman, A. Islam, T. Jin, A. El-Shafei, C. Qin, L. Han, K. A. Alamry, S. A. Kosa, M. A. Hussein, A. M. Asirie, and Y. Yamamoto; "Structure–property relationship of naphthalene based donor– $\pi$ –acceptor organic dyes for dye-sensitized solar cells: remarkable improvement of open-circuit photovoltage" *Journal of Materials Chemistry*, 22, pp. 22550-22557; DOI: [10.1039/c2jm34363k](https://doi.org/10.1039/c2jm34363k) (2012/09)
11. C. Qin, A. Islam, L. Han, "Incorporating a stable fluorenone unit into D–A– $\pi$ –A organic dyes for dye-sensitized solar cells", *Journal of Materials Chemistry*, 22, pp. 19236-19243, DOI: [10.1039/c2jm33105e](https://doi.org/10.1039/c2jm33105e) (2012/09)
12. Y. Numata, A. Islam, H. Chen, L. Han, "Aggregation-free branch-type organic dye with a twisted molecular architecture for dye-sensitized solar cells", *Energy and Environmental Science*, 5, pp. 8548-8552, DOI: [10.1039/c2ee22506a](https://doi.org/10.1039/c2ee22506a) (2012/09)
13. C. Qin, A. Islam, 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*, 94, pp. 553-560, DOI: [10.1016/j.dyepig.2012.03.002](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.03.002) (2012/09)
14. J. Zhang, W. Peng, Z. Chen, H. Chen, L. Han, "Effect of Cerium Doping in the TiO<sub>2</sub> Photoanode on the Electron Transport of Dye-Sensitized Solar Cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, pp. 19182–19190, DOI: [10.1021/jp3060735](https://doi.org/10.1021/jp3060735).(2012/8)
15. S. Qu, C. Qin, A. Islam, Y. Wu, W. Zhu, J. Hua, H. Tian, L. Han, "A novel D-A- $\pi$ -A organic sensitizer containing a diketopyrrolopyrrole unit with a branched alkyl chain for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells", *Chemical Communication*, 48, pp. 6972-6974, DOI: [10.1039/c2cc31998e](https://doi.org/10.1039/c2cc31998e) (2012/07)
16. W. Peng, M. Yanagida, H. Chen, L. Han, "Ellipsoidal TiO<sub>2</sub> hierarchitectures with enhanced photovoltaic performance", *Chemistry - A European Journal*, 18, pp. 5269-5274, DOI: [10.1002/chem.201102975](https://doi.org/10.1002/chem.201102975) (2012/04)
17. K. Zhang, S. Zhang, K. Sodeyama, X. Yang, H. Chen, M. Yanagida, Y. Tateyama, L. Han, "A new factor affecting the performance of dye-sensitized solar cells in the presence of 4-*tert*-butylpyridine", *Applied Physics Express*, 5, 42303, DOI: [10.1143/APEX.5.042303](https://doi.org/10.1143/APEX.5.042303) (2012/04)
18. M. Yanagida, C. Han and L. Han, "Surface Treatment for Effective Dye Adsorption on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", *Japanese Journal of Applied Physics*, 51, 10NE16 (pp. 1-4), DOI: [10.1143/JJAP.51.10NE16](https://doi.org/10.1143/JJAP.51.10NE16) (2012/08)
19. Y. Numata and L. Han, "Influences of Electron-Withdrawing Groups of Organic Dyes on Spectral Property and Photovoltaic Performance in Dye-sensitized Solar Cells Application",

Japanese Journal of Applied Physics, 51, 10NE13 (pp. 1-5), [DOI: 10.1143/JJAP.51.10NE13](https://doi.org/10.1143/JJAP.51.10NE13) (2012/08)

20. S. Zhang, M. Yanagida, X. Yang and L. Han, “Directly Determine an Additive-Induced Shift in Quasi-Fermi Level of TiO<sub>2</sub> Films in Dye-Sensitized Solar Cells”, Japanese Journal of Applied Physics, 51, 10NE15 (pp. 1-3), [DOI: 10.1143/JJAP.51.10NE15](https://doi.org/10.1143/JJAP.51.10NE15) (2012/08)
21. M. Yanagida, Y. Numata, K. Yoshimatsu, S. Satoh and L. Han, “Effective charge collection in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>”, ADVANCES IN NATURAL SCIENCES: NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, 4, 015006 (pp. 1-8), [DOI:10.1088/2043-6262/4/1/015006](https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/1/015006) (2013/01)
22. N. Satoh and L. Han, “Chemical input and  $I-V$  output: stepwise chemical information processing in dye-sensitized solar cells”, Physical Chemistry Chemical Physics, 14, pp. 16014-16022, [DOI: 10.1039/c2cp43460a](https://doi.org/10.1039/c2cp43460a) (2012/10)

### (3-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)