

解説

植物の光合成に学ぶ色素増感太陽電池の研究開発[‡]

東京大学先端科学技術研究センター

瀬川 浩司

1. はじめに

炭酸ガスの排出抑制に向けて、再生可能エネルギー（太陽光、風力、地熱、水力など）の利用拡大が求められているが、風力、地熱、水力などを利用する発電所は立地条件に制約があり、今後大きく導入が進むとは考えにくい。これに対し、植物と同様に太陽光をエネルギー源とする太陽電池は設置が容易であり、今年から購入補助金が復活し余剰電力の買取制度もスタートしたことで、一般家庭への普及が進み2008年度末の日本国内の太陽電池設置量（標準測定条件 100 W/m², 25°C, AM 1.5の出力ワット数W_pで表す）は、約2 GW_pに達した。ただし、それでもまだ国内電力消費量の1%も賄うことができず、今後さらに太陽電池の導入を進める必要がある。自民党政権時代の太陽光発電導入目標は、2020年に現状の20倍、2030年に40倍であったが、鳩山政権が掲げた温室効果ガス1990年比-25%を達成するには、少なくとも2020年までに太陽光発電を現状の55倍導入する必要があるとの試算もある。これを達成するためには、太陽電池の低コスト化と大量生産が特に重要である。ところが現在の主な太陽電池の原料である高純度シリコンはとても高価なう

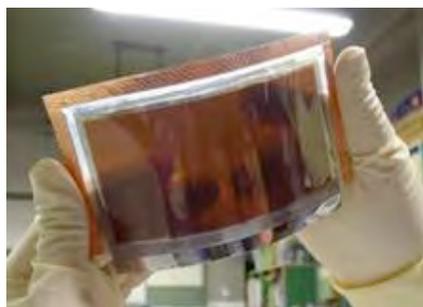


図1 プラスチックフィルム上に作成したフレキシブルな色素増感太陽電池 (DSSC)

え、シリコンを節約する薄膜太陽電池の製造プロセスも複雑なため、なかなか太陽電池のコストは下がらない。また、高純度シリコンの原料も地球上で偏在しており、日本の場合はその安定確保にも問題を抱えている。これらの問題を解決できる次世代太陽電池として、シリコンを使わずに、光合成初期過程と類似する色素の光誘起電子移動を利用する色素増感太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC、図1) が注目を集めている。本稿ではこのDSSCの研究開発の現状について光合成との関連から述べることにする。

2. 色素増感太陽電池 (DSSC) とは

DSSCは、1960年代から研究されてきた湿式太陽電池が原型となっている¹⁾。湿式太陽電池は、半導体のバンド間励起によって吸収した光エネルギーを使って電気化学反応を起こすもので、シリコンを使ったp-n接合太陽電池とは全く異なる発電機構を持つ。初期の湿式太陽電池に使われたZnO、TiO₂などのワイドバンドギャップ半導体は、可視光を吸収せず紫外光しか利用できないが、この半導体表面に色素を吸着させ可視光増感作用により可視光を利用できるようにしたものがDSSCである²⁾。ただし、初期のDSSCは大量の電解液を使用しており、「光電気化学セル」と言ったほうが正しく、実用的太陽電池とは言えなかった。ところが、1990年代に入り、スイス連邦工科大学のグレッツェルらが実用的な太陽電池としての「色素増感太陽電池」を発表して状況は一変した。既に1970年代から多孔質半導体電極を用いると光エネルギー変換効率が向上することは知られていたが³⁾、グレッツェルらのTiO₂多孔質薄膜を用いたDSSCによる8%を超える光エネルギー変換効率はインパクトがあった⁴⁾。その後、

