

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. 研究実施の概要

(1)「韓」グループ

本研究は、色素増感太陽電池の高効率化のために、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、材料とデバイスの開発を行うものである。

材料開発について、今年度は高性能色素の開発を行った。今までのメカニズム研究から、TiO₂上に色素が凝集すると、太陽電池の開放電圧が低くなることが分かっている。この凝集を防ぐため、色素構造に長鎖アルキル、また捻じれ構造の導入を提案した。しかし、これらの方法は短絡電流の低下を招いた。その問題を解決するため、我々は、サークルチェーンを有する新規色素(LJ3)を合成した(図1)。このサークルチェーンが色素間の凝集を防ぐ一方、色素のπ電子の平面性をよくしたため、色素の吸収波長範囲が広くなり、短絡電流と解放電圧をともに向上させることができた。

2011年度、我々は Black Dye と共吸着剤(HC3の類似物)を用いた共増感セルで世界最高変換効率 11.4%を達成した。より高効率を目指して、今回、置換基をブトキシ基からより給電子能力の高いジオクチルアミンに変換することにより、共吸着剤 HC5を開発した。ジオクチルアミンの強い電子供与性により HC5の吸収ピークは 500nm 近辺までシフトした。Black Dye と HC5を共吸着させる事により、400-600nm における光に対する量子効率を向上させることができ(図2)、変換効率 11.6%を得た。

(2)「内藤」グループ

ダイオード物性を明らかにするために遺伝的アルゴリズムを利用した1ダイオード等価回路解析プログラムを開発し、色素増感太陽電池特性解析が行えるようになった。交流インピーダンス分光法により酸化チタンの電子移動度を評価することができるようになった。さらに、デバイスシミュレーション手法を用いて酸化チタンの物性(電子拡散係数、電子寿命等)を決定することができるようになった。

