

# 色素増感太陽電池の 耐久性向上を目指した ルテニウム錯体色素の開発

太陽光発電研究センター

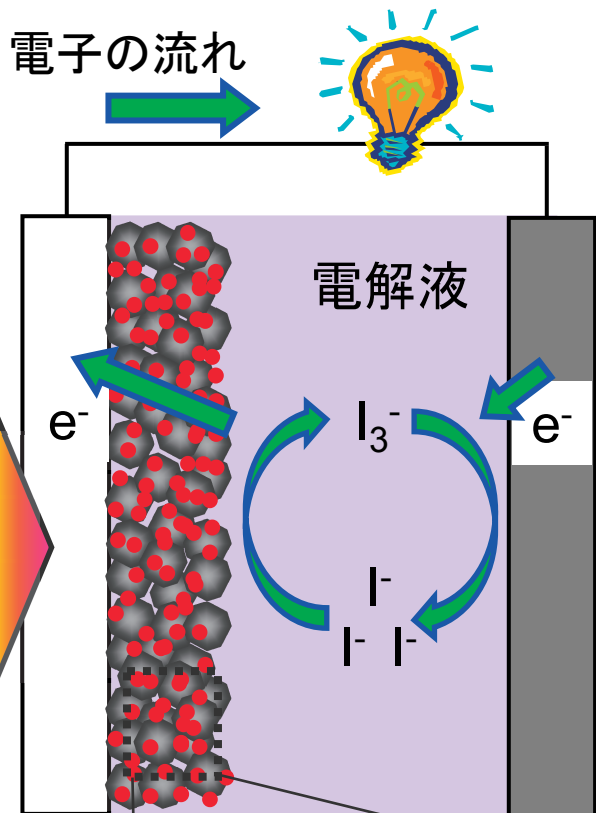
機能性材料チーム

○船木 敬・小野澤 伸子・佐山 和弘

# 発表内容

- ◆ 色素増感太陽電池の構造と発電原理
- ◆ 高い安定性を持つルテニウム錯体色素の開発
  - これまでの検討
  - 新規合成した色素の性能評価
- ◆ 光安定性の評価
  - 大気中での加速試験
  - 水や酸素の影響評価
- ◆ まとめ