[‡] 解説特集「光合成研究 —化学からのアプローチ—」

* 連絡先 E-mail: csegawa@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

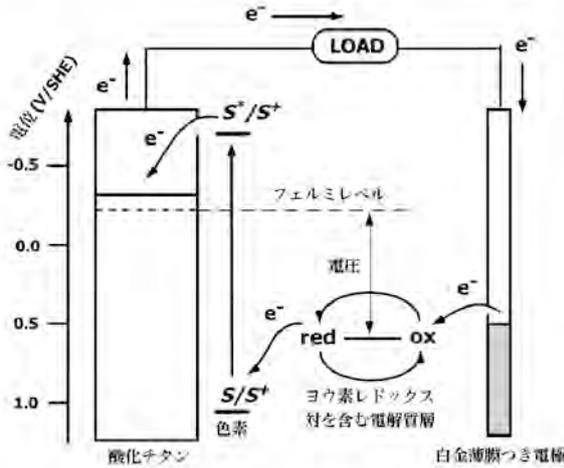


図2 色素増感太陽電池 (DSSC) の発電機構

色素の改良や散乱層の導入などにより現在では12%を超える効率が報告されている⁵⁾。これらの研究の波及効果は大きく、以来TiO₂多孔質膜電極を用いたDSSCは「グレッツェルセル」とも呼ばれ、シリコン系太陽電池に替わる低コスト次世代太陽電池として大変期待されるようになった。国内では、大学や国立研究所のグループに加え、多数の企業が先進的な研究を展開している。現在、DSSCは、エネルギー変換効率向上と耐久性向上、対極側にCuIを用いたような全固体型⁶⁾や電解液をゲル化させたタイプ⁷⁾など、応用面を重視した研究が数多くなされている。また、ITO-PETフィルム上にTiO₂を焼結させたフィルム型DSSC (図1)の研究が行われている⁸⁾。さらに、大型のモジュールも試作されている。グレッツェルセルは、以前の湿式太陽電池と比べると高い効率を持ち、用途によっては十分な耐久性もある。また、カラフルにしたりフィルムにしたりできるという形状自由度の高さから、従来の太陽電池にはできない機能を付与することができる⁹⁾。

3. DSSCの発電機構と光エネルギー変換効率

図2にグレッツェルセルの構造を示した。グレッツェルセルは、色素が吸着した酸化チタン、白金薄膜付き対極、ヨウ素レドックス対を含む有機溶媒からなる電解質層から構成される。光吸収した色素が光誘起電子移動を起こし、電子が酸化チタンの伝導帯に注入される。この電子は酸化チタン中を透明電極へ拡散し、外部回路で仕事をした後に、対極でI₃⁻を3I⁻に還元する。また、酸化チタンに電子を放出し酸化さ

れた色素は、I⁻により還元される。DSSCは、この一連の光化学反応により発電するのである。一般にDSSCでは、光を吸収し、電荷を生成する部分(色素)と電荷を輸送する部分(酸化チタンと電解質層)が分離しており、電荷の生成・輸送を同一素材のシリコンが担うシリコン太陽電池と大きく異なる。

理論上、DSSCの光エネルギー変換効率をどこまで上げられるのかは開発の指針を立てる上で大事なポイントである。一般に、半導体を利用した太陽電池はその吸収端エネルギー(バンドギャップ)と太陽エネルギーのスペクトル分布の関係から一義的に最高効率が決まる。例えば、1.1eVのバンドギャップを持つ結晶シリコンの理論最高効率は約30%である。色素増感型においてもこの制約は当てはまり、Ru錯体色素を例にとるとLUMO-HOMO間のエネルギー準位が約1.5V程度であるため、理論最高効率は約31%となる。次に、デバイス自身の光吸収能力が重要となる。太陽電池の評価基準である1 sun (1000 W/m²)はかなり強い光であるが、これを10~20μm程度の酸化チタン層で全て吸収して電気エネルギーに変換するというのは並大抵の作業ではない。効率向上のためには色素と電解液に合わせた酸化チタン電極の設計が必要であり、その因子としては(1)分子レベルの表面粗さ(ラフネスファクター)、(2)光透明性・光散乱性、および(3)酸化チタン粒子間の電子移動特性が挙げられる。特に最後に挙げた(3)の項目を考慮すると、酸化チタン電極は薄いほうがより良いということになる。その場合にはモル吸光係数の大きい色素の開発によってデバイスの光吸収を改善し、効率を向上させる工夫が必要になる。このあたりは、植物や光合成細菌の色素系が参考になる。例えば、クロロフィルが、4回対象軸を持つテトラフェニルポルフィリンよりS1への遷移確率が高くモル吸光係数も大きいのは、分子の対称性を落としていることによる。また、クロロゾームの色素会合体や反応中心のスペシャルペアでは会合体形成により見かけの吸光係数を稼いだりしている。一方、開放起電圧の値は酸化チタンのフェルミ準位と電解液中のヨウ素の酸化還元準位、即ち使用する材料の組み合わせによって決まるはずだが、現実には色素を変化させることでも電圧は変化する。即ち色素の種類や吸着状態により出来るだけ逆電子移動を抑え、なおかつ酸化チタンの焼結状態や基板との接合界面を如何に理想的にするかが勝負となる。

