

高性能色素増感太陽電池の要素技術

荒川 裕 則

安価で高性能な次世代型太陽電池の候補として注目されている色素増感太陽電池の高性能化について、その要素技術の観点から紹介し、将来の課題について述べた。まず、太陽電池の性能を支配する、短絡電流、開放電圧、フィルファクターの向上のためのアプローチの方法を紹介した。次に具体的例としてチタニア光電極の最適化として、チタニアナノ粒子と光散乱大粒子を組み合わせた層で構成される光電極で光吸収効率を上げる試み、いわゆる光閉じ込め効果について紹介した、この方法により、色素増感太陽電池の変換効率 10~11% を達成することができた。次に、新しい色素の設計指針を紹介し、変換効率 8% 以上の高性能な Ru 色素や有機色素の開発例について述べた。

Keywords : dye-sensitized solar cell (DSC), light confined TiO_2 photoelectrode, new ruthenium dye, organic dye

1. ま え が き

1991 年にローザンヌ工科大学 (EPFL) のグレッツェル (Graetzel) 教授らによって発表された導電性ガラス 2 枚を張り合わせた新しい色素増感太陽電池は太陽エネルギー変換効率 7.9% (AM 1.5, 5 mm 角セル) と、従来の湿式ビーカー型の色素増感太陽電池に比べ、性能が格段に高く、世界的に注目された¹⁾。その後、Graetzel 教授らは 1993 年に変換効率 10.0%²⁾、1997 年に 10.4%³⁾、2003 年には 10.58%⁴⁾ を発表し、この新型色素増感太陽電池は引き続き熱い視線を浴びている。色素増感太陽電池の特徴は、その材料である酸化チタンや色素、電解質溶液成分などについて資源的な制約が少ないことに加え、大気圧下、印刷方式や流れ生産方式で製造でき、製造設備も高価なものは必要なく、安価に大量に製造できることが特徴である⁵⁾。このような特徴から、色素増感太陽電池は、低価格・高性能の次世代型太陽電池の一つの候補として位置づけられ、日本やヨーロッパ諸国で基礎研究から実用化研究まで活発な研究開発が行われている。また色素を使用することの特徴を利用した、カラフル、あるいは色つき透明型やフレキシブル・プラスチック型太陽電池などの試作も種々検討され、新産業の創製も期待されている。

しかしながら、太陽電池の最も重要な要素である太陽エネルギー変換効率については、10% 以上の高い変換効率を出すことは簡単ではなく、高性能を確実に出せるための安定した技術の確立やノウハウの開示が求められている。本稿では、筆者らが過去数年行ってきた色素増感太陽電池の高性能化の研究について、その要素技術の観点から紹介し、また高性能化への今後の課題についても述べたい。色素増感太陽電池技術一般の詳細については、成書やその他の解

説記事を参照されたい^{5,6)}。

2. 色素増感太陽電池の構造と作動原理

図 1 に Graetzel 教授らが開発した色素増感太陽電池の概念図と、そのエネルギーダイアグラムを示す。色素増感太陽電池は、光電極と対極、それらにより挟み込まれる十数 μm 程度の厚さの電解質溶液部分から構成されている。光電極はフッ素をドーブした酸化スズ導電性膜 (F-SnO_2) ガラス基板と、その上に TiO_2 ナノ粒子 (粒子径 10~100 nm) の層を積層した 10~30 μm 程度の厚さの TiO_2 多孔質膜で構成されている。この TiO_2 多孔質膜は、多数のナノ細孔を有する結果、ラフネスファクター (基板の単位面積 (1 cm^2) に対する TiO_2 多孔質膜内部の実表面積の割合) は 1000 を超す値をもっている。すなわち 1 cm^2 の TiO_2 膜の実際の表面積は 1000 cm^2 以上あることになる。高い値のラフネスファクターは TiO_2 表面にびっしりと色素を固定し、光吸収効率を最大にするために必須である。

