

# ホスホン酸吸着基を持つ有機色素を用いた 色素増感太陽電池の高耐久化と劣化機構解明

村上拓郎 ・ 吉田英里 ・ 甲村長利  
(独)産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター

## 研究背景と目的

- 色素増感太陽電池(DSSC)は最高効率が約12%であり、a-Si 太陽電池と同等である。したがって、**DSSCの実用化には耐久性の向上が重要である。**
- これまでDSSCの85°C熱劣化に関する研究報告例は少ない。耐熱性をクリアすることが実用化に必要。
- DSSCの劣化機構は不明な部分が多く、**劣化機構解明が耐久性向上への第一歩**となる。
- 酸化チタンへ強固に吸着するホスホン酸を吸着基とした色素を開発し、85°C熱劣化試験における高耐久化と熱劣化機構解明を行うこと**を目的とした。

## 新規ホスホン酸吸着基色素と物性

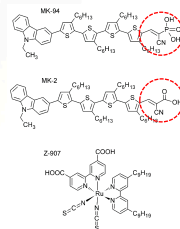


Figure 1. The dye structure

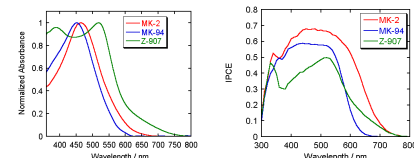


Figure 2. The spectra of the dye on TiO<sub>2</sub> electrode (left) and IPCE (right) of the DSSCs

Table 1. Nature of the dyes

Dye	Gap / eV	HOMO / vs. NHE	LUMO / vs. NHE	Adsorbed dye amount
MK-2	1.79	0.99	-0.80	1.8 × 10 <sup>-4</sup> mol cm <sup>-3</sup>
MK-94	1.98	0.95	-1.03	2.2 × 10 <sup>-4</sup> mol cm <sup>-3</sup>

## 結果: I-V特性

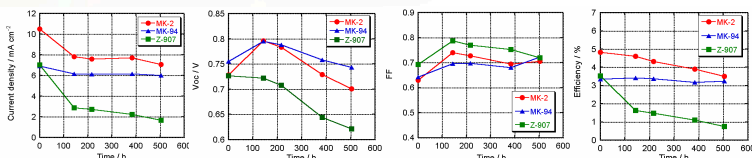


Figure 3. Changes in the I-V curve parameters of the DSSCs during heat stress at 85°C.

Table 2. Parameters of the I-V curves of the DSSCs

Dye	Thickness / μm	Heated Time / h	J <sub>sc</sub> / mA cm <sup>-2</sup>	V <sub>oc</sub> / V	FF	Efficiency / %	Stability / %
MK-2	3.78	0	10.5	0.728	0.630	4.83	
		504	7.08	0.701	0.705	3.50	72
MK-94	3.67	0	6.90	0.755	0.642	3.35	
		504	6.02	0.743	0.723	3.23	96
Z-907	3.62	0	7.01	0.727	0.693	3.53	
		504	1.66	0.621	0.719	0.74	21

実験条件: TiO<sub>2</sub>, DSL-18 NRT (Dyesol); Electrolyte, 0.1 M Lil, 0.6 M Dimethyl propyl imidazolium iodide, 0.05 M I<sub>2</sub>, 0.5 M 4-tert-butyl pyridine in 3-Methoxypropionitrile (3-MPN, solvent)

- 初期性能はカルボン酸吸着基色素(MK-2)が短絡電流(J<sub>sc</sub>)が高く、変換効率が最も高かった。一方、開放電圧(V<sub>oc</sub>)はホスホン酸吸着基色素(MK-94)が最も高かった。
- 熱劣化500時間では**MK-2のJ<sub>sc</sub>が約30%低下**、V<sub>oc</sub>も4%低下した。一方、**MK-94はJ<sub>sc</sub>が約13%低下**、V<sub>oc</sub>も2%の低下に抑制され、**光電変換効率も初期の96%を維持した。**

## 結果: 色素脱着試験

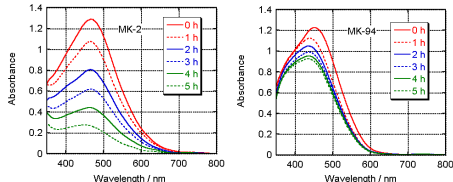


Figure 5. Changes in the absorption spectra of the dye-adsorbed TiO<sub>2</sub> electrodes during heating in 3-MPN.

