

色素増感太陽電池に用いる増感有機色素の 開発および光電変換特性評価

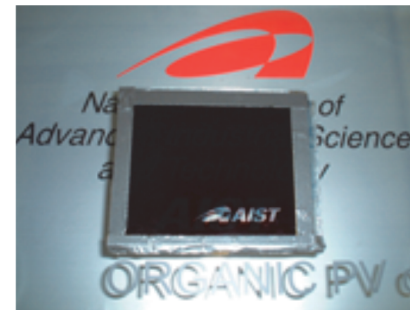
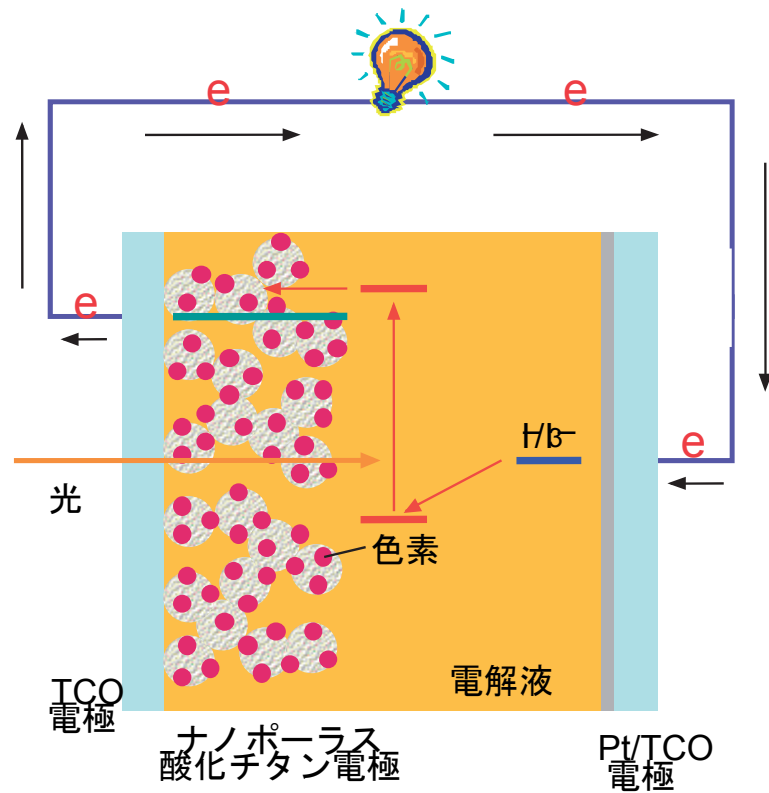
甲村 長利

先端産業プロセス・低コスト化チーム

① 色素増感太陽電池

- 簡易な方法により安価に製造できる可能性がある
- 低光量下においても、高い光電変換が期待できる

透明性、カラフル性、軽量・フレキシブル性(携帯性)



ガラス基板型

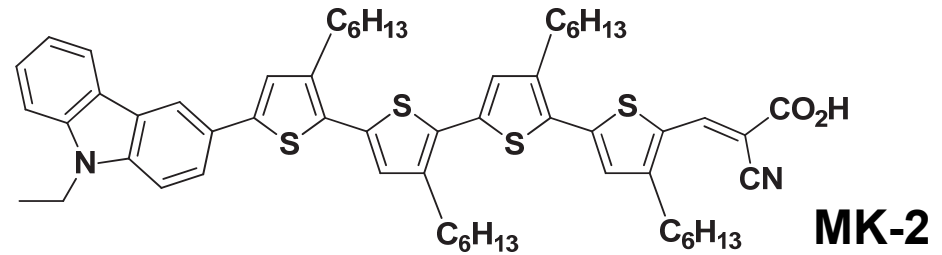
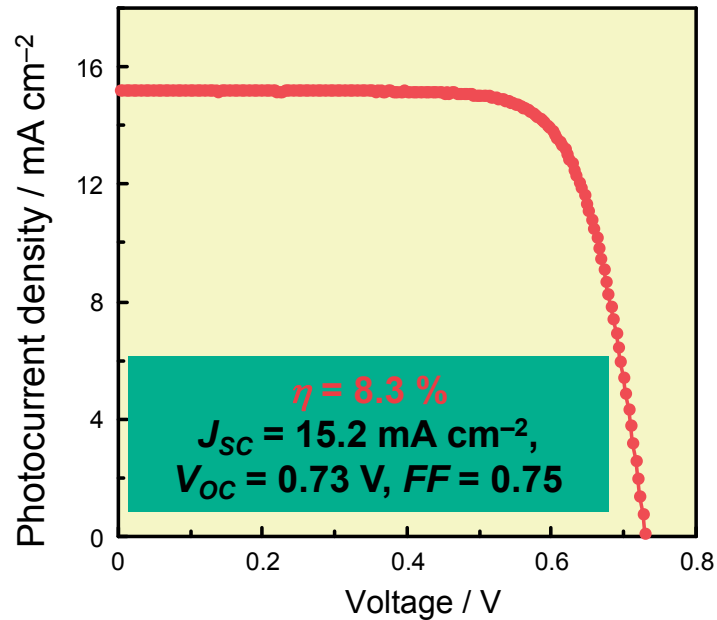


プラスチック基板型

民生用: 屋内用途 モバイル用の電源など

信頼性が高く、安価に！！

MK-2の最高変換効率



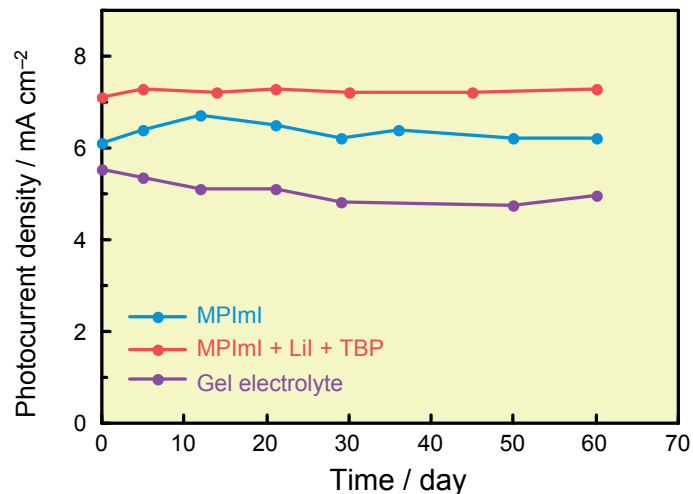
照射光 : AM 1.5 (100 mW cm⁻²)

光電極 : 酸化チタン (膜厚 16 μm、面積 0.25 cm²)

電解液 : I₂ (0.2 M), DMPIm-I (0.6 M), Lil (0.1 M), TBP (0.5 M) in AN

マスク有り、ARフィルム無し、共吸着体無し

Z.-S. Wang et al, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 3993.



