

### 3P046

## D- $\pi$ -A 有機色素を含む太陽電池の等価回路解析と内部抵抗測定

(城西大理) ○藤谷拓夢、高橋千晶、鈴木彩音、五味友希、立野 楊、田中伸英、見附孝一郎、高橋克弥、橋本雅司

### Identifying internal resistors based on equivalent circuit analyses of solar cells with D- $\pi$ -A organic dyes

(Josai Univ.) ○Takumu Fujia, Chiaki Takahashi, Ayane Suzuki, Tomoki Gomi, Yo Tatsuno, Nobuhide Tanaka, Koichiro Mitsuke, Katsuya Takahashi, Masashi Hashimoto

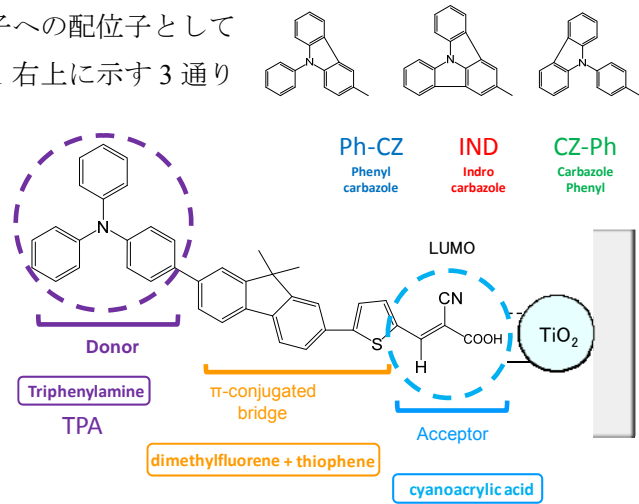
**【序】**我々は低価格で高効率の色素増感太陽電池 DSSC を開発する目的で、プッシュプル D- $\pi$ -A 型色素を合成し、電池を組立てて性能評価を行っている。色素の構成要素としては、電子供与ユニット D としてトリフェニルアミン誘導体を、 $\pi$  共役部位  $\pi$  としてフルオレン誘導体-チオフェン環を、電子受容ユニット A 兼 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子への配位子としてシアノアクリル酸を用いた。本研究では、図 1 右上に示す 3 通り

の「橋掛け融合化 (fusing)」を D ユニットの施すことで、D、 $\pi$  両ユニット間の  $\pi$  電子軌道重なりを改善を試みた。さらに、電圧電流曲線および交流インピーダンスの測定ならびに等価回路解析によって、DSSC の内部抵抗を推定した。

**【実験】**D としてトリフェニルアミン (TPA)、フェニルカルバゾール (PhCz)、インドロカルバゾール (IND)、カルバゾールフェニル (CzPh) の 4 種類の含窒素化合物から一つ

を選択し、D- $\pi$ -A 型色素を有機合成した。導電性ガラス上の 0.25 cm<sup>2</sup> の範囲に自作の TiO<sub>2</sub> ペーストを塗布し、500°C で焼成し、各色素の THF 溶液に浸漬することで DSSC の陽極を形成させた。陰極は白金ペーストを塗布し、400°C で焼成して作製した。ヨウ素系電解液を両電極で挟み込み太陽電池を組立てた<sup>1)</sup>。

**【結果と考察】**DSSC の電流密度  $J$ -電圧  $V$  曲線から得られた光電変換特性を表 1 にまとめた。電力変換効率  $\eta$  で比較すると、IND と PhCz が TPA と CzPh に比べて約 25% だけ高い値を示した。次に、交流インピーダンス測定 (NIS) から図 2 右のナイキストプロットを得た。この曲線の実数軸側半径と陽極面積から、DSSC の 4 種類の内部抵抗、



**Fig. 1.** D- $\pi$ -A dye with a triphenylamine donor unit

**Table 1.** Photovoltaic performance of the DSSCs made from the D- $\pi$ -A dyes with four different donor units.

Donor Unit	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	$FF$	$\eta$ [%]	$\epsilon$
TPA	4.75	0.58	0.68	1.85	44600
IND	5.50	0.62	0.68	2.32	49600
PhCz	5.68	0.65	0.64	2.36	44700
CzPh	4.83	0.60	0.64	1.85	48100

即ち、導電性ガラスの抵抗  $R_h$ 、白金触媒の酸化還元反応に関わる抵抗  $R_1$ 、 $\text{TiO}_2$  の伝導帯電子と  $\text{I}_3^-$  の電荷再結合に関わる抵抗  $R_2$ 、酸化還元対  $\Gamma/\text{I}_3^-$  の電子輸送に関わる抵抗  $R_3$  を推定した (図 2 左下)。次に DSSC が図 2 左上の回路と等価であると仮定し、理論式

$$J_{SC} - J - \frac{V + J \cdot R_S}{R_{Sh}} - A \left[ \exp\left(\frac{F}{nRT}\right) (V + J \cdot R_S) - 1 \right] = 0 \quad (1) \quad (n = 1.0 \text{ と設定})$$

を  $J-V$  曲線と暗電流曲線にフィットさせることで、逆飽和電流  $A$ 、直列抵抗  $R_S$ 、並列抵抗  $R_{Sh}$  を最適化した。PhCz 色素の  $R_S$  値は  $13 \Omega \text{ cm}^2$  で収束するが、これは NIS 測定から得られた  $R_1 + R_3 + R_h = 10.6 \Omega \text{ cm}^2$  より少し大きくなる。