4. DSSCに用いる色素分子の開発

現状で高い効率を示す増感色素として用いられるものは、N3、N719、ブラッグダイなどいずれもRuのポリピリジン錯体である^{4, 10}。しかしながら、これらの色素分子のモル吸光係数はさほど大きくなく、また近赤外光を吸収できないため、光エネルギー変換効率は最高でも12%程度にとどまっている。このため、新たな色素の開発が進んでいる。まず、色素に求められる性質として必要なことは、励起状態における分極である。Ru錯体の場合も金属-配位子間の電荷移動(MLCT)遷移によって大きく分極している。(1)~(6)は、ドナー性部位とアクセプター性部位によるpush-pull効果が働き、高い変換効率を示す。(1)、(2)、(3)の変換効率は、それぞれ5.5%、5.8%、5.1%と報告されている¹⁰。

メロシアニンも励起状態で大きく分極し、色素として適している。複素環やカルボキシル基の位置が異なる(7)~(10)について変換効率を比較した場合、(7)が最も高く1.9%であることが報告されている¹¹。この(7)の窒素-カルボキシル基間のメチレン鎖を伸ばした(11)では変換効率が3.0%となり¹²、反対側の窒素上のアルキル鎖を長くした(12)では変換効率が4.5%に達した¹³。

メロシアニン系色素は、酸化チタン表面に吸着する際にJ会合体を形成する傾向が高い。(7)と(12)の差

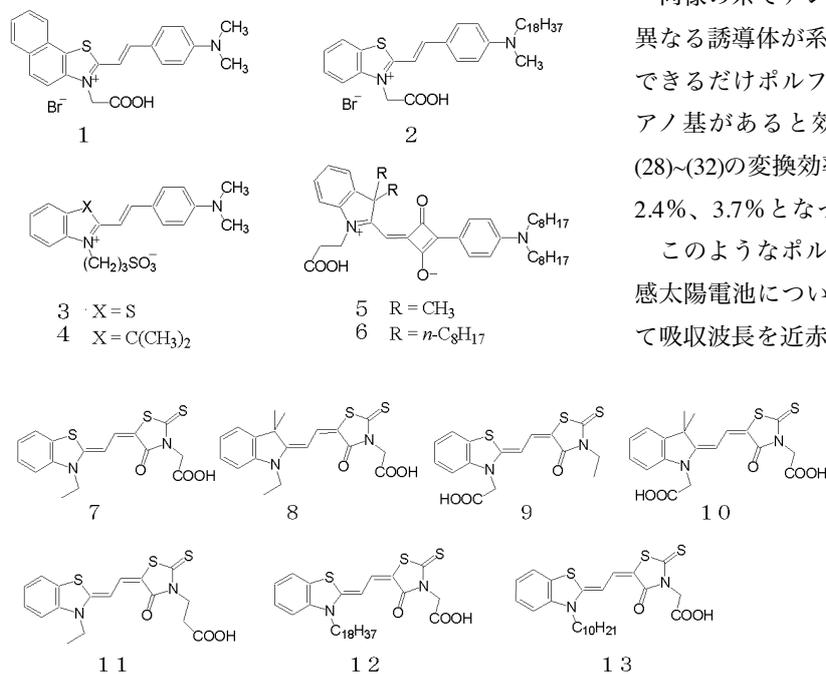
は、その会合状態の違いによるとみられる。少しアルキル鎖の短い(13)でもJ会合体の形成が見られ、変換効率3.8%が得られているが、この系ではC10程度の鎖長が必要とされている。これに対し、複素環をチアジアゾールとし、共役鎖上にフェニル基を導入したメロシアニン(14)~(22)ではメチル基でもJ会合体が安定に形成され、(21)で変換効率4.2%が達成されている¹⁴。