**イオン液体電解質を用いた太陽電池セルにて、
2000時間以上のセル耐久性**

光照射条件

100 mW cm⁻² (UV cut off)

温度 ~55 ° C

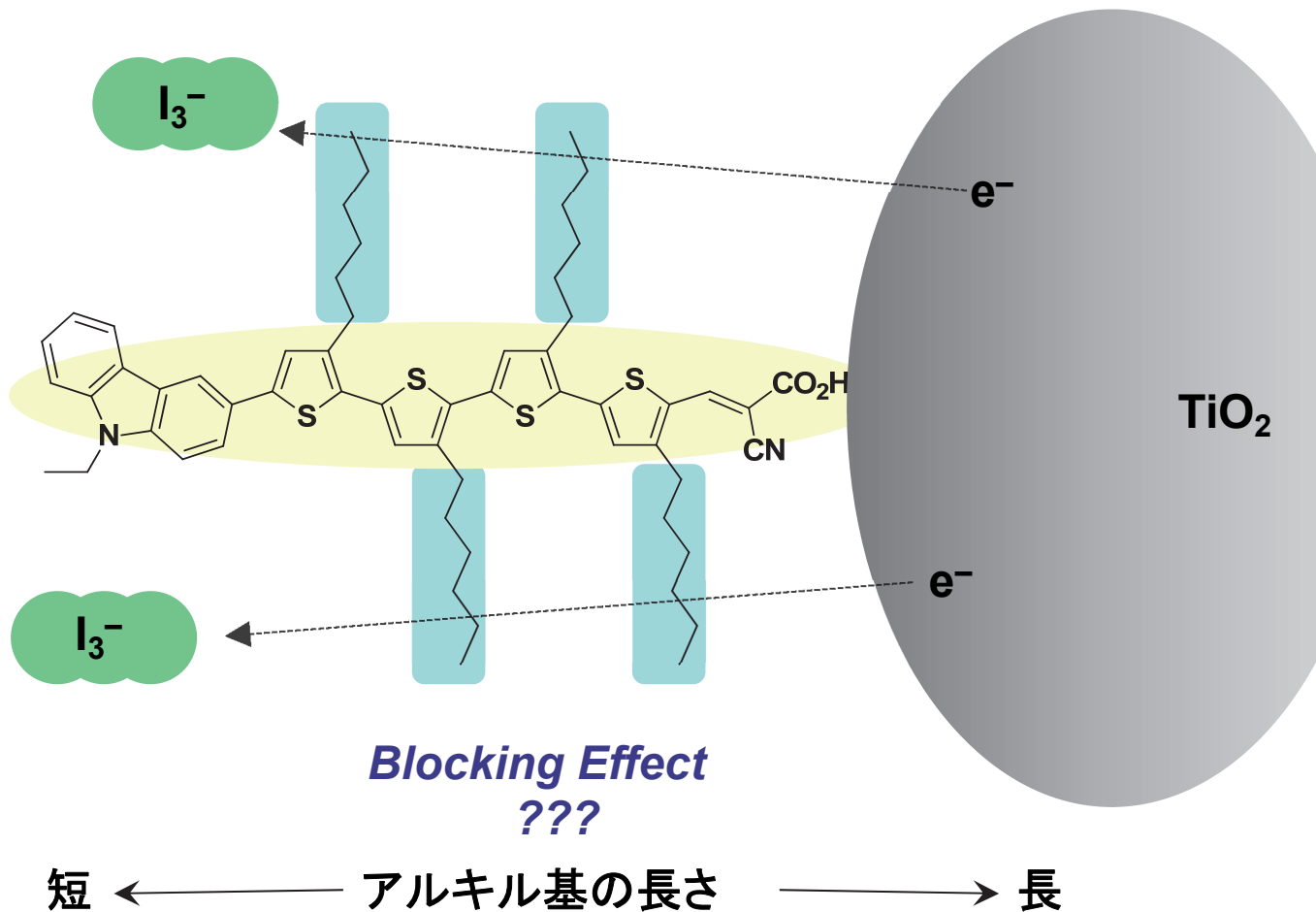
Z.-S. Wang et al, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 2810

オリゴチオフエンを有する有機色素の色素増感 太陽電池における光電変換特性

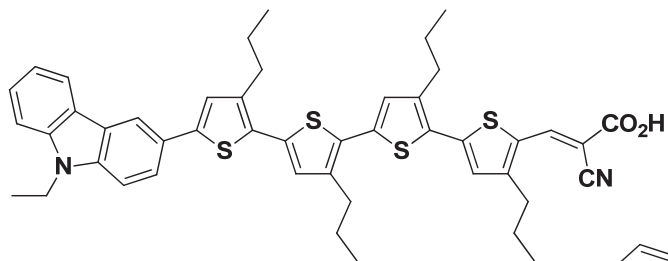
- ① アルキル基の長さによる光電変換特性の違い
- ② 各種ドナーを用いたオリゴチオフエン色素の
光電変換特性

① アルキル基の長さによる光電変換特性の違い

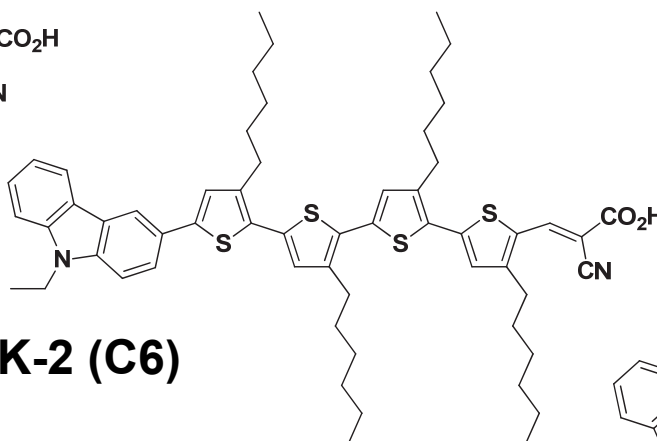
アルキル基 = ヘキシル(C6)



