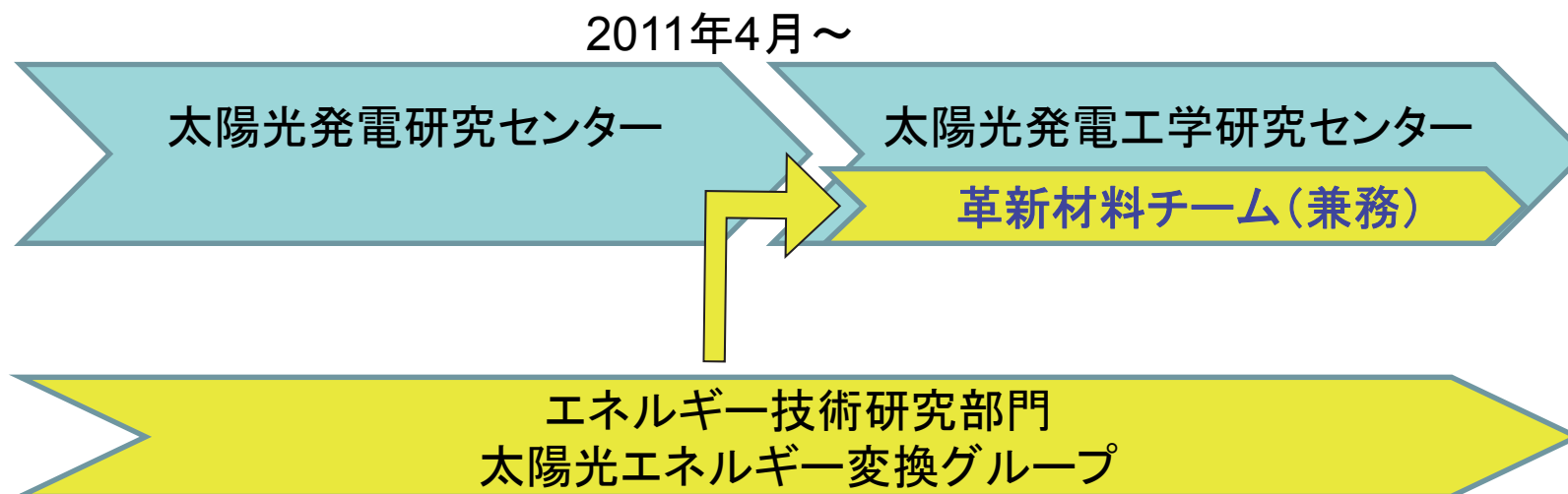


産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター
平成24年度 研究成果発表会:20分

革新材料チームの概要

革新材料チーム チーム長
佐山 和弘

研究体制



職員:8名
 招聘研究員:1名
 テクニカルスタッフ:5名
 ポスドク:2名
 学生:5名
 その他共同研究員等

研究テーマ:

- ・色素増感太陽電池
- ・人工光合成技術(太陽光水素製造、CO₂固定)
- ・環境浄化用の可視光光触媒

発表内容

- ◎色素増感太陽電池の特徴や研究背景
- ◎色素増感太陽電池分野全体の最近の動向
- ◎色素増感太陽電池の高効率化と実用化の研究をどのように進めるべきか

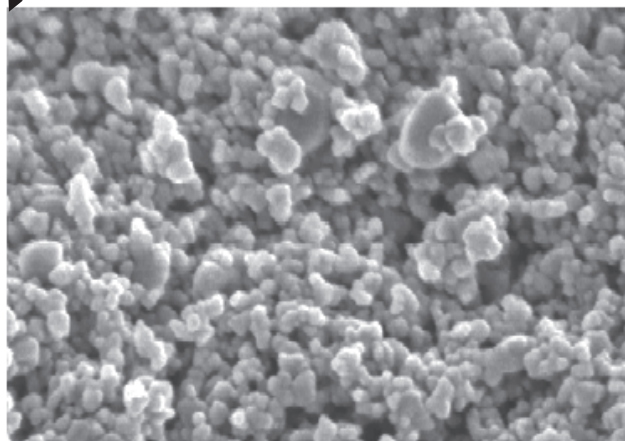
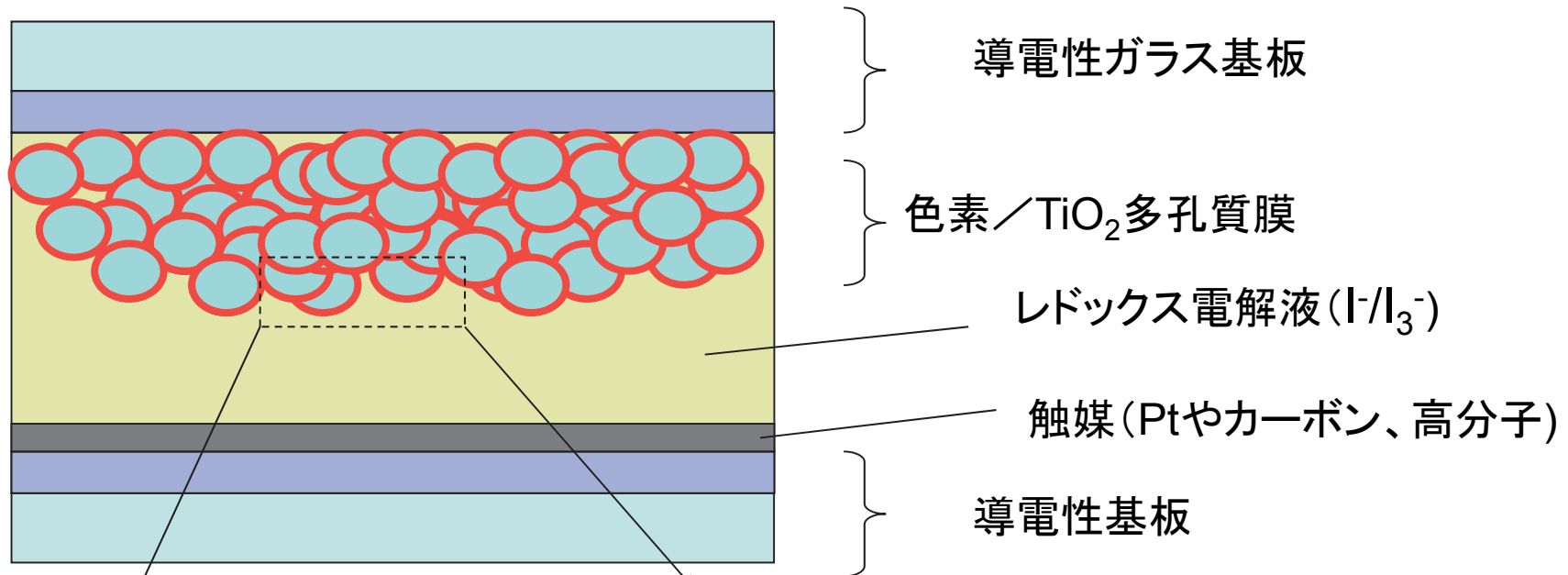
色素増感太陽電池の特徴・利点

- ・半導体－色素界面で電荷分離し、レドックス媒体により電子移動。
光合成の機能を模倣した電池。p-n接合型電池と大きく異なる。
- ・簡単な製造設備、少ない製造エネルギー。→製造コスト低い(50円/Wp以下の可能性)
- ・デザイン性:様々な色の色素を用いることで電池を多様な色彩(カラフル太陽電池)。
曲面やフレキシブルな太陽電池。
- ・製造材料の資源的制約が少ない。
- ・性能を落とさない電解液の擬固体化技術もほぼできている。
- ・拡散光の有効利用: 朝夕の斜めからの微弱な太陽光に対して高い光電変換性能
- ・発電素子のオンサイト再生。電極のリサイクル。色素や溶液のバージョンアップ可能。
「3R型太陽電池」(再使用(Reuse・Repair)、リサイクル(Recycle)、改良(Reform))



