

有機色素 MK-2 を用いた色素増感太陽電池 —色素吸着溶媒が太陽電池の性能に及ぼす影響—

Dye-Sensitized Solar Cell Using Organic Dye MK-2
— Influence of Dye Adsorption Solvent on Solar Cell Performance —

小野孝彦*¹
Takahiko ONO

山口岳志*²
Takeshi YAMAGUCHI

荒川裕則*³
Hironori ARAKAWA

Abstract

We investigated the effect of a dye-adsorption solvent on solar cell performance; a dye-sensitized solar cell using MK-2 dye, a pure organic dye, was used. It has been proved that dye-adsorption solvents significantly affect solar cell performance. A solvent composed of ethanol, t-butanol, and toluene in the ratio of 4:2:3 (by volume) exhibited higher efficiency (8%) than the conventional dye-adsorption solvent, toluene. It is speculated that the polarity of the dye-adsorption solvent affects the interaction between dye and TiO₂ photoelectrode. The optimum interaction induces a high photocurrent, *J*_{sc}, resulting in high solar cell efficiency.

キーワード：色素増感太陽電池，チタニア光電極，有機色素，色素吸着溶媒

Key Words : Dye-sensitized solar cell, TiO₂ photoelectrode, Organic dye, Dye adsorption solvent

1. はじめに

色素増感太陽電池はシリコン系太陽電池と比べ製造コストが1/3-1/5と安価であること、資源的な制約が少ないこと、比較的高い性能を示すことから、低コストで大量普及が可能な次世代型の太陽電池として注目され、世界的に幅広く研究開発が行われている¹⁾。その構造は、光電極、電解質溶液、対極からなっている。光電極は透明導電性基板 (FTO/ガラス基板) 上にメソポーラスなアナタース型チタニア薄膜 (膜厚 15-35 μm 程度) が形成され、チタニア薄膜の表面には光増感作用を行なう色素が化学固定されている。電解質溶液は、両極間の電子移動媒体の I/I₃ レドックス対と、ニトリル系の有機溶媒からなり、対極としては白金(Pt)をスパッタした FTO/ガラスやチタン板が使用されている²⁾。現在、屋外使用を意識した色素増感太陽電池の研究レベルの性能は、5 mm 角から 1 cm 角サイズで 11-12% であり、色素としては N719 色素や Black dye と呼称される貴金属のルテニウム(Ru)を用いた錯体色素が使用されている³⁾。近年、この Ru 色素に変わり、貴金属を使用しない安価な有機色素を用いる研究が活発に行われ、クマリン系⁴⁾、ポリ

ル系^{8,9)}の色素を用いた色素増感太陽電池の 5 mm 角サイズの性能で 8-9% と高い性能が報告され、注目を浴びている。

我々はこれまでに Fig.1(b)に示すような構造を持つシアニン系の赤外色素 NK-6037 を用いて 800-900 nm の赤外光を有効に光電変換できる色素増感太陽電池について検討し、色素をメソポーラスチタニア光電極へ吸着させる溶媒が色素増感太陽電池の性能に大きな影響を及ぼすことを報告してきた¹⁰⁾。すなわち、赤外色素 NK-6037 色素では色素吸着溶媒の誘電率とチタニア光電極に吸着する色素量が比例関係にあること、極大の性能が得られる最適な色素吸着量が存在すること、誘電率が 18-20 の色素吸着溶媒で最適な色素吸着量が得られること、色素の過度の吸着は色素会合体の形成を促進し電池性能を大幅に低下させること等を明らかにしてきた¹¹⁾。

今回、8%程度の高い変換効率が報告されている有機色素 MK-2 (Fig.1(a)に示す構造を持つカルバゾール-オリゴフェン系色素で会合体を形成しにくいとされている。)を用いた色素増感太陽電池において色素吸着溶媒が太陽電池性能に及ぼす影響を検討した。本色素では色素吸着溶媒の影響は、今までに検討されたことがない。その結果、MK-2 色素を用いた色素増感太陽電池においても色素吸着溶媒が、その性能に大きな影響を及ぼすこと、しかしその性能は過度の色素吸着においても会合体を形成する NK-6037 色素の場合と異なり、大きくは低下しないことなど、MK-2 色素が NK-6037 色素と異なる傾向を見出したので報告する。

*¹ 東京理科大学工学部院生

*² 元東京理科大学工学部助教

*³ 東京理科大学工学部教授

(〒162-0826 東京都新宿区市ヶ谷船河原町 12-1)

e-mail:h.arakawa@ci.kagu.tus.ac.jp

(原稿受付：2010年7月9日)