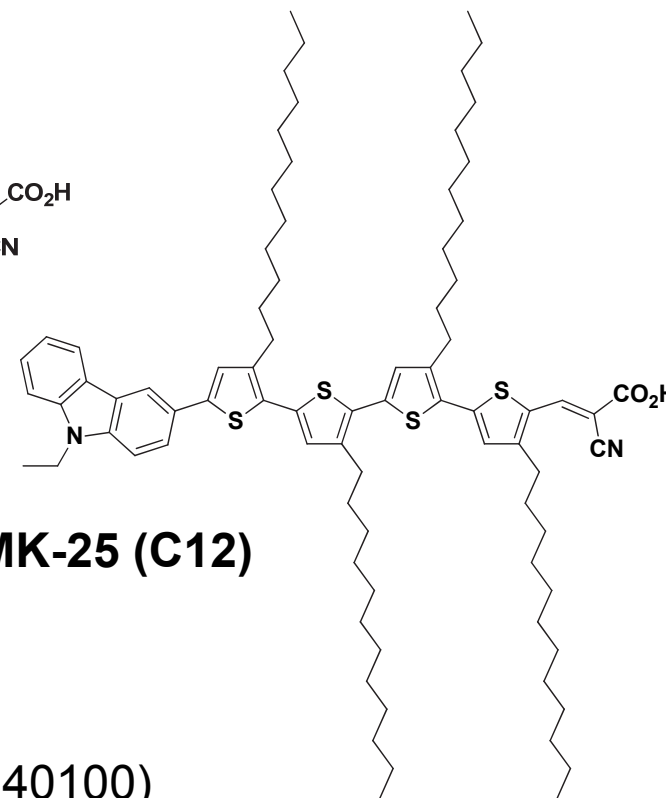
プロピル基(C3)およびドデシル基(C12)を導入した カルバゾール系有機色素



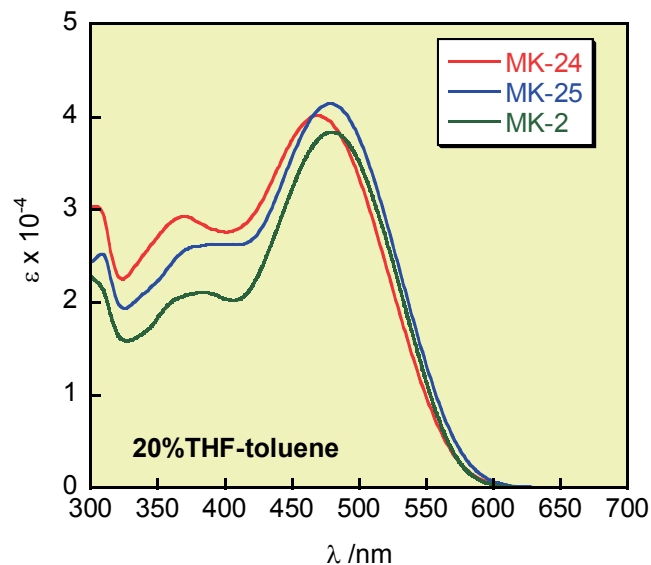
MK-24 (C3)



MK-2 (C6)



MK-25 (C12)



MK-24: 470 nm (ϵ 40100)

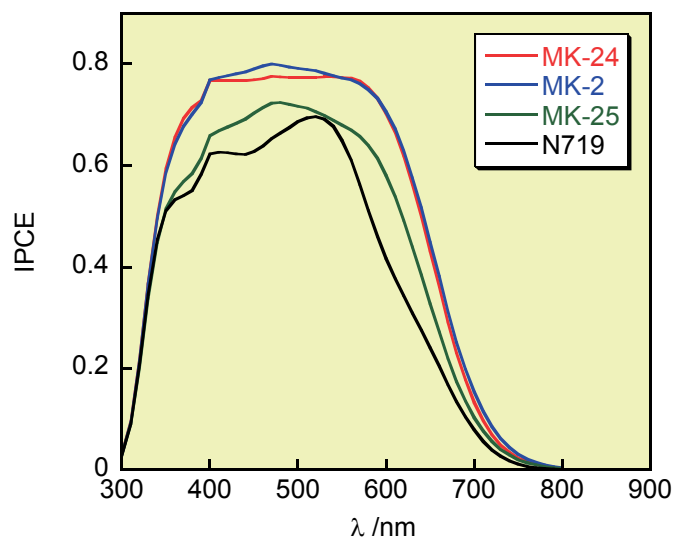
MK-2 : 480 nm (ϵ 38400)

MK-25: 478 nm (ϵ 41400)

プロピル基(C3)およびドデシル基(C12)を導入したカルバゾール系有機色素の光電変換特性

色素	J_{SC} /mA cm ⁻²	V_{oc} /V	FF	$EFF.$ /%
MK-24 (C3)	10.3	0.729	0.65	4.9
MK-2 (C6)	10.6	0.733	0.62	4.8
MK-25 (C12)	8.57	0.652	0.72	4.0
N719	8.56	0.764	0.70	4.6

AM1.5G (100 mW cm⁻²), TiO₂ electrode: ~4 μm and ca. 0.16 cm²
 0.6 M DMPImI + 0.1 M LiI + 0.05 M I₂ + 0.5 M TBP / AN、マスク有り、ARフィルム無し

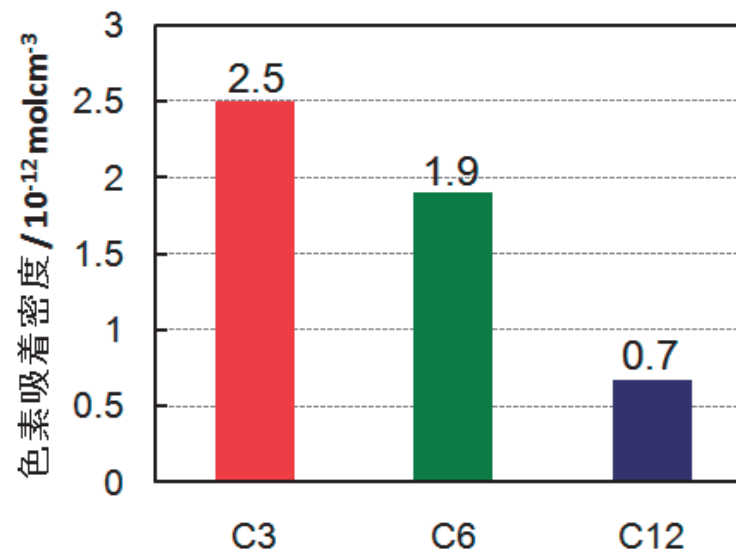
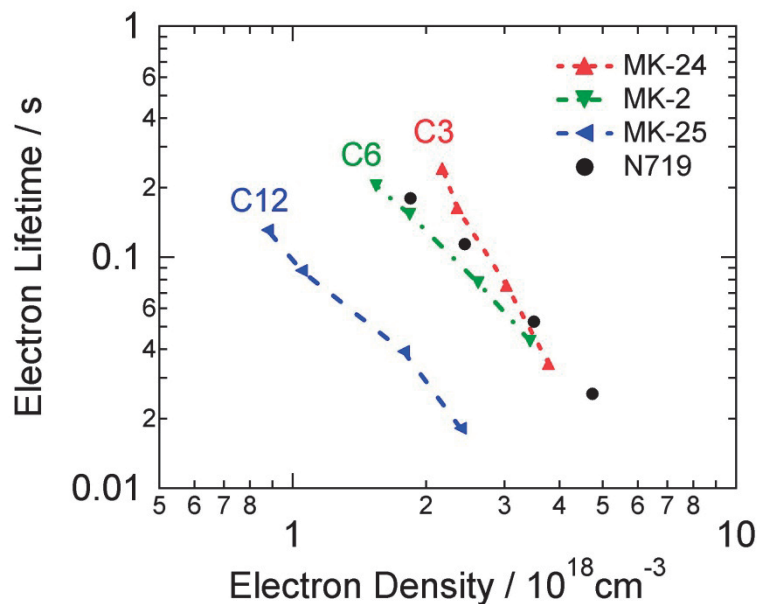