続いて、開放電圧  $V_{OC}$  付近の特性抵抗  $R(V_{OC})$  は、 $J-V$  曲線の勾配から  $14 \Omega \text{ cm}^2$  と求められ、理論値の  $R_1 + R_2 + R_h = 12.8 \Omega \text{ cm}^2$  と誤差範囲内で一致した。ここで、電解液  $\Gamma/\text{I}_3^-$  の容量  $C_3$  の充電が  $J-V$  測定の電圧掃引速度に追従できないため、 $R(V_{OC})$  への並列抵抗  $R_3$  の寄与は無視できるとした。

表 1 の  $\eta$  を色素間で比較すると、3 個のフェニル環が捻じれ構造を取る TPA よりも、環同

士を結ぶ橋掛けの数がふえて D の平面性が高くなった PhCz と IND の方が、変換効率が高くなっている。そこで、D、 $\pi$  間の  $\pi$  電子軌道重なりをさらに改善する目的で、新規色素を設計し合成・単離した (図 3 上の dm3)。この dm3 ではフルオレンの左右のベンゼン環が、それぞれ TPA とチオフェンに橋掛け融合されている。dm3 の  $\eta$  値は約 3.0% となり、我々の D- $\pi$ -A 色素の中で最高値を記録した。 $J-V$  曲線と暗電流曲線に対する等価回路解析から  $R_S = 7 \Omega \text{ cm}^2$ 、 $R_{Sh} = 8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ 、 $R(V_{OC}) = 10 \Omega \text{ cm}^2$  が得られた。一方 NIS 測定から得た内部抵抗は、それぞれ  $R_h = 2.6 \Omega \text{ cm}^2$ 、 $R_1 = 4.0 \Omega \text{ cm}^2$ 、 $R_2 = 4.9 \Omega \text{ cm}^2$ 、 $R_3 < 0.5 \Omega \text{ cm}^2$  となった。したがって、 $R_1 + R_3 + R_h < 7.1 \Omega \text{ cm}^2$  および  $R_1 + R_2 + R_h = 11.5 \Omega \text{ cm}^2$  となるが、これらはそれぞれ  $R_S$  と  $R(V_{OC})$  によく一致する。以上からも図 2 での考察の妥当性が裏付けられた。

- 1) M. Wakayama et al., 30<sup>th</sup> Symp. Chem. Kinet. Dynam. (Himeji), 2P23, June 2014.
- 2) K. Mitsuke et al., 31<sup>st</sup> Symp. Chem. Kinet. Dynam. (Sapporo), 1A08, June 2015.

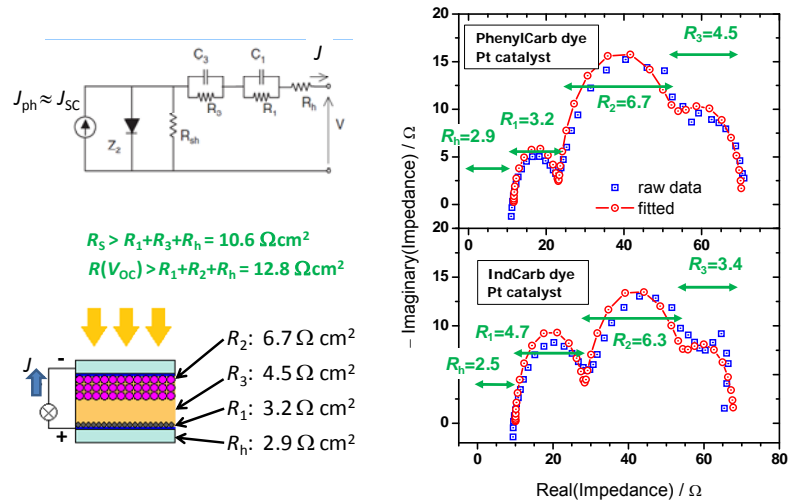


Fig. 2. Nyquist plots for the cells with D- $\pi$ -A dyes and the internal registers of DSSCs derived from the plots.

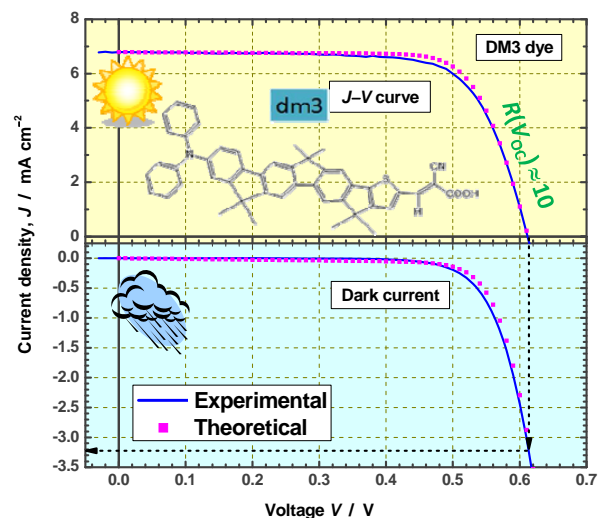


Fig. 3.  $J-V$  curves of the DSSCs made from dm3.