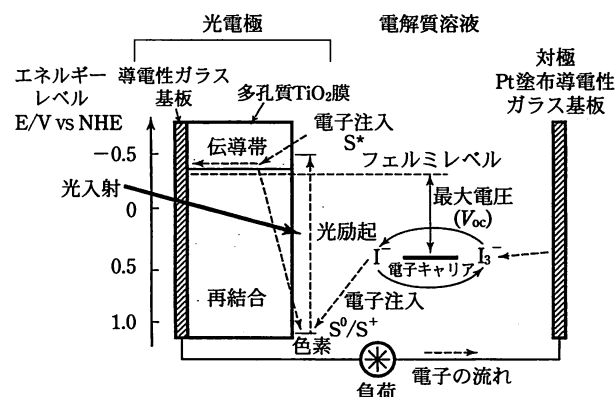


図 1 色素増感太陽電池概念図と、そのエネルギーダイアグラム。

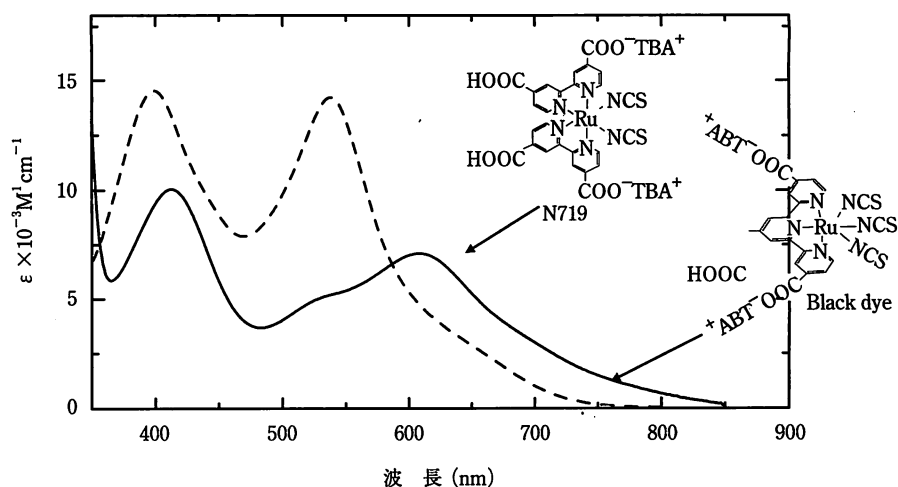


図2 N719色素とBlack dye色素の構造と光吸収スペクトル。

光電極を構成する TiO_2 多孔質膜の表面には、光を吸収し、光電変換の基本的な役割を果たす Ru 色素が固定されている。Ru 色素を構成するピリジン系配位子はカルボン酸基 ($-\text{COOH}$ 基) をもち、このカルボン酸基が TiO_2 表面の水酸基 ($-\text{OH}$ 基) とエステル結合を形成し、Ru 色素は TiO_2 表面に単一層で化学固定されている。このエステル結合の形成により Ru 色素から TiO_2 への電子移動が効率的に行われる。図2には Graetzel 教授らにより開発された色素 $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{TBA}$ (N719 色素) と $\text{RuL}'_3(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{TBA}$ (Black dye 色素) [$\text{L}=4, 4'$ -dicarboxy-2, 2'-bipyridine, $\text{L}'=4, 4', 4''$ -tetra-carboxy-2, 2', 2''-terpyridine, $\text{TBA}=\text{Tetrabutyl ammonium cation}$] の構造と、それぞれの光吸収スペクトルを示す。N719 色素では可視光の全領域の吸収が可能である。Black dye 色素では約 900 nm までの赤外光を含む光吸収が可能である。この色素増感太陽電池の高性能化の理由は、高表面積の TiO_2 多孔質膜の形成と、その上に化学固定する色素が、単一色素で可視光全域に光吸収があり、かつその吸光係数が高いことにある。

電解質溶液は溶媒と I^-/I_3^- のレドックス系で構成されている。ヨウ素 (I_2) のほかに I^- の化合物であるヨウ化カリウム (KI) やジメチルプロピルイミダゾリウムヨウ素 (DMPIImI) $\{(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_5\text{H}_2\text{NI}\}$ が使用される。そのほかにターシャリーブチルアミン $\{(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}\}$ のような塩基が添加される。塩基の添加は TiO_2 半導体表面から電解質溶液への電子の漏れを抑制するために有効とされている。電解質の溶媒としてはアセトニトリル、メトキシアセトニトリルなどの非プロトン性有機溶媒が使用されている。対極は導電性ガラス基板上に白金 (Pt) をスパッタしたものが使用される。Pt の表面積を向上させるため対極を H_2PtCl_6 水溶液処理、焼成処理をして Pt 微粒子を表面につけることもある。最近では実用化を意識した研究として Pt より安価で安定なカーボン対極なども検討されている。

