

研究分野紹介

色素増感太陽電池

太陽光発電工学研究センター
革新材料チーム
佐山 和弘

発表内容

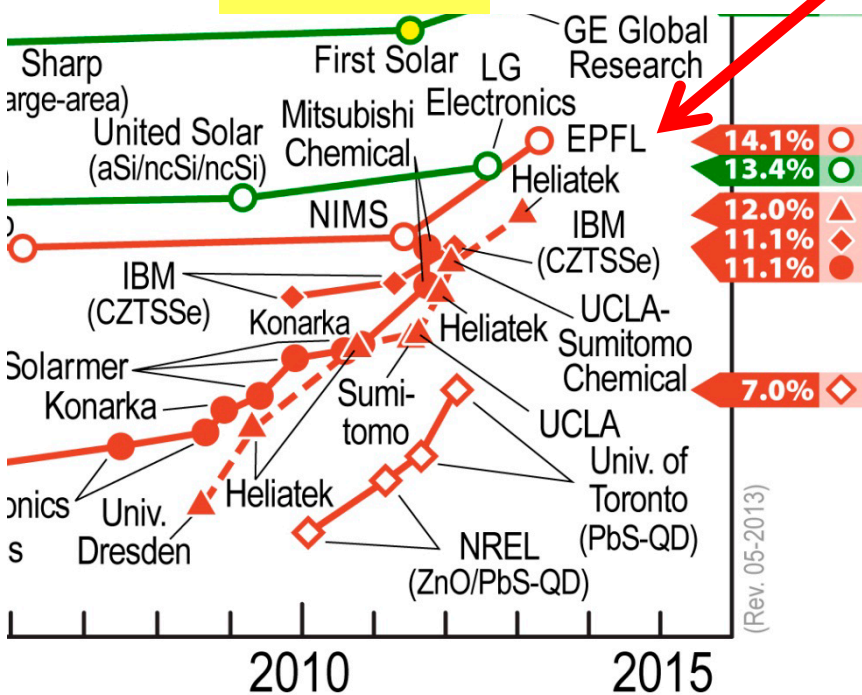
- ◎色素増感太陽電池の研究背景
- ◎色素増感太陽電池分野全体の最近の動向
(ペロブスカイト構造の化合物の新型太陽電池)
- ◎色素増感太陽電池の高効率化と実用化の研究を
どのように進めるべきか