次世代型太陽電池として期待。

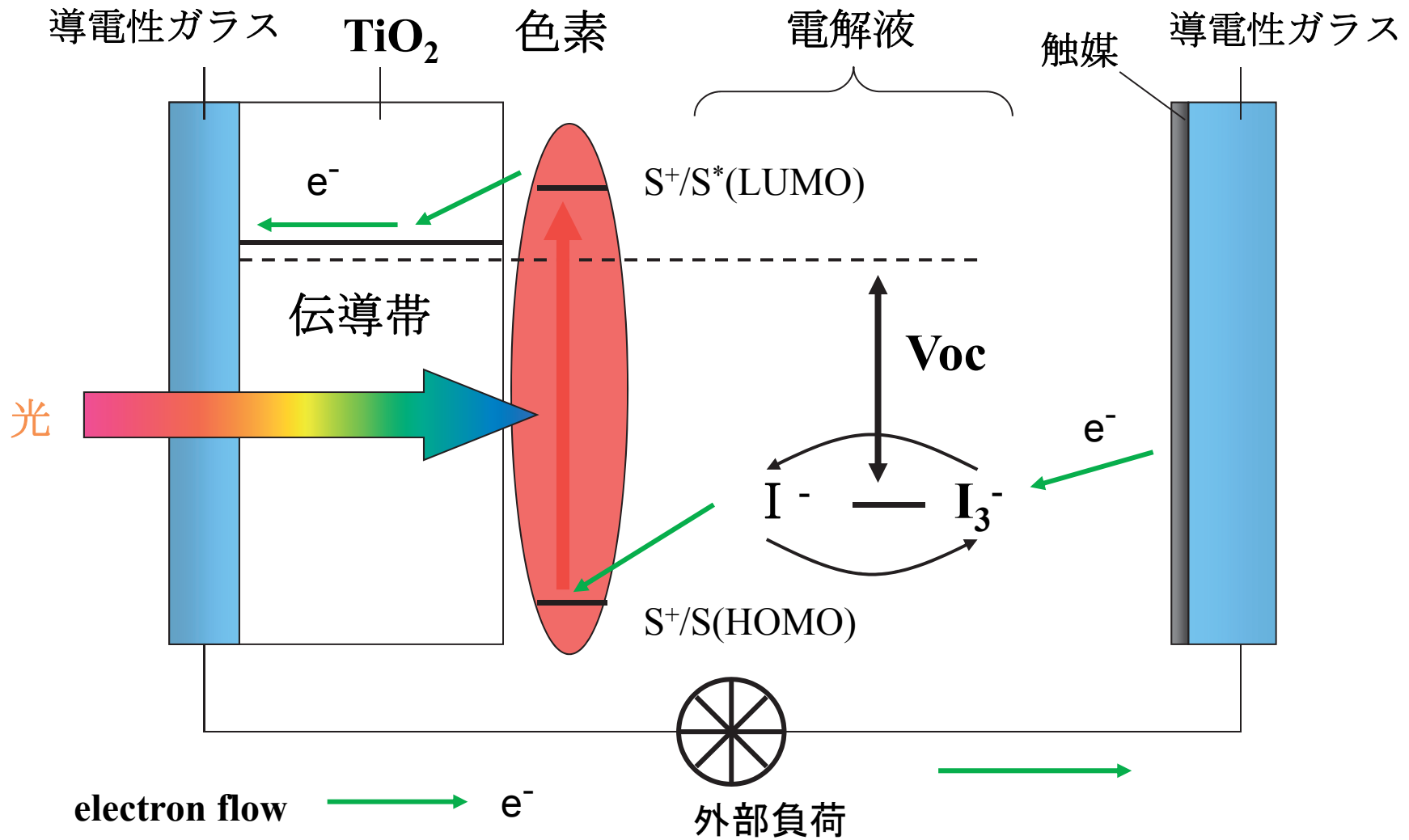
色素増感型太陽電池の一般的な構造



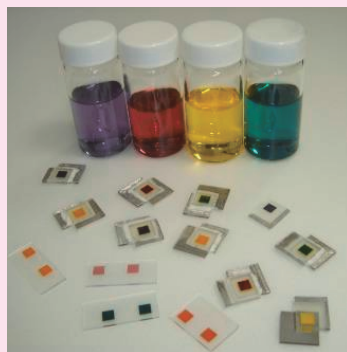
多孔質TiO₂ナノ微粒子電極 100nm

簡単な製造設備と少ない製造エネルギー
 →製造コストの著しい削減が期待

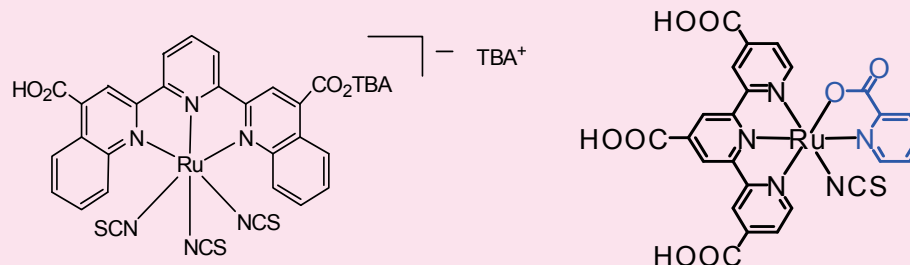
色素増感太陽電池の動作原理



錯体色素開発技術

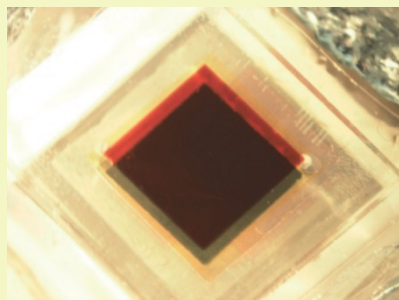


産総研で開発した様々な錯体色素とDSSC



近赤外領域の効率や量子収率で最高レベルの色素を開発

近赤外を利用できる新規Ru錯体色素を重点的に開発



・高効率タンデムセル技術



基盤要素技術

- ・新規半導体や電解液開発
- ・計算科学を用いた効率予測や材料設計
- ・新構造セル
 - ・耐熱フレキシブル透明基板.
 - ・導電性透明基板を不使用.

NEDOロードマップ: PV2030+の効率目標

個別技術の開発目標	太陽電池 ¹⁾	現状		75円/W _p (2017年)		50円/W _p (2025年)		2050年
		モジュール (%)	セル ⁵⁾ (%)	モジュール (%)	セル ⁵⁾ (%)	モジュール (%)	セル ⁵⁾ (%)	
	結晶Si ²⁾	~16	25	20	25	25	(30)	40%の 超高効率 太陽電池 (追加開発)
	薄膜Si	~11	15	14	18	18	20	
	CIS系	~11	20	18	25	25	30	
	化合物系 ³⁾	~25	41	35	45	40	50	
	色素増感	—	11	10	15	15	18	
	有機系 ⁴⁾		5	10	12	15	15	

9.9% (SONY)

業務用電力並み
14円/kWh(2020年)

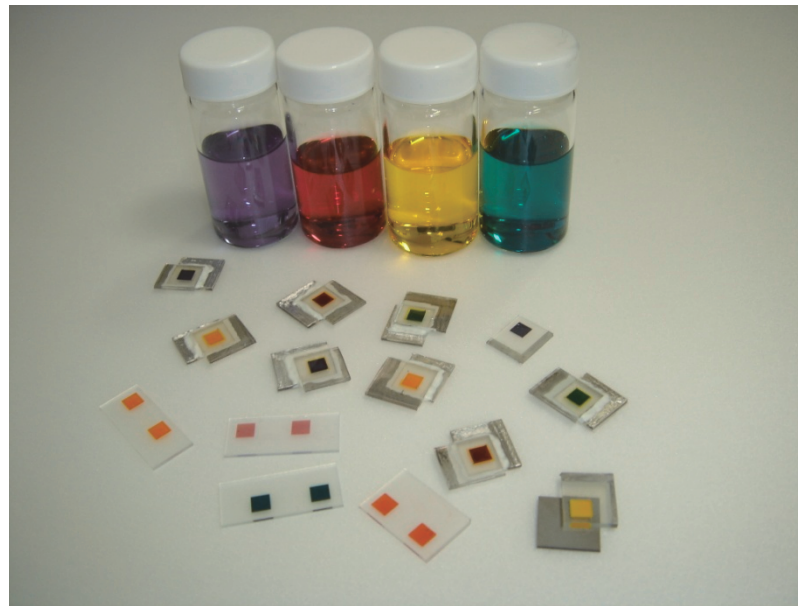
事業用電力並み
7円/kWh(2030年)

2017年にはセルで15%以上が目標
→ 高性能で安定な新規色素開発が非常に重要。

近赤外を利用できる新規Ru錯体色素を重点的に開発する理由

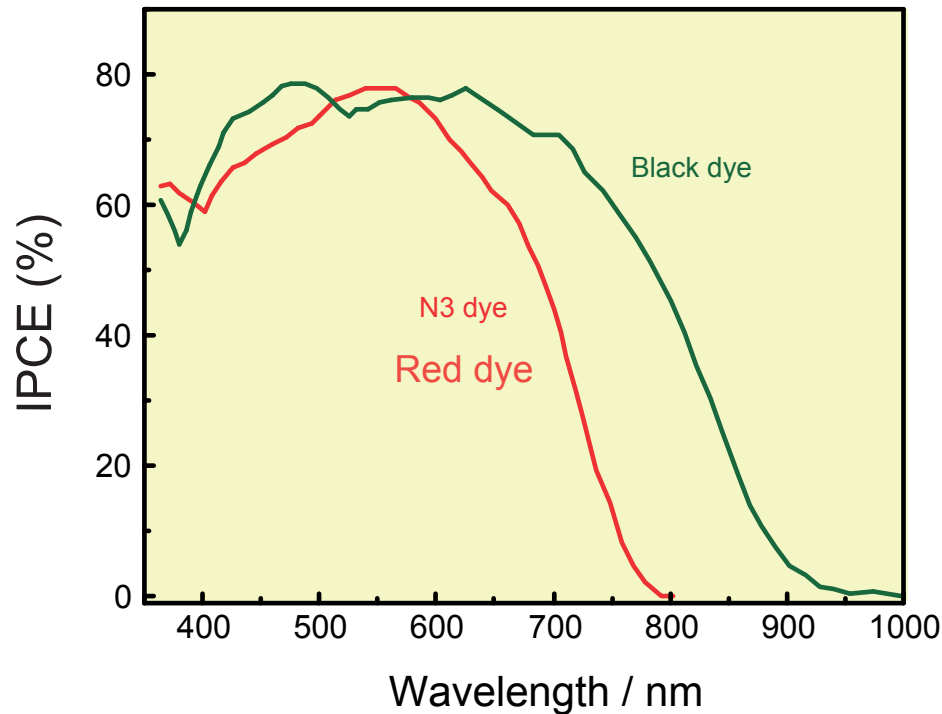
- ・現時点で最も公認値効率が高い。(小型セル11.4%。未公認値で12.2%)
- ・安定性が検証されている。(加速試験で44年分相当)
- ・モジュールコストに占めるRuコストは2%前後。
- ・HOMO-LUMO準位の独立制御、光吸収制御が容易。