次に、色素増感太陽電池の作動原理をみてみよう。図1からわかるように、光電極の導電性ガラス基板を透過して

入射した太陽光は TiO_2 表面に化学固定された増感色素に吸収される。光を吸収した Ru 色素は励起され、その電子が基底状態 (S^0) から MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) 遷移により励起状態 (S^*) へと移り、励起状態から Ru 色素の電子は TiO_2 の伝導帯に注入される。その結果 Ru 色素は酸化され酸化状態 (S^+) となる。このとき増感色素の励起電子の TiO_2 への効率的な注入のためには、増感色素の励起エネルギー準位 (LUMO) が半導体の伝導帯 (C. B.) のエネルギー準位より負でなければならない。この LUMO と CB のエネルギーギャップ (ΔG) の大きさが電子注入に影響を及ぼすことがわかってきている⁷⁾。半導体に注入された電子は TiO_2 膜中を拡散してバックコンタクト (F- SnO_2 導電性膜)、結線を経由して対極へ導かれる。一方、酸化された色素 (S^+) は I^- から電子を受け取り基底状態の色素 (S^0) に戻る。 I^- は酸化されて I_3^- となり、対極へ拡散し、Pt 電極から電子を受け取り I^- に戻る。これが電子の一巡である。この色素増感太陽電池の最大の発生電位は、光電極半導体のフェルミレベル (TiO_2 の n 型半導体では伝導帯準位に近い) と I^-/I_3^- レドックスの酸化還元電位との差で規定される。 TiO_2 光電極のエネルギー準位は SCE に対して -0.7 V 、 I^-/I_3^- レドックスの酸化還元電位は SCE に対して $+0.2\text{ V}$ と評価されている。したがって、この組み合わせでは 0.9 V が開放電圧 (V_{oc}) の最大発生電位となる。

太陽電池の性能は、以下のような式で表される。

$$\eta_{\text{(sun)}} = J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times \frac{ff}{I_s} \quad (1)$$

$\eta_{\text{(sun)}}$: AM 1.5 照射下での性能, J_{sc} : 得られた光電流の総計 (mA/cm^2), V_{oc} : 解放電圧, ff : フィルファクター, I_s : 入射光 ($100\text{ mW}/\text{cm}^2$)。

Graetzel 教授らの報告によると、5 mm 角の N719 色素増感太陽電池では、解放電圧 (V_{oc}) $= 0.74\text{ V}$ 、短絡電流 (J_{sc}) $= 18.6\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、フィルファクター (ff) $= 0.73$ で (η_{sun}) $= 10\%$ 、Black dye 色素増感太陽電池で、解放電圧 (V_{oc})

$=0.72$ V, 短絡電流 (J_{sc}) $=20.53$ mA/cm², フィルファクター (ff) $=0.70$ で $\eta_{(sun)}$ $=10.4\%$ が報告されている。では、色素増感太陽電池で最高どれくらいの性能が出るのだろうか。色素は N 719 を使用するとする。N 719 色素の光吸収端を 775 nm とすると、これはバンドギャップ 1.6 eV に相当し、文献 8 によると AMG 1.5 条件下 (G は地表の意味) では最高 26.4 mA/cm² の光電流が取れる計算になる。光はガラス基板を通して入射するので、導電性ガラス基板による光の反射と吸収による光のロスが約 15% とすると、最大に取得できる光電流は $26.4 \times 0.85 = 22.44$ mA/cm² となる。理論電圧 (最大電圧) $=0.9$ V, $ff=0.8$ とすると, $\eta_{(sun)}$ $=22.4$ mA/cm² $\times 0.9$ V $\times 0.8/100$ mW/cm² $=16.15\%$ となる。

V_{oc} が最大発生電圧の 0.9 V はとれないにしても, $\eta_{(sun)}$ $=15\%$ の達成は不可能ではないと考えられる。Graetzel 教授らにより報告されている性能 $\eta_{(sun)}$ $=10.0\%$ の変換効率から $\eta_{(sun)}=15\%$ へ, J_{sc} , V_{oc} , ff をどのような手法で向上させるかが、今後の性能向上の研究課題である。

3. 性能向上のための要素技術

上述したように、太陽電池の性能 $\eta_{(sun)}$ は短絡電流 (J_{sc}) と開放電圧 (V_{oc}), フィルファクター (ff) の積によって表される。したがって, J_{sc} , V_{oc} , ff を最高に取得できるような材料設計およびプロセス設計が重要となる。まず一般論について記述する。