NRELのBest Research Cell Efficiencyのグラフに反映の方法による混乱

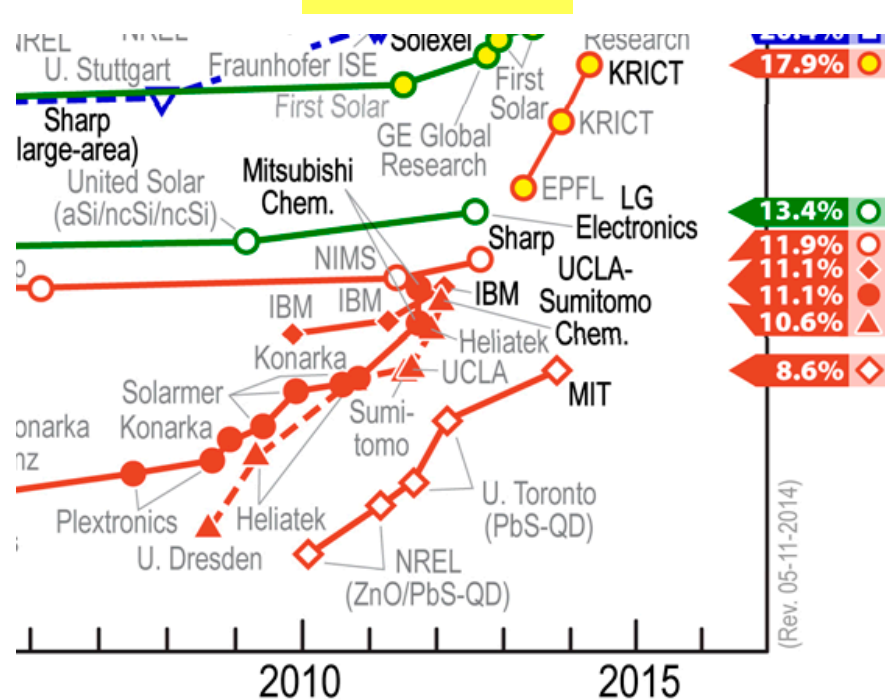
ペロブスカイト太陽電池は色素増感太陽電池の一種として延伸

- ・EPFL $\eta_{\text{sun}}=14.1\%$ 、
- ・Newport Technology : TAC-PVにて評価。

2013年5月

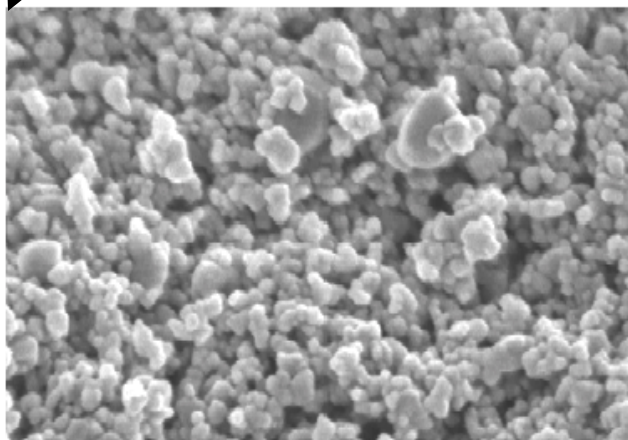
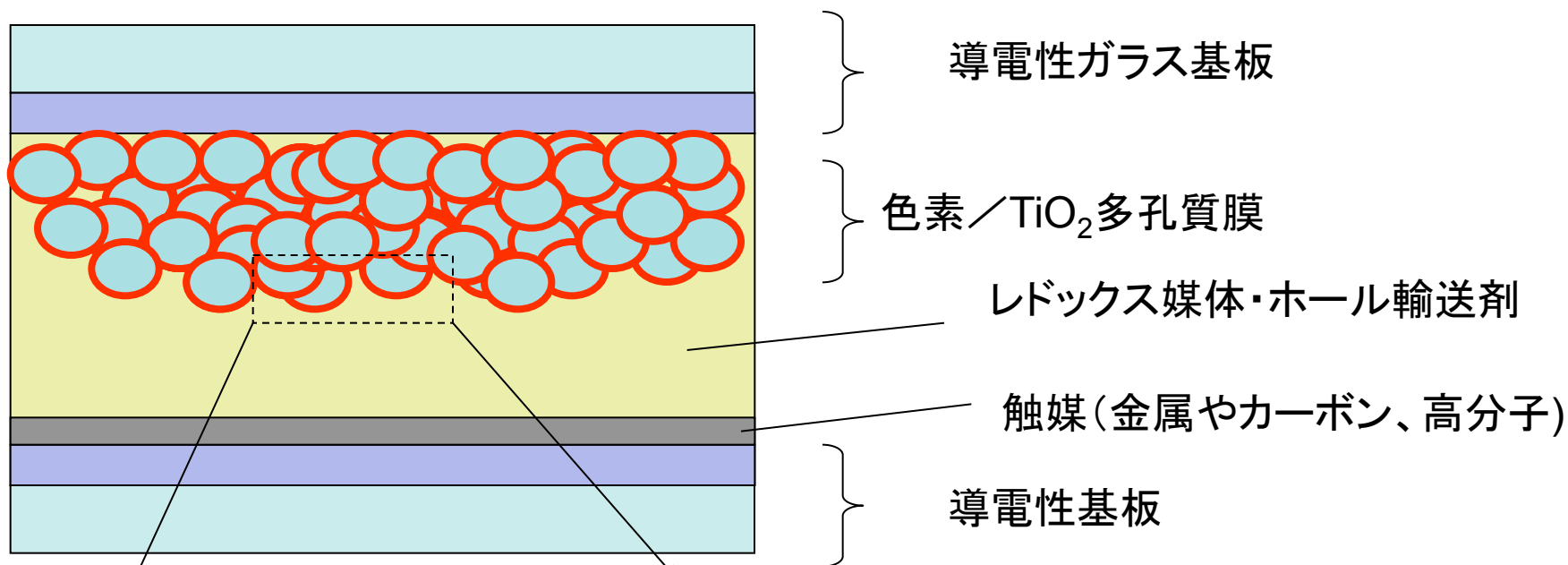