# 色素増感太陽電池の一般的な構造

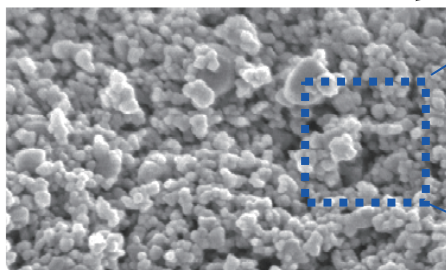


- : 酸化チタン (TiO<sub>2</sub>)
- : 色素
- : 透明導電膜付ガラス
- : 対極

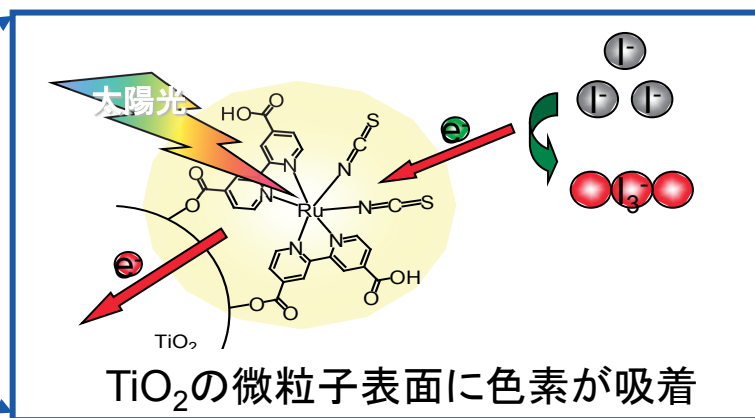
簡単な製造設備と少ない製造エネルギー

製造コストの著しい削減が期待

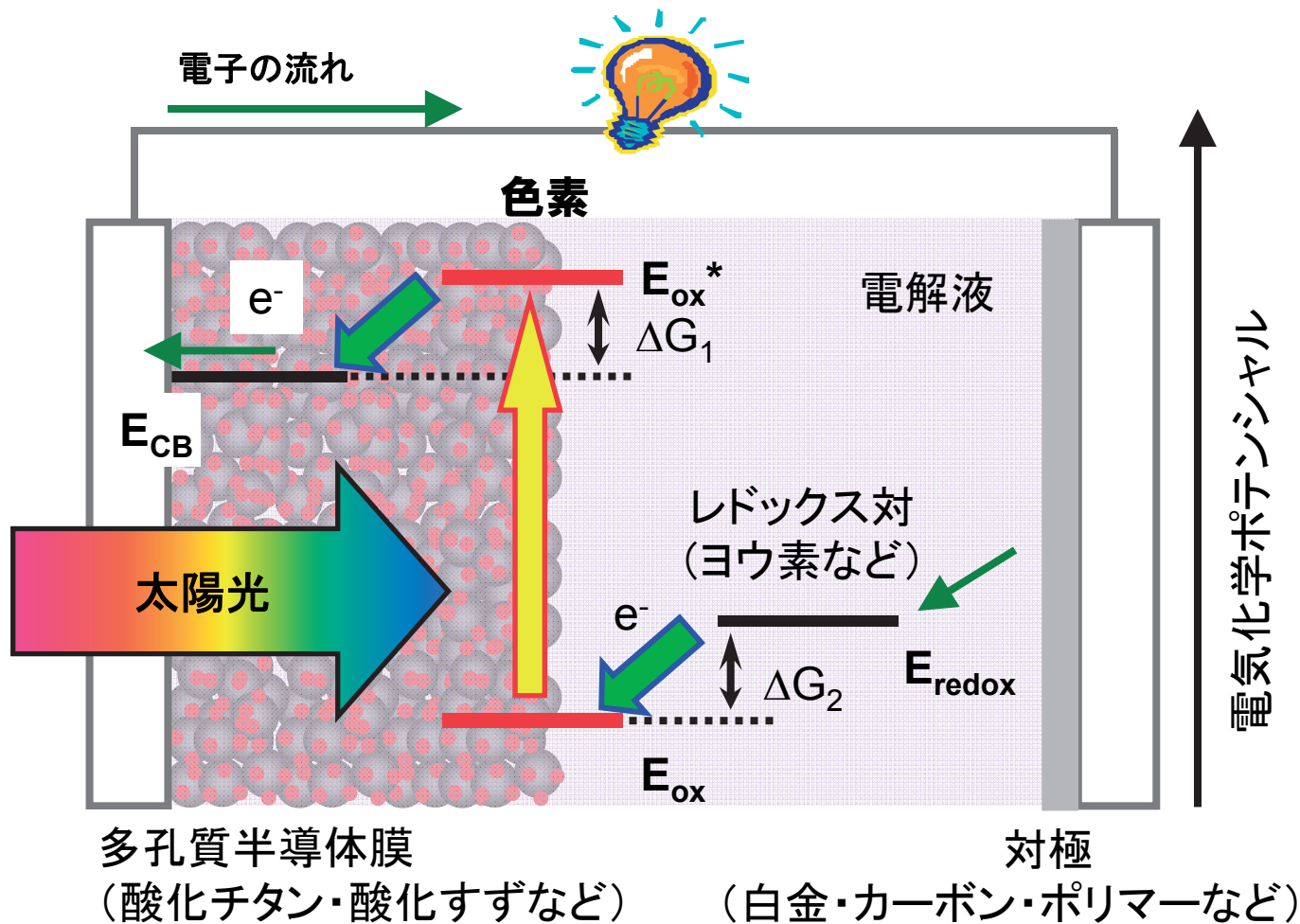
変換効率の向上と耐久性の向上が課題



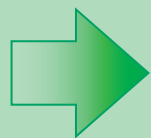
100nm



# 色素増感太陽電池の発電原理



色素が光を  
吸収して発電



電池の性能向上のためには  
高性能色素の開発が不可欠

# これまでの研究成果

## 高性能ルテニウム錯体色素の開発

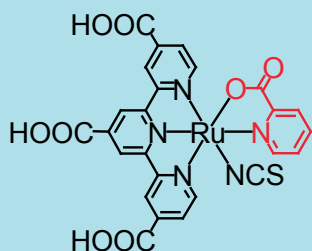
- ① モル吸光係数の向上
- ② 幅広い光吸収(可視光+近赤外光)
- ③ エネルギー準位のチューニング
- ④ 安定性の向上



高い安定性を持つ近赤外色素を開発

10%以上の変換効率を示す近赤外色素を多数開発

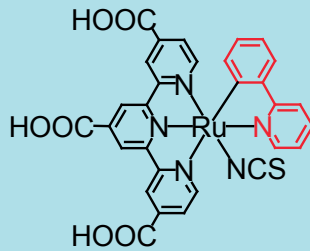
ピリジンカルボキシラト錯体



10.4%

Chem. Lett., 2009, 38, 62.

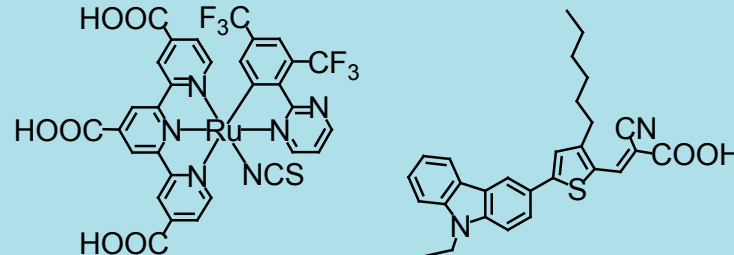
シクロメタル化錯体



10.7%

Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 7528.

有機色素とのハイブリッド



11.1%

Chem. Lett., 2013, 42, 1371.

# 目的

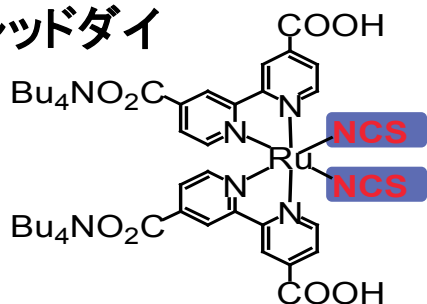
高い安定性を持つ色素の開発や色素の劣化メカニズムの解明



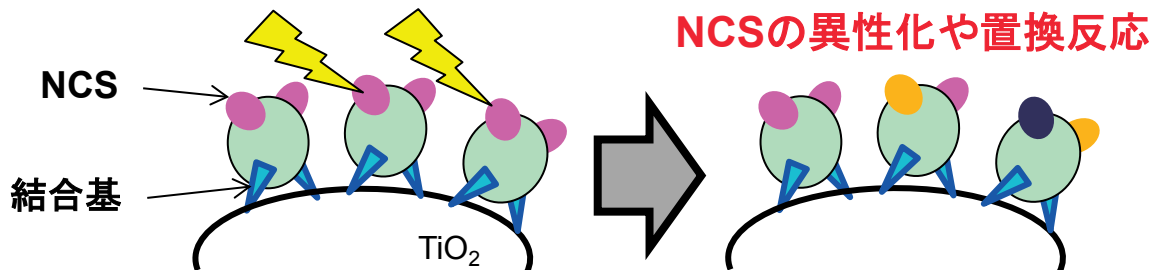
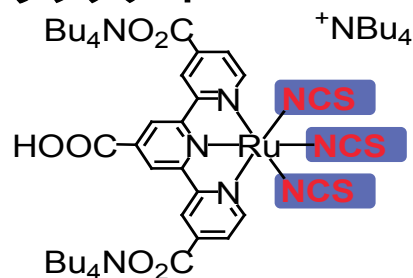
長寿命化と高効率化を同時に満たす指針

一般的なルテニウム錯体色素(基準色素)

レッドダイ



ブラックダイ



単座配位子のNCS基は最も不安定な部分  
光や熱による異性化や置換反応が報告



耐久性を低下させる要因のひとつ

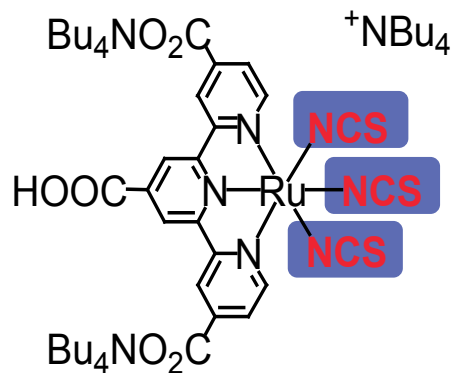


ルテニウム錯体色素の安定性の向上に有効な方法

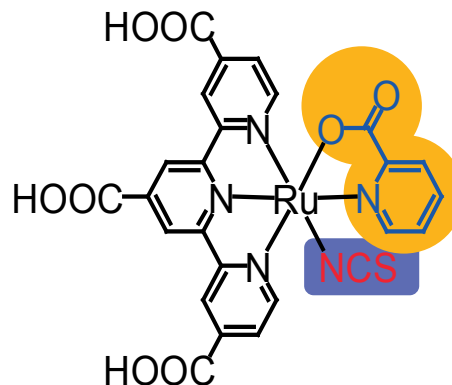
- 水や酸素の混入を防ぐ
- NCS-イオンの添加(GuNCSなど)
- ドナー性の多座配位子の導入

- O. Kohle et al., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 904.
- H. G. Greijer et al., *Solar Energy*, **2003**, 75, 169.
- T. Lund et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, 91, 1934.