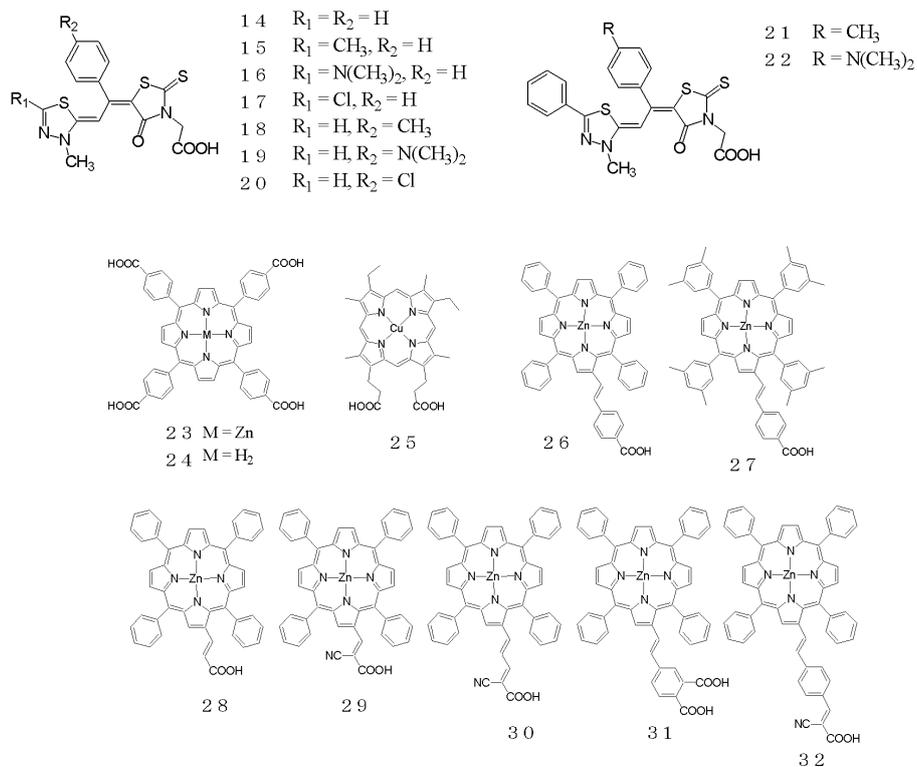
次に重要な因子となるのが、分子の高い吸光度である。ポルフィリンやフタロシアニンは大環状π電子系をもち、高い吸光係数を示すばかりでなく、酸化還元に対して比較的安定である。中心金属や周縁置換基を変えることにより、基本的な電子構造を崩すことなく微妙な変調を加えることが可能であり、多くの検討の余地がある。吸着置換基としては、今のところカルボキシル基が最良と考えられている。ポルフィリン系の中で最も多く検討されているのが4ヶ所のメソ位置置換基がカルボキシフェニルであるTCPP (23, 24)である¹⁵。フリーベースTCPPで変換効率3%の報告がある。ポルフィリン環に共役していないカルボキシル基が2つ導入された銅ポルフィリン(25)では、変換効率2.6%であった¹⁶。ポルフィリン環に共役したカルボキシフェニル基を1つもつ亜鉛ポルフィリン(26)では変換効率が4.2%となり、さらにメソ位置置換基をフェニルからキシリルにした(27)では4.8%となった¹⁷。これは置換基が大きくなり、立体障害によって分子間会合がおさえられた結果であると考えられる。

同様の系でアンカーとなるカルボキシル基の位置が異なる誘導体が系統的に検討され、カルボキシル基はできるだけポルフィリンに近いほうがよく、近くにシアノ基があると効率が向上することがわかる¹⁸。(28)~(32)の変換効率は、順に4.0%、5.2%、4.0%、2.4%、3.7%となっている。