2014年5月



現在では異なる技術として別チャートで掲載

色素増感型太陽電池の一般的な構造

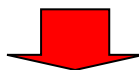


多孔質TiO₂ナノ微粒子電極 100nm

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

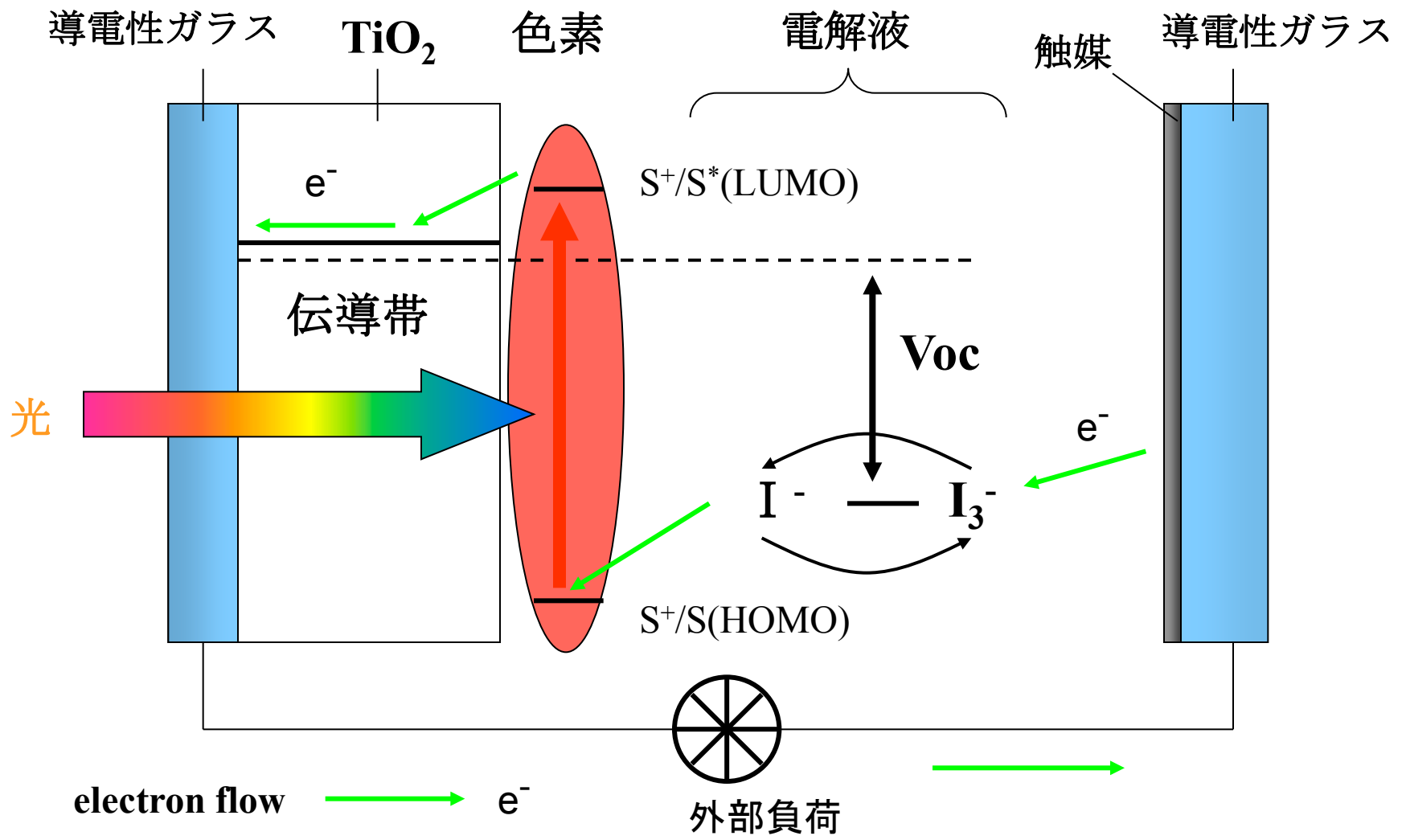
色素増感太陽電池の特徴・利点

- ・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する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。

色素増感太陽電池の動作原理



Prog. Photovolt: Res. Appl. 2014; 22:1

Solar cell efficiency tables (version 43)

Table I. Confirmed terrestrial cell and submodule efficiencies measured under the global AM1.5 spectrum (1000W/m²) at 25 ° C (IEC60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global).

Classification	Efficiency %	Area cm ²	Voc V	Jsc mA/cm ²	Fill factor %	Test centre	Description
Dye sensitized	11.9 ± 0.4	1.005 (da)	0.744	22.47	71.2	AIST (9/12)	Sharp
Dye (minimodule)	9.9 ± 0.4	17.11 (ap)	0.719	19.4	71.4	AIST (8/10)	Sony, eight parallel cells
Dye (submodule)	8.8 ± 0.3	398.9 (da)	0.697	18.42	68.7	AIST (9/12)	Sharp, 26 serial cells

- * 大きな面積のSubmoduleの項目が追加
- * DSSCの公認値は日本勢が健闘

色素増感太陽電池を用いた製品応用例

◎G24 Power LTD.(英国):フレキシブル基板DSC

- * 電圧が照度で変わりにくい特性
→小型電子機器の電源用途(センサー電源、空気清浄機)
- * 軽量・フレキシブルな特性
→モバイル電源用途(ソーラーキーボード等)

Glass 2 Energy Ltd.: ガラス基板DSC (スイスのベンチャー企業)

- * スイス・ジュネーブ空港の欄干に設置

NEDOプロジェクトの色素増感太陽電池の実証試験

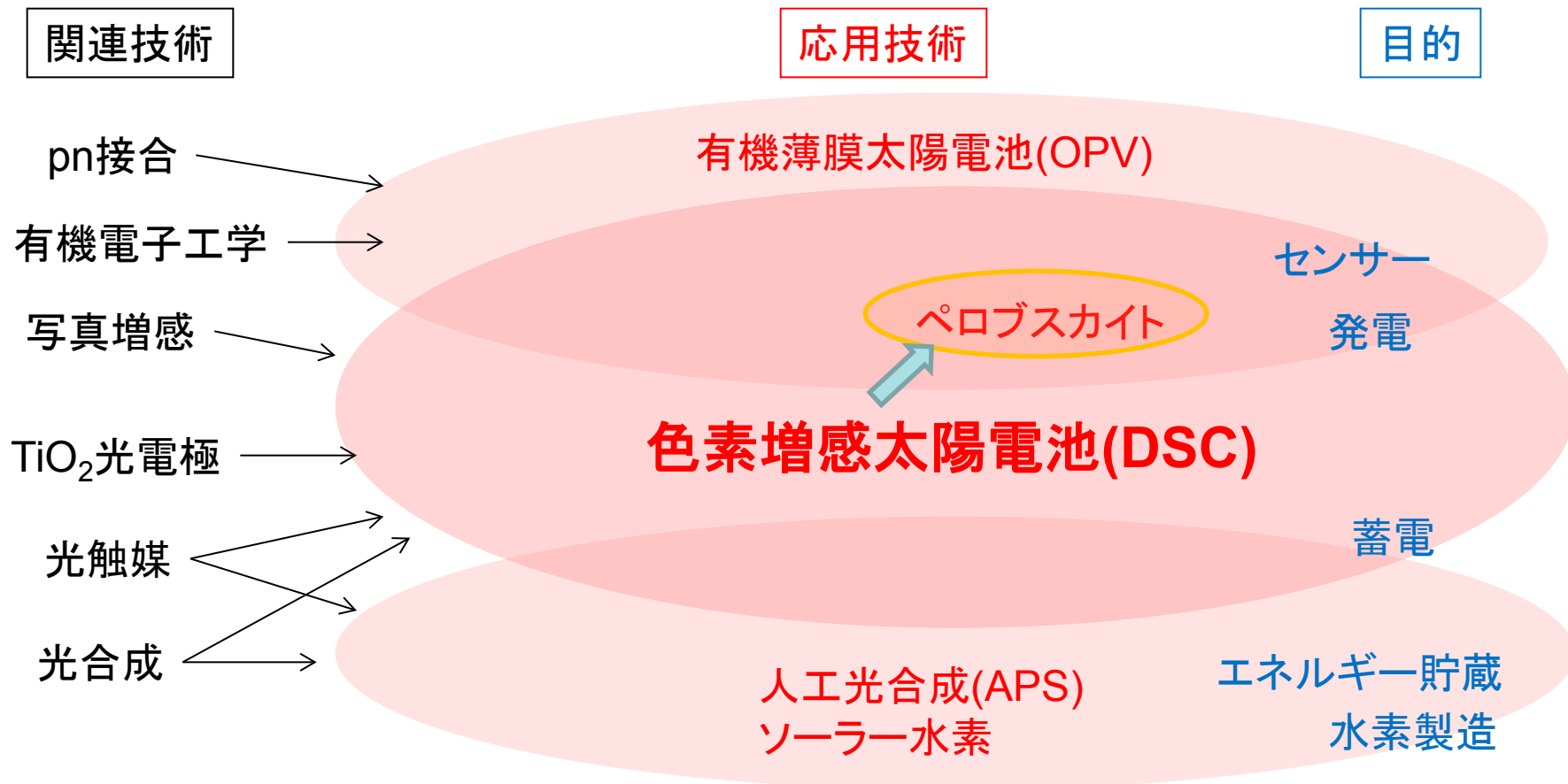
内容	助成先	実施概要
デザインソーラーランタン	日本写真印刷(株)	絵柄をデザインした色素増感太陽電池と蓄電池・LEDライトを組み合わせ、発電量や耐久性を検証(京都市内)
独立電源型 広告掲示板		シースルー性がありカラフルな色素増感太陽電池と蓄電池・LEDライトを組み合わせ、発電量や耐久性を検証(島根県内)
壁面設置型 太陽電池	シャープ(株) (株)フジクラ	少ない光でも発電する色素増感太陽電池の特長を活かし、日射量の少ない場所での利用を想定した発電量検証を実施(奈良県・千葉県内)