- MK-2の場合メキシプロピオニトリル浸漬5時間後に約80%低下、MK-94の場合は25%低下。ホスホン酸吸着基による脱着を抑制。

実験条件:  
色素を吸着させた酸化チタン電極を3-MPNI-85°Cにて浸漬させ酸化チタン上の色素の吸収スペクトルを逐次測定。

## 結果: 伝導帯準位と電子寿命

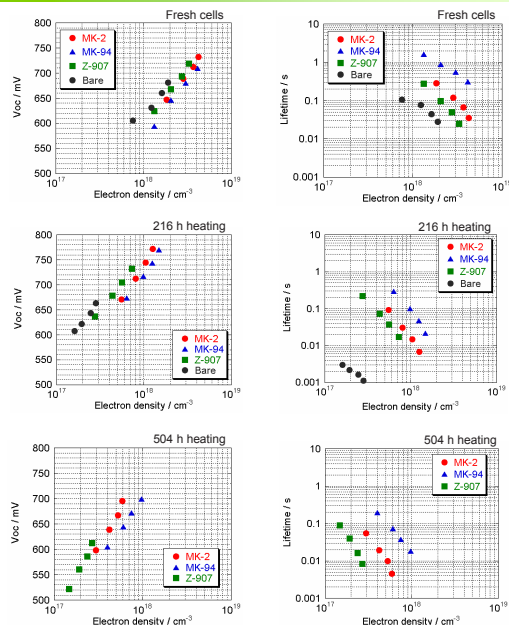


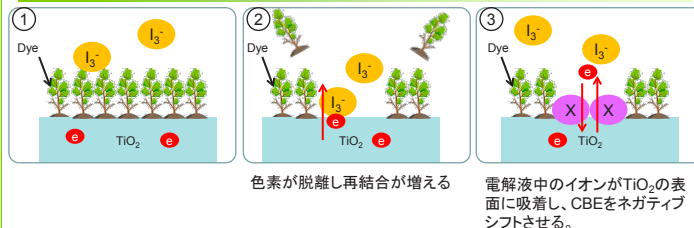
Figure 4. Relationships between V<sub>oc</sub> and electron density (in the left column) and between electron lifetime and electron density (in the right column) of the DSSCs, measured by SLIM-PCV and charge extraction methods.

- 開放電圧(V<sub>oc</sub>)と電子密度の関係は色素により変化しない。
- 劣化初期にV<sub>oc</sub>が上昇し、その後一定となる。すなわち劣化初期に伝導帯準位が浅くなり、その後一定であることがわかる。**
- 初期の電子寿命はMK-94 > MK-2 > Z-907 > Bareの順で長い。
- すべての色素で劣化に伴い電子寿命が低下するが、変化量はBareが最も大きく、**MK-94は最も少ない。**

## 結論

- ホスホン酸を吸着基とすることで吸収スペクトルがブルーシフトし、MK-2と比較して**MK-94のJ<sub>sc</sub>が66%に低下**。
- MK-94を用いたセルは電子寿命が長く、高いV<sub>oc</sub>が得られる。**
- 85°Cで500hの耐熱性試験では**MK-94は初期光電変換効率の96%を維持できる。**
- MK-94の長い電子寿命は劣化試験後も他の色素と比較して最も長い。**
- ホスホン酸は有機色素の脱着を抑制**できると考えられる。
- 熱劣化機構としては、**色素が脱着し、再結合サイトを形成**する。さらに電解液中のイオンが吸着し再結合を助長する。その結果、**J<sub>sc</sub>とV<sub>oc</sub>が低下**すると考えられる。

## DSSCの熱劣化機構



詳細な研究内容は下記を参照してください  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.013>