このようなポルフィリンを増感色素に用いた色素増感太陽電池について、ポルフィリンオリゴマーを用いて吸収波長を近赤外領域に伸ばし、光エネルギー変換

効率を上げる試みがなされている¹⁹。(33)は「メソ位直結型ポルフィリンダイマー」であるが、この色素を用いたDSSCでは多量体にすることでモル吸光係数を稼ぎ、2.3%の変換効率が得られている。この場合、中心金属を変え、非対称錯体とする





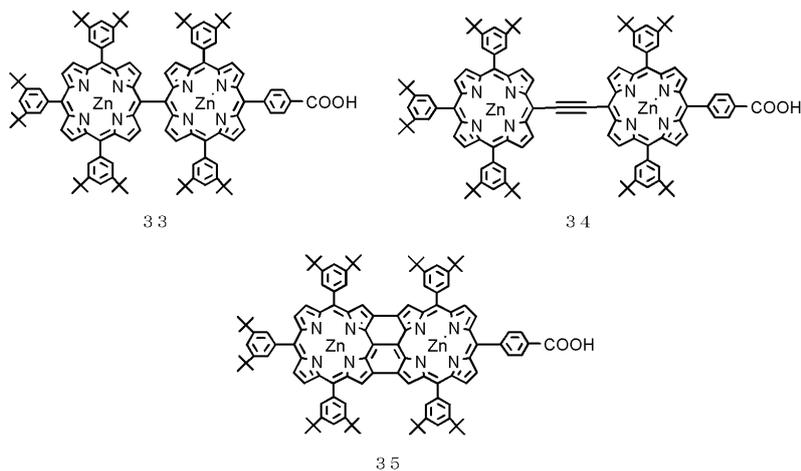
ことで変換効率が向上することも見出している。これらのDSSCは700 nm 程度まで光電変換が可能であるが、アセチレンで架橋したポルフィリンダイマー(34)では変換効率は4.9% まで上昇し、光電変換は900 nm 程度まで可能になることがわかった。さらに共役系を拡張するために合成した(35)では、変換効率は低いものの光電変換は 1200 nm 程度まで可能になることがわかった。これは、現状のDSSCで最も長波長の光電変換である。

さらに効率を上げる試みとして、2種類の色素を組み合わせる方法も検討されている。これは丁度植物の光合成系で吸収波長の異なる系Iと系IIがあるのと類似している。太陽電池の場合は、吸収ピークの異なる2種類の色素増感太陽電池セルを重ねて組み合わせる「タンデム型」や、ひとつの色素増感太陽電池セルに2種類の色素を混ぜて使う「カクテル型」、あるいはその発展形として酸化チタン多孔膜の厚さ方向に異なる色素を積層して吸着させるものなどがある。これらは、光合成の組織を意識して作られたものではない

が、高効率化を目指す上でたまたま類似の方法が使われているもので、興味深い結果と言えよう。

5. DSSCをベースにした蓄電できる太陽電池

太陽電池が植物の光合成系と最も異なる点は、エネルギーをためられるかどうかだろう。太陽電池は、吸収した光エネルギーをその場で電気に変換するため、普通はエネルギーをためることができない。このため、太陽電池は一般に光強度に依存して出力が大きく変動する。エネルギーをためるためには、太陽電池に外部二次電池を組み合わせる必要があるのである。ところが、DSSCをはじめとする湿式太陽電池（光電気



化学セル)は、シリコン太陽電池など既存のpn接合タイプの太陽電池とは異なり、光エネルギーをいったん化学エネルギーに変換した後に電気エネルギーに変換する独特な反応機構のため、構造を工夫すれば二次電池との一体化が可能になる。この点に着目して、われわれは「エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池」(Energy-Storable Dye-Sensitized Solar Cell, ES-DSSC)を開発した²⁰⁾。