# これまでの検討

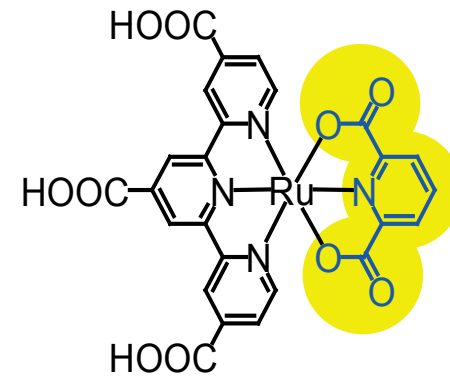


ブラックダイ (Eff: 9.6%)



FT28 (Eff: 9.7%)

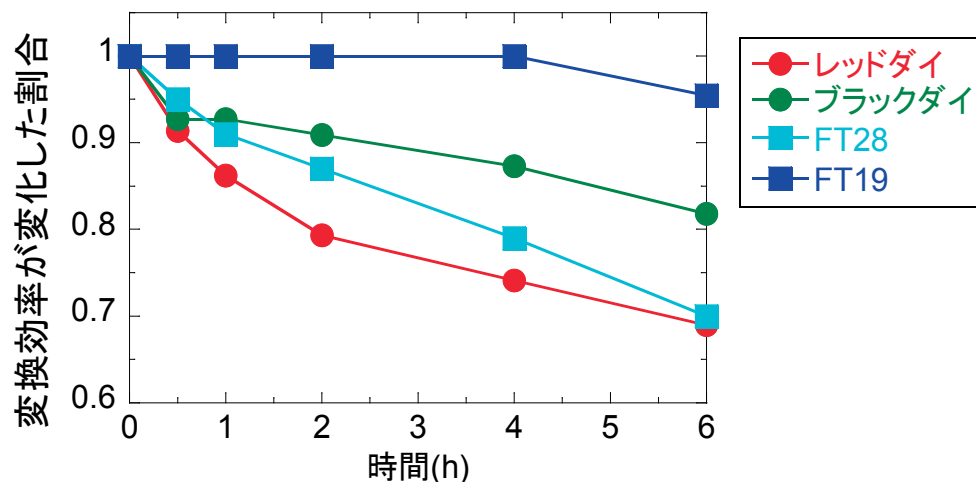
二座配位子の導入  
(NCS基を一つ含む)



FT19 (Eff: 6.5%)

三座配位子の導入  
(NCS基を含まない)

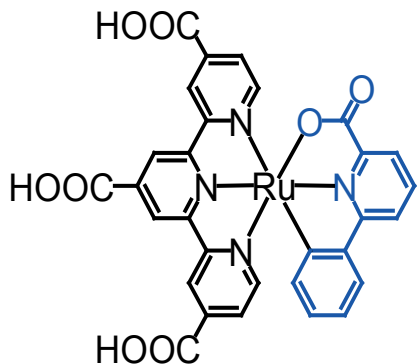
## 光照射による変換効率の変化



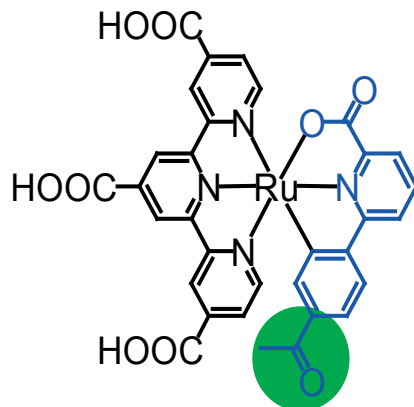
FT19で高い光安定性  
しかし  
変換効率の向上が課題

- T. Funaki et al., *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 62.
- T. Funaki et al., *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 647.

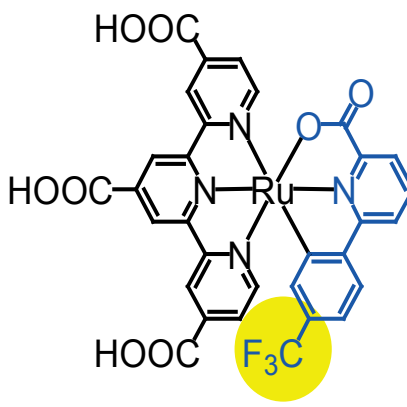
# 新たに合成した色素



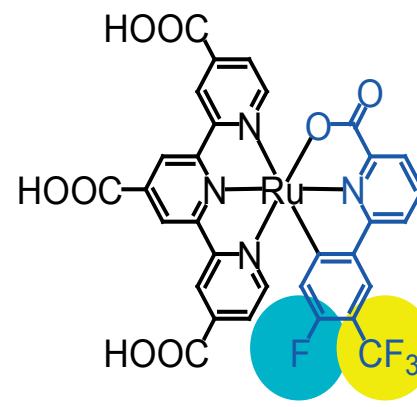
**FT102**



**FT118**



**FT90**

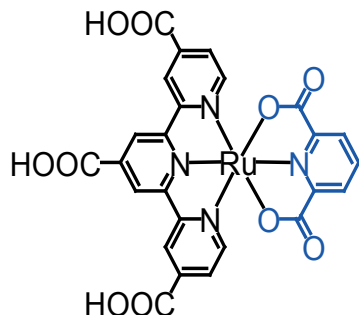


**FT117**

構造修飾(置換基の導入)

エネルギー準位の調整

光安定性の高い色素



**FT19**

- 新たな三座配位子の導入
- ドナー性が大きいシクロメタル化配位子
- 置換基導入により、エネルギー準位の微調整が可能

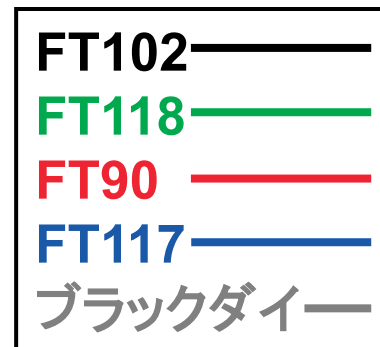
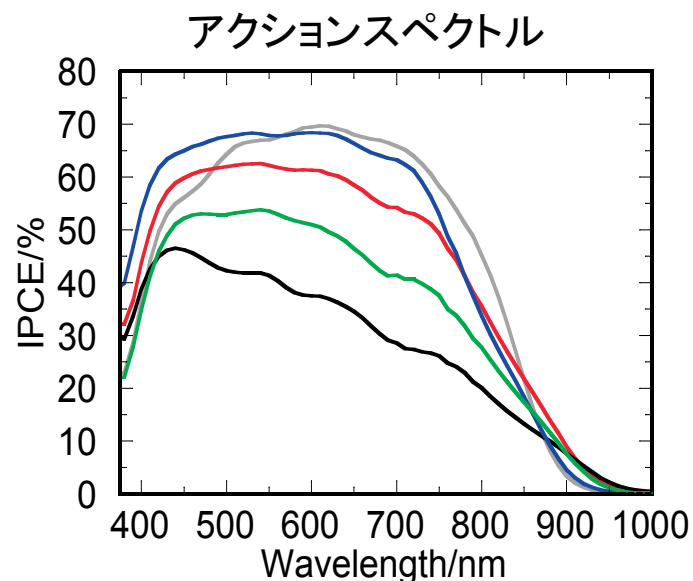
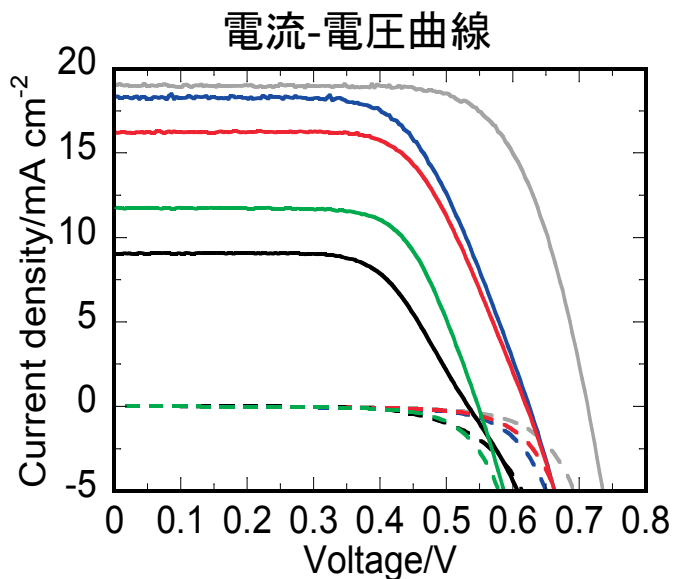
T. Funaki et al., *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, 46, 137.