2. 実験

2.1. メソポーラスチタニア光電極の作製

光透過性チタニア(TiO_2)ナノ粒子 N(平均直径 $D = 20 \text{ nm}$) は既報に従い塩基性条件下、水熱合成法で調製した^{12,13)}。2種類の光散乱性 TiO_2 粗大粒子は合成したもの ($\bar{D} = 100 \text{ nm}$) と、市販のもの S(日揮触媒化成、PST-400C, $D = 400 \text{ nm}$) を使用した。これらの TiO_2 ナノ粒子を用いて TiO_2 ペーストを作製した。ペーストのバインダーとしては α -テルピネオール、セルロースを、分散媒としてはエタノールを用いた。 TiO_2 ナノ粒子 N を用いて作製したペーストを N ペースト、 TiO_2 粗大粒子 ($D = 400 \text{ nm}$) を用いて作製したペーストを S ペースト、さらに TiO_2 粒子 ($D = 20 \text{ nm}$ と 100 nm) を重量比 6 : 4 で混合した作製したペーストを M ペーストと呼称する。ペーストをスクリーン印刷法により導電性ガラス基板 FTO (F ドープ SnO_2 , シート抵抗 $9\text{--}10 \ \Omega \ \square^{-1}$, 日本板硝子) 上に塗布し、電気炉中 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分間加熱乾燥させた後、ペーストをさらに積層し、最終的に電気炉で $520 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 時間焼成した。このようにして 2 種類の TiO_2 光電極を作製した。一つは、光透過性の高い膜厚 $10\text{--}12 \ \mu\text{m}$ の TiO_2 光電極で、N ペーストを 2 回積層後焼成したもので NN 光電極と呼称する。二つ目は光閉じ込め型の TiO_2 光電極で、膜厚 $15\text{--}17 \ \mu\text{m}$ である。まず N ペーストを 1 回塗布し、その上に M ペーストを 1 回積層、さらに S ペーストを 1 回積層し、焼成した 3 層構造のもので NMS 光電極と呼称する。作製したペーストと、それを用いて作製した TiO_2 光電極を以下にまとめる。

作製したペースト

N ペースト: 合成した TiO_2 ナノ粒子 ($D=20\text{nm}$) で構成。

M ペースト: 合成した TiO_2 ナノ粒子 ($D=20\text{nm}$) と合成した光散乱性 TiO_2 粗大粒子 ($D=100\text{nm}$) を重量比 6:4 で混合して構成。

S ペースト: 市販の TiO_2 粗大粒子(日揮触媒化成 PST-400C, $D=400\text{nm}$) で構成。

作製した TiO_2 光電極

NN 光電極: FTO ガラス基板に N ペーストを 2 回スクリーン印刷して積層。その後焼成。膜厚は $10\text{--}12 \ \mu\text{m}$ 。

NMS 光電極: FTO ガラス基板に N ペースト、M ペースト、S ペーストの順にスクリーン印刷して積層。その後焼成。膜厚は $16\text{--}17 \ \mu\text{m}$ 。

次に、これらの TiO_2 光電極を、十分に冷却した $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{TiCl}_4$ 水溶液に浸漬し $70 \text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分加熱した後、イオン交換水とエタノールで洗浄し、再度 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分間焼成した。これは FTO ガラス基板と TiO_2 光電極との密着性を良くし、基板から電解質溶液への電子の漏れを抑制するための処理である。 TiO_2 光電極の膜厚は表面形状測定装置 (Surfcom1400D Accretch Co. Ltd.) を用いて評価した。 TiO_2 光電極の見かけの表面積はデジタルマイクロスコープ (VHX-200 Keyence Co. Ltd.) により正確に測定した。

2.2. 有機色素 MK-2 の光電気化学的、物理的性質の測定

MK-2 色素(綜研化学(株))の溶液中における吸収スペクトルは紫外可視分光光度計(UV-2550 島津製作所(株))により測定した。 TiO_2 光電極上に吸着した色素の吸収は積分球ユニットを用いて透過、反射スペクトルを測定し光捕集効率 (LHE) として算出した。色素のエネルギー準位 HOMO は、色素の酸化還元電位を測定することにより決定し、LUMO は、色素の吸収スペクトルの吸収端から見積もられるギャップを HOMO の値に加算することにより決定した。溶液中の色素の酸化還元電位は 3 電極系セルを組み微分パルスボルタンメトリーにより測定した。作用電極にはグラッシーカーボン、参照電極には Ag/Ag^+ ($0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{AgNO}_3$)、補助電極には白金線を使用した。電解液は 0.1 mol L^{-1} の過塩素酸リチウムを支持電解質として含むアセトニトリル溶液で、不活性ガスで 10 分間パージして使用した。 TiO_2 光電極上に吸着した色素の酸化還元電位は $1 \times 2 \text{ cm}$ の導電性ガラス上に膜厚 $3 \ \mu\text{m}$ 、膜面積 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の TiO_2 薄膜を作製し、色素吸着を行なったものを作用電極とした。ポテンシオスタット (ALS 600B, BAS 社) により電位を制御し、 50 mV s^{-1} の速さで掃引した。参照電極の校正にはフェロセンの酸化還元準位を利用し飽和カロメル電極 (SCE) 電位に変換した。

2.3. 分子軌道計算

MK-2 色素の HOMO, LUMO の分布の推定には Material Studio version. 4.4 (Accelrys Co. Ltd.) の DMol³ プログラムパッケージを用いた。ab initio DFT 計算による分子構造の最適化計算には BLYP 交換相関関数による一般化勾配近似 (GGA) を利用した。計算精度を高めるためにガウシアン $6\text{--}31\text{G}^*$ に相当する DND 基底関数を加えて計算を行った。局在化したフロンティア軌道は Material Studio の MS ビジュアライザーにより可視化した。