短絡電流 (J_{sc}) の向上 J_{sc} の向上について考えてみよう。 J_{sc} の向上には, TiO_2 光電極に入ってくる光の量を最大限にするとともに、光の透過を抑制し、光が色素に吸収される確率を高くすることが必要である。このためには、ガラス基板の外部に反射防止膜をつけることや、入射光を TiO_2 光電極内に閉じ込めること、すなわち「光閉じ込め効果」を有する TiO_2 光電極を設計することが有力な方法となる。特に TiO_2 ナノ粒子で構成されている光電極では長波長の光が透過しやすく光閉じ込め効果を検討することが重要である。一方、入射した光を高効率で吸収でき、かつ光電変換できる色素の設計も重要である。すなわち、可視光全体領域にわたり吸光係数の高い色素の開発や、光吸収端が赤外光領域にまで広がり、幅広く光を吸収できる高性能色素の開発が有効である。

開放電圧 (V_{oc}) の向上 V_{oc} の向上はどのようにして達成され得るか。今までの実験で得られている V_{oc} は 0.75 V から 0.8 V 程度で、最大発生電位 0.9 V よりかなり下回っている。おそらく、励起色素から TiO_2 多孔質膜に注入された電子が、 TiO_2 膜を移動する過程で、 TiO_2 表面から漏れ出し、酸化された色素を還元したり (再結合反応)、電解質溶液中の I_3^- と反応する (副反応) ものと想定されている。この漏れ電流を防止するために、TBP のような塩塩基を電解質溶液内に添加することが試みられているが、その効果は完全とはいえない。TBP は TiO_2 膜表面へ吸着し、漏れ出ようとする電子を阻止する役目があるものと考えられ

る。また、 TiO_2 表面に Al_2O_3 や MgO , ZrO_2 のような絶縁性薄膜層を形成させ、 TiO_2 膜から電解質溶液への電子の漏れを抑制することも試みられているが、成功はしていない。電子の漏れの抑制法の開発が V_{oc} 向上のための今後の課題である。Graetzel 教授らが開発した色素増感太陽電池では、 TiO_2 光電極とヨウ素レドックスの電位差で V_{oc} が決定されているが、色素増感太陽電池の V_{oc} を向上させるために TiO_2 の伝導体準位よりネガティブな伝導体準位をもつ半導体を光電極に用いることも考えられる。また、われわれは TiO_2 光電極の代わりに Nb_2O_5 光電極を用いることにより TiO_2 光電極より高い電圧 (V_{oc}) がとれることを見いだしている⁹⁾。一方、ヨウ素レドックスの代替レドックスの探索も試みられている。例えば、Graetzel 教授らは Co 錯体がレドックスとして有効であることを報告しているが、その性能は今のところ I^-/I_3^- 系に及ばない¹⁰⁾。新しい酸化物半導体と新しいレドックスの組み合わせにより、高い開放電圧 (V_{oc}) を発生できる系の探索に期待したい。

ff の向上 ff の向上はどうか。 ff は、よい性能を示す色素増感太陽電池のもので 0.75 程度である。色素増感太陽電池における ff の支配因子の解明は十分に検討されていない。しかし、例えば、 TiO_2 多孔質膜の膜厚を薄くすると、確実に ff は向上する。電子移動に対する膜抵抗が薄膜化により減少することが予想される。しかし、 TiO_2 多孔質膜の膜厚を薄くすると、 TiO_2 表面に固定される色素の量が減少し、光吸収能が低下する。これをブレイク・スルーするためには吸光係数の高い色素の開発が望まれる。加えて色素増感太陽電池における電子移動プロセスは、やや複雑である。色素増感太陽電池は導電性膜 (F-SnO_2), TiO_2 多孔質膜、色素、電解質溶液、対極導電性膜 (F-SnO_2) で構成され、それらのバルク内や界面を電子が移動する。その際の電気抵抗を低減できれば ff は、さらに向上する。

紙面の制約上、要素技術の具体例として TiO_2 光電極における光散乱を利用した光閉じ込め効果と高性能色素の開発に絞って紹介する。

3.1 TiO_2 光電極の光閉じ込め効果による性能の向上

TiO_2 ナノ粒子 (粒子径約 20 nm 程度) のみで形成された TiO_2 多孔質膜光電極では、その膜厚の増加とともに光電流 (J_{sc}) は増加する。 TiO_2 表面上に固定された色素の量が増加して、光吸収効率が増加するためである。しかし、その効果は膜厚の増加につれて頭打ちになる。色素の長波長領域の吸光係数が低いこと、ナノ粒子は長波長の光を透過しやすいことが原因として考えられる。また、膜厚の増加による V_{oc} や ff の低下も顕著になるからである。そこで長波長光を散乱できる粒子径の大きな TiO_2 粒子を均一に混合して、光路長を増大させ、色素による長波長の光の吸収を向上させる試みがなされた。これにより、 TiO_2 ナノ粒子のみで構成される TiO_2 光電極より性能を向上させることに成功したが、やはり性能は頭打ちとなった。その原因として、ガラス基板近傍に存在する光散乱 TiO_2 粒子が光を外に散乱してしまうこと、大きな散乱粒子の影に隠れたナノ

