

次世代色素増感型太陽電池

北村隆之・和田雄二・柳田祥三

大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(2000 年 1 月 11 日受理)

Dye-sensitized Solar Cells for the Next Generation

Takayuki KITAMURA, Yuji WADA and Shozo YANAGIDA

Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871

(Received January 11, 2000)

In order to achieve high energy conversion efficiency of the ruthenium-dye (Dye 1)-sensitized TiO_2 solar cells, it is required to control each interface among meso-porous- TiO_2 film as an electron transport layer, dye molecules as a charge carrier generator, and I^-/I_3^- redox solution as a hole transport layer. This review article deals with our researches on the electronic control of the interface structures of the dye-sensitized solar cells.

1. 色素増感型太陽電池の動作機構

写真技術の進歩と共に古くから研究されている、ワイドバンドギャップ半導体界面での色素増感現象に着目し、人工光合成反応系の構築を積極的に押し進めてきた研究者の一人である Grätzel 博士は新しいタイプの太陽電池を開発した¹⁾。この色素増感型太陽電池の構成とエネルギー模式図を Fig. 1 に示す。この太陽電池は導電性ガラス基板 (アノード)、メソポーラス多孔質酸化チタン (TiO_2) 半導体層 (電子輸送層)、Ru ビピリジン錯体色素 (Dye 1; 光増感電荷分離層、または光キャリア発生層)、ヨウ化物/ヨウ素有機電解質溶液 (正孔輸送層)、および白金または黒鉛の対極 (カソード) で構成される。構造上の最大の特徴は、光吸収効率を高めるために、植物の葉緑素のチラコイド膜の構造に類似の多孔質状態の TiO_2 表面に色素を担持していることである。アノード上の TiO_2 層を多孔質化することで、実表面積を投影面積のおよそ 1,000 倍にも高め、光吸収に預かる色素の数を飛躍的に増大させている。また、担持する色素には連結基としてカルボキシル基を有する色素を選び、単分子的にかつ自己集散的に TiO_2 表面に化学結合させている。

エネルギー構造を見ると、光合成反応中心に見られるような階段状の電位勾配を巧みに利用し、色素増感反応で生じた電子-正孔対を効率よく電荷分離できる。これらの工夫がこれまでにない高効率な太陽電池の作製を可能とし、入射単色光光電変換効率は最大で 80% を超え、太陽光スペクトルに対する光電変換効率は 10% にも達する。

効率良い光電変換を達成するには、アノード、電子輸送層、光増感電荷分離層、正孔輸送層、カソードが構成する 4 つの界面での正向き電子移動を促進し、逆電子移動を起こさせない界面構造を創出しなければならない。また長期使用に対する信頼性の確立のために、正孔輸送層として用いられている有機電解質溶液を完全に固体化した全固体型色素増感太陽電池の作製が課題である。本稿では、色素増感 TiO_2 太陽電池の高効率化を目指して我々が行ってきた研究について、界面構造の制御という観点からその研究を紹介する。

2. 色素-酸化チタン界面の化学結合と高速電子移動

ワイドバンドギャップ半導体表面での色素増感現象において、電子注入速度に大きく影響する半導体と色素との結合様式的重要性について述べる。

E-mail: yanagida@chem.eng.osaka-u.ac.jp

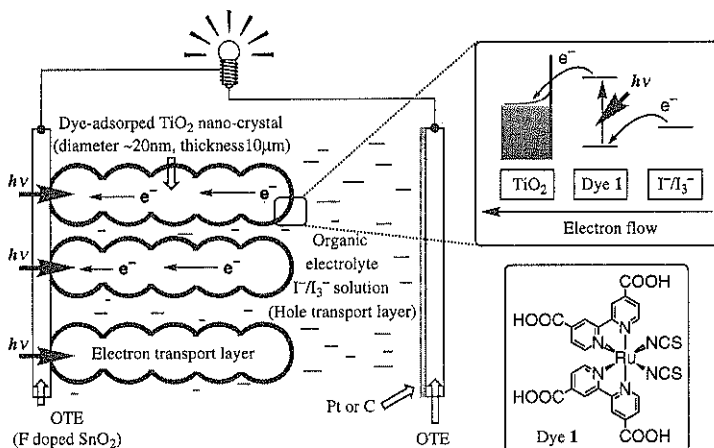


Fig. 1 Schematic structure of dye-sensitized TiO₂ solar cell, and chemical structure of Dye 1.