2.4. 色素のメソポーラスチタニア光電極への吸着

TiO_2 光電極を $400 \text{ }^\circ\text{C}$ で 20 分間で再加熱し表面を清淨にした後、色素溶液に浸漬し一昼夜かけて色素を吸着させた。吸着溶媒には A:トルエン (Toluene), B:テトラヒドロフラン (THF), C:アセトニトリル (CH_3CN) -*t*-ブタノール (*t*-BuOH) -トルエン (Toluene) の 3 成分を容積比 1 : 1 : 1 で混合した溶媒, D:エタノール (EtOH) -*t*-ブタノール (*t*-BuOH) -トルエン (Toluene) の 3 成分を容積比 4:2:3 で混合した溶媒, の 4 種類を用いた。これらの溶媒 20ml に溶解させた MK-2 色素の重量は 5.8 mg であり、その濃度は 0.3 mmol L^{-1} となる。また TiO_2 光電極上の色素吸着量を制御するために共吸着物質として Fig.1(c) に示すデオキシコール酸(DCA)を色素吸着溶液に添加した。従来、有機色素や Ru 錯体色素の色素吸着溶媒としてはアセトニトリルや *t*-ブタノール、エタノール等の極性混合溶媒が用いられるが MK-2 色素は低極性の 4 本の炭化水素鎖、ヘキシル基 (C_6H_{13}) を有しておりエタノールやアセトニトリルなど

の極性溶媒に対する溶解性が低く、上記の極性混合溶媒系組成では色素が完全に溶解しないため極性の低いトルエンを添加した。トルエンの添加は色素の溶解度を上げるためである。ただし、添加したトルエンの量は混合溶媒全体に対し体積比で 1/3 になるように調整した。色素の溶解度の高い低極性の溶媒としてトルエン、テトラヒドロフランを選んだ。これらの 4 種類の溶媒 20ml に MK-2 色素 5.8mg は完全に溶解した。また混合溶媒の誘電率は Onsager の式を用いて計算で求めた¹⁴⁾。

2.5. 色素増感太陽電池の作製と性能評価

色素増感太陽電池の性能評価は、色素が吸着したメソポーラス TiO₂ 光電極と対極の間を電解液で満たしたサンドイッチ型太陽電池を作製して行った。対極は RF スパッタリング装置 (サンヨー電子㈱) により Pt をスパッタした FTO ガラスを用いた。両極を 30 μm のスペーサーをはさんで重ね合わせ、その電極間の空隙にマイクロシリンジを用いて約 10 μL の電解液を注入した。電解液はアセトニトリルにヨウ化リチウム 0.1 mol L⁻¹、ヨウ素 0.05 mol L⁻¹、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨウ素 0.60 mol L⁻¹、*t*-ブチルピリジン 1.0 mol L⁻¹ を溶解させたものを用いた。太陽電池の性能評価にはソースメータ R6246 (アドバンテクト㈱) を GPIB インタフェースにより PC で制御して行った。光源にはソーラーシミュレータ YSS-150A (山下電装㈱) を用いて Si フォトダイオード BS-520 (分光計器㈱) により AM1.5, 100 mW cm⁻² になるように光強度を調整した。

3. 結果と考察

3.1. MK-2 色素の物理的および化学的特性の測定

Fig.1(a)に示す MK-2 色素はカルバゾール部位、オリゴチオフェン部位、シアノ酢酸基部位から構成されドナー部位、リンケージ部位、アクセプター部位が連結した型の有機色素であり、トルエンを吸着溶媒として作製した太陽電池の最高変換効率は 8.3% ($J_{sc} = 15.22 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.73 \text{ V}$, $FF = 0.75$)である⁹⁾。従来の有機色素と比較して高い開放電圧 (V_{oc} =約 0.7 V) が得られる理由は、リンケージ部位の 4 つのチオフェン環に、かさ高な炭素数 6 の炭化水素鎖、ヘキシル基を導入することにより、TiO₂ 光電極表面や色素から電解質溶液への電子の漏れ、すなわち電子再結合反応が抑制されることによるものと考えられている⁹⁾。Fig.2 に、用いた 4 種類の色素吸着溶媒 (A, B, C, D) 中の MK-2 の紫外可視吸収スペクトルを示す。色素溶液濃度は、 $4.5\text{-}5.7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ の範囲で測定し、各吸収スペクトルは $\lambda = 500 \text{ nm}$ の最大吸収ピークで規格化したものである。500 nm の最大吸収はカルバゾール部位に基づく吸収であり、380 nm 付近の吸収はリンケージ部位のオリゴチオフェンにもとづく吸収であると考えられる。4 種類の溶媒 A, B, C, D の極性を示す尺度の一つである誘電率は 2.4, 7.6, 13.8, 12.1 であ