→15%効率および短期的に実用化を目指すには近赤外Ru錯体利用が最も有利。

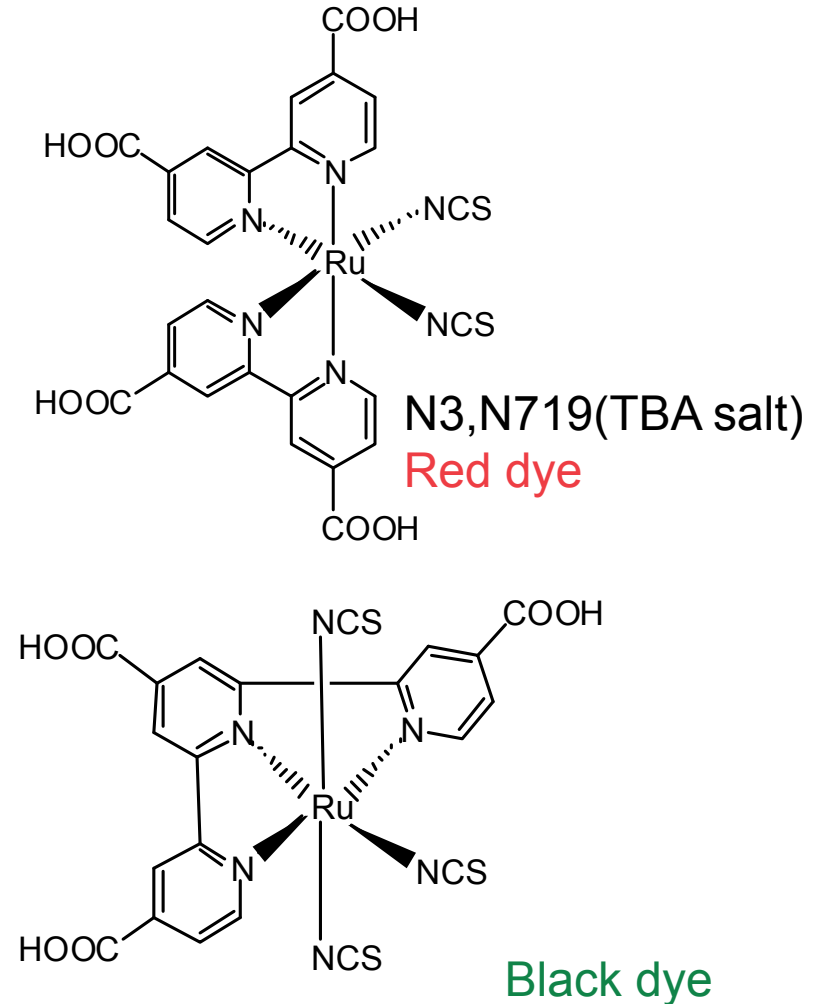


当チームで開発した様々なRu錯体色素

IPCE(見かけの量子収率)スペクトル



Max. efficiency = 11.2(～11.4)%

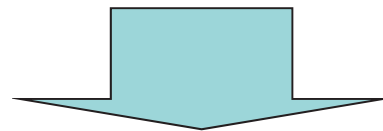


当チームのマイルストーン目標：
近赤外を使い最高効率を示すブラックダイを超える新規Ru錯体を開発する。

注：本発表ではレッドダイが利用できない800nm以上を近赤外として定義します。

色素増感太陽電池分野の最近の動向

- ・PV Efficiency Table 公認値の改訂
- ・複数の色素の同時利用(色素カクテル)
- ・開放電圧の向上:
 - ・Co錯体レドックスの利用 → 電圧高く、光遮蔽少ない、腐食性無し
 - ・臭素レドックスの利用 → 最大1.2V
- ・短絡電流の向上: 近赤外色素の開発



Jsc, Vocのどちらもトレードオフと過電圧(ΔG)の問題に帰結

Solar cell efficiency tables (version 39)

Table I. Confirmed terrestrial cell and submodule efficiencies measured under the global AM1.5 spectrum (1000W/m²) at 25°C (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global).

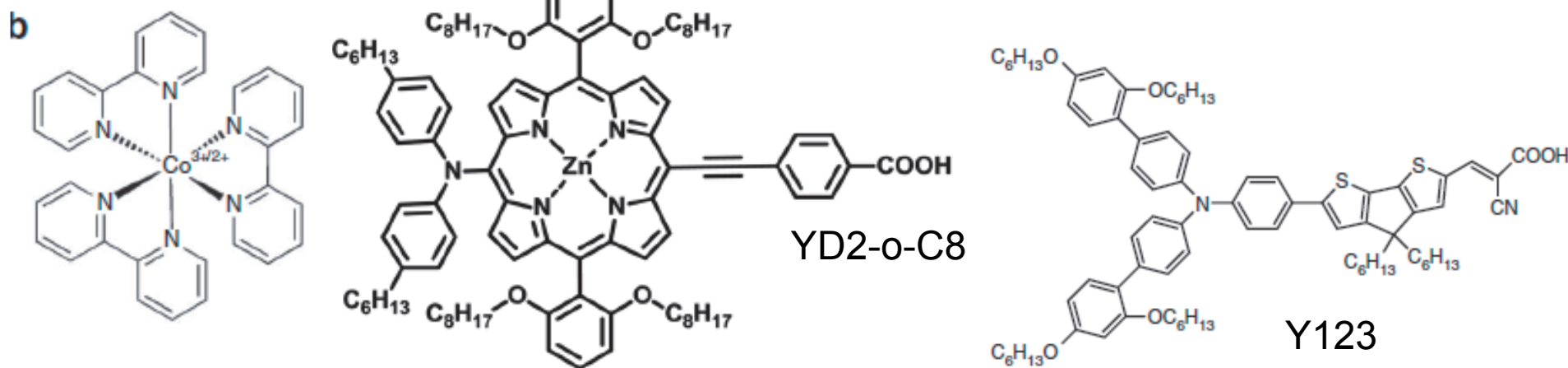
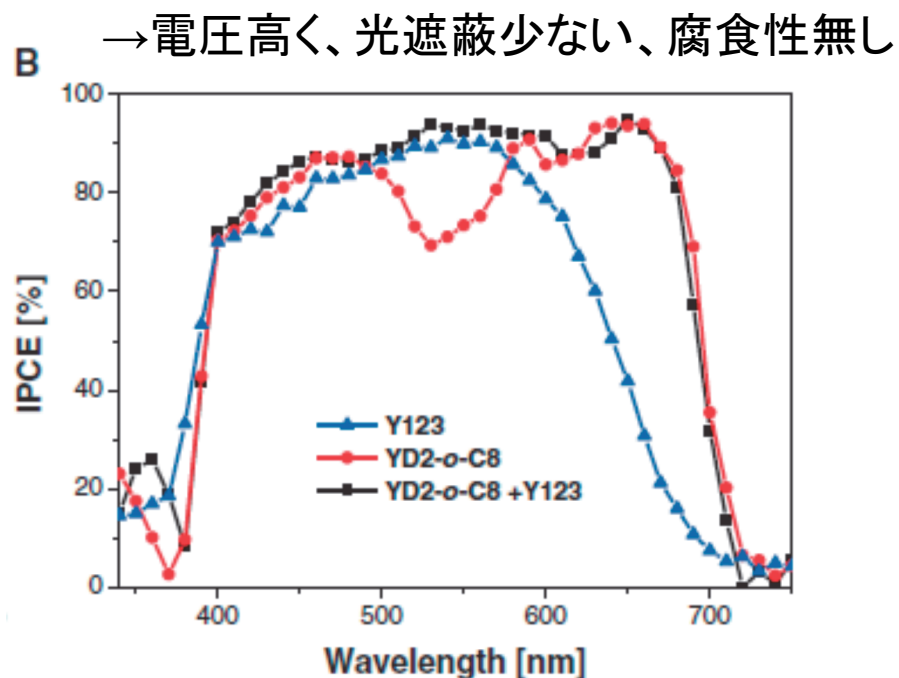
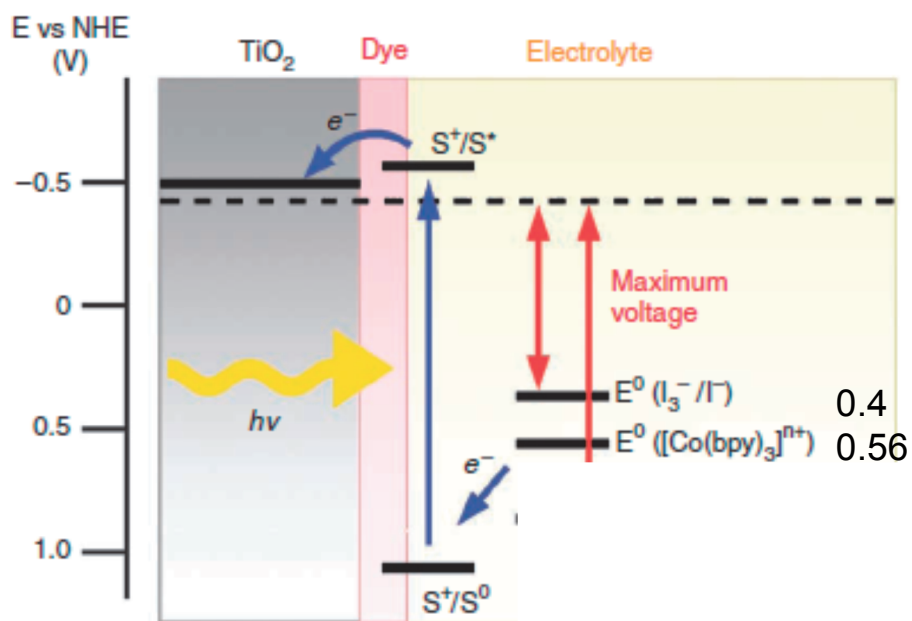
Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF ^d (%)	Test centre ^e (and date)	Description
Dye sensitised	<u>11.0 ± 0.3^o</u>	1.007 (da)	0.714	21.93 ^h	70.3	AIST <u>(9/11)</u>	Sharp [5]
Dye sensitised (submodule)	9.9 ± 0.4 ^o	17.11 (ap)	0.719 ⁱ	19.4 ^{i,1}	71.4	AIST (8/10)	Sony, eight parallel cells [28]