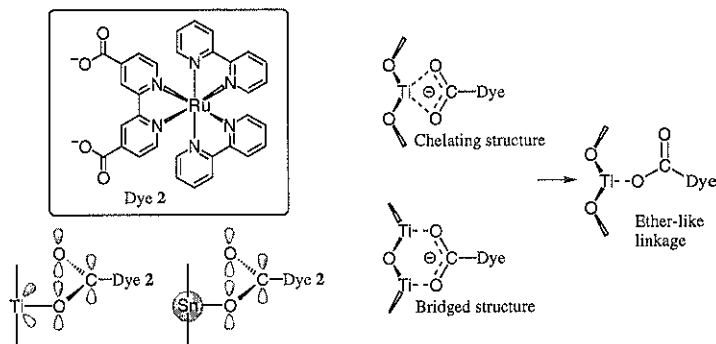


Fig. 2 Chemical structure of Dye 2 and the interfacial structure between metal oxides and carboxylic dye.

2.1 色素-酸化チタン界面の化学結合

TiO₂ および酸化スズ (SnO₂) 表面におけるカルボキシル基を有する Ru ビピリジン錯体色素 (Dye 2) からの光増感電子移動の詳細な検討から、物理吸着ではなく化学的に色素を半導体表面に結合させることで、電子移動におけるエネルギー障壁を減少させて電子準位を最適に接合できると考えられている (Fig. 2)。TiO₂ 電極上では表面 Ti の 3d 軌道 (t_2) 由来の伝導帯が色素のカルボキシル基にまで非局在化した π^* 軌道と強く共鳴するのに対し、SnO₂ 表面では伝導帯が Sn の 5s 軌道由来であるためカルボキシル基 π^* 軌道と直交する。それゆえ TiO₂ 表面上の方が SnO₂ 上に比べて、Dye 2 からの励起電子がより効果的に注入するとされている²⁾。

Grätzel らの初期の報告では、用いる色素のカルボキシル基はイオン結合的、あるいは配位結合的に TiO₂ 表面と相互作用している図が提案されていたが、我々は TiO₂ 電極の表面処理や色素担持時の温度の影響な

どを検討し、カルボキシル基と TiO₂ 表面の Ti⁴⁺ との間にエステル様の結合が形成されていることを報告した。すなわち、TiO₂ 表面に吸着した Dye 1 では、カルボニル基の C=O 伸縮振動が高波数シフトし、O-C-O 逆対称伸縮の強度の減少が観測されたからである³⁾。

2.2 高速な色素増感電子注入と遅い逆電子移動

これまで色素増感太陽電池に用いられている色素の中では、Grätzel らが最初に報告した Dye 1 が最も良い光電変換特性を与える。Dye 1 に関しては色素/TiO₂ 界面、および色素/正孔輸送電解質間での電子移動過程のダイナミクスに関して、既に詳細な結果が得られている。Fig. 3 に示したように、Dye 1 から TiO₂ への電子注入速度は 50 ± 25 fsec と観測され、ほとんど振動準位間を緩和する速度に近い速度で移動していることがわかった⁴⁾。これに対して TiO₂ に注入された電子が酸化状態にある Dye 1 へ逆電子移動する速度は多成分で、いずれも μ sec-msec のオーダーであり、電子注入速度に対して 9 桁以

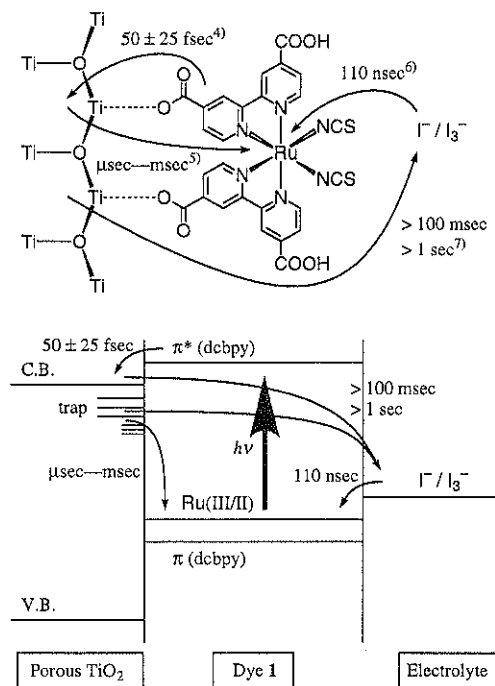


Fig. 3 Energy diagram and dynamics of electron transfer in the Dye 1-sensitized TiO_2 solar cell.