短 ← アルキル鎖 → 長

電流 **MK-24 = MK-2** > MK-25

電圧 **MK-24 = MK-2** > MK-25

電子寿命と吸着量



電子寿命

MK-24 > **MK-2** > **MK-25**



開放電圧

MK-24 = **MK-2** > **MK-25**

短 — アルキル鎖 — 長

吸着量

MK-24 > **MK-2** > **MK-25**

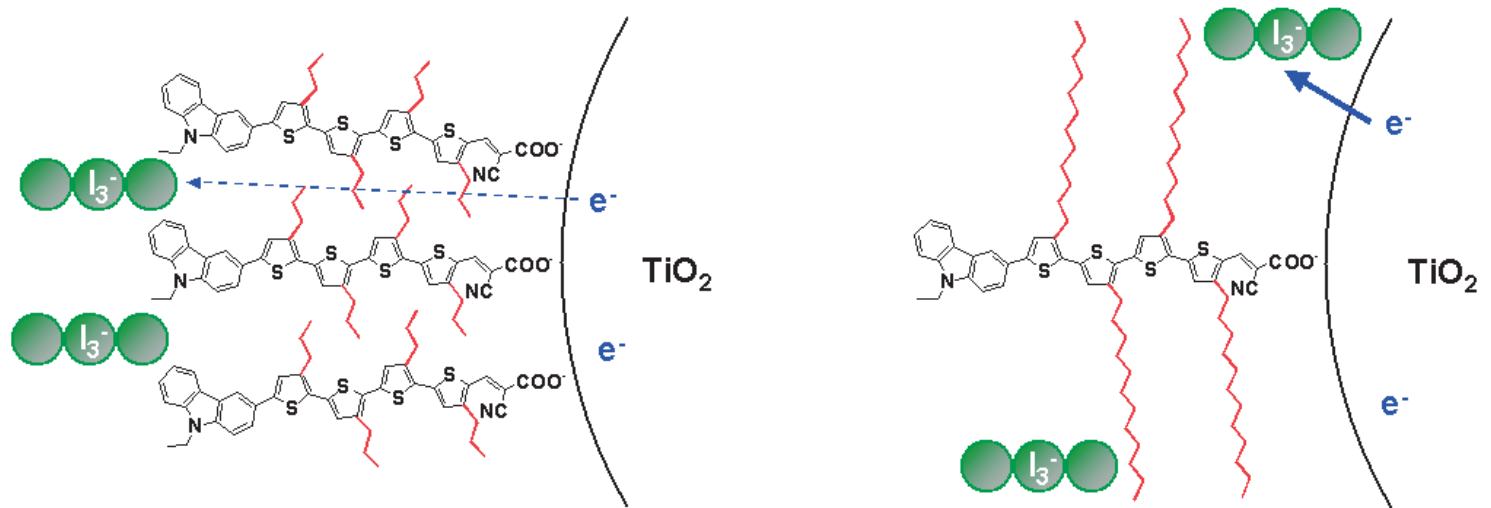


短絡電流

MK-24 = **MK-2** > **MK-25**

短 — アルキル鎖 — 長

酸化チタン電極表面の色素の吸着密度



Absorbed dye density
on TiO₂ surface

MK-24 (*n*-propyl) > MK-2 (*n*-hexyl) > MK-25 (*n*-dodecyl)