# 電池性能の評価

色素	TBP <sup>a</sup> /M	$J_{sc}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$V_{oc}$ /V	$ff$	$\eta$ /%	IPCE <sub>max</sub> /%
<b>FT102</b>	0.1	9.1	0.53	0.66	3.2	47
<b>FT118</b>	0.1	11.7	0.55	0.69	4.4	54
<b>FT90</b>	0.1	16.2	0.62	0.64	6.5	63
<b>FT117</b>	0.1	18.3	0.62	0.63	7.2	68
<b>FT19</b>	0.05	17.4	0.64	0.71	6.5	71
<b>ブラックダイ</b>	0.5	19.0	0.71	0.71	9.6	70

<sup>a</sup> *tert*-ブチルピリジン



# 色素増感太陽電池の耐久性評価

## 色素増感太陽電池の耐久性評価

疑似太陽光照射による加速試験など

複数の要因による性能低下 & 時間がかかる

色素の光・熱による劣化

水や酸素の混入(浸透)

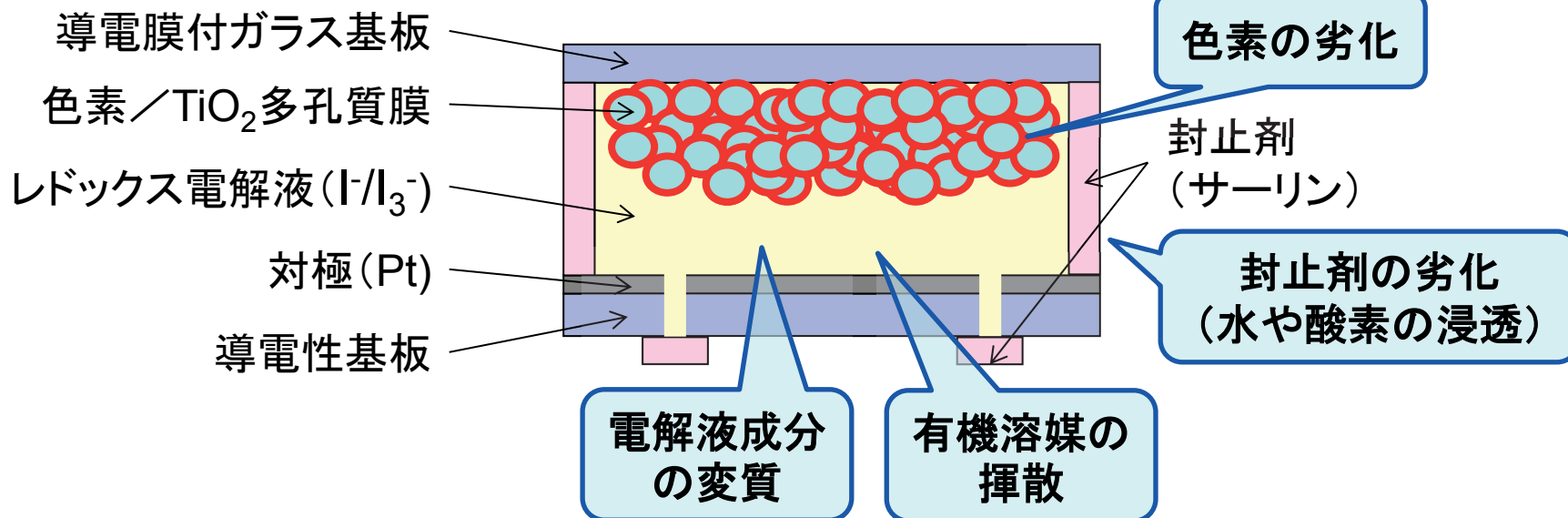
電解液成分の変質

電解液に用いる有機溶媒の揮散



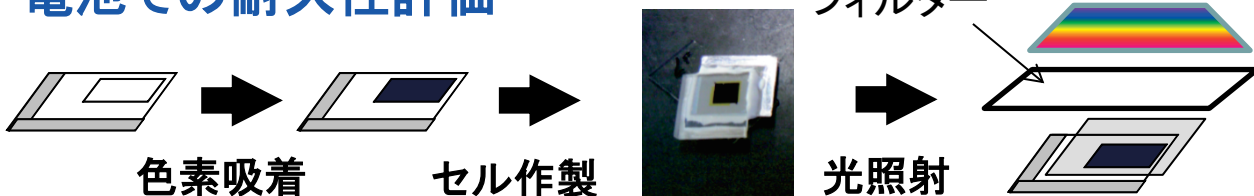
簡便かつ短時間で  
色素の安定性を  
評価したい

## 一般的な色素増感太陽電池の構造

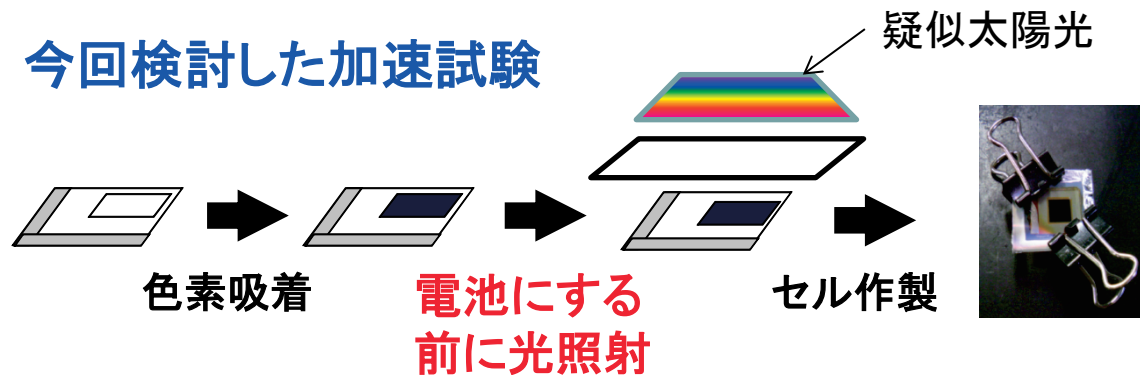


# 色素の光安定性評価

## 電池での耐久性評価



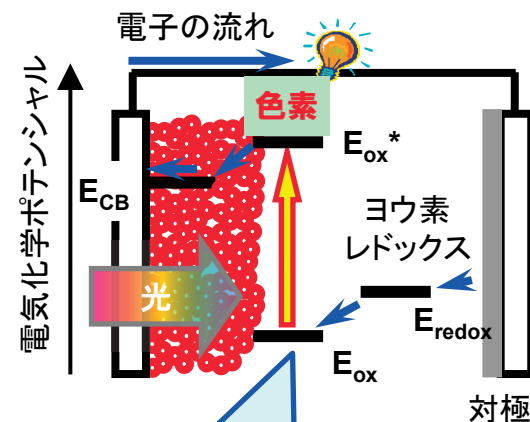
## 今回検討した加速試験



色素を吸着した光電極に疑似太陽光を照射 (420 nm以上)