上も遅い⁵⁾。一方、酸化状態の Dye 1 への電解質溶液 (0.3 M KI, 0.03 M I_2 を含むエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート (1:1) 溶液) からの電子移動速度は 110 nsec と求められ、Dye 1 から TiO_2 への電子注入よりは 6 桁遅いものの、逆電子移動よりもまだ 3 桁速いため、逆電子移動過程はほとんど無視できると考えられる⁶⁾。色素で完全に覆われておらず、 TiO_2 が露出した表面では、電解質への直接的な逆電子移動が起こる可能性がある。この過程では 100 msec と > 1 sec の 2 つの逆電子移動成分が観測された⁷⁾。それぞれ TiO_2 の伝導帯とその表面トラップ準位からの逆電子移動と考えられているが、色素増感太陽電池が外部回路に接続され、連続的に機能している場合には問題とはならない程遅い値である。これら速度論的な解析結果は、 TiO_2 、Dye 1、ヨウ化物/ヨウ素正孔輸送溶液からなる色素増感太陽電池の高効率かつベクトル的な光電変換過程を証明した。

我々も半導体表面での色素の吸着状態と増感電子注入速度に関して、半導体として TiO_2 あるいは酸化亜鉛の微結晶、色素にカルボキシル基を有する 2 種のクマリン誘導体 (クマリン 343 あるいは D-1421) を用いたモデル系で検討した。色素吸着した微結晶を水あるいはメタノールに分散し、蛍光アップコンバージョン法で電子注

入速度を見積もった。これらの系では、メタノール中よりは水中で色素の吸着力が強く (平衡定数が 2 桁高い)、半導体の伝導帯準位は、水中の方が 500 mV 低くなり、電子注入に対してより発熱的になる。クマリン 343 あるいは D-1421 を TiO_2 に担持し pH ~ 4 の水に分散した系では、それぞれ理論限界に近い 20 fsec 以下、および 30 fsec で電子注入が完了するのに対し、メタノール中ではそれぞれ 1.5 psec よりも遅くなることを明らかにした⁸⁾。これらの結果は、カルボキシル基による TiO_2 表面への化学的な結合生成が、色素増感電子注入現象に対して必須の事項であることを物語っている。

3. 多孔質酸化チタン薄膜電極の作製

色素増感型太陽電池においては、単分子層状態で多くの増感色素を担持させるために、多孔質 TiO_2 層 (投影面積に対して約 1,000 倍前後の表面積をもつ) をアノード上の電子輸送層として用いることは前述した。高性能な多孔質 TiO_2 層の条件として、高い電子伝導特性、光透過性、および制御された細孔構造があげられる。これらの諸特性は微粒子の結晶性、均一性、表面積、表面状態、および粒子間の接合性に大きく依存するため、作製した TiO_2 多孔質薄膜の物理的特性と色素担持後の光電気化学特性の検討から、 TiO_2 粒子の粒径、結晶性と粒界形成との相関を検討した。

導電性ガラス基板 (アノード) への多孔質 TiO_2 薄膜の作成は、一般的に次のような手順で行う。 TiO_2 超微粒子 (粒径 20~40 nm) を少量の水に懸濁し、硝酸で酸性にしてメノウ製の乳鉢で激しく混練する。水を適宜加えて混練し、適度な粘度になったところで界面活性剤 Triton-X 100 を加えて TiO_2 分散ゾルにする。硝酸の代わりにアセチルアセトンで代表される TiO_2 表面修飾試薬を用いる方法もある。また、チタンアルコキシドの加水分解により作製した TiO_2 超微粒子のゾルを使用することも可能である。膜の多孔性を向上するには、ゾルに PEG 20000 を加えるのも効果的である。このゾルをドクターブレード法でガラス基板上に塗布し、風乾した後に 450°C で 30 分間焼結する。 TiO_2 分散ゾルの pH、濃度を変化させ、導電性ガラスに塗布した後の乾燥条件などを最適化して焼成することにより、均一で、非常に透明度の高い多孔質 TiO_2 薄膜電極を作製することができる。