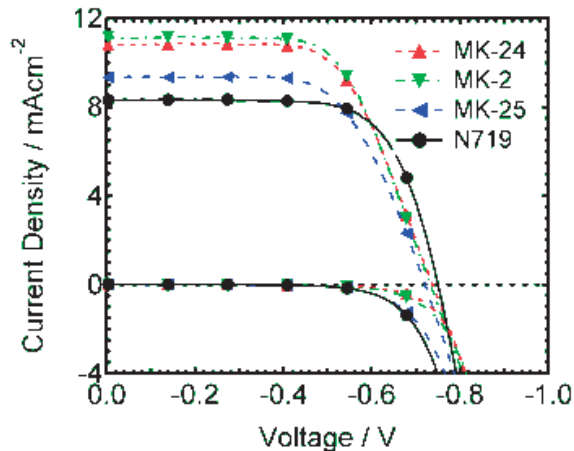
アルキル基が短い ⇒ 分子間スペースが小さい

↓

ヨウ素レドックスより大きなレドックスに適する

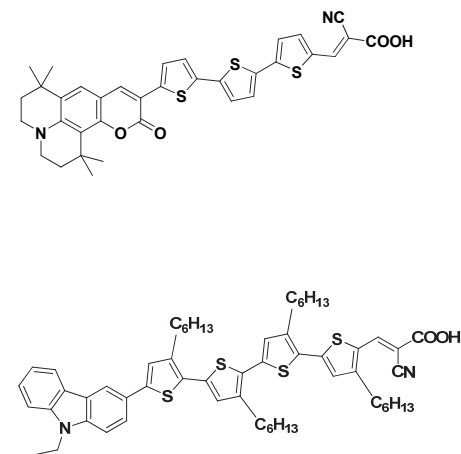
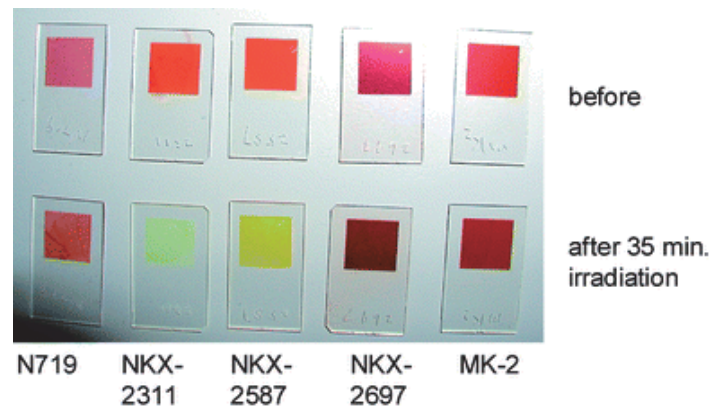
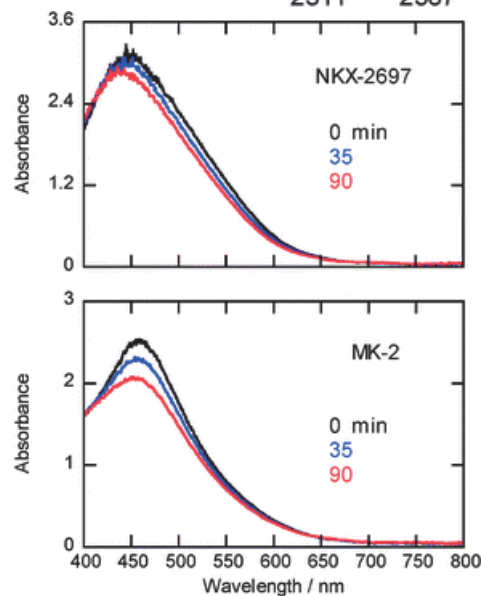
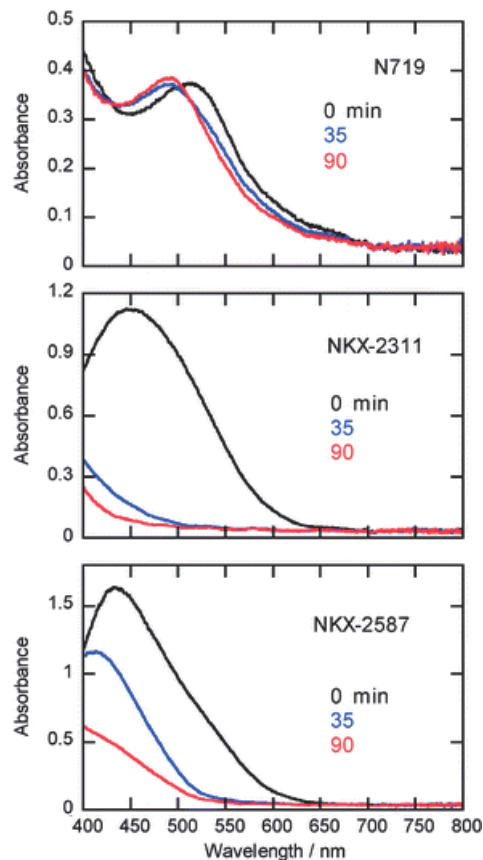
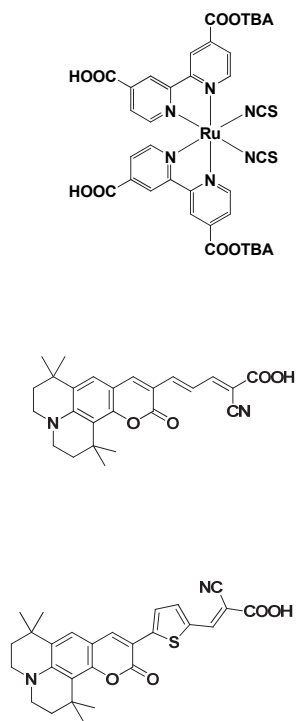
アルキル基の長短で酸化チタン表面の吸着密度を制御
(短いほど吸着密度が高い)

アルキル基がないと開放電圧は低い (MK-3; 0.63V)



Y. Uemura et al., *Chem. Lett.*, 2011, 872

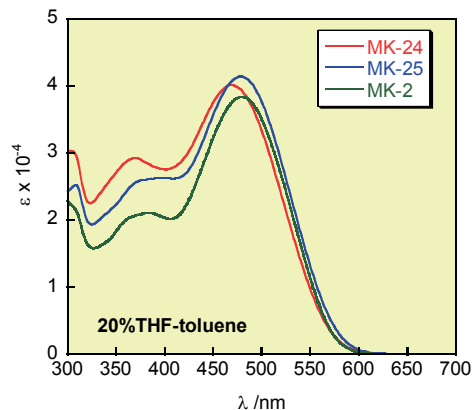
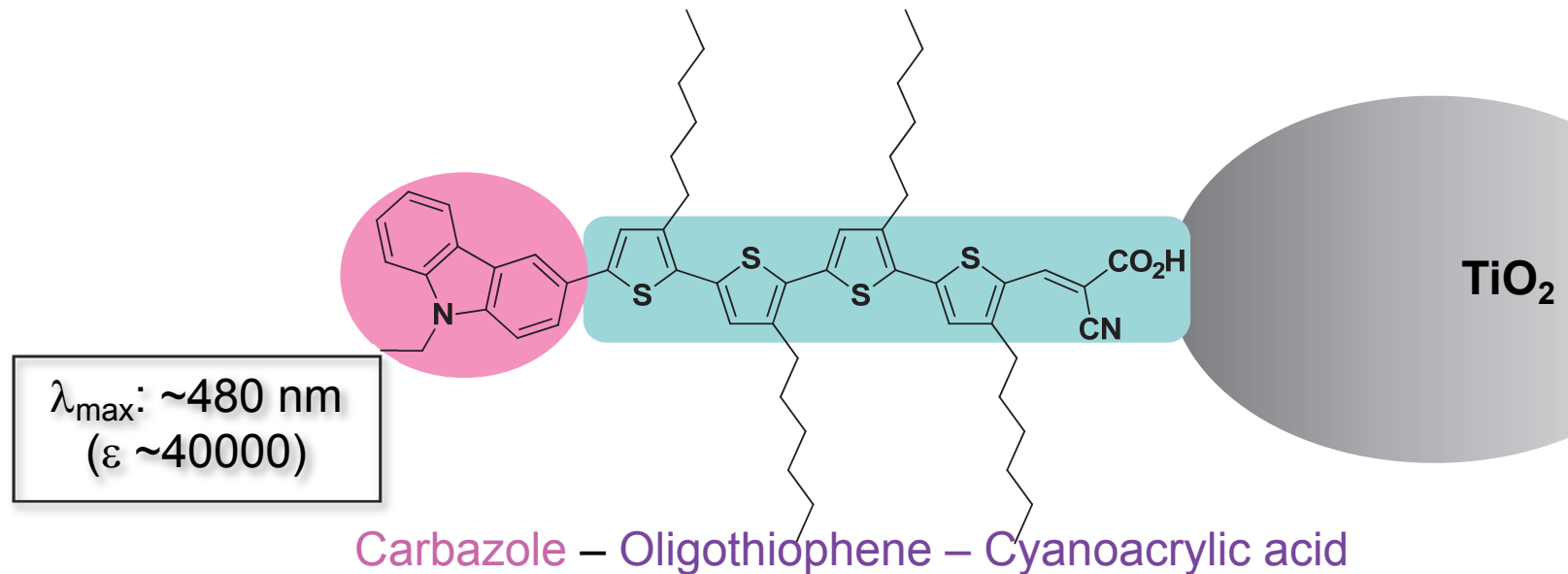
Ref. オリゴチオフェンの有用性



光照射により生成した色素カチオンがオリゴチオフェンにより安定化

R Kato et al., *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 542.

