



大阪府立大学 21世紀科学研究機構

「分子エレクトロニックデバイス研究所」

The Research Institute for Molecular Electronic Devices

<http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/>

第3回 研究会 有機太陽電池の今後と展望
—機能性 π 電子系の基礎と応用—

場 所 大阪府立大学中之島サテライト講義室
地下鉄御堂筋線淀屋橋駅より徒歩5分
<http://www.osakafu-u.ac.jp/lifelong/extension/satellite.html>

日 時 平成21年 6月1日(月)午後 1 時より
主 催 大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所
共 催 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会
共 催 大阪府立大学大学院理学系研究科

プログラム

- 1:00 ~ 1:10 開会のごあいさつ 内藤 裕義
- 1:10 ~ 2:10 “複素多環系蛍光性色素の分子配列・配向性の制御と
色素増感太陽電池の光電変換特性”
大山 陽介(広島大学)
- 2:10 ~ 3:10 “色素増感太陽電池の高効率化”
韓 礼元(物質・材料研究機構)
(休憩)
- 3:30 ~ 4:30 “超高純度有機半導体を用いた
高効率有機薄膜太陽電池”
平本 昌宏(分子科学研究所)
- 4:30 ~ 5:30 “バルクヘテロ接合を用いた
高分子系有機薄膜太陽電池”
山成敏広, 當摩哲也, 吉田郵司(産業技術総合研究所)

なお, 参加は無料です.

分子エレクトロニックデバイス研究所

(The Research Institute for Molecular Electronic Devices)

設置目的

近年のデバイス開発には分子レベルでの研究が必須である。特に近年は有機 EL ディスプレイに注目が集まっており、その材料の性能向上のために分子レベルでの研究が多数行われている。分子レベルでの理論設計および解析、合成および実験解析、デバイス設計および評価の三本柱で新規機能性材料の研究を進めていくために本研究所を組織するものである。有機 EL デバイスに用いるための発光材料（分子）の設計と合成、およびそれらを用いた有機 EL デバイスの作成と評価を行うことを設置当初の目的とする。さらに、有機 EL デバイスにとどまらず、分子レベルでの多種多様なデバイス設計・開発を目的とし、発展的共同研究をめざす。

研究員

小関 史朗	理学系研究科・教授（分子科学専攻）	(研究所長)
内藤 裕義	工学研究科・教授（電子・数物系専攻）	
中澄 博行	工学研究科・教授（物質・化学系専攻）	
水野 一彦	工学研究科・教授（物質・化学系専攻）	
麻田 俊雄	理学系研究科・准教授（分子科学専攻）	
池田 浩	工学研究科・准教授（物質・化学系専攻）	(客員研究員)
八木 繁幸	工学研究科・准教授（物質・化学系専攻）	
小林 隆史	工学研究科・助教（電子・数物系専攻）	
永瀬 隆	工学研究科・助教（電子・数物系専攻）	
前田壮志	工学研究科・助教（物質・化学系専攻）	
松下武司	チッソ石油化学（株）	

活動内容

平成 20 年度

共催の研究会：9 月 8 日（月）午後 3 時より

"On Theoretical Description of Transport in Disordered Organic Solids",
S. Baranovski, Universitaet Marburg, Germany: Abstract

第 1 回研究会 10 月 10 日（金）午後 1 時より

“分子エレクトロニックデバイス開発にむけて”

—分子設計からデバイス評価まで—

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール：参加者 72 名

第 2 回研究会 1 月 30 日（金）午後 1 時より

“有機トランジスタの最近の進展”

大阪府立大学中之島サテライト講義室：参加者 50 名

平成 21 年度

第 3 回研究会 6 月 1 日（月）午後 1 時より

“有機太陽電池の今後と展望”

—機能性 π 電子系の基礎と応用—

大阪府立大学中之島サテライト講義室

第 4 回研究会 10 月～11 月（予定）

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学理学系研究科・サイエンス棟(A14)

平成 22 年度

第 5 回研究会（計画中）

RIMED 第3回研究会

開催主旨

地球環境の保全と省エネルギーのために、今、太陽光発電が見直されている。過去において原油高のときには太陽電池の開発研究が奨励されたが、現時点における太陽電池研究は原油価格に左右されるような一過性の現象とは考えられない。持続的な人類の生存のため、その必要性が強く認識されているためと思われる。しかし、太陽電池の発電コストは火力発電、原子力発電に比べると高く、一層の低コスト化（すなわち、高効率化）が必要である。低コスト太陽電池の主役は、有機太陽電池である。本研究会で取り上げる色素増感太陽電池はすでに電力変換効率が10%を超えている。有機薄膜太陽電池でも最近6.5%の電力変換効率が報告されている。このような背景の下、有機太陽電池の基礎についてこの分野でご活躍中の先生方に講演いただき、将来のさらなる高効率化への足がかりとしたい。