Table III. 'Notable exceptions': 'Top ten' confirmed cell and module results, not class records measured under the global AM1.5 spectrum (1000Wm⁻²) at 25°C (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global).

Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Test centre (and date)	Description
Dye-sensitised	<u>11.4 ± 0.3^l</u>	0.231 (ap)	0.743	21.34	72.2	AIST <u>(6/11)^o</u>	NIMS [14]

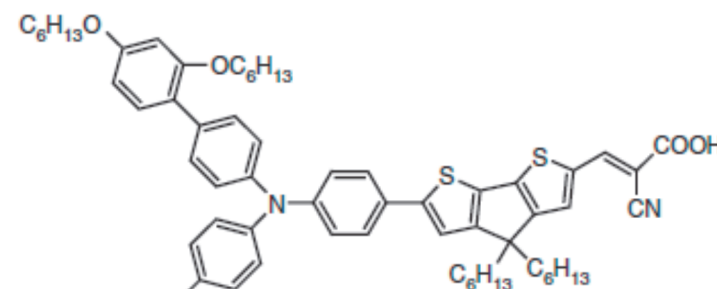
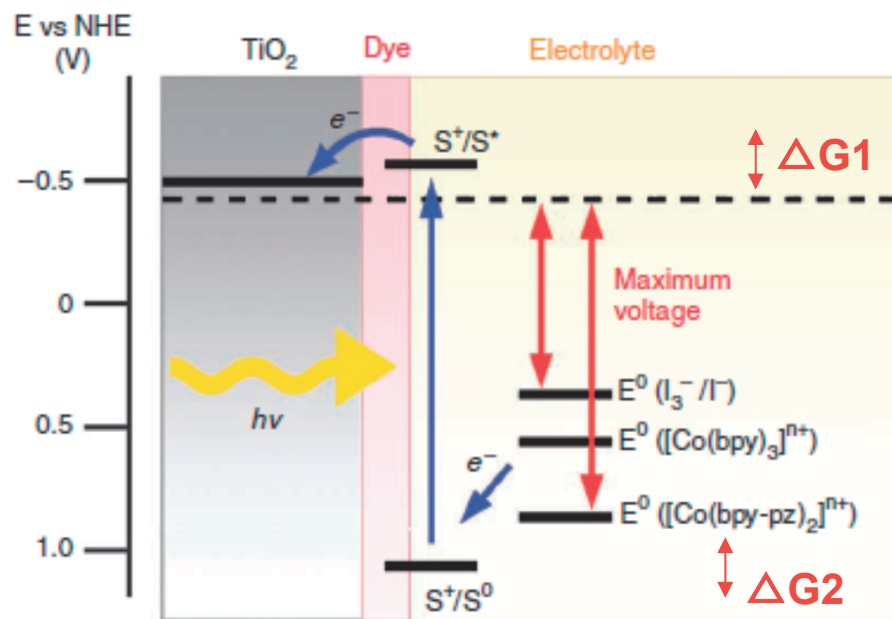
* セル効率は少しずつ向上
* 公認値は日本勢が健闘

ポルフィリン錯体と有機色素、Coレドックス: 935mV、効率12.3%



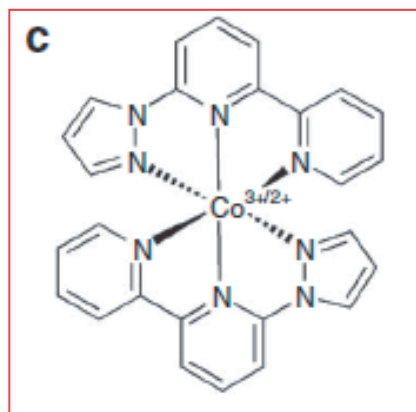
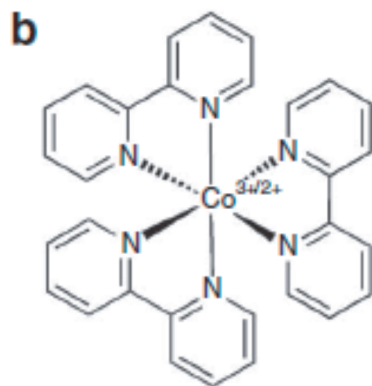
17.66mA/cm², **935mV**, FF=0.74, ηsun=12.3%