実際の使用環境での色素増感太陽電池の長所が明確化できる

NEDOプレスリリース 2013年7月16日

http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100212.html

色素増感太陽電池の周辺技術と進展



DSCの固体化やペロブスカイトの進展でOPVとの境界が無くなっていく

- ・PCE=3.8%: I/I_3 -湿式セル: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ 増感メソ TiO_2 (宮坂ら J. Am. Chem. Soc. 2009)
- ・PCE=8.5%: 全固体: Ru錯体色素/メソ TiO_2 + CsSnI_3 (ペロブスカイトホール輸送剤) (Chungら., Nature, 2012)
- ・PCE=9.7%: 全固体・ MPbIX_3 ・メソ TiO_2 増感太陽電池 (Graetzel, Parkら, Scientific Reports, 2012)
- ・PCE=10.9%: 全固体・ MPbIX_3 ・メソ Al_2O_3 太陽電池 (M. Lee, T. Miyasaka, T. Murakami, H. Snaithら, Science, 2012)
- ・PCE=12.3%: 全固体・ MPbIX_3 ・メソ TiO_2 太陽電池 (Graetzel, Seokら, Nature Photo, 2013)
- ・PCE=15.0%: 全固体・ MPbIX_3 逐次合成・メソ TiO_2 太陽電池 (Graetzelら, Nature, 2013)
メソ多孔質酸化物膜が無くても良い→DSC分類から完全に離れる
- ・PCE=15.36%: 全固体・蒸着 MPbIX_3 ・平板 TiO_2 太陽電池 (Snaithら, Nature, 2013)
- ・PCE=15.7%: 全固体・ MPbIX_3 ・メソ ZnO 太陽電池 (T. Kellyら, Nature Photo, 2014)
- ・PCE=16.9%: 全固体・ $\text{HC}(\text{NH}_2)\text{PbI}_3$ ・メソ TiO_2 太陽電池 (N. Park 175委員会国際会議)
- ・PCE=20.4%: 全固体・ MPbIX_3 ・メソ TiO_2 太陽電池 (S. Seok HOPV14国際会議)

大規模電力用途での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

2013年

2017年

2025年

2030年

コスト試算の精密化で本当に必要な効率目標を設定。

実績のあるヨウ素レドックスとRu錯体:

- ・レドックス反応の素反応を明確にする。
(多電子・多ヨウ素反応ならば15%可能)

- ・高電圧の1電子反応レドックス(Co錯体など)の開発
- ・色素のモル吸光係数の向上。色素カクテル。
- ・全固体化

新規化合物色素(ペロブスカイト)の開発

- ・歩留まりの高い製造法
- ・長期安定性
- ・非Pb化合物
- ・近赤外線の利用

・Voc向上要因の解明

・劣化機構解明とその防止法開発

15%以上、
且つ
20年安定

材料の組み合わせが多彩になる
ほど高性能化が加速する

インドア用途の早期拡充

大規模発電用途

NEDOロードマップ: PV2030+の効率目標

 75円/W_p

 50円/W_p

個別技術の開発目標	太陽電池 ¹⁾	現状		2017年		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⁾ (%)	モジュール (%)
	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	