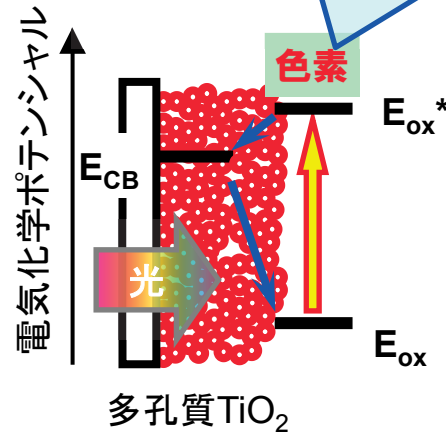
光励起により生じる色素の不安定な状態が長い

色素の不安定な状態の時間を積算すると  
2時間の光照射が最大で屋外設置の太陽電池の10年に相当  
(R. Kato et al., *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 542)



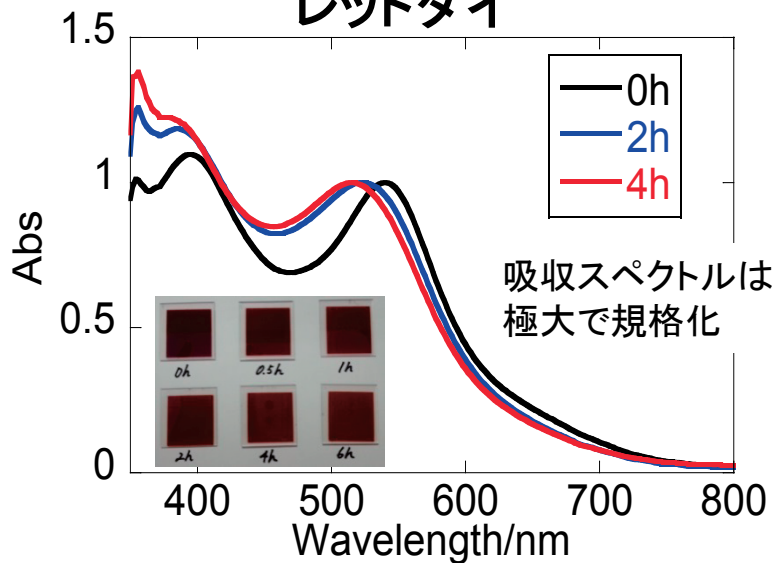
セル中の色素の再生時間: **100 ns**

電極上の色素の再生時間:  **$\mu$ -ms**

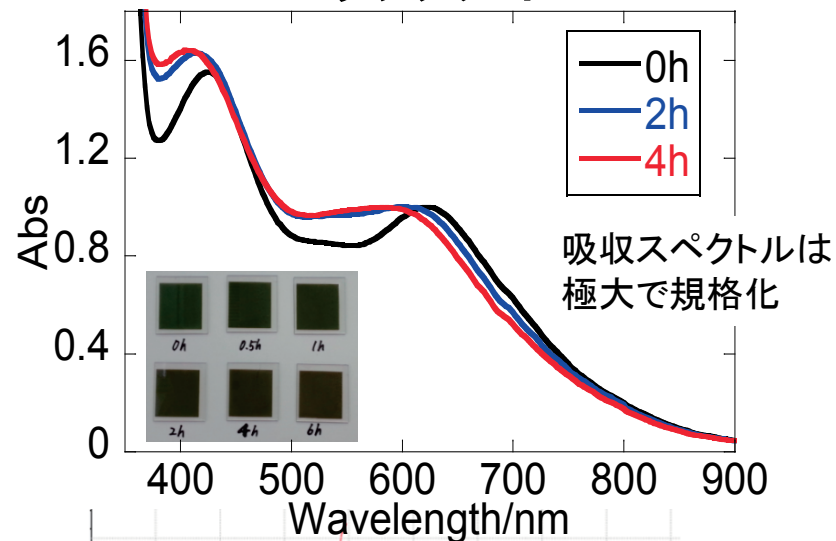


# レッドダイとブラックダイの光安定性

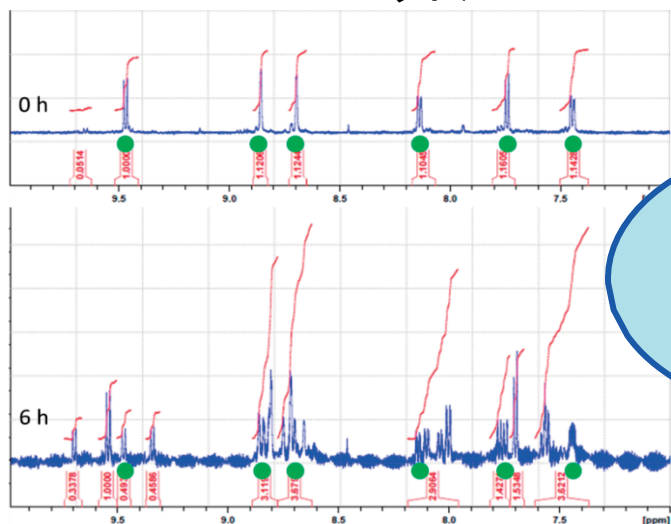