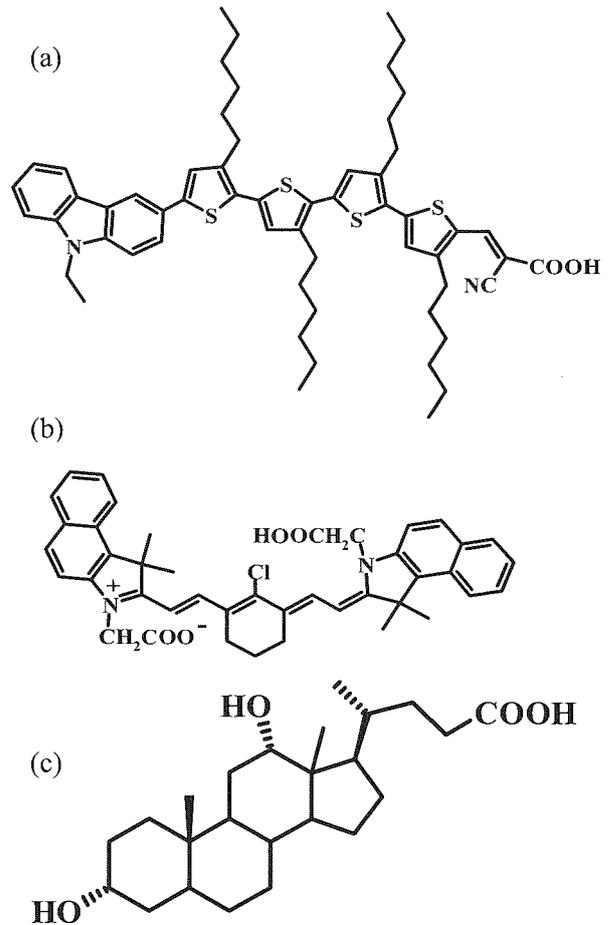


Fig.1 Molecular structures of MK-2 dye (a), NK-6037 dye (b) and Deoxycholic acid (DCA) co-adsorbate (c)

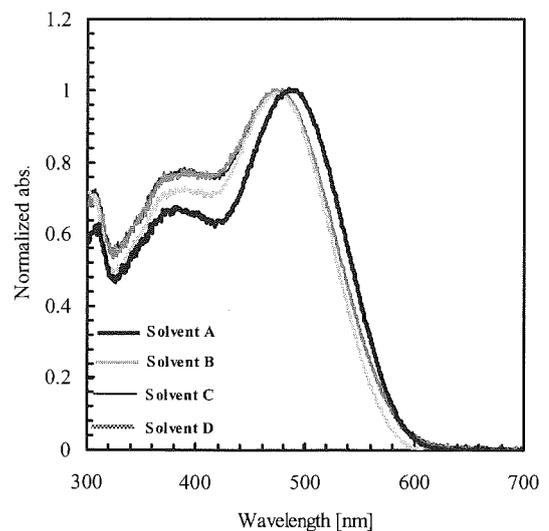


Fig.2 UV-vis. spectra of MK-2 dye in different kinds of dye adsorption solvents

(A : Toluene, B : Tetrahydrofuran, C : CH₃CN : *t*-BuOH : Toluene = 1 : 1 : 1, D : EtOH : *t*-BuOH : Toluene = 4 : 2 : 3)

り、極性の高い B, C, D 溶媒で溶媒 A にくらべ吸収スペクトルのブルーシフトが観察された。また 380 nm 付近のオリゴチオフェンリンカー部位に基づく吸収の強度は、用いた溶媒の誘電率が大きくなるにつれて強くなっている。これは溶媒の誘電率が大きくなるにつれて、分子間相互作用やオリゴチオフェンの共役平面性に変化が生じたことによるものと推定されるが、今後の詳細な検討が必要である。

つぎに TiO₂ 光電極に吸着した MK-2 色素のエネルギー準位を電気化学測定で、電子密度分布を分子軌道計算により見積もった。微分パルスボルタンメトリーにより色素の酸化還元準位を測定し HOMO のエネルギー準位を算出した。HOMO-LUMO ギャップエネルギーは Fig.3 に示す 10 μm の TiO₂ 光電極に吸着した色素の UV-vis. スペクトル (LHE) の吸収端から見積もった。得られた結果を Table 1 に示す。TiO₂ 光電極に吸着した色素の HOMO のエネルギー準位は用いた溶媒種により異なることがわかる。溶媒 A (トルエン) を用いた場合、HOMO 準位はトルエンを用いた既報値⁹⁾ とほぼ同等であった。一方、TiO₂ 上に固定された MK-2 色素の吸収端から算出した HOMO-LUMO ギャップエネルギーも溶媒種により異なることが明らかである。溶媒 D を用いた場合、ギャップは溶媒 A や既報値 (トルエン溶媒) とくらべ小さい値となり、これはエタノール-t-ブタノールトルエンからなる混合溶媒から吸着した色素の吸収領域が拡大したためである。吸着溶媒により TiO₂ 光電極と色素との相互作用が変化し、吸収端がシフトしたと考えられる。これにより色素増感太陽電池の性能が変化するものと推定される。

Fig.4 に TiO₂ 光電極の伝導帯準位、TiO₂ 光電極に吸着した色素の HOMO-LUMO 準位、I⁻/I₃⁻ 酸化還元準位を示す。TiO₂ 光電極に吸着した色素の HOMO-LUMO のエネルギー状態準位はヨウ素の酸化還元準位 (E = 0.2 V vs SCE) と TiO₂ 伝導帯下端 (E = -0.7 V vs SCE) に対して、電子移動の観点からよく対応しており、MK-2 色素が色素増感太陽電池の増感色素として良く作用することを示唆している。Fig.5 に密度関数理論 (DFT) を用いた分子軌道計算により求めた HOMO-LUMO のエネルギー状態 (電子密度分布) を示す。MK-2 の HOMO 状態において電子はドナー性のカルバゾール部位とリンカー部位にあるチオフェン環に非局在化していることがわかる。一方 LUMO において電子はリンカー部位とアクセプター部位のシアノ酢酸基に局在している。すなわち分子軌道計算から、MK-2 色素の光吸収励起による HOMO 準位から LUMO 準位への電子励起過程は色素分子内のドナー性カルバゾール骨格からリンカー部位であるチオフェン環を経由しアクセプター部位のシアノ酢酸基への電荷移動であり、色素からシアノ酢酸基に結合した TiO₂ 光電極を構成するメソポーラス TiO₂ の伝導帯への効率的な電子注入が進行することを示唆している。