古南らは、テトラ-n-ブトキシチタン (IV) のトルエン溶液を出発物質に用い、オートクレーブ中で高温高压条件下に保ち、蒸気圧で混入する水により非常にゆっくりと加水分解する方法により、結晶性が高く粒径の揃った全アナタース TiO_2 超微結晶の合成に成功した⁹⁾。我々は古南らから提供された平均粒径 15 nm 程度のアナター

ス型 TiO_2 超微結晶を用いて多孔質電極を作製し、色素増感型太陽電池としての特性を市販 TiO_2 (P 25 ; アナタース対ルチルの比がおおよそ 8 : 2 の組成からなる平均粒径 21 nm 程度の微結晶) を用いた場合と比較した¹⁰⁾。この全アナタース TiO_2 多孔質膜は、P 25 から作製した膜よりも膜厚が厚い場合でも透明性が高く、SEM 観察、表面積、細孔分布測定の結果から、より緻密で空隙が少なく、整った微細構造を有する膜となった。また単位膜厚に対する吸着色素量はほぼ倍となり、非常に高い吸着比表面積を有することが明らかとなった。Dye 1 担持 TiO_2 膜の光電流-電位応答測定を比較すると (Fig. 4)、古南らによる TiO_2 膜は P 25 膜より高い光電変換効率 (古南 TiO_2 $\eta = 4.3\%$, P 25 $\eta = 2.7\%$: 100 W m^{-2} , AM 1.5 光源) を示し、単位色素担持量に対する光電流値は、P 25 膜に対して約 2 倍であった。古南 TiO_2 多孔質薄膜

の示差熱分析、質量熱分析、元素分析により焼結温度の影響を調べた結果、 220°C 付近に大きな発熱ピークと重量の減少が観測され、GC-Mass 測定からブタノールに由来するピークが観測された。古南 TiO_2 の表面にはプトキシ基が残存し、粒子の焼結過程で粒界の接合が促進され、電子を効率良く輸送するために有利に働いたものと考えている (Fig. 5)。

4. 全固体型太陽電池の作製

これまで説明してきた色素増感太陽電池では、正孔輸送層にヨウ化物/ヨウ素 (I^-/I_2 レドックス対) を含む有機溶液を用いる。一般家庭で使用するようなデバイスとして実用化するには、この部分を固体化する必要がある。解決策として、導電性高分子¹¹⁾、イオン伝導性高分子¹²⁾、p-型半導体物質 (アリールアミン¹³⁾ や CuI ¹⁴⁾) を正孔輸送層として用いる方法が考えられるが、いずれの方法によっても、20–60 nm の平均孔径からなるメソポーラス TiO_2 薄膜の細孔内に、吸着色素分子との電子的な連結を保ったまま、多くの正孔を輸送する層を構築するには工夫が必要である。

4.1 ポリピロールを用いた固体化

鎖状の芳香族高分子は、一般にはバンドギャップが大きく不導体であるが、ドーピングにより導電性を付与することができる。ポリピロールは代表的な一例で、電解酸化重合と同時に電解質アニオンがドーピングされて p 型の導電性膜が得られる。ポリピロールは空气中で安定で、 300 Scm^{-1} もの高い電気伝導度を示すものも合成されており、またポリピロールの価電子帯の準位が Dye 1 の HOMO と電位的に整合性が良い。そこでポリピロールの正孔輸送層としての利用可能性を検討した。

多孔質 TiO_2 電極の数十 nm 程度の空孔内に別途合成したポリマー分子を完全充填することは不可能なので、モノマーであるピロールをメソポーラス膜中に浸漬した後、その場で酸化重合する方法を検討した。Dye 1 を担持した TiO_2 薄膜層を有するアノード電極を、ピロール