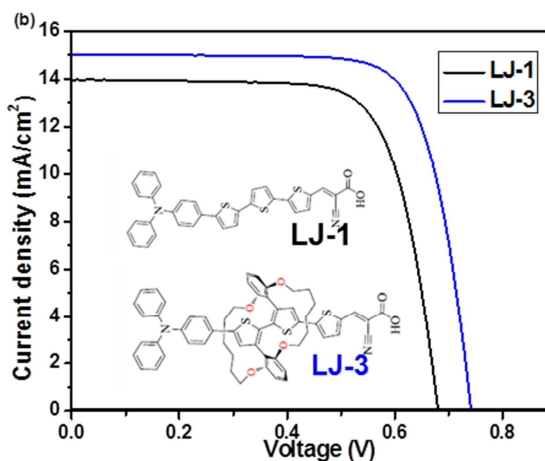


図1 新規色素とその I-V 曲線

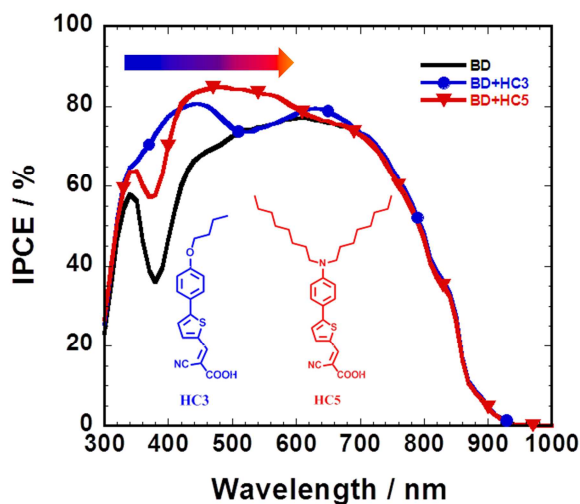


図2 共吸着したセルの IPCE スペクトル

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. W. Peng, X. Yang, Z. Chen, J. Zhang, H. Chen, K. Zhang, L. Han, “Tin Oxide Microspheres with Exposed {101} Facets for Dye-sensitized Solar Cells: Enhanced Photocurrent and Photovoltage”, *ChemSusChem*, **7**, PP.172-178 (2014) DOI: [10.1002/cssc.201300644](https://doi.org/10.1002/cssc.201300644)
2. 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 π -Extended Terpyridine with 4-Methylstyryl Group for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Advanced Functional Materials*, **23**, (14), PP.1817-1823 (2013) DOI: [10.1002/adfm.2012.02.504](https://doi.org/10.1002/adfm.2012.02.504)
3. M. Sumida, K. Sodeyama, R. Jouno, L. Han, Y. Tateyama, “Electronic Structure of Acetonitrile Adsorbed on the Anatase TiO₂ (101) surface”, *Chemical Physics Letters*, **5**, (56), PP.225-229 (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.060>
4. C. Qin, W. Wong, L. Han, “Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Advances and Future Challenges”, *Chemistry-Asian Journal*, **8**, (8), PP.1706-1719 (2013) DOI:[10.1002/asia.201300185](https://doi.org/10.1002/asia.201300185)
5. C. Qin, Y. Numata, S. Zhang, A. Islam, X. Yang, K. Sodeyama, Y. Tateyama, L. Han, “A Near-Infrared cis-Configured Squaraine Co-Sensitizer for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells”, *Advanced Functional Material*, **23**, (30), PP.3782-3789, (2013) DOI:[10.1002/adfm.201203384](https://doi.org/10.1002/adfm.201203384)
6. X. Yang, M. Yanagida, L. Han, “Reliable Evaluation of Dye-sensitized Solar Cells”, *Energy & Environmental Science*, **6**, PP.54-66 (2013) DOI: [10.1039/C2EE22998F](https://doi.org/10.1039/C2EE22998F)
7. J. Liu, Y. Numata, C. Qin, A. Islam, X. Yang, L. Han, “Circle Chain Embracing Donor-acceptor Organic Dye: Simultaneous Improvement of Photocurrent and photovoltage for Dye-sensitized Solar Cells”, *Chemical Communications*, **49**, PP.7587-7589 (2013) DOI:[10.1039/c3cc41861h](https://doi.org/10.1039/c3cc41861h)

8. J. Liu, X. Yang, A. Islam, Y. Numata, S. Zhang, N. T. Salim, H. Chen, L. Han, “Efficient Metal-free Sensitizers Bearing Circle Chain Embracing π -spacers for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, PP.10889-10897 (2013) [DOI:10.1039/C3TA12368E](https://doi.org/10.1039/C3TA12368E)
9. S. Zhang, A. Islam, X. Yang, C. Qin, K. Zhang, Y. Numata, L. Han, “Improvement of Spectral Response by Co-sensitizers for High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, (15), PP.4812-4819 (2013) [DOI: 10.1039/C3TA01043K](https://doi.org/10.1039/C3TA01043K)
10. Y. Numata, S. P. Singh, A. Islam, M. Iwamura, A. Imai, K. Nozaki, L. Han, “Enhanced Light-Harvesting Capability of a Panchromatic Ru(II) Sensitizer Based on Pi-Extended Terpyridine with a 4-Methylstyryl, *Advanced Functional Materials*, 23, (14), PP.1817-1823 (2013) [DOI: 10.1002/adfm.201202504](https://doi.org/10.1002/adfm.201202504)
11. S. Zhang, X. Yang, Y. Numata, L. Han, “Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells: Progress and Future Challenges”, *Energy & Environmental Science*, 6, PP.1443-1464 (2013) [DOI:10.1039/c3ee24453a](https://doi.org/10.1039/c3ee24453a)
12. X. Yang, S. Zhang, K. Zhang, J. Liu, C. Qin, H. Chen, A. Islam, L. Han, “Coordinated Shifts of Interfacial Energy Levels: Insight into Electron Injection in Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells”, *Energy Environmental Science*, 6, PP.3637-3645 (2013) [DOI:10.1039/C3EE42110D](https://doi.org/10.1039/C3EE42110D)
13. J. Zhang, W. Peng, Z. Chen, H. Chen, L. Han, “Energy Band Tunable $Ti_xSn_{1-x}O_2$ Photoanode for Efficient Non- TiO_2 Type Dye Sensitized Solar Cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, PP.8453-8463 (2013) [DOI:10.1039/c3ta11481c](https://doi.org/10.1039/c3ta11481c)
14. Y. Numata, S. Zhang, X. Yang, L. Han, “Cosensitization of Ruthenium-Polypyridyl Dyes with Organic Dye in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chemistry Letters*, 42, (11), PP.1328-1335 (2013) <http://dx.doi.org/10.1246/cl.130701>
15. Y. Terada, T. Kobayashi, E. Nakatsuka, T. Nagase, H. Naito, “Continuous-wave

photoinduced absorption study on trapped carriers in bulk-heterojunction solar cells connected to load”, Thin Solid Films, 554, PP.209-212 (2014) [DOI:10.1016/j.tsf.2013.08.017](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.017)

16. S. Ishihara, H. Hase, T. Okachi, H. Naito, “Demonstration of determination of electron and hole drift-mobilities in organic thin films by means of impedance spectroscopy measurements”, Thin Solid Films, 554, PP. 214-217 (2014) [DOI:10.1016/j.tsf.2013.08.022](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.022)

17. H. Hase, T. Okachi, S. Ishihara, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, “Impedance spectroscopy for high resolution measurements of energetic distributions of localized states in organic semiconductor”, Thin Solid Films, 554, PP.218-221(2014) [DOI: 10.1016/j.tsf.2013.05.159](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.159)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 25 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)