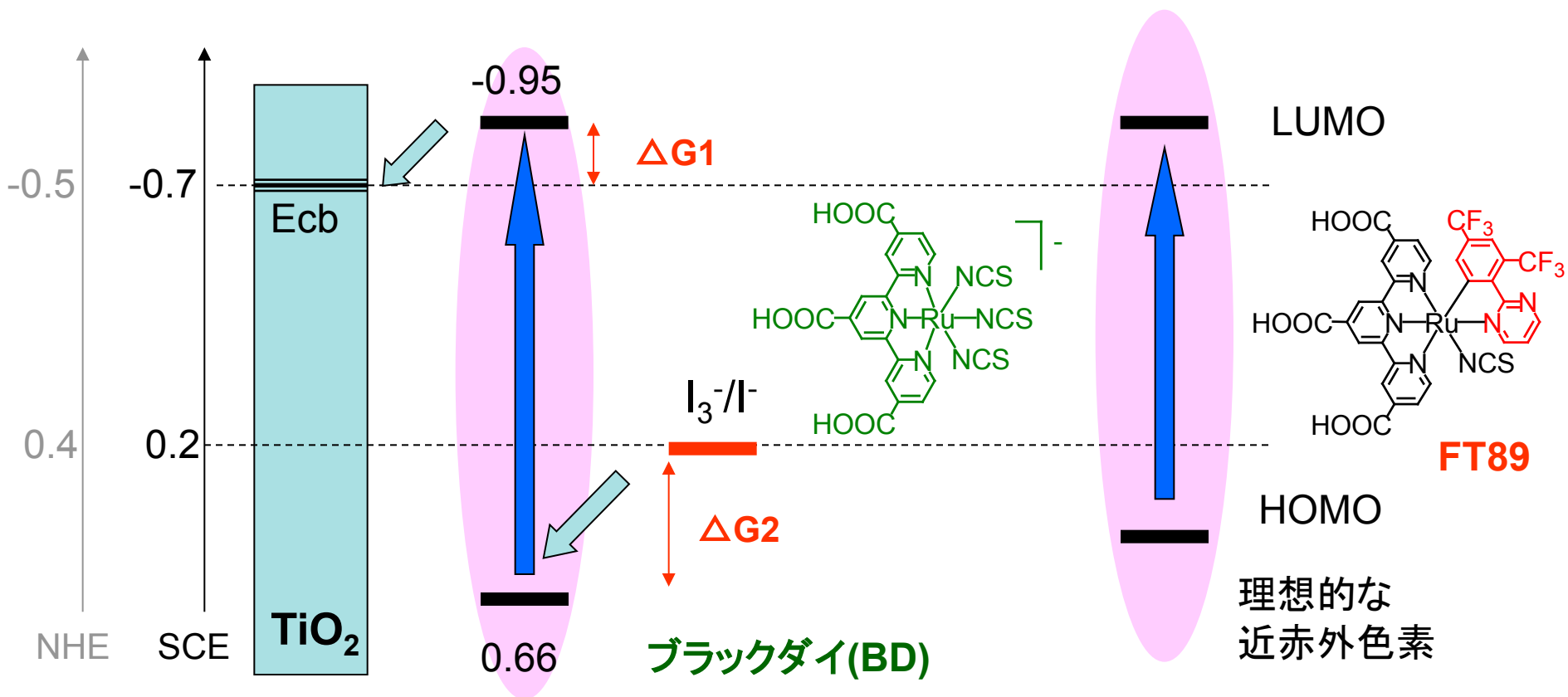
9.9% (SONY)