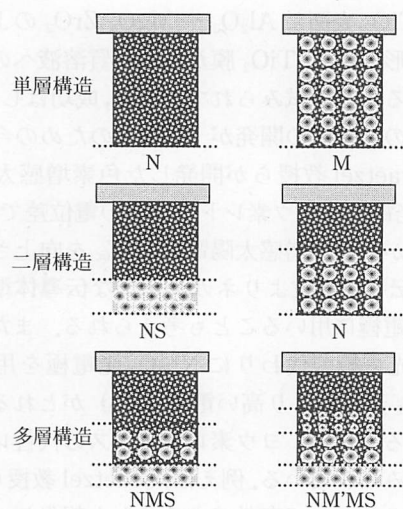


図3 作製した種々のTiO₂光電極の構造.

粒子上の色素が光を吸収できないことなどが原因と考えられた。そこで、光散乱TiO₂粒子の大きさと、その量を、ガラス基板から膜内部に向かって、徐々に増加させた積層膜で構成されるTiO₂光電極を作製し、その効果を検討した。図3に作製した種々のTiO₂光電極の構造を示す。それらのTiO₂光電極を用いたN 719色素増感太陽電池の性能を表1に示す。構造NはTiO₂ナノ粒子(粒子径約20 nm)だけで構成されている光電極を示す。構造MはTiO₂ナノ粒子(粒子径約20 nm)と光散乱TiO₂粒子(粒子径約100 nm)を6:4で均一混合した光電極である。構造NSは導電性ガラス基板上に最初N層を形成し、その後、光散乱TiO₂粒子(粒子径約100 nm)層Sを積層した構造をもつ。構造NMは、N層、M層の順に積層した構造をもつ。構造NMSはN層、M層、S層を順次、積層した構造をもつ。構造NM'MSはN層、M'層、M層、S層を順次積層した構造をもつ。M'層はTiO₂ナノ粒子(粒子径約20 nm)と光散乱TiO₂粒子(粒子径約50 nm)を6:4で均一混合した層である。表1から明らかなように、NM'MS構造の光電極を用いた色素増感太陽電池で最高の性能が発揮でき、変換効率約9.8%となった。この色素増感太陽電池に反射防止膜をセッ

表1 種々のTiO₂光電極構造を用いたN 719色素増感太陽電池の性能.

TiO ₂ 光電極構造	セル面積 (cm ²)	短絡電流 J_{sc} (mA/cm ²)	解放電圧 V_{oc} (V)	ff	変換効率 η (%)
N型	0.25	14.86	0.73	0.71	7.62% ¹⁾
M型	0.25	15.65	0.74	0.73	8.37% ¹⁾
NS型	0.25	15.71	0.77	0.74	8.95% ¹⁾
NM型	0.25	15.89	0.78	0.74	9.22% ¹⁾
NMS型	0.25	16.74	0.77	0.74	9.64% ¹⁾
NM'MS型	0.25	17.24	0.77	0.74	9.77% ¹⁾
NM'MS型	0.25	18.17	0.76	0.74	10.23% ²⁾

測定条件: AM 1.5 (100 mW/cm²),

1): 光遮へいマスクあり・反射防止膜なしで測定, 2): 光遮へいマスクあり・反射防止膜ありで測定.

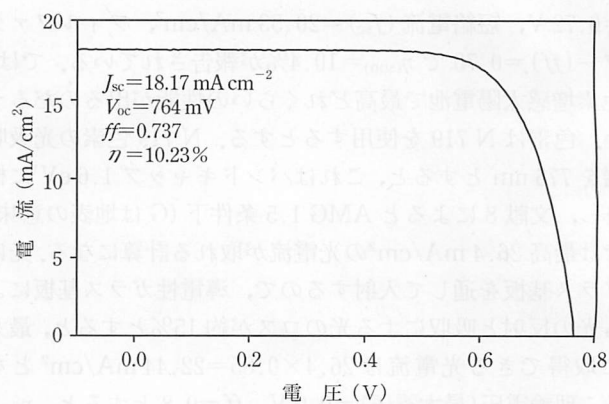


図4 反射防止膜をつけたNM'MS構造型TiO₂光電極をもつN 719色素増感太陽電池の電流-電圧曲線.