② 各種ドナーを用いたオリゴチオフェン色素の光電変換特性



D149などのIndoline色素

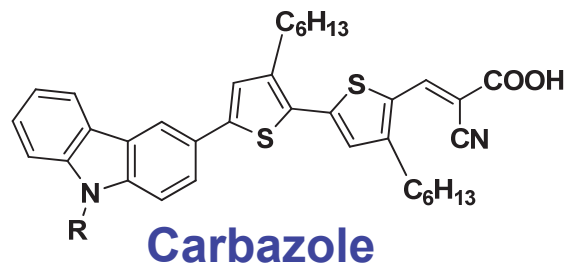
$\lambda_{\text{max}}: \sim 550 \text{ nm}$
($\epsilon \sim 70000$)

NKX2677などのCoumarin色素

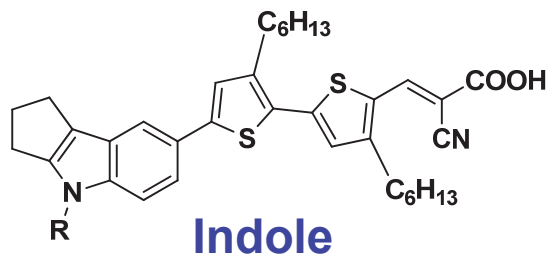
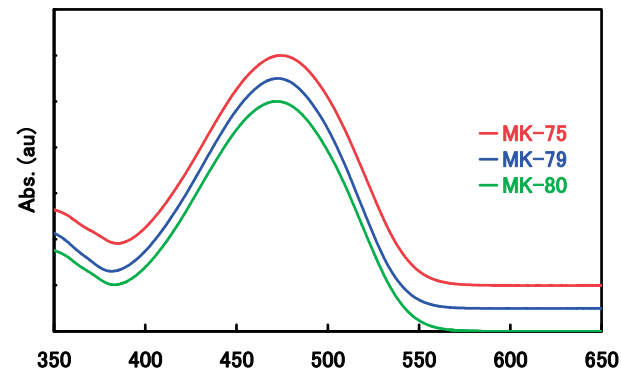
$\lambda_{\text{max}}: \sim 515 \text{ nm}$
($\epsilon \sim 60000$)

オリゴチオフェンリンカーに適したドナー骨格は？

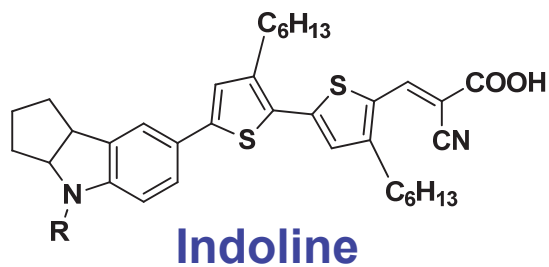
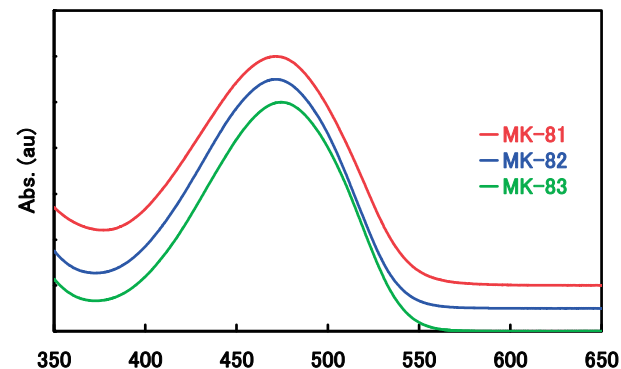
カルバゾール・インドール・インドリン骨格を持つオリゴチオフェン色素とUV吸収スペクトル



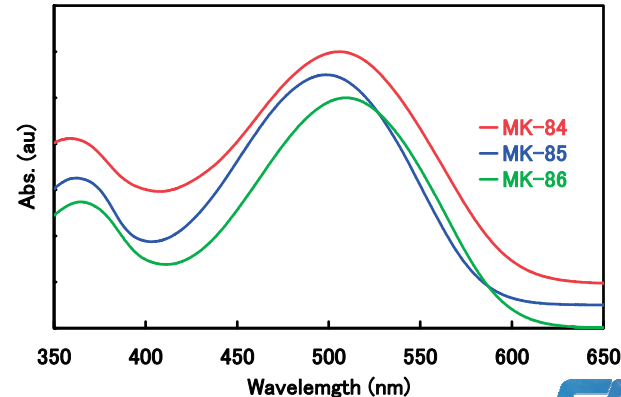
MK-75: R = Et
 MK-79: R = Ph
 MK-80: R = PhOMe
 λ_{max} : ~473 nm
 (ϵ ~39000)