 ↳ 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。

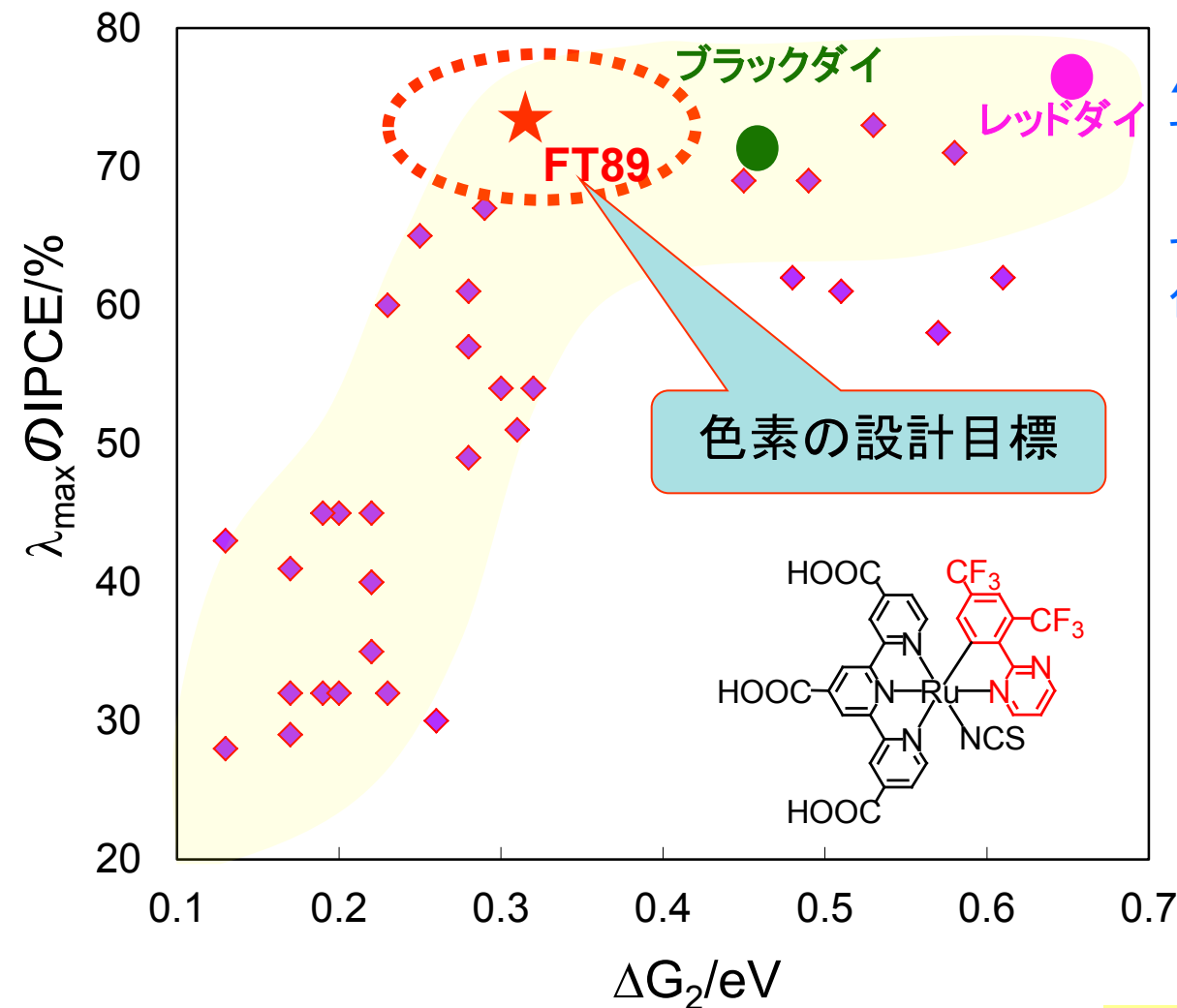
最低限の ΔG の正確な見積もり→色素設計と将来の効率予測に有用



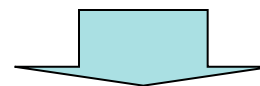
最低限の $\Delta G2$ は0.3eV程度で良い

ΔG_2 と λ_{\max} におけるIPCEの関係

* 多くのターピリジンRu錯体を同一条件で比較



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。
 → 上記目標の赤い楕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。



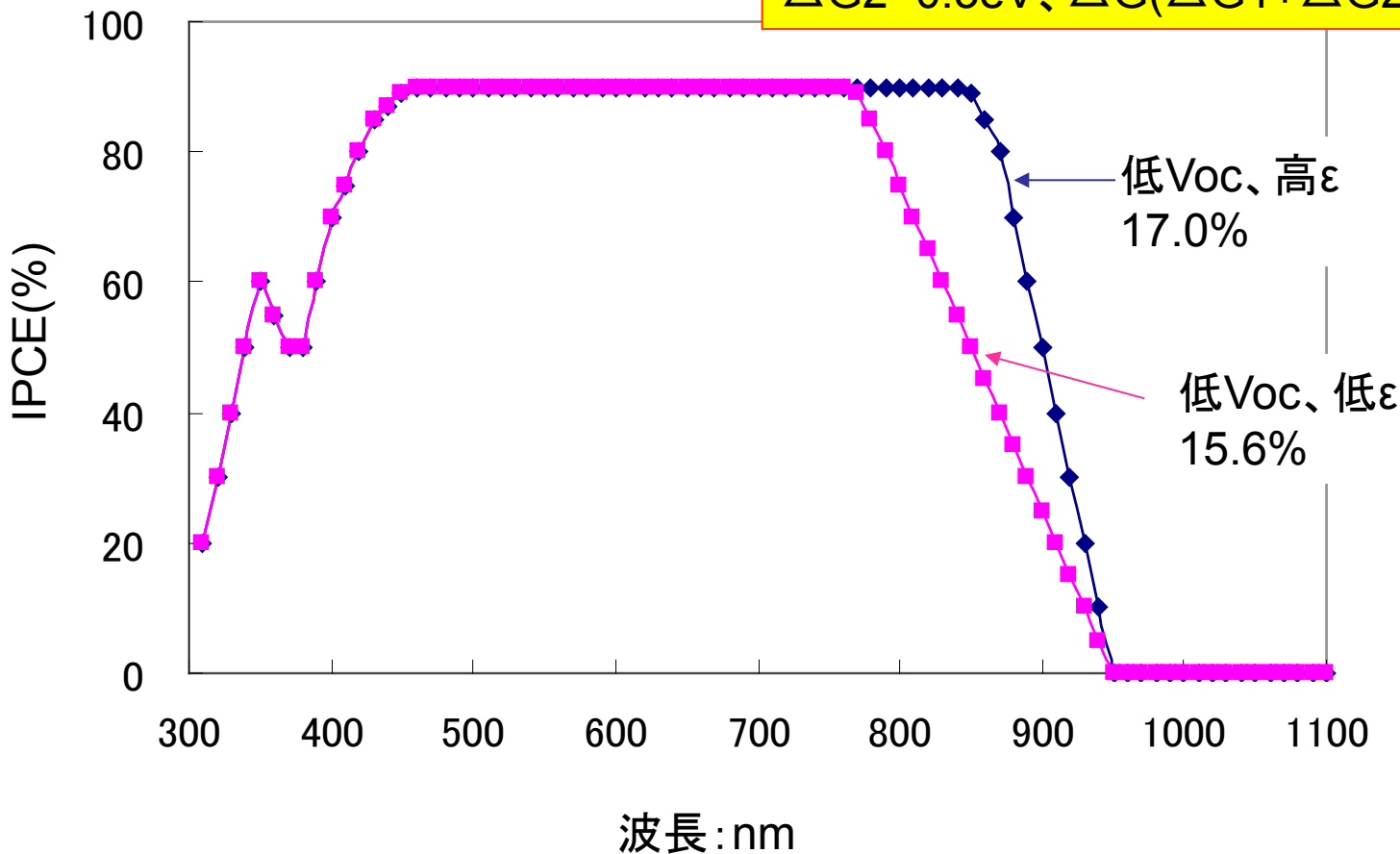
FT89(★)は上記指針の狙い通り、理想的な高IPCEを得ることができた。

- ΔG_2 は0.3eVまたはそれ以下でも充分。
- $\Delta G(\Delta G_1 + \Delta G_2) < 0.5V$



将来の15%以上の効率の必要条件

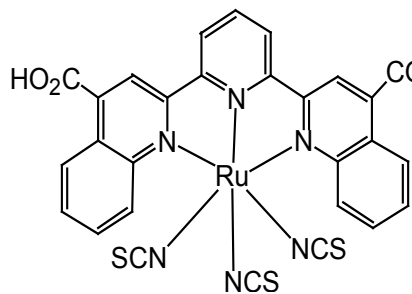
$\Delta G_2=0.3\text{eV}$ 、 $\Delta G(\Delta G_1+\Delta G_2)=0.5\text{eV}$ の場合