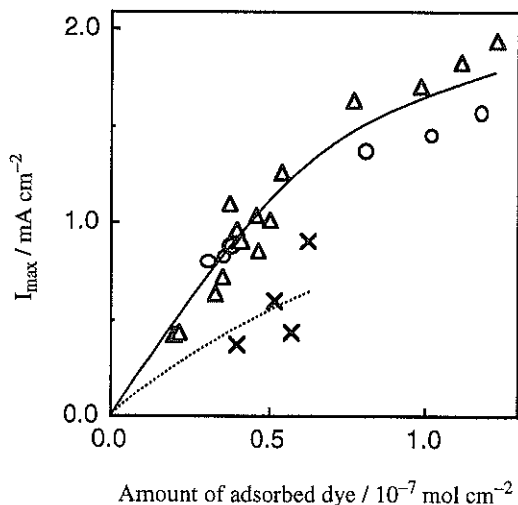


Fig. 4 Correlation between maximum of photocurrent density and the amount of adsorbed Dye 1 in dye-sensitized TiO_2 solar cell by using Kominami's TiO_2 films (○: average diameter of TiO_2 particle 13 nm, △: 11 nm) and P 25 TiO_2 film (×: 21 nm).

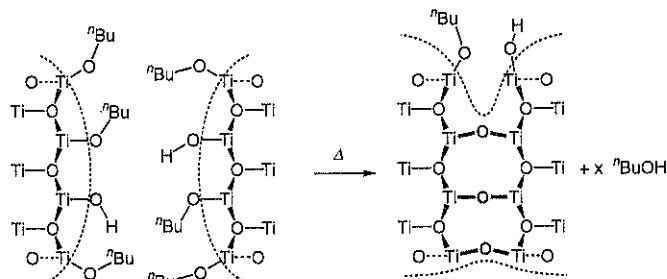


Fig. 5 Schematic representation of necking grows in Kominami's TiO_2 film.

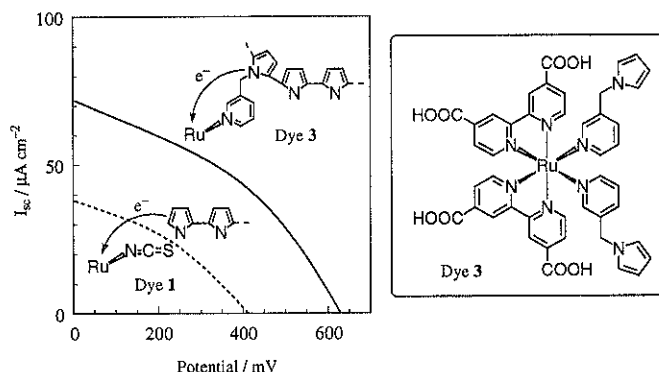


Fig. 6 Photocurrent-voltage characteristics of the solid state dye-sensitized TiO_2 solar cells using Dye 1 (dotted line) and Dye 3 (solid line). Light intensity was 22 mWcm^{-2} (500 W Xe lamp, $400 < \lambda < 1000 \text{ nm}$).

が直接酸化されない負の電位に保持したままピロールのアセトニトリル溶液に浸し、Dye 1 の光励起で生じた正孔による重合（光電気化学的酸化重合）を行った。この方法によれば、Dye 1/ポリピロール界面で化学的、電気的な相互作用を持つことが期待される。保持電位 -300 mV vs SCE 、全重合電気量 100 mC cm^{-2} でピロールを光酸化重合した場合に最適な光電変換特性が得られた¹⁵⁾。金を蒸着したカソードを設けたポリピロール層を正孔輸送層とする固体型太陽電池の、全太陽光スペクトルに対する光電変換効率は 0.1% と求められた。ポリピロールの正孔輸送層としての適用の可能性は示されたが、Dye 1/ポリピロール界面での電子的接合が不十分であると考えた。