（記・内藤裕義（大阪府立大学））

緒言

有機色素を吸着させた TiO_2 ナノ粒子電極を用いる色素増感太陽電池(DSSCs)は、太陽エネルギーを電気エネルギーに直接変換する安価でクリーンな次世代太陽光発電システムとして注目されており、国内外で活発な研究開発が行われている^{1,2)}。DSSCs の構成と原理を Fig. 1 に示す。太陽光により光励起された色素の電子は TiO_2 電極の伝導帯(CB)に注入され、FTO ガラス、結線を経由して対極の Pt 電極へ移動する。酸化状態の色素が Pt 電極から酸化還元溶液(I_3^-/I^-)を介して電子を受け取り基底状態に戻ることで発電する。光電変換効率の高効率化を図るためには、DSSCs の原理と構成材料の特性に適う色素の開発が重要となる。

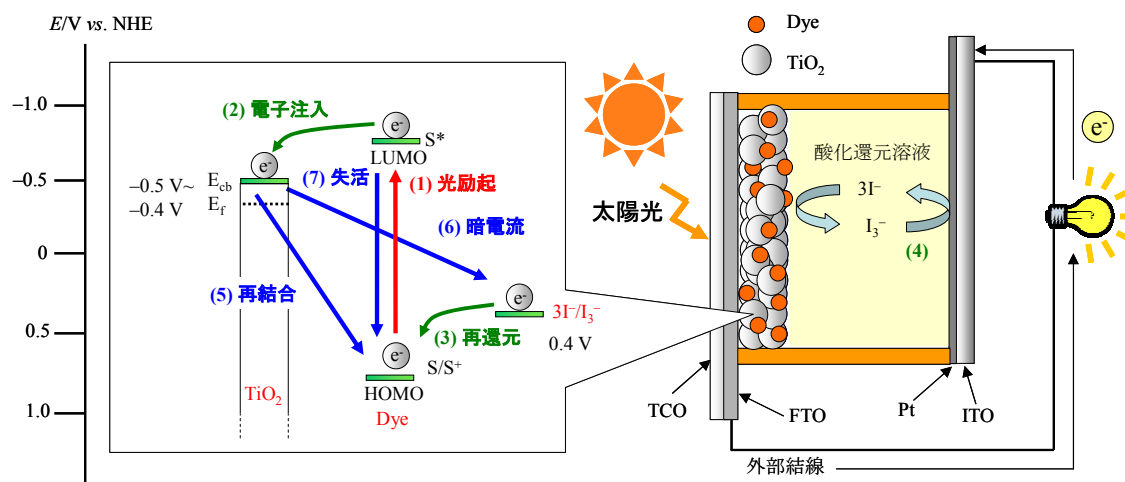


Fig. 1 A Schematic representation of the construction and the operational principle of DSSCs.

これまでに、DSSCs に関する多くの研究から、有機光増感色素の化学構造および電子構造と光電変換効率(η)の相関性に関する知見が蓄積されてきた。DSSCs に応用された有機色素の中には、溶液中で良好な蛍光発光性を示すものもある。光励起された蛍光性色素から TiO_2 電極への電子注入速度(Fig. 1 プロセス(2); ピコ秒～数百フェムト秒)と比べると、光励起された蛍光性色素の失活速度は非常に遅い(Fig. 1 プロセス(7); 数ナノ秒)。したがって、蛍光性色素から TiO_2 電極への電子注入効率はほぼ 100%に近いと考えられ、蛍光性色素は DSSCs の高効率化を図る上で有望な光増感色素である。しかしながら、 TiO_2 電極上での凝集状態における色素の分子配列(色素間相互作用)や分子配向性は、電子注入や光電変換にとって不都合なプロセスである色素間での電子およびエネルギー移動、注入電子と色素あるいは I_3^- 間での電荷の再結合に大きな影響を及ぼすため[Fig. 1 プロセス(5)と (6)]、蛍光性色素を用いた場合でも電子注入効率は低いことが多い。 TiO_2 電極上での色素の分子配列や配向性が DSSCs の効率に及ぼす影響の詳細については不明な点が多く、蛍