有機色素とピラゾール系Coレドックスを用いて998mV、効率10%

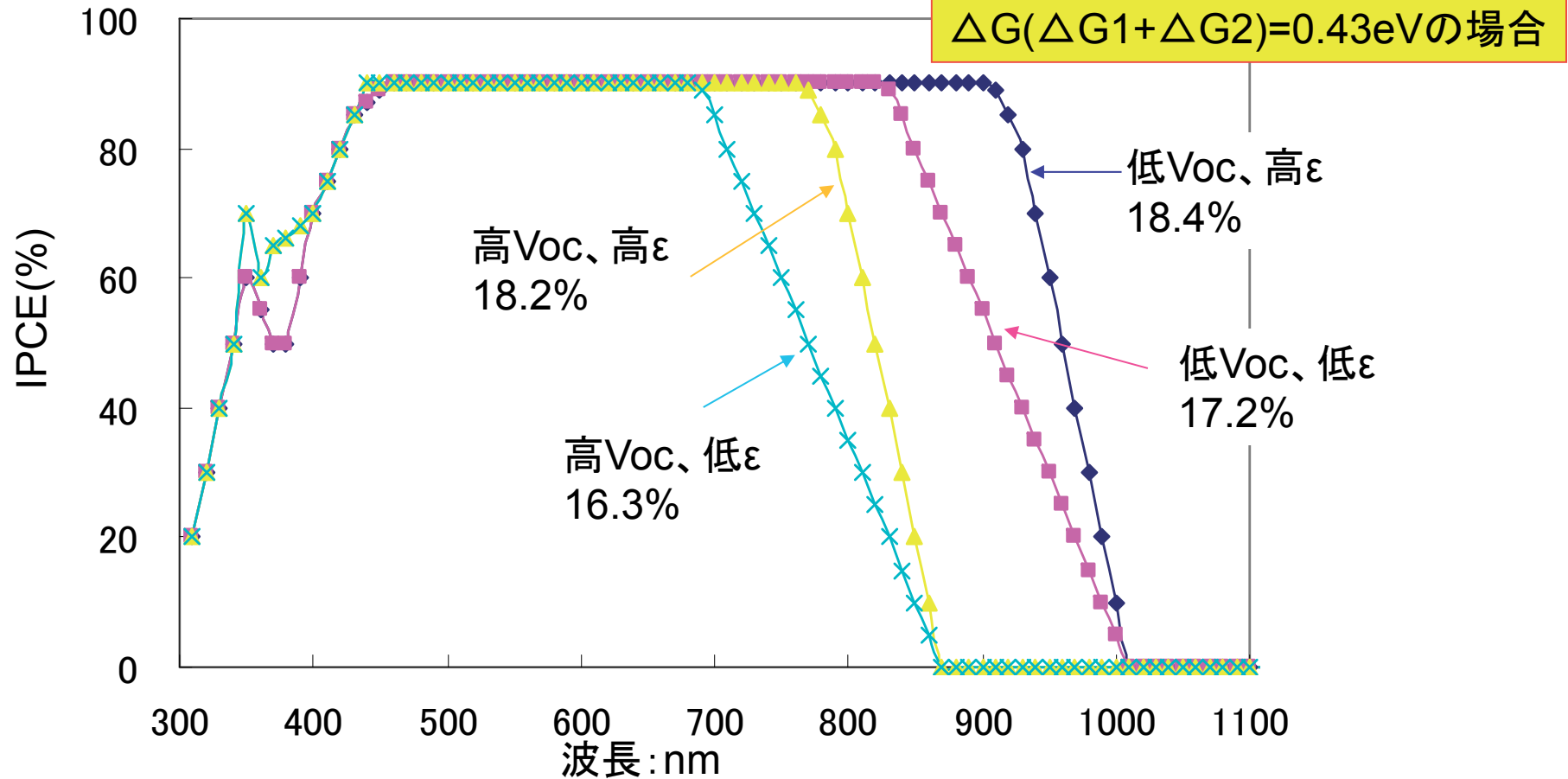


Y123

13.06mA/cm², **998mV**, FF=77.4,
ηsun=10.08%



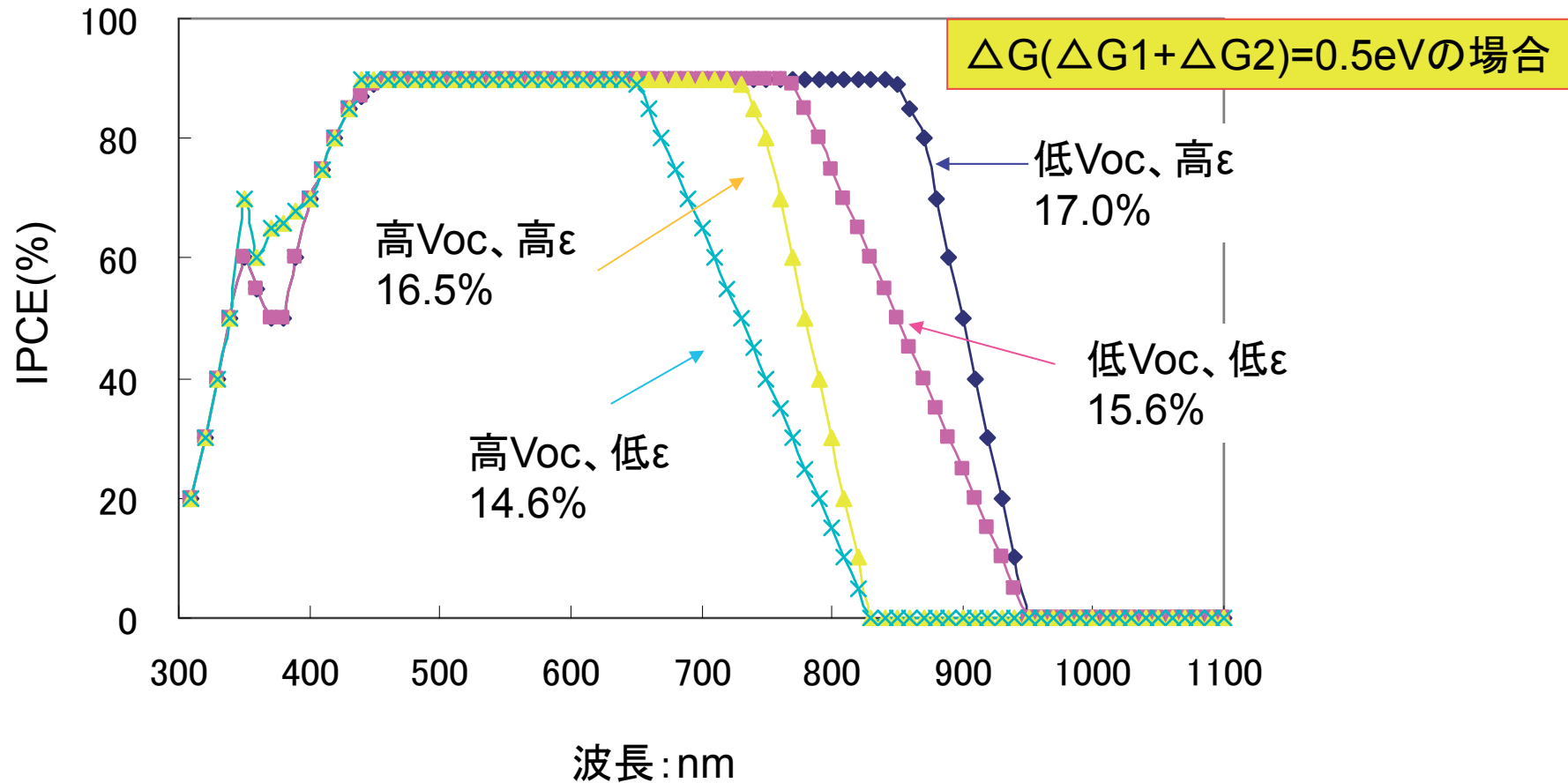
過電圧 (ΔG) が決まれば太陽エネルギー変換効率を精度良く予測できる



- ・ $\Delta G_2 = 0.23\text{eV}$ (Co錯体実績より)、 $\Delta G_1 = 0.2\text{eV}$ 、合計 $\Delta G = 0.43\text{eV}$ と仮定。
- ・ 高Voc (1V) : Co錯体系、低Voc (0.8V) : ヨウ素系レドックスを想定。 FFは0.75で統一。
- ・ 色素のモル吸光係数 (ϵ) : 高 ϵ は 10^5 、低 ϵ は 10^4 オーダーを想定。

→ ΔG の正確な見積もり、および ΔG を最適化する色素設計が非常に重要。
800nm以上の近赤外の利用は必要。

過電圧 (ΔG) が決まれば太陽エネルギー変換効率を精度良く予測できる



- ・高Voc(1V) : Co錯体系、低Voc(0.8V) : ヨウ素系レドックスを想定。 FFは0.75で統一。
- ・色素のモル吸光係数(ϵ) : 高 ϵ は 10^5 、低 ϵ は 10^4 オーダーを想定。