従来から光電気化学セルに蓄電機能を持たせる試みはいくつかあったが、実用的な電池の報告はほとんど無かった。われわれは、DSSCと二次電池を融合した3極式セルを採用し、図3に示すES-DSSCを作成した。外部回路に負荷がない時、光エネルギーは化学エネルギーに変換され貯蔵される。また、太陽電池出力時にも充電が行え、照射時および放電時においても同じ方向に出力が取り出せる。ES-DSSCでは、DSSC部分以外に電荷を蓄積するレドックス対を含む半電池が必要である。この半電池部分を電荷蓄積セル、電極を電荷蓄積電極と呼ぶ。DSSC部分は基本的にはグレッツェルセルと同じ構成で電解質溶液はヨウ素レドックス対(I^-/I_3^-)を含む非水溶媒を用いた。対極にはヨウ素レドックスに対する触媒作用がある白金メッシュを用いた。電荷蓄積部分にはTiO₂光アノードからの電子を有効に蓄えられる電位を持つ材料(蓄電材料)として導電性高分子を用いているが、この選択はES-DSSCの作成でキーポイントの一つとなる。ポリピロールやポリアニリンなどの導電性高分子は、電気化学的に酸

化するとポリマーの鎖内にカチオンを生じて対アニオンを取りこみ安定化(ドーブ)する。逆に電気化学的に還元すると電子をため込んで対アニオンを吐き出す(脱ドーブ)。これらのドーブ脱ドーブに伴う電気化学反応を利用することで、二次電池材料として研究されてきた。本研究では主としてポリピロールを負極材料として利用している。照射時にA-B間を閉じC-D間が開放された状態は、光充電のみがおこる。C-D間に負荷がある状態では太陽電池出力しながら光充電もできる。暗時にC-D間に負荷がある場合、十分に光充電が行われていれば出力がとれる。DSSC部分と電荷蓄積部分との間に陽イオン交換膜が挟まれていることにより電荷蓄積部分で還元された導電性高分子はDSSC内のヨウ素レドックスにより酸化されることなく還元状態が維持される。照射によって生じたエネルギーは、このイオン交換膜の両端に電位差として蓄えられるわけで、葉緑体中のチラコイド膜の両端に光合成初期過程で発生させている電位差を太陽電池で作っているようなものである。このES-DSSCでは、ヨウ素レドックスの酸化還元電位E(I^-/I_3^-)と電荷蓄積部分の導電性高分子の酸化還元電位E(redox)との差の化学エネルギーとして、光エネルギーが電気エネルギーに変換されて貯蔵されている。原理的には開回路電圧の最大値V_{max}は、E(I^-/I_3^-)とE(redox)との差の電圧に保持される。現在は、導電性高分子などの有機材料に変わり、無機系蓄電材料である酸化タングステンを用いた高性能セルや、セル構造を変えた様々なタイプの光蓄電池、光キャパシタなどが作られている。

6. おわりに

DSSCは、印刷手法による大量生産も可能なことから多くの注目を集め、数々の企業も研究開発に関わっている。独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)では、太陽光発電システム未来技術研究開発のなかで「色素増感太陽電池の高効率化技術またはモジュール化技術・耐久性向上技術」を大きく取り上げている。DSSCの研究開発は、シリコン太陽電池の歴史と比べると、まだまだスタートしたばかりであり、今後の発展が期待される。実用化に至るには性能とコストと耐久性の全てをバランスさせる必要があり、まだまだ解決すべき課題も多いが、同じように有機分子の光誘起電子移動を使った植物の光合成機能

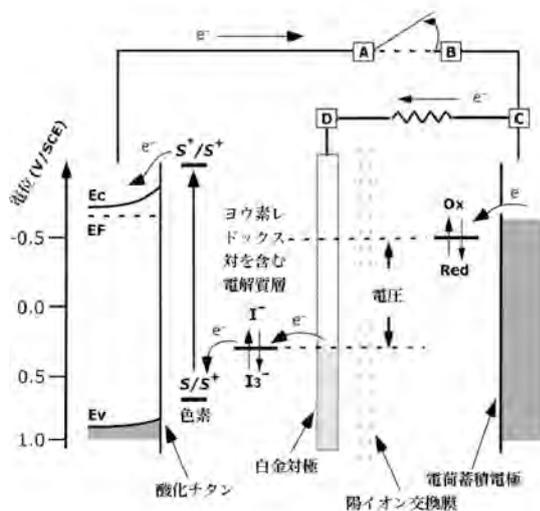


図3 エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池(ES-DSSC)のエネルギー準位および作動原理