3.2. 光透過性 NN 型薄膜チタニア光電極を用いて作製した MK-2 色素増感太陽電池の性能

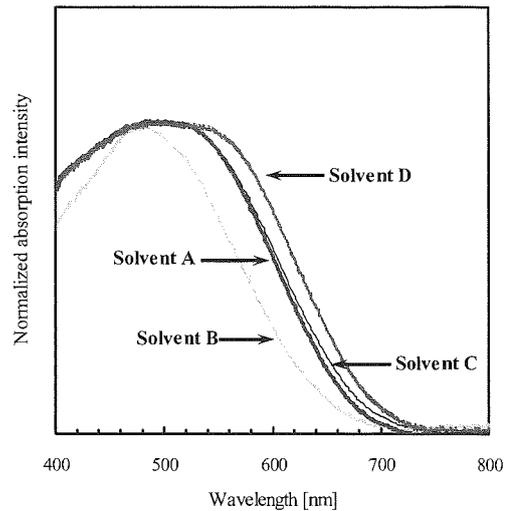


Fig.3 UV-vis. Spectra of MK-2 dye adsorbed on TiO₂ photoelectrodes from different kinds of dye solvents (A : Toluene, B : Tetrahydrofuran, C : CH₃CN : t-BuOH : Toluene = 1 : 1 : 1, D : EtOH : t-BuOH : Toluene = 4 : 2 : 3)

Table 1 HOMO-LUMO energy levels and band gaps of MK-2 dye adsorbed on TiO₂ photoelectrodes from different kinds of dye solvents

	HOMO level [V vs SCE]	Gap E _g [eV]	LUMO level [V vs SCE]
Solvent B	0.65	1.86	-1.21
Solvent C	0.65	1.82	-1.17
Solvent D	0.71	1.77	-1.06
Toluene ^{Ref.(9)}	0.72	1.85	-1.13

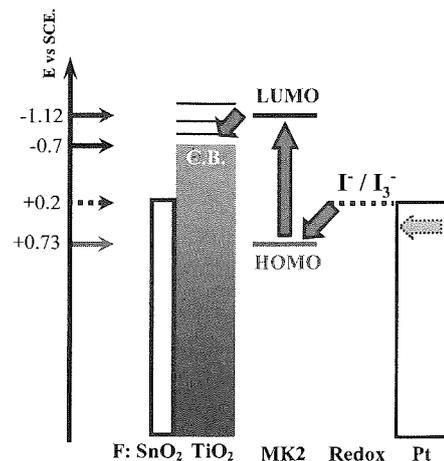


Fig.4 Energy diagram of dye-sensitized solar cell composed of TiO₂ photoelectrode, MK-2 dye, I⁻/I₃⁻ redox and Pt counter electrode.

Table 2 に光透過性 NN 型 TiO₂ 光電極 (膜厚 11-12 μm) に 4 種類の色素吸着溶媒を用いて MK-2 色素を吸着させ作製

した色素増感太陽電池の性能評価結果を示す。Table 2 の上段は色素吸着溶媒に共吸着物質であるデオキシコール酸 (DCA) を添加しなかった場合、下段は DCA を 5 mmol L^{-1} 色素吸着溶媒に添加したときの結果である。この場合、溶媒 A では、DCA は溶解しなかったため性能評価ができなかった。

DCA を添加しない4つの色素吸着溶媒を用いた場合の結果を見ると、色素吸着溶媒 A, B, C を用いて作製した色素増感太陽電池の変換効率が 6.8-6.9 % に対して色素吸着溶媒 D を用いた場合、変換効率は 7.2 % であり、色素吸着溶媒により性能に差異があることが明らかである。色素吸着溶媒 D を用いた場合、 J_{sc} は 14.9 mA cm^{-2} と他の色素吸着溶媒を用いた場合よりも約 1 mA cm^{-2} 大きいことから、性能の違いは主として J_{sc} の違いに基づくと考えられる。色素吸着溶媒 D において J_{sc} が他の色素吸着溶媒と比べて大きい理由の一つとして、Fig.3 で示されるように色素吸着溶媒 D を用いて色素を TiO_2 光電極に吸着させた場合、その吸収端が約 30 nm レッドシフトして光吸収領域が多くなったことが推定される。色素吸着量は誘電率 2.4 の低極性の色素吸着溶媒 A (トルエン) で $2.4 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ と最も多く、誘電率 7.6 の色素吸着溶媒 B (テトラヒドロフラン) で $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ と最も少なくなったが、誘電率 13.8 の溶媒 C と誘電率 12.1 の溶媒 D では、各々 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ と $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ となり色素吸着溶媒の誘電率と色素吸着量との間に相関は見出せなかった。また、色素吸着量と電池性能との間にも明確な相関は見出せなかった。