→15%以上の効率達成には ΔG で0.5eV以下が必要。

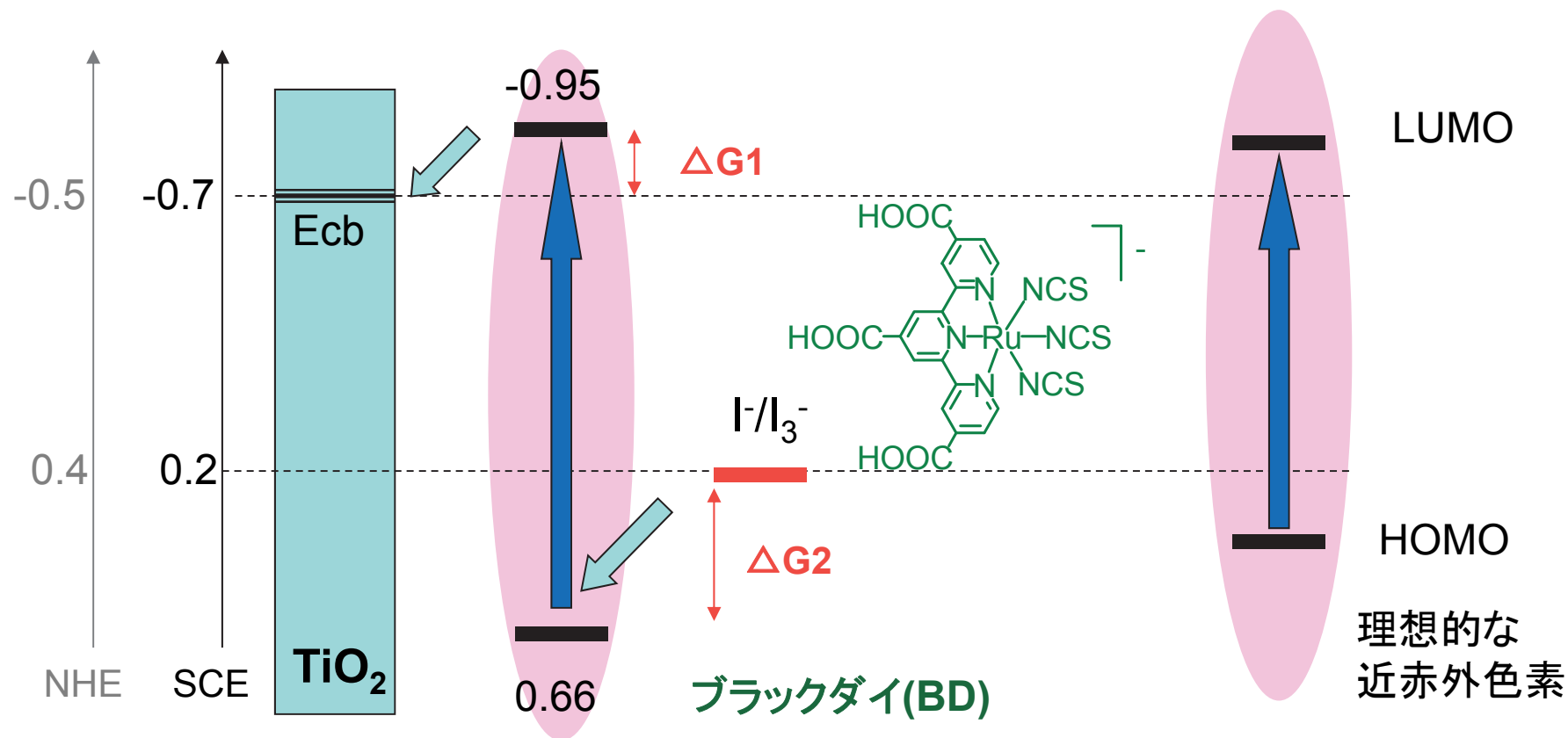
発表内容

◎色素増感太陽電池の特徴や研究背景

◎色素増感太陽電池分野全体の最近の動向

◎色素増感太陽電池の高効率化と実用化の研究を
どのように進めるべきか

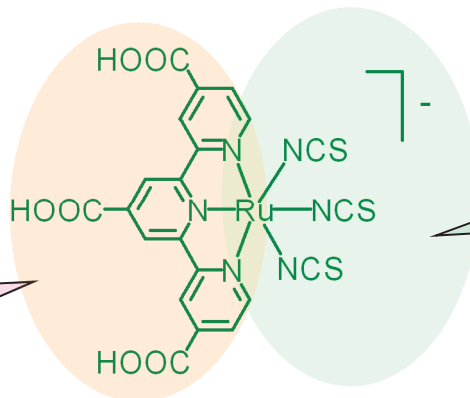
→安定で近赤外を利用できる色素に関して、最低限の ΔG を正確に見積もる必要性



ブラックダイの $\Delta G2$ は理想より大きすぎる。
色素のHOMO-LUMOのファインチューニングが必要。

当チームで開発した近赤外光利用色素の例(ターピリジン系)

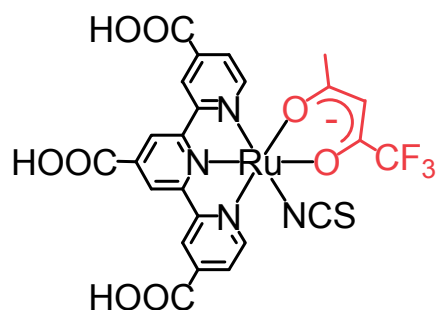
ブラックダイ



ターピリジン配位子-Ru結合は励起準位 (E_{ox}^* 、LUMO) や ΔG_1 に相関

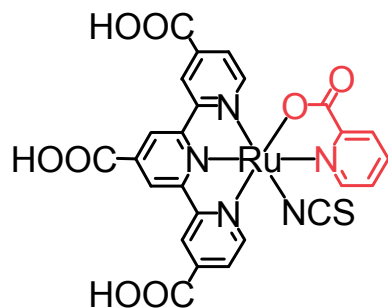
酸化準位 (E_{ox} 、HOMO) や ΔG_2 に相関

二座配位子の導入



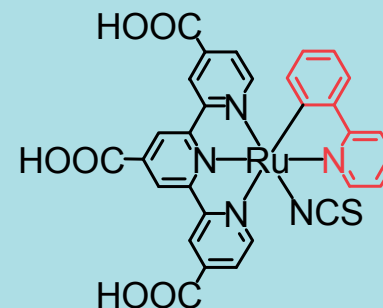
ジケトナト錯体

A. Islam et al.,
New J. Chem., **2002**, 26, 966



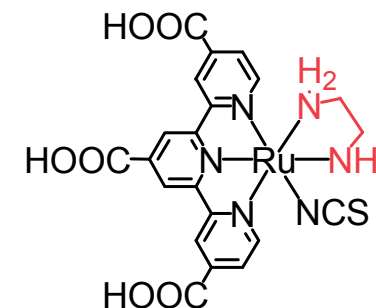
ピリジンカルボキシラト錯体

T. Funaki et al.,
Inorg. Chim. Acta, **2009**, 362, 2519
Chem. Lett., **2009**, 38, 62



シクロメタル化錯体

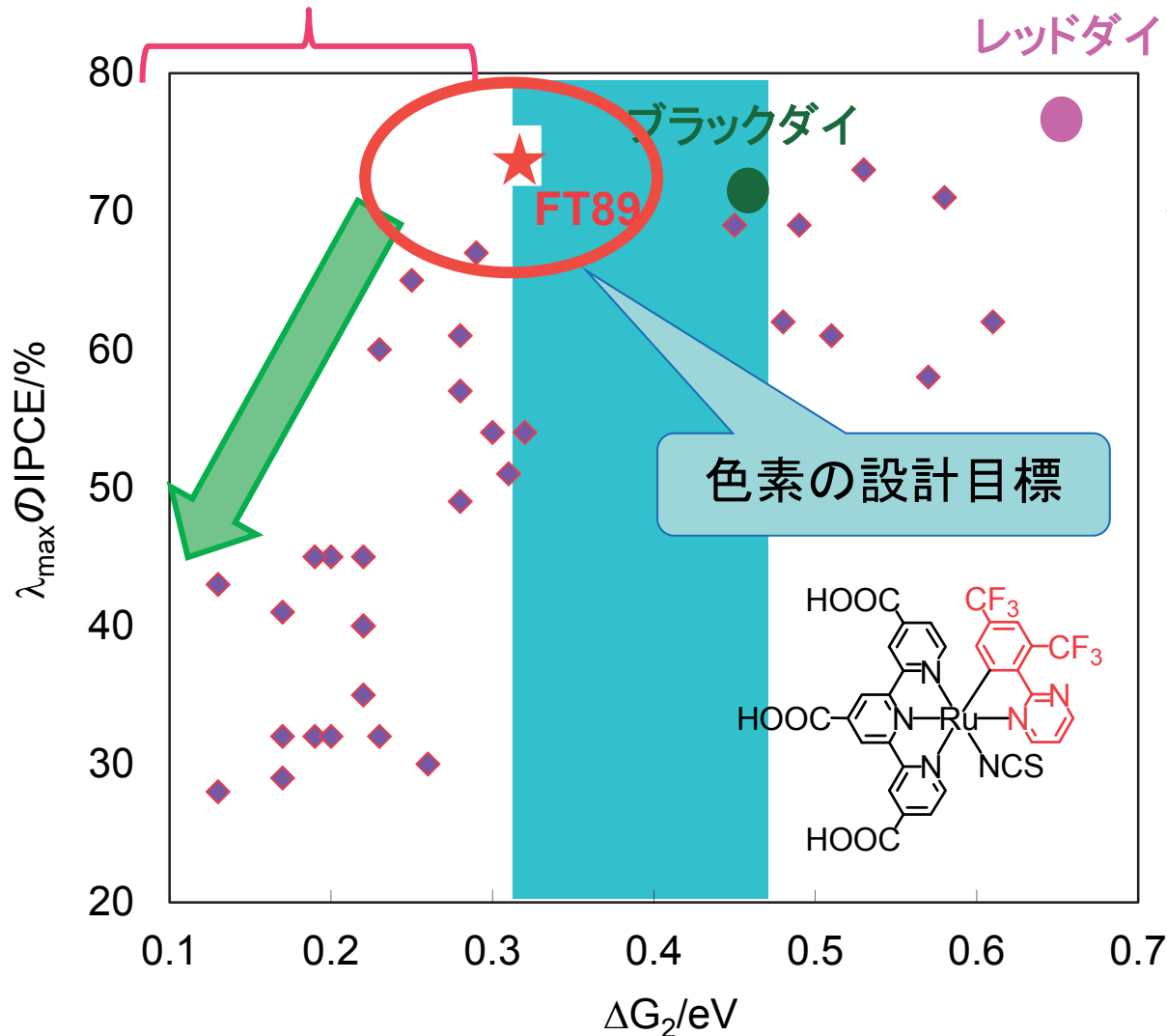
T. Funaki et al.,
Inorg. Chem. Commun.,
2009, 12, 842.