トすることにより、図4に示すように変換効率10.23%まで向上した。このように、TiO₂光電極の光閉じ込め効果を最適にすることにより、色素増感太陽電池の性能が著しく向上することが明らかになった¹¹⁾。セルのTiO₂光電極の周囲から入り込む光を遮へいするための光遮へいマスク(5 mm角)をつけないで測定すると、変換効率は11.2%まで向上した。同様な手法を用いて、Black dye色素を用いた色素増感太陽電池では変換効率10.5%を達成した。この場合、光遮へいマスクなしでは、変換効率が11.6%まで向上する。変換効率11.6%は、光遮へいマスクは着けていないものの、世界最高の性能である¹²⁾。

3.2 新しい高性能色素の開発

3.2.1 高性能Ru色素の開発

Graetzel教授らが開発した色素増感太陽電池が高性能な理由は、高表面積のナノ細孔多孔質TiO₂膜光電極を開発し、光電極の光吸収能を高めたことに加え、可視光から赤外領域までの光を幅広く吸収でき、かつTiO₂の伝導帯へ効率よく電子注入できる優れた色素、N 719色素、Black dye色素を開発したことにある。これに代わる新しい高性能Ru色素は開発できないだろうか。図5に高性能色素の開発のための指針を示す。分子性の色素が光を吸収して励起状態になるということは、色素分子の最高被占分子軌道(HOMO)に存在する電子が励起され、最低空分子軌道(LUMO)に遷移することを意味する。可視光領域での光吸収は錯体色素の中心金属から配位子への電荷移動(MLCT)が多く、HOMO、LUMOのエネルギーギャップが吸収された光の最低エネルギー、すなわち吸収端に相当する。図5に示すBlack dyeの場合では、LUMOが-0.95 V (vs SCE)で、HOMOが0.5 V (vs SCE)で、エネルギーギャップは1.45 Vであり、855 nmの光吸収端に相当する。(図2参照)。高性能色素の条件としては、この吸収ギャップが、できるだけ小さいこと、すなわち光吸収端がよりレッドシフトしていることが望ましい。ただし、色素の励起された電子がTiO₂の伝導体に注入され、また酸化された色素(S⁺)がヨウ素レドックスから電子を受け取るためには、

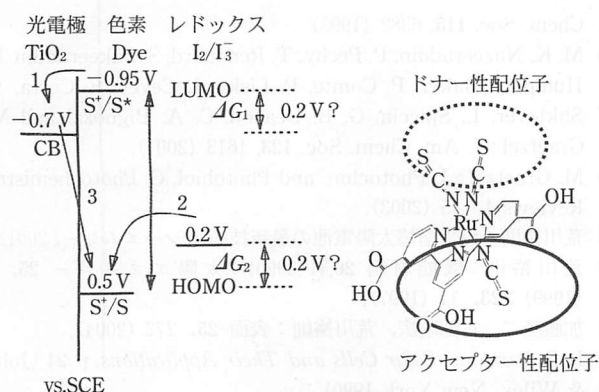


図5 高性能色素の開発のための指針.

LUMO のエネルギー準位が TiO_2 の伝導帯 (C. B.) よりもネガティブであること、図5ではより上部にあることが必要であり、また LUMO がヨウ素レドックスの酸化還元電位よりもポジティブであること、図5ではより下部にあることが必要となる。では、二つの電子移動過程 (図5中の1と2の過程) が効率的に進行するためには、どれくらいのエネルギーギャップ (図5では ΔG_1 と ΔG_2) が必要だろうか。われわれは、数多くの色素について ΔG_1 と TiO_2 への電子注入効率の関係を高速分光で測定した結果、どうやら 0.2 eV あれば電子注入効率がほぼ1になることを見いだしている⁷⁾。

さて、図5に示すように Black dye は中心金属イオン Ru^{2+} に Terpyridine 配位子と NCS 配位子が配位している構造をもつ。詳細は省くが、この場合、電子受容性 (アクセプター性) 配位子である Terpyridine が LUMO 順位を決定し、電子供与性 (ドナー性) 配位子である NCS が HOMO 順位を決定していると推定される。したがって、これらの2種類の配位子の代わりに、電子供与性の異なる配位子を選択することができれば、Ru 色素の HOMO, LUMO 準位を制御できるはずである。このような観点から、われわれは多くのアクセプター性配位子やドナー性配位子を検討し、吸収ギャップの小さい高性能 Ru 色素の開

表2 新しく開発した色素を用いた TiO_2 色素増感太陽電池の性能.