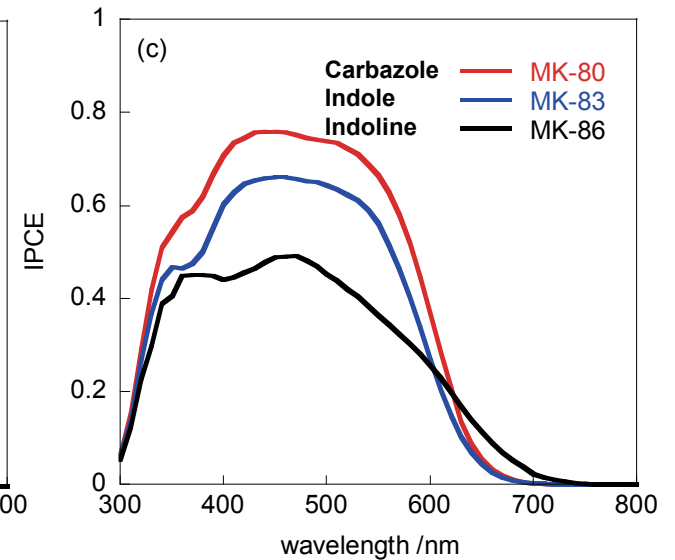
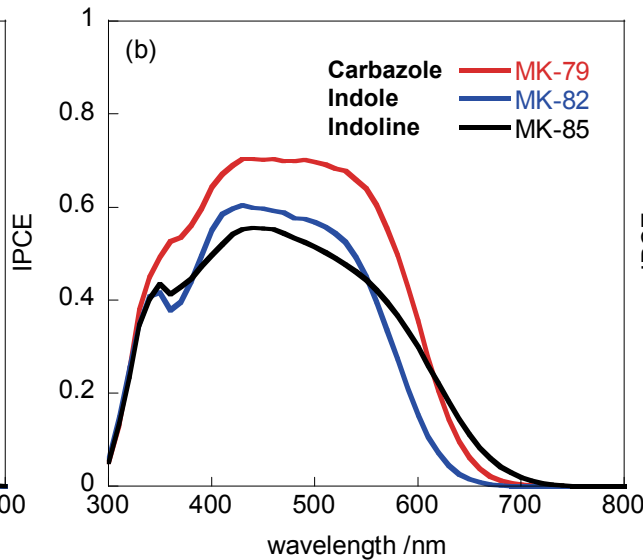
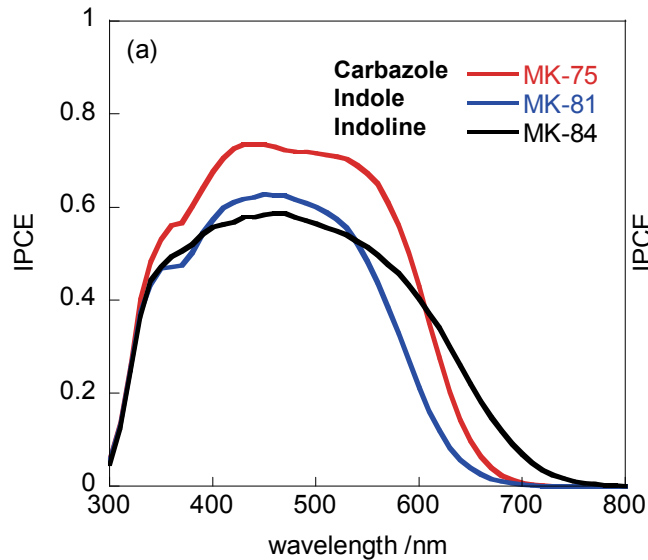
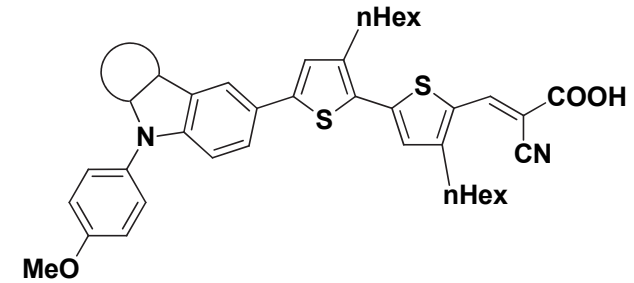
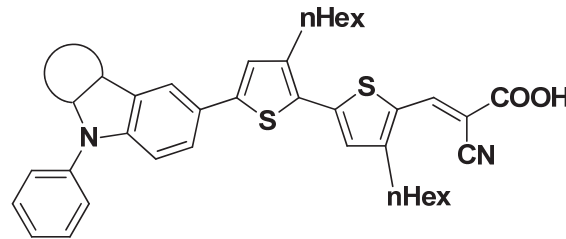
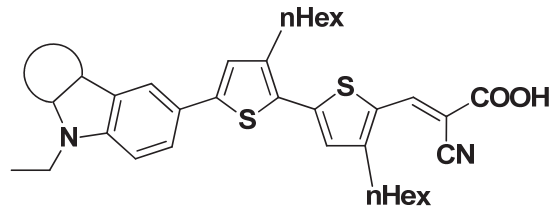
MK-81: R = Et
 MK-82: R = Ph
 MK-83: R = PhOMe
 λ_{max} : ~472 nm
 (ϵ ~39000)



MK-84: R = Et
 MK-85: R = Ph
 MK-86: R = PhOMe
 λ_{max} : ~509 nm
 (ϵ ~34000)



IPCEスペクトルの比較



- ・ ドナー性が高いインドリン色素では吸収の長波長化に伴うIPCEの長波長化
- ・ N位のアルキル基の電子供与性によるIPCEの長波長化
- ・ IPCEトップはカルバゾール>インドール>インドリンの順で低下

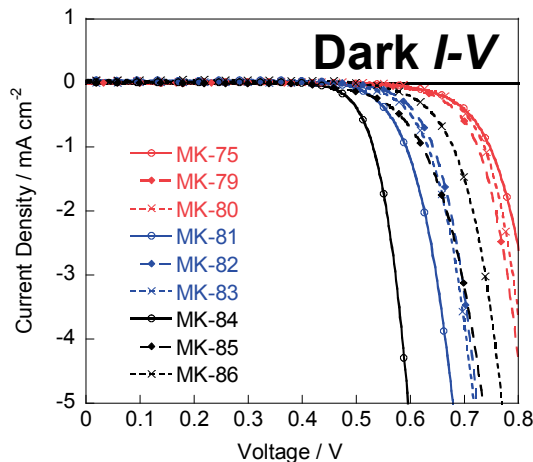
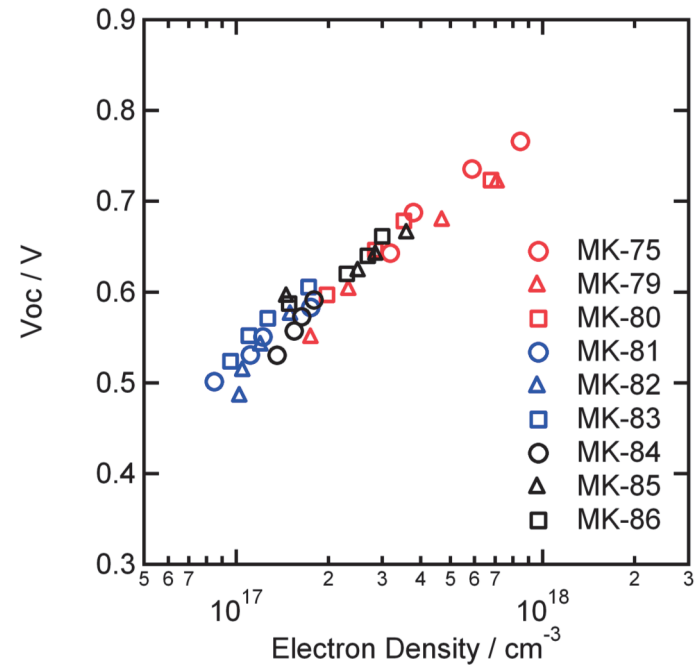
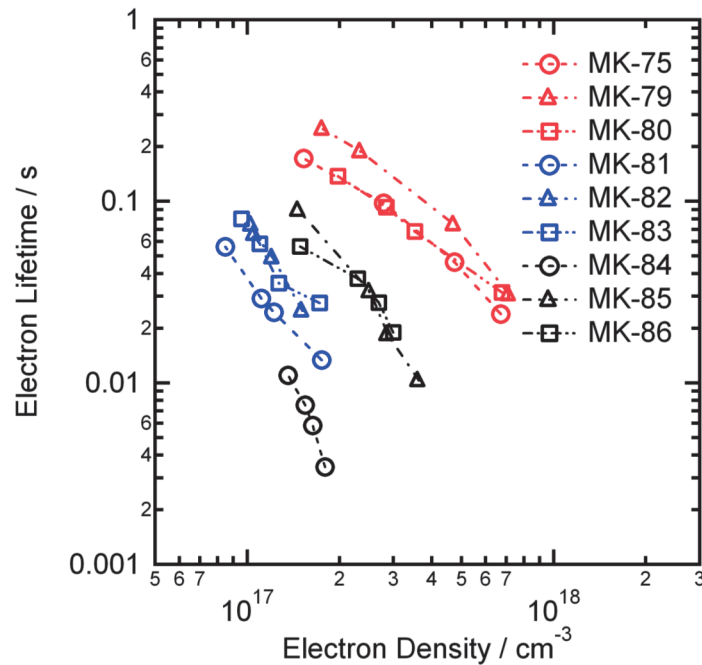
各種オリゴチオフェン色素を用いた 色素増感太陽電池の光電変換特性