## レッドダイ



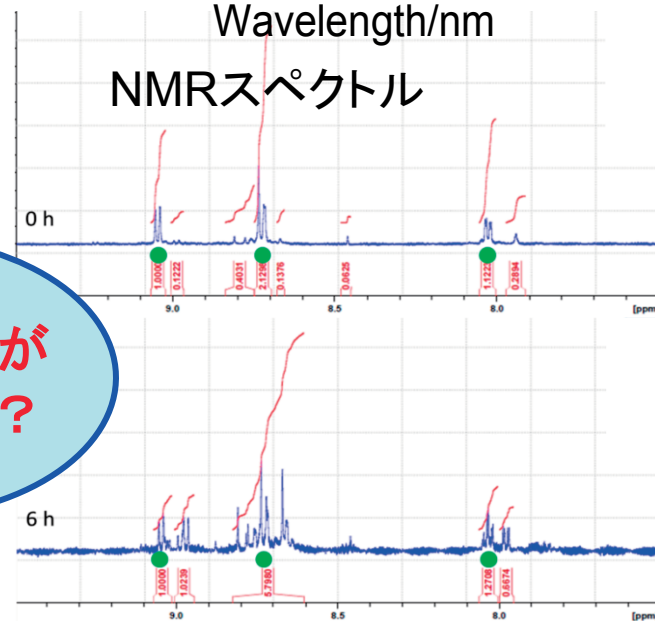
## ブラックダイ



## NMRスペクトル



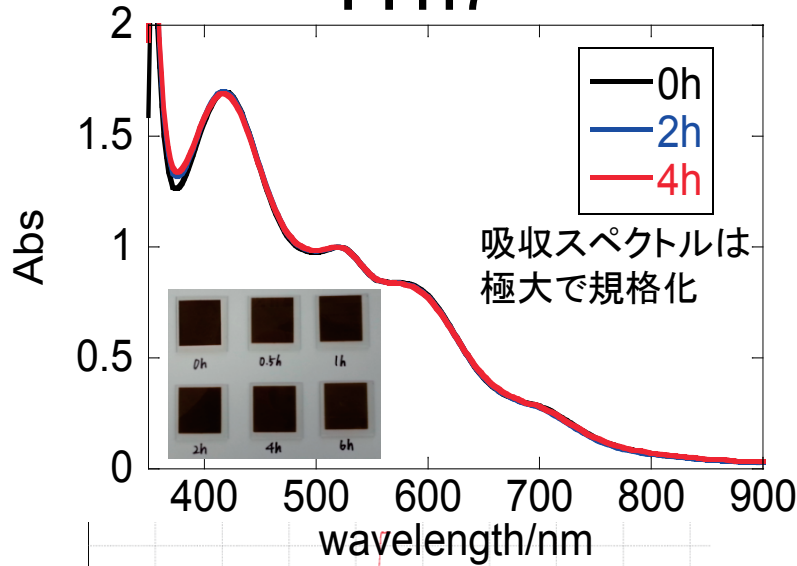
## NMRスペクトル



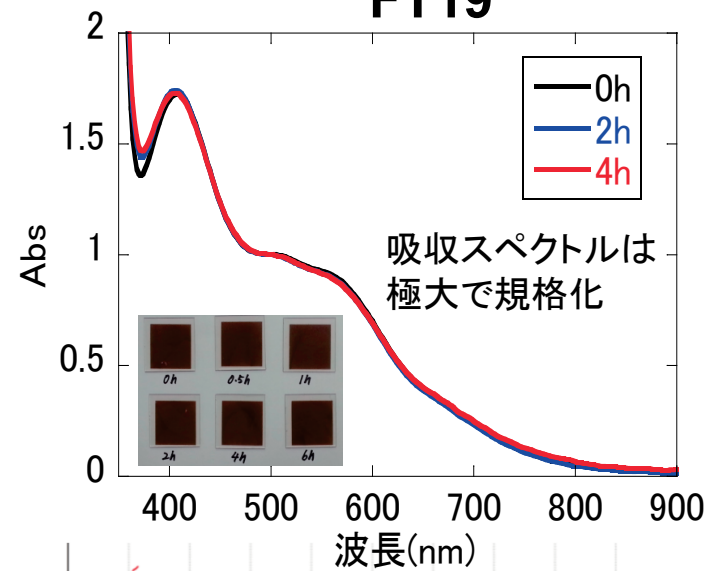
NCSの部分が  
壊れている？

# FT117の光安定性と光照射による変換効率の変化

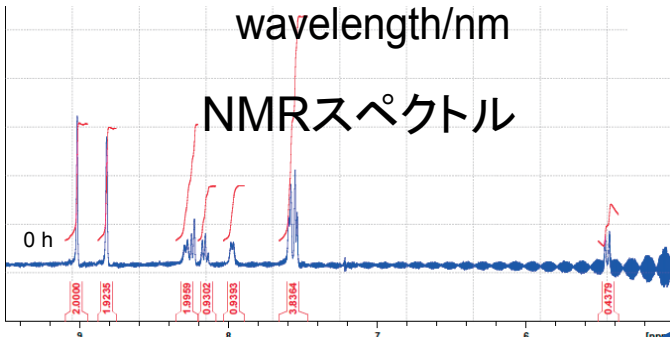
FT117



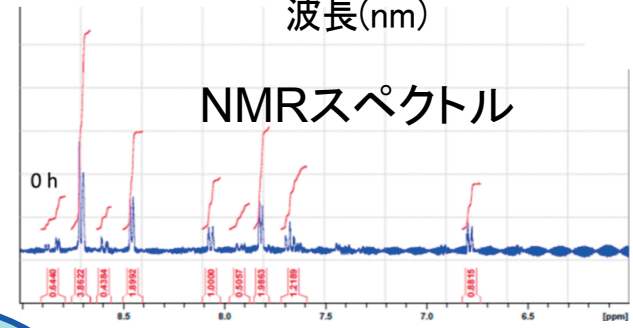
FT19



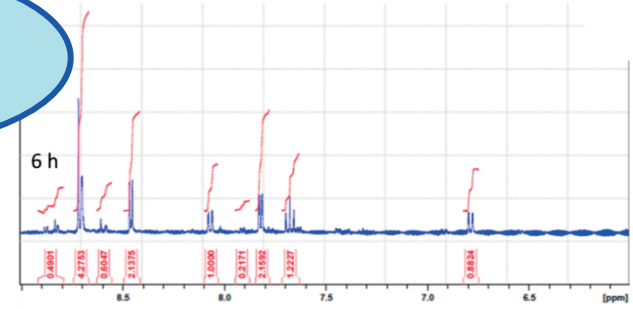
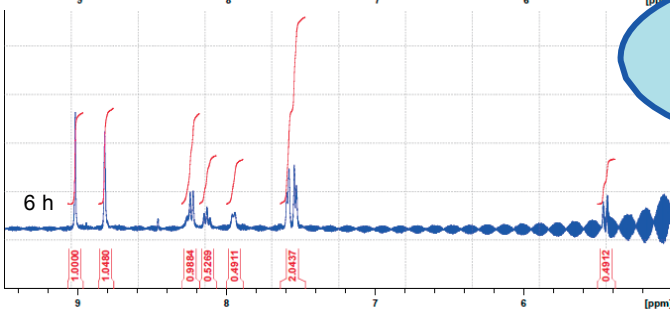
NMRスペクトル