色素	セル面積 (cm^2)	短絡電流 J_{sc} (mA/cm^2)	解放電圧 V_{oc} (V)	ff	変換効率 η (%)
新 Ru 色素					
Ru ターピリジン・ β -ジケトナート	0.25	20.5	0.60	0.66	8.12% ¹⁾
Ru ターピリジン・ジアミン	0.25	17.7	0.68	0.71	8.50% ¹⁾
有機色素					
クマリン					
NKX-2677 色素	0.26	15.6	0.72	0.74	8.35% ¹⁾
ポリエン					
NKX-2659 色素	0.26	12.9	0.71	0.74	6.88% ¹⁾

測定条件: AM 1.5 (100 mW/cm^2),

1): 光遮へいマスクなし・反射防止膜なしで測定.

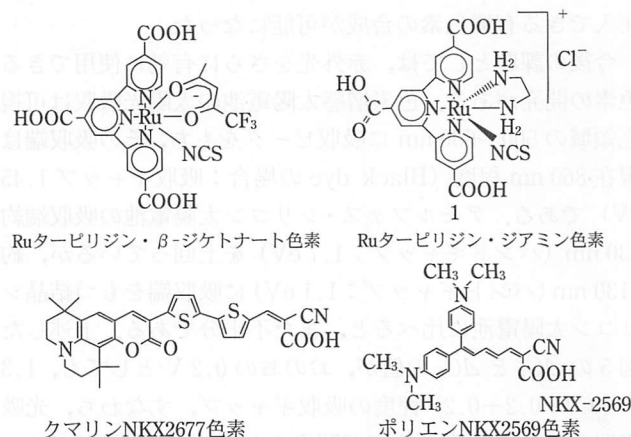


図6 新しく開発した色素増感太陽電池の色素.

発を試みた¹³⁾. その結果、ドナー性配位子である NCS の代わりに β -ジケトナート系配位子 (例: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) やジアミン系配位子 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) をもち、アクセプター性配位子として Bipyridine や Terpyridine をもつ錯体が、変換効率8%以上を達成できる高性能色素として作用することを見いだした。表2に、その結果を示す。図6に色素の構造を示す。

3.2.2 高性能有機色素の開発

Ru 色素は高性能を発揮できるが、貴金属を使用しているため、資源的な制約を受ける可能性がある。貴金属を使用しない有機色素で高性能な増感色素が開発できれば、その波及効果は大きい。われわれが、数年前に高性能有機色素の開発に取り組んだときは、有機色素を用いた色素増感太陽電池の性能は1%程度で低かった。その後、100個以上の市販有機色素の探索から Eosin-Y や C_{18} の炭化水素長鎖をもつ Merocyanine 色素が増感色素として有効であることを見いだした。 TiO_2 光電極や ZnO 光電極の組み合わせで、変換効率2~5%を得ることができた⁵⁾。さらに、新規な高性能有機色素の開発を目指して(株)林原生物化学研究所と共同研究を行い、さらに高性能な変換効率8.3%をもつクマリン系高性能色素¹⁴⁾や変換効率6.8%をもつポリエン系色素¹⁵⁾を開発することができた。結果を表2に示し、開発した色素の構造を図6に示す。クマリン誘導体色素の変換効率8.3%は Ru 色素に匹敵するものである。

設計指針としては、まず色素骨格にメチン結合 ($-\text{CH}=\text{}$) を連結することにより π 共役系を広げることを試みた。これにより HOMO, LUMO の吸収ギャップが減少し、可視光をより多く吸収することが可能となる。次に、色素を TiO_2 表面に化学固定するために色素の末端に官能基、例えばカルボキシル基をつけることを試みた。さらに、電子供与性のある色素骨格から TiO_2 への電子の注入を効率的かつ速やかに起こすため、カルボキシル基に隣接して、色素末端に電子吸引性の官能基 CN をつけることを試みた。これらの色素分子設計により色素増感太陽電池用の色素としての性能が大幅に向上した。すなわち、有機色素を用いて、ほぼ可視光全領域の光を吸収し、 TiO_2 半導体光電極に電子