Dyes	Donor	R	J_{sc} /mA cm ⁻²	V_{oc} /V	FF	EFF. /%	G / x 10 ⁻⁴ mol cm ⁻³
MK-75	Ca	Et	10.2	0.77	0.65	5.1	1.2
MK-79	Ca	Ph	9.71	0.76	0.72	5.3	1.3
MK-80	Ca	PhOMe	9.73	0.77	0.72	5.4	1.5
MK-81	Indole	Et	7.63	0.64	0.72	3.5	0.73
MK-82	Indole	Ph	6.89	0.69	0.75	3.6	0.99
MK-83	Indole	PhOMe	8.00	0.67	0.72	3.9	0.93
MK-84	Indoline	Et	8.74	0.57	0.74	3.7	0.69
MK-85	Indoline	Ph	7.82	0.65	0.66	3.4	0.89
MK-86	Indoline	PhOMe	6.22	0.69	0.70	3.0	0.92

AM1.5G (100 mW cm⁻²), TiO₂ electrode: ~6 μm and ca. 0.25 cm², 四塩化チタン処理有り
0.6 M DMPImI + 0.1 M LiI + 0.05 M I₂ + 0.5 M TBP / AN、マスク有り、ARフィルム無し

吸着量が多いほど開放電圧が高い（色素のブロック効果）
→ カルバゾール色素が最も良い変換効率を示す。

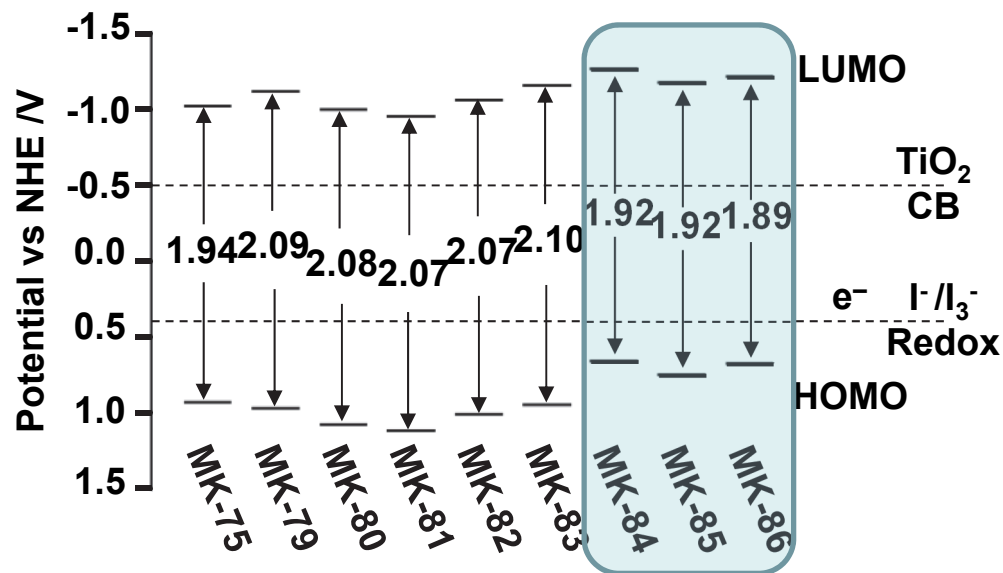
酸化チタン中の電子寿命測定



- ・ 電子寿命および開放電圧は吸着量と相関関係
吸着量(多) → 電子密度・開放電圧(高)
- ・ 暗状態のI-Vカーブからも同様の傾向

酸化チタン電極上の各種色素の HOMO-LUMO準位

Dyes	E_{HOMO} (V vs. NHE)	gap (V)	E_{LUMO} (V vs. NHE)
MK-75	0.92	1.94	-1.02
MK-79	0.97	2.09	-1.12
MK-80	1.08	2.08	-1.00
MK-81	1.12	2.07	-0.95
MK-82	1.01	2.07	-1.06
MK-83	0.95	2.10	-1.15
MK-84	0.66	1.92	-1.26
MK-85	0.75	1.92	-1.17
MK-86	0.67	1.88	-1.21

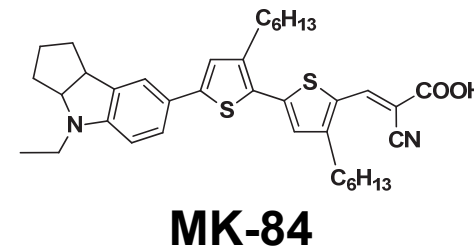
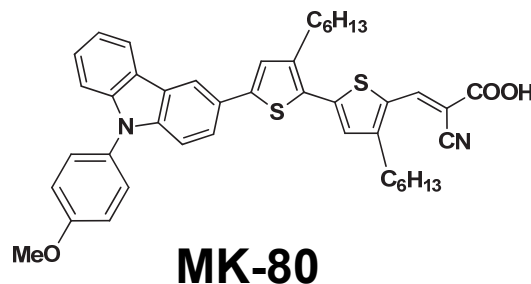
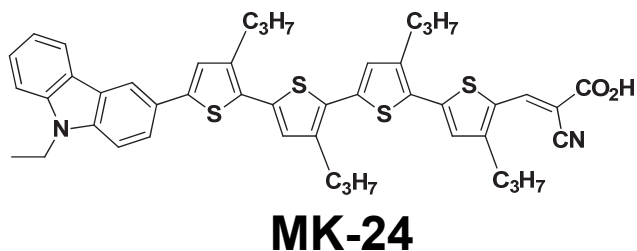


インドリン-オリゴチオフェン色素のHOMO準位が浅くなり、ヨウ素レドックスからの電子の還元がされにくくなっている。

→ 短絡電流密度の低下を示唆

S. Kajiyama et al. *Dyes and Pigments*, 2011 accepted

MK色素のまとめ



アルキル基の効果

- レドックスに対するブロック効果 ⇒ 電子の再結合抑制
- C3-C6、C12では効果薄、長さによる吸着密度の制御
- 色素分子間 π - π 相互作用の抑制 ⇒ 共吸着体不要
- アルキル基による凝集はあるかも？
- 疎水性による酸化チタン電極表面改質 ⇒ 色素脱着低下
- 色素自身の電解液への溶解度が低い

ドナー性向上の影響

- ドナー構造の変換に伴う色素吸着量の変化 ⇒ 光電変換特性に影響
- 有機色素において性能向上には酸化チタンへの吸着量が鍵
- ドナー性向上によるHOMOの負シフト ⇒ 色素カチオンの還元速度低下
- 短絡電流密度に影響