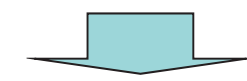
エチレンジアミン錯体

T. Yamauchi et al.,
Chem. Lett., **2004**, 33, 986

ΔG_2 が不十分だと、効率の良い電子移動が起こらない



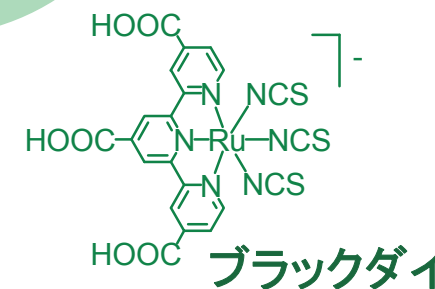
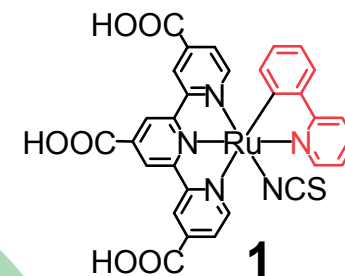
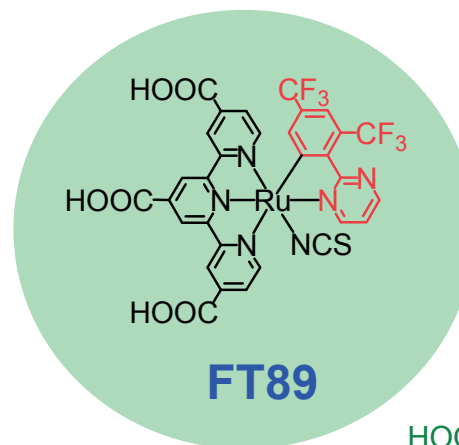
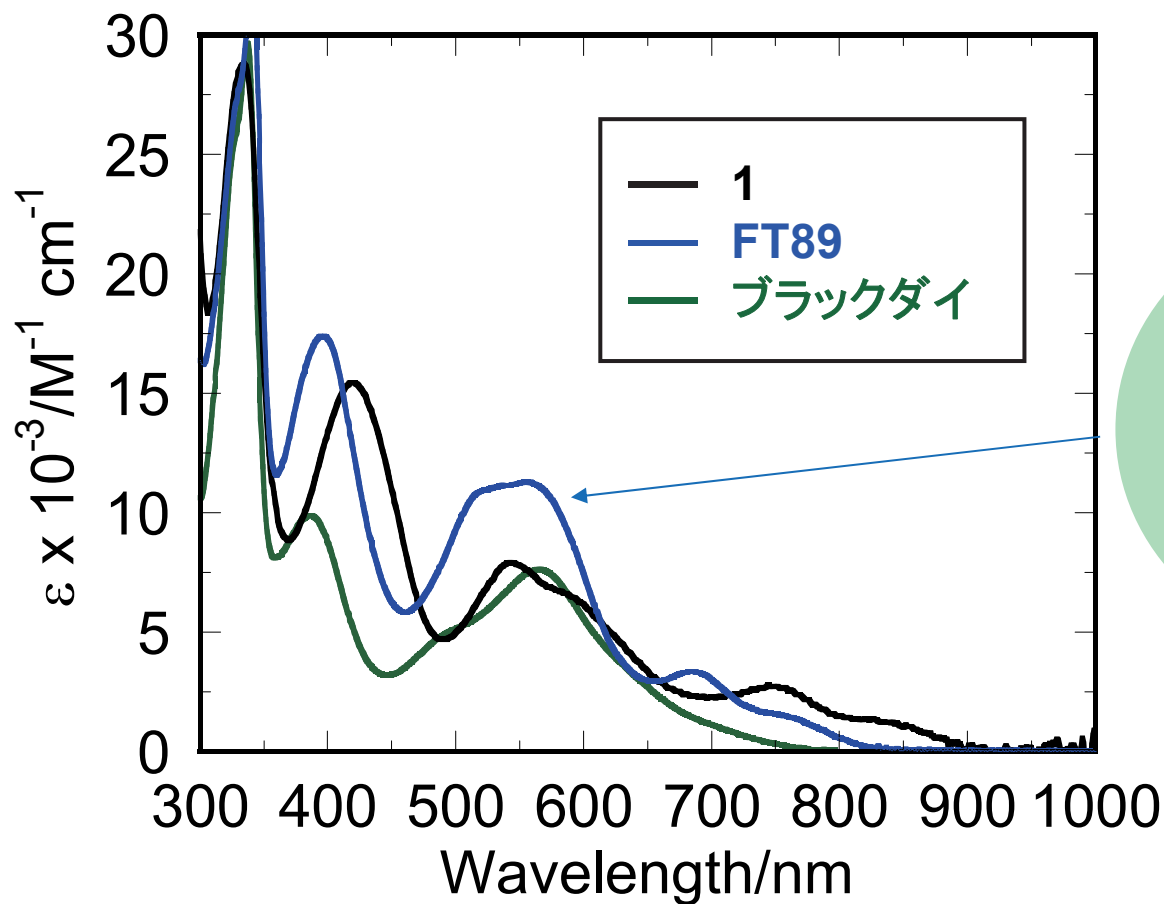
ΔG_2 が小さくなるとIPCEは低下するが、閾値があるように見える。
 → 上記目標円を目指せば将来の15%効率に理想的な色素を得られるはず。



FT89(★)は上記指針の狙い通り、理想的な高IPCEを得ることができた。
 → ΔG_2 は0.3eVまたはそれ以下でも充分。 → 15%以上の効率の必要条件

吸収スペクトル

1 mM TBA(OH) MeOH中



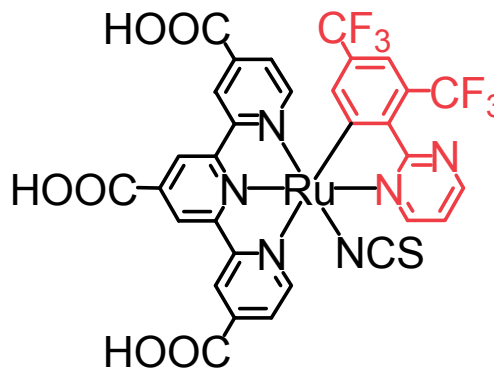
・F89は可視から近赤外の広範囲で吸光係数が大きく、ブラックダイと比較して近赤外では5倍以上。

電池性能の初期評価

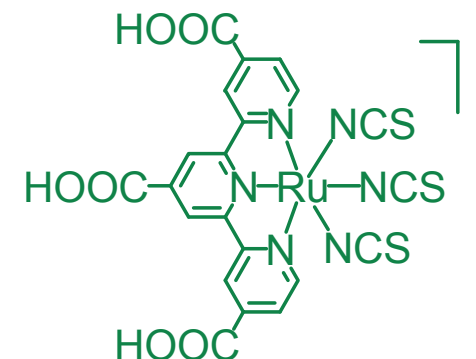
Dye	η /%	J_{sc} /mA cm ⁻²	V_{oc} /V	ff	IPCE _{max} /%	IPCE _{max} /nm
FT89	10.7	20.8	0.72	0.71	75	590
ブラックダイ	10.1	19.8	0.71	0.72	70	610

FT89は同一条件で比較してブラックダイよりも充分に大きい効率を示した。

最適化で世界最高効率を狙える！

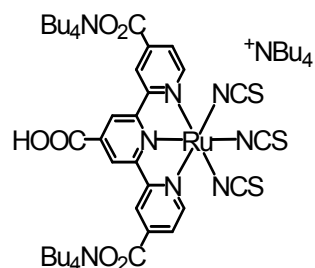


FT89

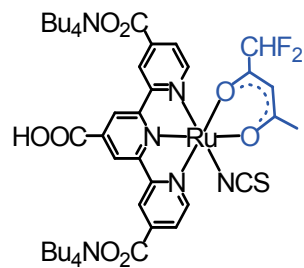


ブラックダイ

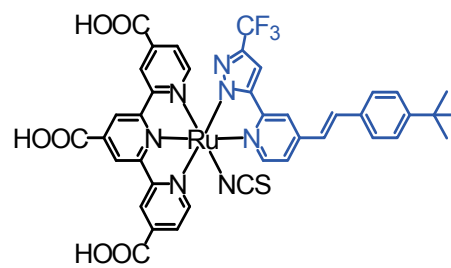
10%以上の変換効率を示す近赤外色素



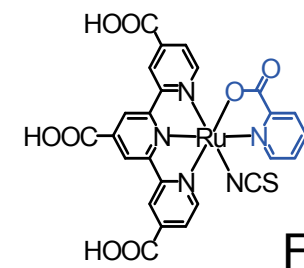
11.2%、2006年
(10.4%、2001年)