注入できる有機色素の合成が可能になった。

今後の課題としては、赤外光をさらに有効に使用できる色素の開発がある。色素増感太陽電池の太陽光吸収は可視光領域の500~600 nmに吸収ピークをもち、その吸収端は現在860 nm程度(Black dyeの場合: 吸収ギャップ1.45 eV)である。アモルファス・シリコン太陽電池の吸収端約730 nm(バンドギャップ: 1.7 eV)を上回っているが、約1130 nm(バンドギャップ: 1.1 eV)に吸収端をもつ結晶シリコン太陽電池に比べると、まだ不十分である。上述した図5の ΔG_1 と ΔG_2 の値が、おおよそ0.2 Vとしても、1.3 V(0.9+0.2+0.2)程度の吸収ギャップ、すなわち、光吸収端が960 nm程度の色素が開発されることを期待したい。

4. む す び

過去数年、筆者らが行ってきた色素増感太陽電池の高性能化の研究について、要素術の観点から紹介した。5 mm角のラボスケールの性能ではあるが、色素増感太陽電池の経済性の観点から目標としてきた変換効率10%以上を達成することができ、また日本オリジナルな高性能増感色素を開発することができた。これらの要素技術を踏まえて、実用化を目指した集積型のモジュール開発がこれから重要となると考えている。多くの企業の参画を促したい。また、高性能化に関しては引き続き、変換効率15%の達成を目指した基礎研究が必要であると考えている。若い研究者の挑戦を期待したい。

謝 辞

本稿で紹介した内容は、筆者がH16年3月末まで在職した独立行政法人産業技術総合研究所・光反応制御研究センター、ならびにNEDO太陽光発電・革新次世代プロジェクト「高性能色素増感太陽電池技術の研究開発」の研究成果である。このプロジェクトに参画した、光反応制御研究センター、住友大阪セメント(株)、古河機械金属(株)、(株)林原生物化学研究所、シャープ(株)の研究仲間とNEDOの関係各位に感謝したい。

文 献

- 1) B. O'Regan and M. Graetzel: Nature **353**, 737 (1991).
- 2) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Graetzel: J. Am.

Chem. Soc. **115**, 6382 (1993).

- 3) M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, LeCevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi and M. Graetzel: J. Am. Chem. Soc. **123**, 1613 (2001).
- 4) M. Graetzel: J. Photochem. and Photobiol. C, Photochemistry Reviews **4**, 145 (2003).
- 5) 荒川裕則: 色素増感太陽電池の最新技術, (シーエムシー, 2001).
- 6) 荒川裕則: 機能材料 **20**, 41 (2000); 太陽エネルギー **25**, 9 (1999); **23**, 11 (1997).
- 7) 加藤隆二, 古部昭広, 荒川裕則: 表面 **25**, 272 (2004).
- 8) L. D. Partain: *Solar Cells and Their Applications*, p. 24 (John & Wiley, New York 1990).
- 9) K. Sayama, H. Sugihara and H. Arakawa: Chemistry of Materials **10**, 3825 (1998).
- 10) H. Nausbaumer, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Graetzel: J. Phys. Chem. B **105**, 10461 (2001).
- 11) Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima and H. Arakawa: Coordination Chemistry Reviews **248**, 1381 (2004).
- 12) 荒川裕則: エネルギー **37**, 80 (2004).
- 13) A. Islam, H. Sugihara and H. Arakawa: J. Photochem. and Photobiol. A, Chemistry **158**, 131 (2003).
- 14) K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama and H. Arakawa: New J. Chem. **27**, 783 (2003).
- 15) K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama and H. Arakawa: Chem. Commun. 252 (2003).

(2004年9月27日 受理)

用語の解説

MLCT 遷移: Metal to Ligand Charge Transfer 遷移の略。金属錯体で中心金属イオンから配位子へ電荷が移動することをいう。Ru色素の場合Ruイオン5d軌道から配位子の π^* 軌道への遷移であり、可視光領域に吸収をもつ。



あらわ ひろのり
荒川 裕則

東京理科大学工学部工業化学科教授。1976年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程化学工学専攻修了。同年通産省・工業技術院・東京工業試験所入所、研究室長、企画室長、研究部長を経て01年4月から独立行政法人産業技術総合研究所・光反応制御研究センター長。04年4月より現職。専門は触媒化学、色素増感太陽電池と人工光合成技術の研究。04年2月、「酸化物質半導体を用いた新しい太陽光エネルギー利用技術に関する研究」で日本エネルギー学会・学会賞を受賞。