光性色素を用いた DSSCs の光電変換効率の高効率化を図るためには本点を基礎的に追究することが必要である。そこで今回、新規に開発した複素多環系蛍光性色素 **1a–1d** および **2a–2c** を用いて、TiO₂ 電極上での色素の分子配向や分子配列(分子間相互作用)が、DSSCs の開放電圧(V_{oc})、短絡光電流(J_{sc})、光電変換効率(η)に及ぼす影響について調査した。さらに、TiO₂ 電極上での色素の凝集状態が光電変換効率に及ぼす影響を ESR 法によりダイレクトに追究することを目的として、スピンプローブに用いられる TEMPO ラジカルを分子内に導入したナフトオキサゾール系蛍光性色素 **3** を新規に合成した。以下に、得られた知見について紹介する。

1. TiO₂ 電極上での蛍光性色素の配列と光電変換効率^{3–6)}

TiO₂ 電極上での色素の分子配列を様々に変化させて光電変換特性に及ぼす色素間相互作用の影響について基礎的に解明することを目的として、嵩高さの異なる置換基を導入したオキサゾール系蛍光性色素 **1a–1d** を新規に合成し(Fig. 2)、これらの色素を用いた DSSCs の特性評価を行った。置換基の嵩高さは、**1a** (R = H) < **1b** (R = Bu) < **1c** (R = Benzyl) < **1d** (R = 5-Nonyl)の順に大きくなっている。1,4-ジオキサン中における光吸収および蛍光スペクトル測定から、**1a–1d** の光吸収特性 ($\lambda_{max}^{abs} = 408–419$ nm, $\epsilon_{max} = 23400–28700$)および蛍光発光特性($\lambda_{max}^f = 507–525$ nm, $\Phi = 0.97$)は同程度であり、色素自身の光特性に及ぼす置換基の影響は非常に小さいことがわかった。また、**1a–1d** は強い蛍光発光性を示し、蛍光量子収率(Φ)は 0.97 であった。一方、これらの結晶(固体状態)の蛍光量子収率は、**1a** ($\Phi < 0.01$) < **1b** ($\Phi = 0.04$) < **1c** ($\Phi = 0.10$) < **1d** ($\Phi = 0.11$)の順に増大した。この結果は、置換基が嵩高くなるに従って色素間相互作用が大きく緩和されて固体蛍光量子収率が増大したことを示しており、置換基の導入が分子間相互作用の制御に有効であることがわかった。**1a–1d** を用いた DSSCs を作製し、 I - V 測定を行った結果(Fig. 3)、**1a–1d** を用いた DSSCs の J_{sc} 、 V_{oc} および η 値はほぼ同程度であった($J_{sc} = 1.67–2.00$ mA cm⁻², $V_{oc} = 452–536$ mV, $\eta = 0.72–0.89$ %)。また、入射単色光(λ)当たりの

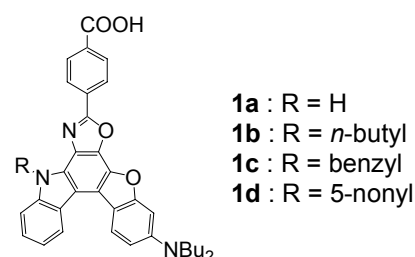


Fig. 2 Chemical structures of benzofuro[2,3-*c*]oxazolocarbazole-type fluorescent dyes **1a–1d**.

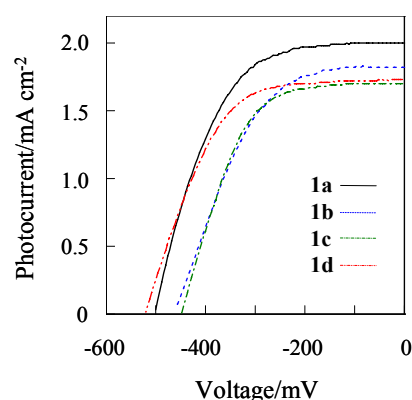


Fig. 3 Photocurrent-voltage curves of DSSCs based on **1a**, **1b**, **1c**, and **1d**.

Table 1 Photovoltaic parameters of DSSCs based on **1a–1d**

Dye	$\times 10^{16}$ molecules cm ^{-2 a}	J_{sc} /mAcm ⁻²	V_{oc} /mV	ff^c	η (%)
1a	13.9	2.00	504	0.54	0.89
1b	7.9	1.82	464	0.52	0.72
1c	2.5	1.67	452	0.60	0.74
1d	2.3	1.73	536	0.58	0.88

^a Adsorption amount per unit area of TiO₂ film.