そこで、配位子にピロール環を有する新規な Ru 色素 (Dye 3) を設計・合成し、同様に光酸化重合法によりポ

リピロールを正孔輸送層とした全固体太陽電池を作製した。Dye 3 の吸収スペクトルが Dye 1 に比べて短波長側にシフトし、太陽光吸収の効率が低下したにもかかわらず、Dye 1 を用いた同条件下の光電変換効率と比較して、倍以上の向上を確認した (Fig. 6)。色素/ホール移動層電子移動界面での化学的、電子的な結合の形成の重要性が示されたと考えている¹⁶⁾。

4.2 低分子ゲル化剤を用いた擬固体化

英らはアミノ酸基と長鎖アルキル基とフェニル基を有する一連の化合物 (Gel 1-3) が溶解度が高く、比較的低分子であるにもかかわらず極めて低濃度 (50 gL^{-1}) で有機電解溶液をゲル化することを報告した¹⁷⁾。これらの低分子ゲル化剤を含む有機溶媒系では、一般的な有機溶媒の沸点近くの 100°C 程度の加熱で完全に融解し、有機溶媒のみの場合とほとんど変わらない粘度の流動性

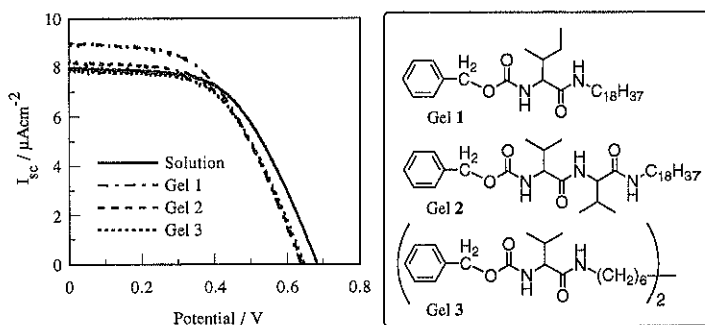


Fig. 7 Photocurrent-voltage characteristics of the quasi-solid state dye-sensitized TiO_2 solar cells with Gel 1 (long dash line), Gel 2 (short dash line), Gel 3 (dotted line) and without gelator (solid line) under AM 1.5 solar simulator (100 mWcm^{-2}) irradiation, and chemical structure of gelators.

を回復する。我々はこれら低分子ゲル化剤を用い、正孔輸送層として最も優れた有機電解質溶液組成 (0.1 M LiI, 0.6 M ヨウ化 1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウム, 0.1 M Li, 1 M tert-ブチルピリジンの 3-メトキシプロピオニトリル溶液) を凝固化した太陽電池を作製した。低分子ゲル化剤は、0.1 M の濃度で電解質溶液に加えて 90–140°C で溶解させ、Dye 1 を担持したメソポーラス TiO₂ 層を形成したアノードと白金蒸着ガラス電極をカソードとする二極型セルに注入した。このようにして作製した凝固化太陽電池と液体電解質太陽電池の光電変換特性を AM 1.5 疑似太陽光 (光強度 100 mWcm⁻²) で比較測定した (Fig. 7)。加熱により低粘度となる低分子ゲル化剤を用いることで、メソポーラス TiO₂ 電極の細孔内に均一な正孔移動層が構築されるため、溶液型とほぼ同等の変換効率を示す¹⁸⁾。ゲル化による溶媒飛散抑制効果を見るために、セルの封止をエポキシ樹脂に代えてパラフィンワックスで簡易に行い耐久試験を行うと、ゲル化剤を用いた場合セルの安定性は向上し、特に融点の高い Gel 2, 3 を用いたセルでは変換効率の低下が少なく、電解質溶液中に強固なネットワークを形成し、より効果的な溶媒飛散抑制効果が発現したと考えられる。

5. 今後の課題

光物理電池と呼べるシリコン太陽電池で 10% の光電変換効率が示されて約 50 年、光化学電池とも呼べる色素増感金属酸化物太陽電池で 10% 変換効率が示されて約 10 年になる。いずれも約 60 年前に提案された太陽光を電気に変換する p-n 接合原理に帰属できる。光物理電池では p-n 接合面の静電場でのバンドギャップ光励起によってキャリアが生成するが、色素増感光化学太陽電池ではその接合界面に増感色素を配してキャリアを発生させるところが若干異なる。いずれにしてもそれらの接合界面の制御が変換効率に大きく影響する。p 層の改善によって実用化への先鞭をつけたアモルファスシリコン太陽電池と同様、光化学太陽電池の実用化への課題は正孔輸送層 (p 層) にある。最近、その方向の追跡で成功したと思われる特許が注目される¹⁹⁾。