10.2%、2007年

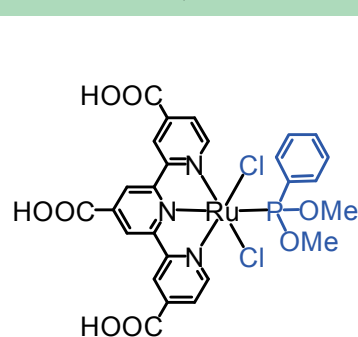


10.1%、2009年

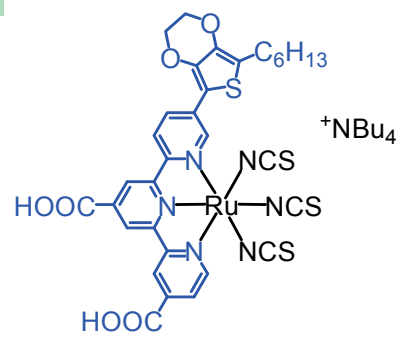


FT28

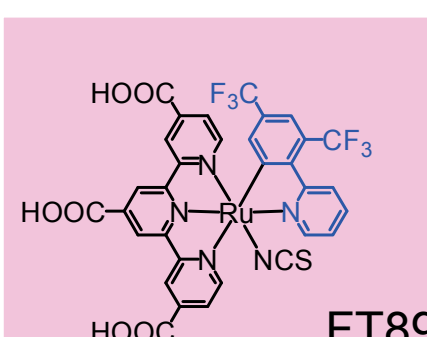
10.4%、2010年



10.0%、2011年



10.3%、2011年



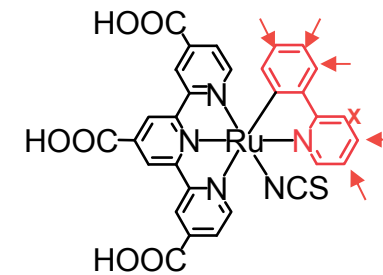
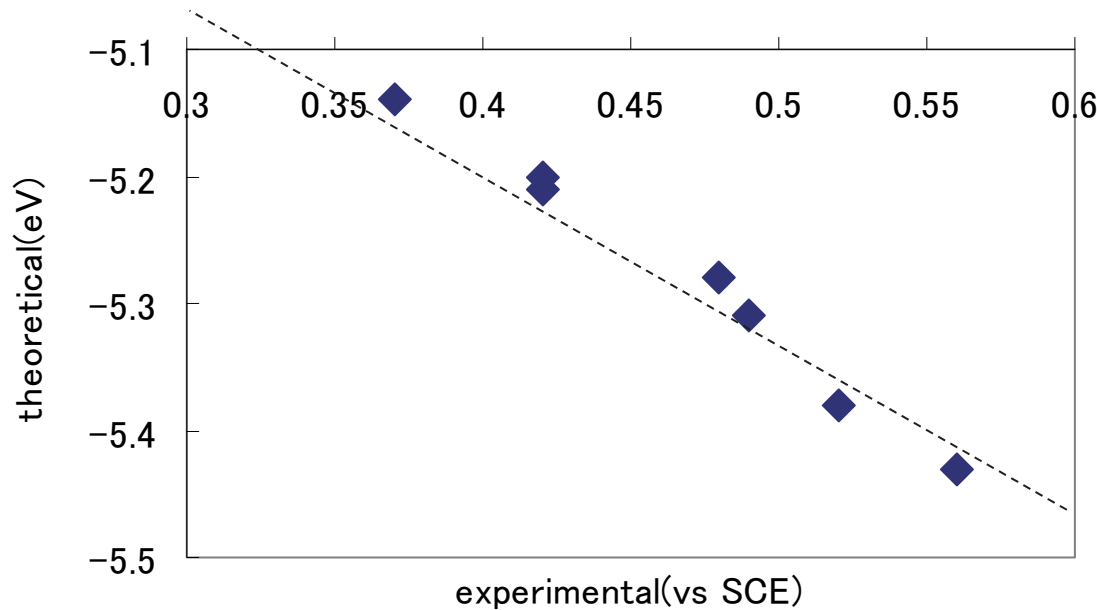
FT89

10.7%、2011年

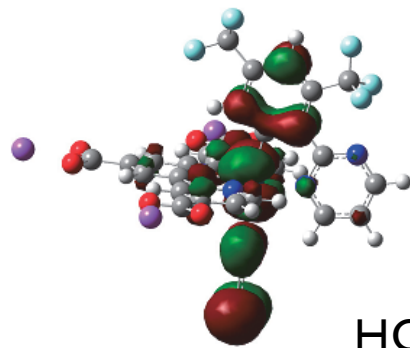
多くの人に研究されて性能が徐々に向上する

どのように高性能色素を設計して準位のファインチューニングを行うか？

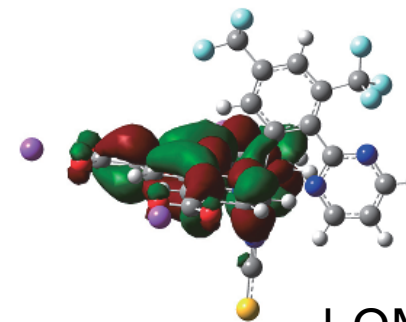
合成化学者と計算科学者がペアになり、計算を先行して優先順位を付ける。



特定のシクロメタル色素群の HOMO の計算予測と実測値比較



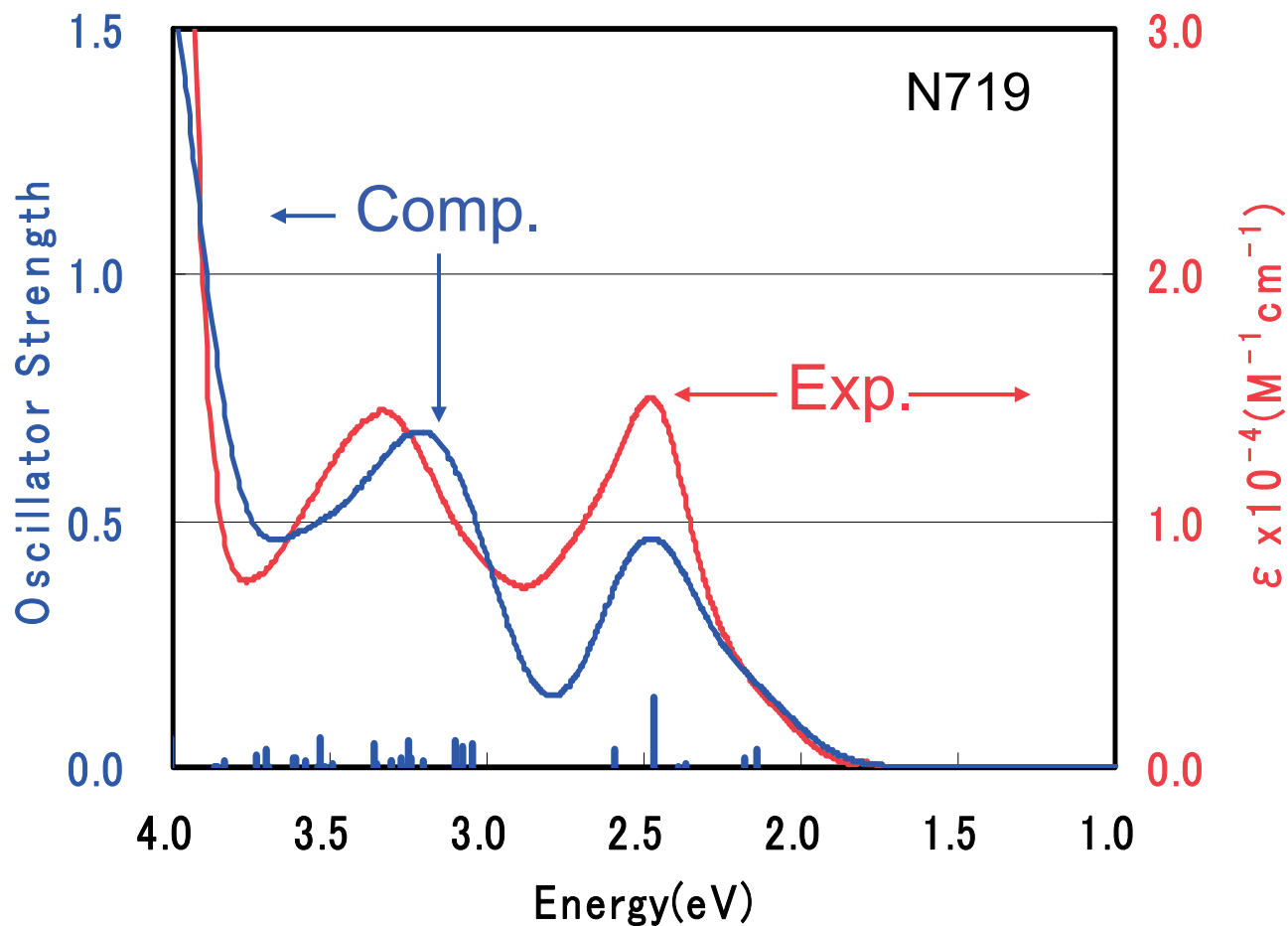
HOMO



LOMO

基本骨格が類似の錯体色素の準位を計算科学で事前予測できる

Ru錯体の吸収スペクトルの実測値と計算値



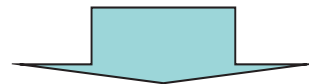
代表的なN719錯体をはじめ多くのRu錯体において吸収スペクトルの実測値と計算値がかなり近くなってきた。

★色素のデータベースを構築中

- ・色素構造、
- ・分子量、
- ・慣用名、略号、
- ・MSやNMRなど同定情報、
- ・異性体
- ・溶液中の吸収スペクトル自体、
- ・吸光係数、
- ・吸収末端波長、
- ・各吸収max波長、
- ・酸化還元電位、(HOMO、LUMO)

<電池特性> ・Jsc, Voc, ff, η_{sun}

- ・IPCEスペクトル図、IPCE最高値、
- ・LHE、
- ・測定条件



データマイニング手法を用いれば、色素の基本骨格の設計指針が得られる。