一方、DCA を 5 mmol L^{-1} 添加した3つの色素吸着溶媒を用いた場合の結果を見ると、色素吸着溶媒が B, C, D と変化するにつれ、色素吸着量は $0.3 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ 、 $0.9 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ 、 $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ の順に増加し、太陽電池性能 η も 4.4 %、6.4 %、7.2 % と向上した。色素吸着量が増加するに従い J_{sc} も増加し、太陽電池性能が著しく向上した。また V_{oc} は若干増加し、FF は減少するが、太陽電池性能に及ぼす影響は J_{sc} が最も大きいことがわかる。DCA を添加した色素吸着溶媒系では、その溶媒種が色素吸着量に大きな影響を及ぼし、色素吸着量と太陽電池性能に相関があることが明らかになった。低極性で非プロトン性の色素吸着溶媒 B を用いた場合 TiO_2 光電極表面には多くの DCA が吸着し、色素の吸着量は少ない。 TiO_2 光電極表面には、選択的に DCA が吸着するものと考えられる。一方、極性でプロトン性の色素吸着溶媒 D では、DCA の吸着が少なく色素の吸着量が多い。おそらく色素吸着溶媒の極性や誘電率、それと DCA との相互作用に影響をもつプロトン性が DCA と TiO_2 光電極表面との吸着反応に影響を及ぼすものと考えられる。Table 2 からわかるように色素吸着溶媒 D では DCA を入れた場合と入れない場合では色素吸着量に大きな変化はない。DCA が色素吸着溶媒 D と強い相互作用を持ち溶解しているためと考えられる。

色素吸着量と電池性能との関係を、より明確にするため Table 2 で得られた7つの太陽電池の J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、 η と色素吸

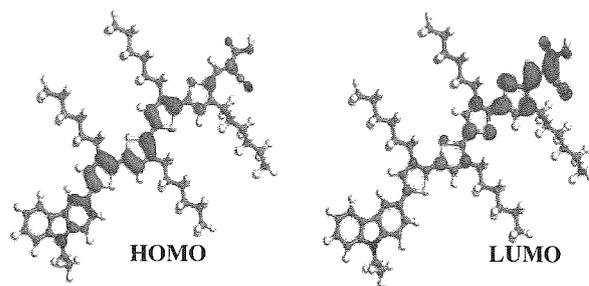


Fig.5 Frontier molecular orbitals of HOMO and LUMO of MK-2 dye obtained by simulation using DFT on GGA-BLYP functional

Table 2 Performance of MK-2 dye-sensitized solar cells

Adsorption solvent	Addition of DCA [mmol L ⁻¹]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF [-]	η [%]	Amount of dye [$\times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$]
A	0	13.6	0.73	0.69	6.9	2.4
B		14.1	0.71	0.68	6.9	1.5
C		13.9	0.74	0.67	6.8	2.0
D		14.9	0.73	0.67	7.2	1.8
B	5	8.4	0.72	0.73	4.4	0.3
C		12.6	0.74	0.68	6.3	0.9
D		14.6	0.74	0.67	7.2	1.6
D		14.6	0.74	0.67	7.2	1.6

A : Toluene, B : THF, C : AcN, D : t-butanol : Toluene = 1 : 1 : 1, D : Ethanol : t-butanol : Toluene = 4 : 2 : 3, TiO_2 : thickness 11 μm , Area 0.253 cm^2 , Electrolyte : 0.1 mol L^{-1} LiI, 0.05 mol L^{-1} I₂, 0.60 mol L^{-1} 1,2-dimethyl-3-propyl imidazolium iodide, 1.0 mol L^{-1} 4-TBP AcN solvent, AM1.5 100 mW cm^{-2}

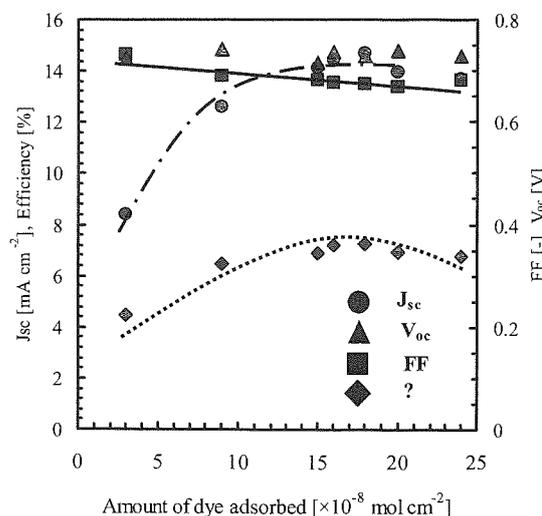


Fig.6 Relationship between adsorbed amount of dye and J_{sc} , V_{oc} , FF, η of MK-2 dye-sensitized solar cells

着量の関係を Fig.6 にプロットした。 J_{sc} は吸着色素量に比例して増加し、吸着色素量 $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ 程度で極大となる。それ以上では吸着色素量が増加しても J_{sc} は飽和し、若干減少するが大きく低下はしない。一方、 V_{oc} は、色素吸着量が増加しても大きな変化はなく、FF はやや減少する