NMRスペクトル

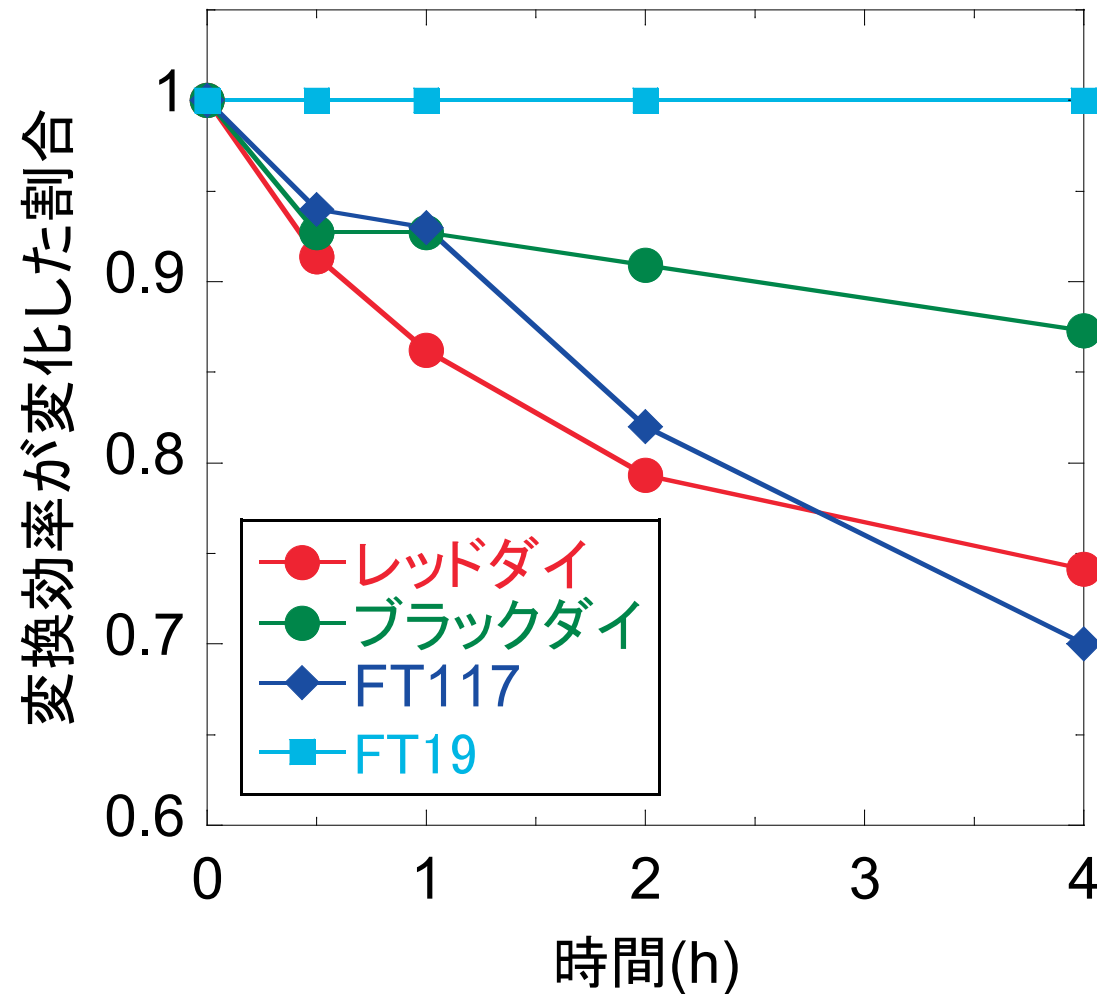


スペクトルに  
変化なし



# 光照射による変換効率の変化

色素を吸着した電極に光照射し電池を作製



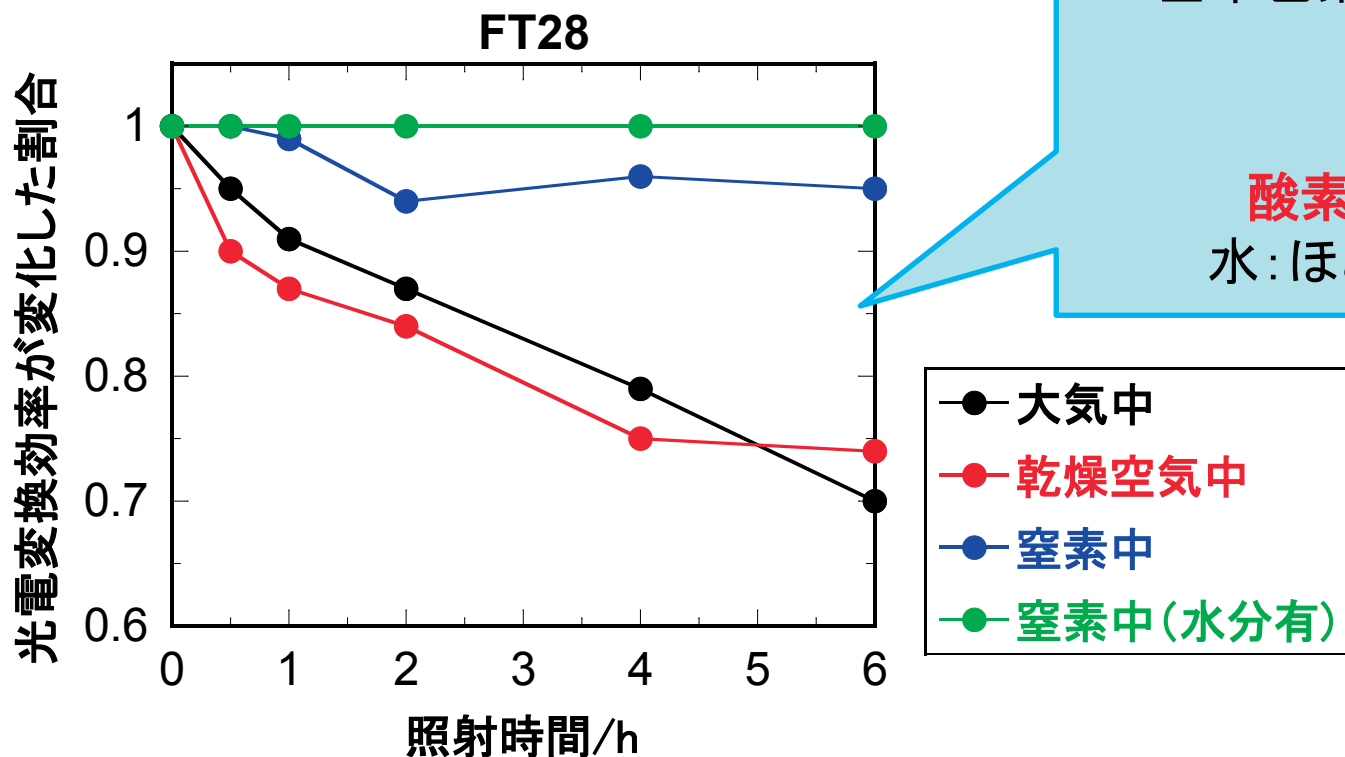
FT117は光劣化していないが、  
変換効率が減少



NCSを含まない色素は  
レッドダイやブラックダイとは  
劣化のメカニズムが異なる？  
(詳細な検討が必要)

# 色素の光劣化に対して水や酸素が与える影響

NCS基を含む色素で検討



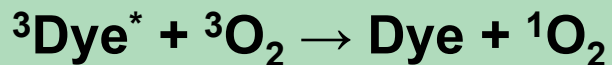
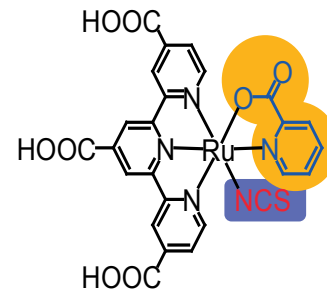
基準色素でも同様の傾向