文 献

- 1) a) B. O'Regan and M. Grätzel: *Nature* **353**, 737 (1991); b) M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel: *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993).
- 2) S. Anderson, E.C. Constable, M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnett, K.R. Seddon and R.D. Wright: *Nature* **280**, 571 (1979).
- 3) K. Murakoshi, G. Kano, Y. Wada, S. Yanagida, H. Miyazaki, M. Matsumoto and S. Murasawa: *J. Electroanal. Chem.* **396**, 27 (1995).
- 4) R.J. Ellingson, J.B. Asbury, S. Ferrere, H.N. Ghosh, J.R. Sprague, T. Lian and A.J. Nozik: *J. Phys. Chem. B* **102**, 6455 (1998).
- 5) Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug and J.R. Durrant: *J. Phys. Chem.* **100**, 20056 (1996).
- 6) S.A. Haque, Y. Tachibana, D.R. Klug and J.R. Durrant: *J. Phys. Chem. B* **102**, 1745 (1998).
- 7) J.S. Salafsky, W.H. Lubberhuizen, E. von Faassen and R. E.I. Schropp: *J. Phys. Chem. B* **102**, 766 (1998).
- 8) K. Murakoshi, S. Yanagida, M. Capel and E.W. Castner: "Interfacial Electron Transfer Dynamics of Photosensitized Zinc Oxide Nanoclusters" in "Nanostructured Materials: Clusters, Composites, and Thin Films", ed. by V.M. Shalaev and M. Moskovits (ACS Washington, D.C., 1997) Chap. 17, p. 221.
- 9) a) H. Kominami, T. Matsuura, K. Iwai, B. Ohtani, S. Nishimoto, H. Shirai and Y. Kera: *Chem. Lett.* **1995**, 693; b) H. Kominami, H. Takada, Y. Kera, M. Inoue and T. Inui: *J. Mater. Sci. Lett.* **15**, 197 (1996).
- 10) a) S. Yanagida, S. Kambe, W. Kubo, K. Murakoshi, Y. Wada and T. Kitamura: *Z. Phys. Chem.* **212**, 31 (1999); b) S. Kambe, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, H. Kominami and Y. Kera: *Solar Energy Mater. Solar Cells* **61**, 427 (2000).
- 11) F. Cao, G. Oskam and P.C. Searson: *J. Phys. Chem.* **99**, 17071 (1995).
- 12) a) M. Matsumoto, H. Miyazaki, K. Matsuhira, Y. Kumashiro and Y. Takaoka: *Solid State Ionics* **89**, 263 (1996); b) 松本雅光, 宮崎裕光, 神代善正: *日本化学会誌* **1997**, 484.
- 13) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Grätzel: *Nature* **395**, 583 (1998).
- 14) a) K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, A.R. Kumarasinghe, K.G.U. Wijayantha and P.M. Sirimanne: *Semicond. Sci. Technol.* **10**, 1689 (1995); b) K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, K.G.U. Wijayantha and V.P. S. Perera: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 1492 (1998).
- 15) K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada and S. Yanagida: *Chem. Lett.* **1997**, 471.
- 16) K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada and S. Yanagida: *Solar Energy Mater. Solar Cells* **55**, 113 (1998).
- 17) a) K. Hanabusa, J. Tange, Y. Taguchi, T. Koyama and H. Shirai: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 390; b) K. Hanabusa, K. Hiratsuka, M. Kimura and H. Shirai: *Chem. Mater.* **11**, 649 (1999).
- 18) W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai and S. Yanagida: *Chem. Lett.* **1998**, 1241.
- 19) 櫻井正敏, 内藤勝之: *日本国公開特許公報*, 特開平 11-260427 (1999); 内藤勝之, 櫻井正敏: *日本国公開特許公報*, 特開平 11-260428 (1999); 平岡俊郎, 角野裕康, 堀口昭宏: *日本国公開特許公報*, 特開平 11-266028 (1999).