傾向が認められた。結論として太陽電池の性能 η は J_{sc} に大きく依存していることが分かる。MK-2 色素を用いた色素増感太陽電池では、色素が過度(例えば色素吸着濃度が $25 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$)に TiO_2 光電極に吸着しても J_{sc} は大きく低下しないという傾向は、Fig.7 に示したシアニン色素 NK-6037 を用いた色素増感太陽電池の場合と大きく異なる。NK-6037 を用いた場合、色素が過度(例えば色素吸着濃度が $13 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$)に TiO_2 光電極に吸着した場合 J_{sc} が大きく低下する。Fig.1(b)に示すような平板な構造を持つ NK-6037 色素の場合、色素がチタニア表面に過度に吸着することにより色素同士の会合体が形成され、この形成により色素間での電子移動が促進される。その結果、色素からチタニア光電極への電子移動が抑制され J_{sc} が低下するものと考えられる。¹¹⁾一方、リンケージ部位のオリゴチオフェン部位に、長鎖の炭化水素鎖を持つ MK-2 色素は、チタニア表面に過度の色素が吸着しても、かさ高な長鎖の炭化水素鎖により色素間の会合が抑制され、会合による色素間の電子移動も少なく、従って J_{sc} の低下も少ないと予想される。このように有機色素の構造特性が、それらを用いた色素増感太陽電池の性能に大きく影響することが明らかとなった。色素増感太陽電池の大きな性能支配因子である J_{sc} は TiO_2 光電極表面に吸着した色素量に影響を受ける。その色素吸着量は色素吸着溶媒によって影響を受ける。吸着色素溶媒の影響は、有機色素の物理的な分子構造(平面的な構造に対して、炭素鎖のついたかさ高な構造など)や化学的特性(イオン性や極性など)によっても異なることも明らかとなった。

3.3. 光閉じ込め型の NMS チタニア光電極を用いた MK-2 色素増感太陽電池の性能

色素増感太陽電池の性能を向上させる方法として TiO_2 光電極を光閉じ込め構造にすることが知られている。^{12,13)} すなわち、色素を多量に吸着させる為の TiO_2 ナノ粒子 ($D = 20 \text{ nm}$) に、光を散乱させる TiO_2 大粒子 ($D = 100 \text{ nm}$) を加えて TiO_2 光電極を作製するか、光散乱粒子層を TiO_2 ナノ粒子層の上に積層させる。 TiO_2 光電極に入射した光は TiO_2 大粒子により散乱あるいは反射させられ、その結果として TiO_2 光電極内の光路長が長くなり、入射光は TiO_2 光電極表面に存在する色素に吸収される確率が高くなり、 J_{sc} が向上すると考えられる。我々は NMS 積層構造型 TiO_2 光電極(膜厚 $15 \mu\text{m}$)を使用した。Table 3 に NMS 光電極を用いた MK-2 色素増感太陽電池の性能を示す。ただし、色素吸着溶媒に DCA は添加していない。Table 2 と Table 3 の結果を比較すると、吸着色素溶媒の太陽電池性能に及ぼす影響が、光透過性 TiO_2 吸着光電極を用いた場合より顕著に表れている。すなわち、色素吸着溶媒 A を用いた場合、変換効率 η は 7.1 % であるのに対し、色素吸着溶媒 D を用いた場合、変換効率 η は 8.0 % となり大きな差が表れた。次に、色素の吸着量は光閉じ込め型 TiO_2 光電極を用いても大きな変化は無いが、4 つの吸着色素溶媒系すべてにおいて、光閉じ込め型 TiO_2 光電極を用いた色素増感太陽電池のほうが J_{sc}

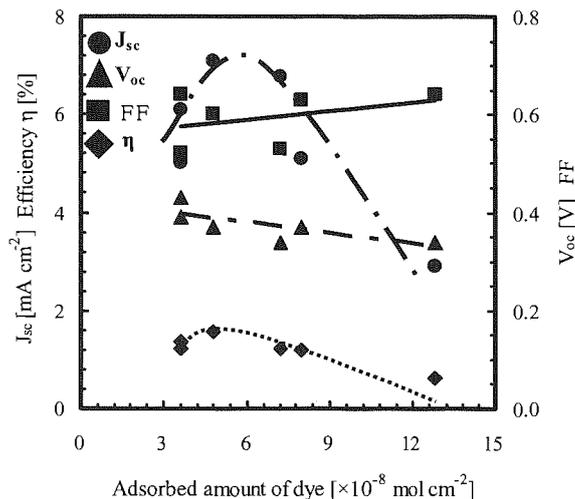


Fig.7 Relationship between adsorbed amount of dye and J_{sc} , V_{oc} , FF, η of NK-6037 dye-sensitized solar cells

Table 3 Performance of MK-2 dye-sensitized solar cells using light-confined TiO_2 photoelectrodes

Adsorption solvent	Addition of DCA [mmol L ⁻¹]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [-]	η [%]	Amount of dye [$\times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$]
A	0	13.9	0.74	0.69	7.1	2.5
B	0	14.0	0.72	0.70	7.1	1.5
C	0	14.4	0.75	0.69	7.4	2.1
D	0	15.8	0.74	0.68	8.0	2.0