- ・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。

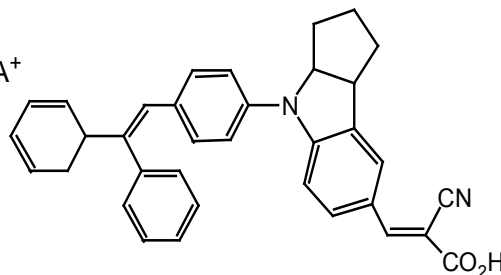
→15%以上の効率達成には ΔG_2 で0.3eV、 ΔG で0.5eV程度でもよい。

Near-IR sensitizer



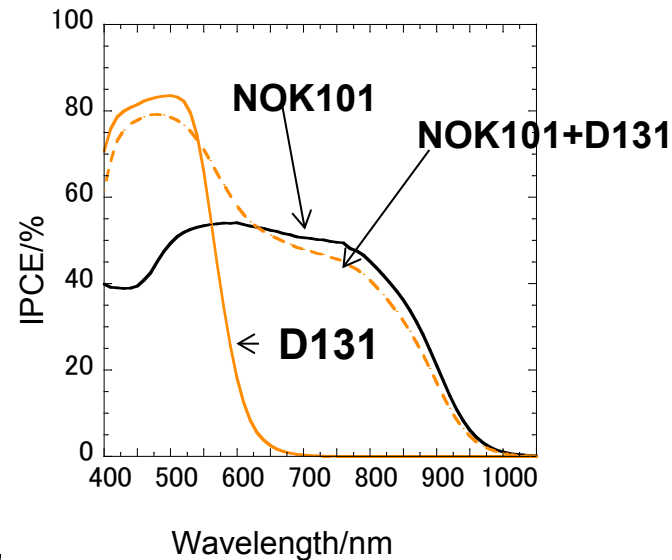
NOK101

Organic dyes



D131

IPCEスペクトル



NOK101とD131を共吸着させた場合の電池性能

entry	Dye	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Γ_{comp} (x10 ⁻⁷ mol cm ⁻²) ^{b)}	Γ_{org} (x10 ⁻⁷ mol cm ⁻²) ^{c)}
1	NOK101^{a)}	17.3	0.43	0.55	4.0	1.5	
2	D131^{a)}	12.4	0.49	0.66	4.0		1.9
3	NOK101+D131^{a)}	19.8	0.44	0.53	4.6	1.4	1.4

吸収の弱い領域を、共吸着により互いに補うことにより、性能が向上した。

吸収波長領域の異なる複数の色素を用いた高性能化(色素のカクテル)

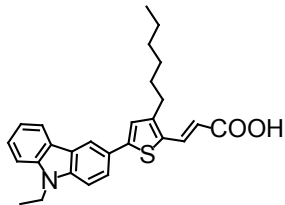
吸収波長領域の異なる色素をうまく組み合わせると、それぞれの色素の利点を取り入れることが出来る

T. Funaki et al., Chem. Lett., 2013, 42, 1371

MK色素 (有機色素)

高耐久、高開放電圧 (大きな吸光係数)

(先端産業プロセス・低コスト化チームで開発)

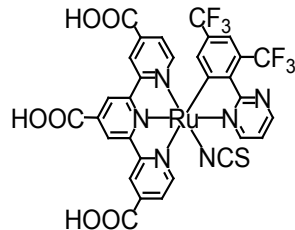


MK-111

FT 色素 (ルテニウム錯体色素)

幅広い吸収帯 (高電流)

(革新材料チームで開発)



FT89

カクテルのメリット

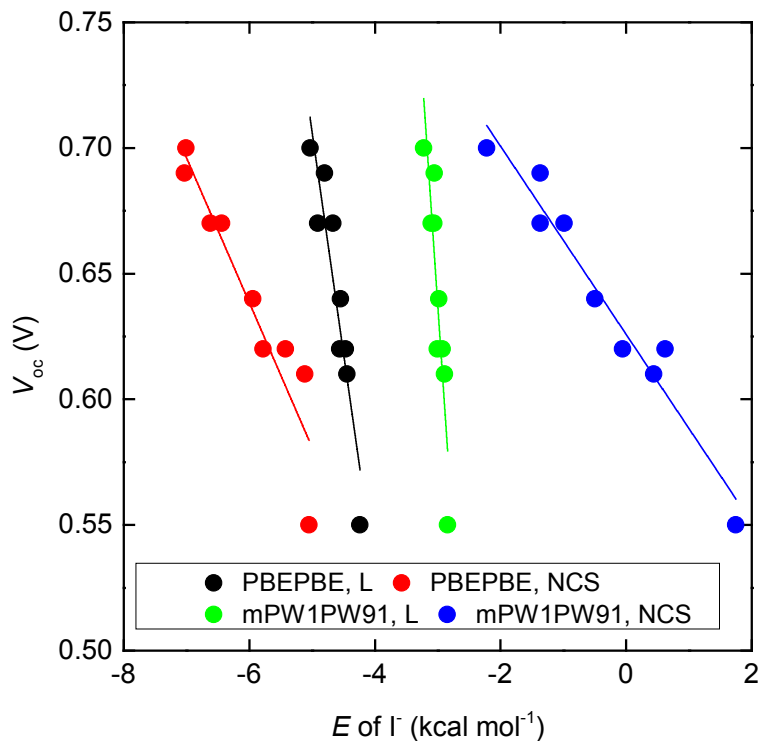
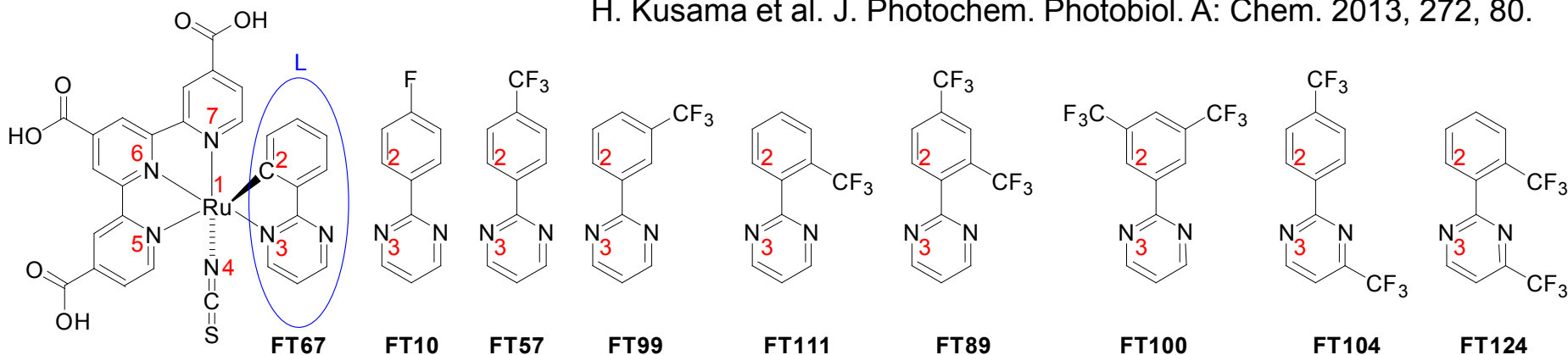
- 有機色素による短波長領域の補填
- 吸着状態の改善 (有機色素=共吸着体として作用)
- エネルギーロスの抑制(密な色素吸着)
- 耐久性の向上(疎水性+密な吸着)