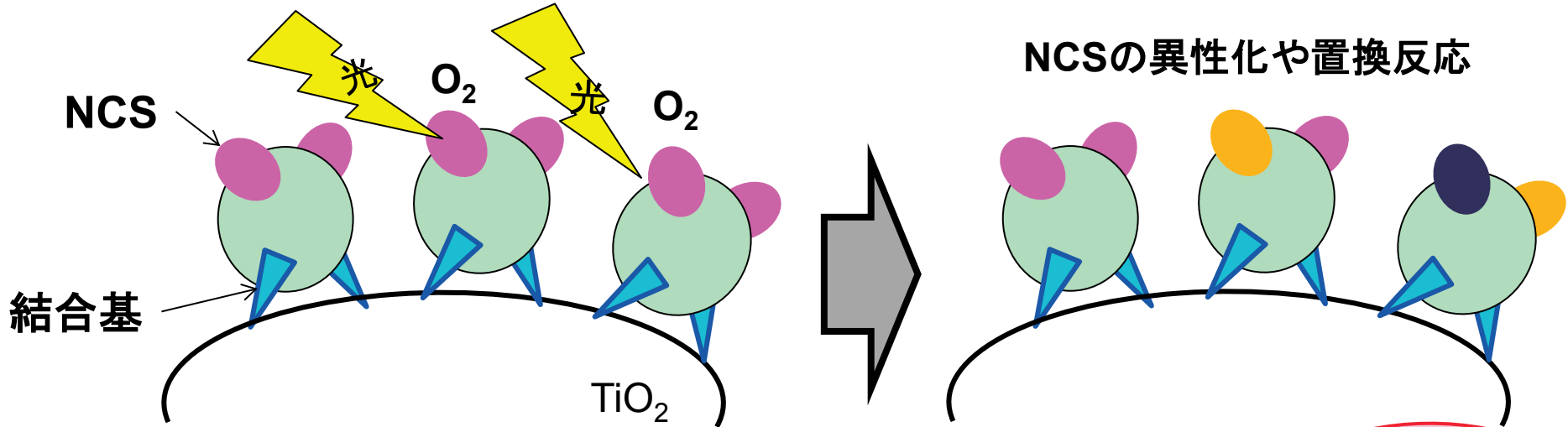
光劣化

酸素: 大きな影響

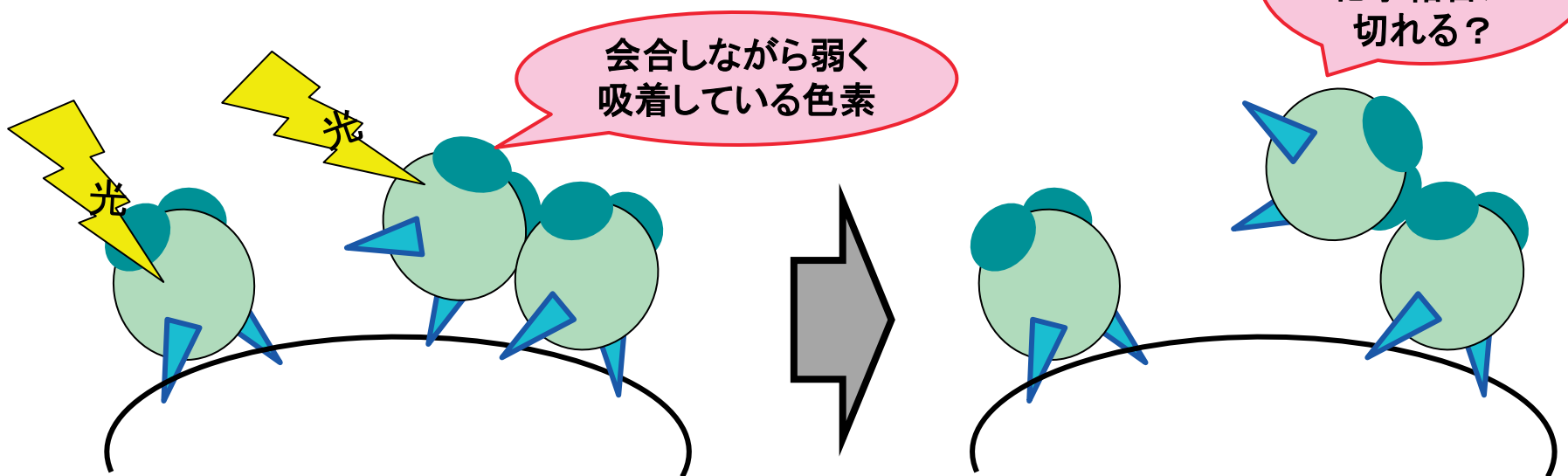
水: ほとんど影響なし



# レッドダイやブラックダイなどNCSを含む色素



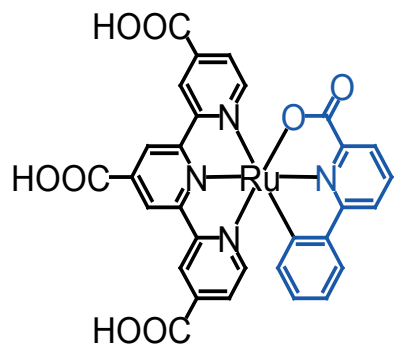
# NCSを含まない色素 ← 色素の吸着状態が変化？



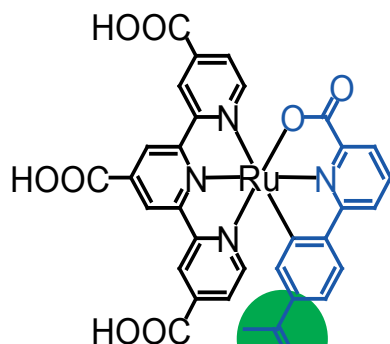


## まとめ

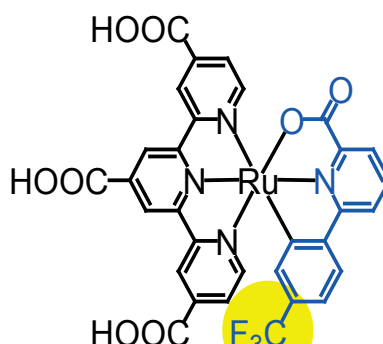
- 三座配位子のフェニルピリジンカルボキシラト誘導体を有する新規シクロメタル化ルテニウム錯体を合成し、色素としての性能を評価した。
- 配位子の構造修飾により、変換効率を向上することが出来た。
- 今回検討した色素の中では、FT117が最も高い7.2%の変換効率を示した。
- NCSを含まない色素では基準色素などのNCSを含む色素とは、光劣化のメカニズムが異なることが示唆された。



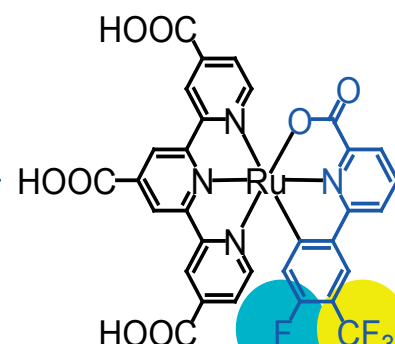
FT102



FT118



FT90



FT117