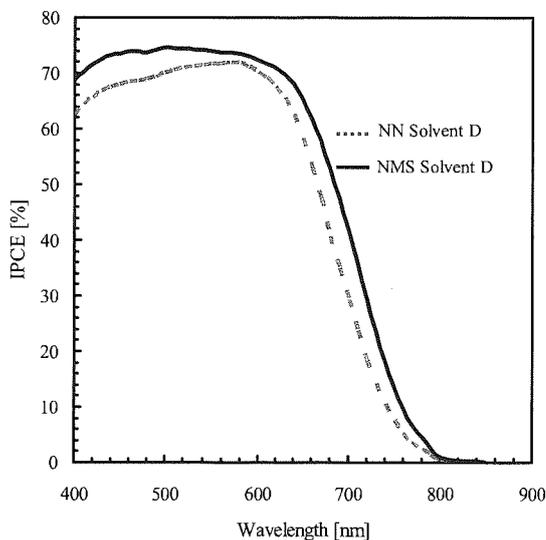


Fig.8 IPCE spectra of MK-2 dye-sensitized solar cells using NN type and NMS type TiO_2 photoelectrodes

と V_{oc} が高くなっており、結果的に η が向上していることがわかる。最も性能の高い色素吸着溶媒 D を用いた場合で、変換率は 7.2 % から 8.0 % と、0.8 % も変換効率が向上した。有機色素を用いた色素増感太陽電池としては高い性能を得ることができた。性能向上の内訳を見ると、光閉じ込め型電極の導入により、 J_{sc} は 14.9 mA cm^{-2} から 15.8 mA cm^{-2} と

約 0.9 mA cm^{-2} 向上している。 V_{oc} は 0.73 V から 0.74 V , FF は 0.67 から 0.68 とわずかな変化であることから、光閉じ込め型 TiO_2 光電極の導入により、予想通りに J_{sc} が向上していることが明らかである。Fig.8 に色素吸着溶媒 D を用いた NN 型 TiO_2 光電極と光閉じ込め型の NMS 型 TiO_2 光電極を用いた色素増感太陽電池の外部量子収率 (IPCE) を示す。光閉じ込め型の NMS 型 TiO_2 光電極を用いた色素増感太陽電池で、すべての波長領域で IPCE が増加していることが明らかであり、光閉じ込め型光電極の優位性を明らかに示している。

4. まとめ

有機色素 MK-2 を用いた色素増感太陽電池を用い、色素吸着溶媒が太陽電池の性能に及ぼす影響について、極性の異なる 4 つの色素吸着溶媒を用いて検討した。その結果、色素吸着溶媒は MK-2 色素を用いた色素増感太陽電池の性能においても大きな影響を及ぼすことを見出した。すなわち、従来報告されている低極性の色素吸着溶媒 A であるトルエンを色素吸着溶媒として用いるよりも、トルエンにエタノールと *t*-ブタノールを加えた極性の高い混合色素吸着溶媒 D, エタノール-*t*-ブタノール-トルエン (体積比 = 4:2:3), を用いたほうが色素増感太陽電池の J_{sc} が高く、結果として高い変換効率を得ることができる。低極性溶媒 A であるトルエン溶媒では色素が TiO_2 光電極表面に過度に吸着し J_{sc} を低下させ、変換効率が低下するものと考えられた。光閉じ込め型 TiO_2 光電極を用いた色素増感太陽電池で、色素吸着溶媒 D を用いた場合、太陽エネルギー変換効率 8% を得ることができた。また、色素と共吸着種である DCA を色素吸着溶媒に添加した系では、色素太陽電池の性能に及ぼす色素吸着溶媒の影響が、大きく発現した。色素吸着溶媒と DCA との相互作用の大きさの違いによるものと考えられた。

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から援助を受けて実施したものであり、関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 荒川裕則, 太陽エネルギー, 35, No.1, 3(2009).
- 2) 荒川裕則, 企画監修, 色素増感太陽電池, シーエムシー出版 (2007).
- 3) 荒川裕則, 電子情報通信学会誌, 93, No.3, 198(2010).
- 4) Hara, K., Kurashige, M., Dan-oh, Y.; Kasada, C., Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K., Arakawa, H. *New J. Chem.*, **2003**, 27, 783.
- 5) Hara, K., Kurashige, M., Ito, S.; Shinpo, A., Suga, S.; Sayama, K., and Arakawa, H. *Chem. Commun.*, **2003**, 252.

- 6) Sayama, K., Tsukagoshi, S., Hara, K., Ohga, Y., Shinpo, A., Abe, Y., Suga, T., and Arakawa, H., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 1367.
- 7) Horiuchi, T., Miura, H., Sumioka, K., and Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12218.
- 8) Koumura, N., Wang, Z. S., Mori, S., Miyashita, M., Suzuki, E., and Hara, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14256.
- 9) Wang, Z. S., Koumura, N., Cui, Y., Takahashi, M., Sekiguchi, H., Mori, A., Kubo, T., Furube, A., and Hara, K., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 3993.
- 10) Ono, T., Yamaguchi, T., and Arakawa, H., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, 93, 831.
- 11) Ono, T., Yamaguchi, T., and Arakawa, H., *J. Sol. Energy Eng.*, **2010**, 132, 1.
- 12) Barbé, C. J., Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzmann, F., Shklover, V., and Graetzel, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, 80, 3157
- 13) Wang, Z.-S., Kawauchi, H., Kashima, T., and Arakawa, H. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1381.
- 14) Onsager, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 1486.