色素	$\eta/\%$	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	ff
FT89	10.7	20.8	0.72	0.71
FT89+MK111	11.1	22.4	0.71	0.69

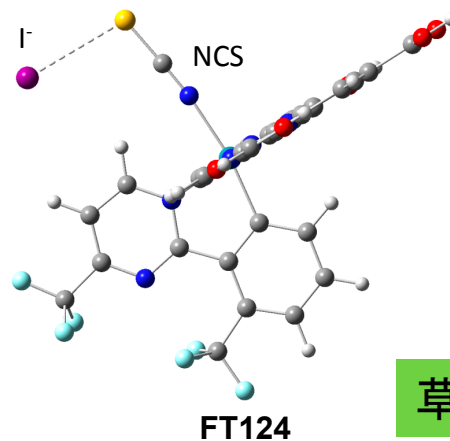
MK-111とFT89のカクテルにより性能が向上し、**11.1%と世界最高レベルの変換効率**が得られた。

MK色素により短波長吸収が補填され光電流が増加

H. Kusama et al. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2013, 272, 80.



色素酸化体とI⁻との相互作用(E)と開放電圧(Voc)の関係



草間:ポスターP16

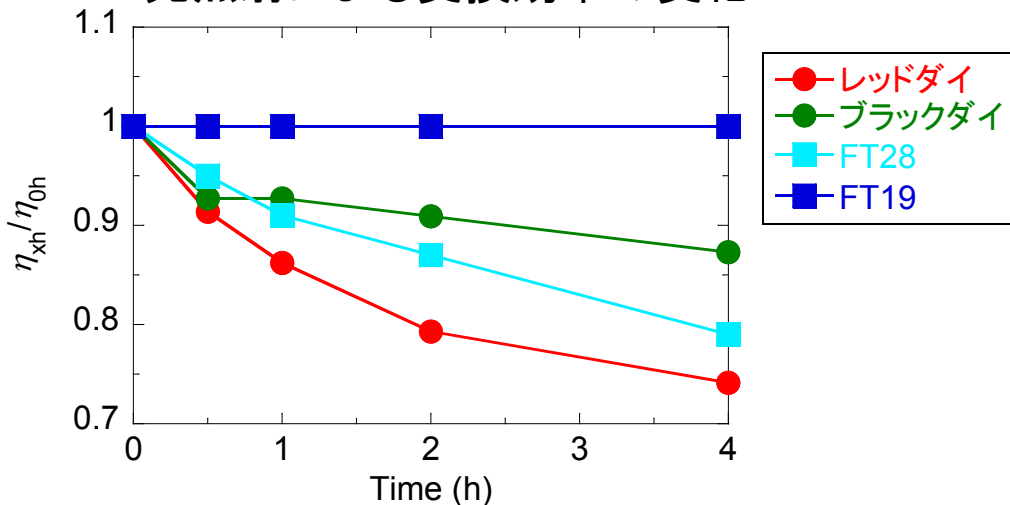
上記のRu錯体群に関して、計算化学手法で得られた色素とヨウ素との相互作用の大きさと実際のVocに強い相関を確認
 →V_{oc}を向上できる色素構造を計算先行で開発へ

色素安定性向上に関する研究

化学工業日報、2013年6月5日、8面
色素増感太陽電池にルテニウム錯体色素

色素増感太陽電池の長寿命化と高性能化を同時に満たす指針を見出すためには高い安定性を持つ色素の開発や劣化のメカニズムを解明することが重要である。

光照射による変換効率の変化



- 色素の安定性を加速試験で評価した。
- レッドダイとブラックダイは光照射によって色が変わり、変換効率の低下も見られた。
- FT19は、高い光安定性を持つことを確認した。**

色変化なし

レッドダイ(基準色素)

ブラックダイ(基準色素)

FT28

FT19

加速試験前後の色変化



基準色素に含まれるイソチオシアナト(NCS)基は、色素の中で最も弱い部分と言われている