光電変換効率(Incident Photon to Current conversion Efficiency: IPCE)測定からも、**1a–1d** の最大 IPCE 値(40~45%)に大きな相違は見られなかった(Fig. 4)。一方、TiO₂ 電極上への色素吸着量と一分子当たりの占有面積が著しく異なっており(Table 1)、色素の最大吸着量は **1d** (2.3×10^{16} molecules cm⁻²) < **1c** (2.5×10^{16} molecules cm⁻²) < **1b** (7.9×10^{16} molecules cm⁻²) < **1a** (13.9×10^{16} molecules cm⁻²) の順に増加し、一分子当たりの占有面積は、**1a** (106 Å²) < **1b** (186 Å²) < **1c** (588 Å²) < **1d** (639 Å²) の順に大きくなっていった。**1a–1d** を吸着させた TiO₂ 電極の吸収スペクトルから、**1a** と **1b** の吸収末端(650nm)は、**1c** と **1d** の吸収末端(600nm)に比べて長波長シフトしていることがわかった(Fig. 4)。以上の色素吸着量、占有面積および色素吸着した TiO₂ 電極の吸収スペクトル測定から、TiO₂ 電極上で **1a** と **1b** は著しく凝集しており、一方、嵩高い置換基を導入した **1c** と **1d** は凝集状態が大きく緩和されていることがわかった。

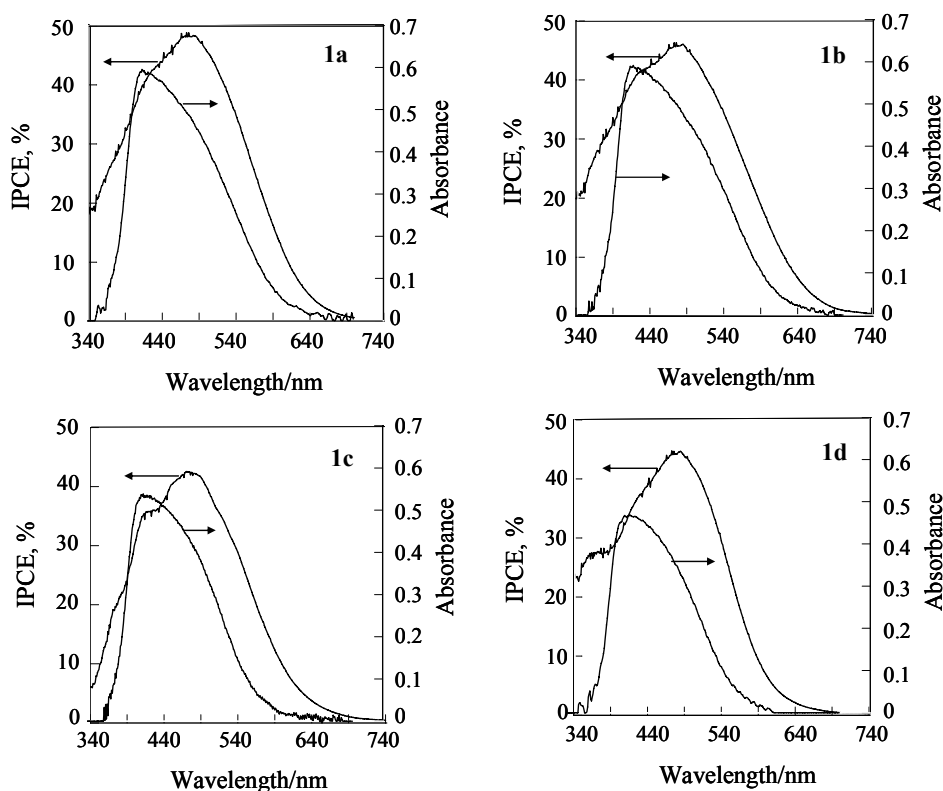


Fig. 4 Absorption spectra of the dyes adsorbed on TiO₂ film and the IPCE spectra for DSSCs based on the dyes; a) **1a**, b) **1b**, c) **1c**, and d) **1d**. The amounts of adsorbed dyes on TiO₂ film are 13.9×10^{16} , 7.9×10^{16} , 2.5×10^{16} , and 2.3×10^{16} molecules cm⁻² for **1a**, **1b**, **1c**, and **1d**, respectively.

そこで、色素の凝集(分子間相互作用)が TiO₂ 電極への電子注入に及ぼす影響を調べるために、色素吸着量を変化させた時の光捕集効率(Light Harvesting Efficiency: LHE)に対する IPCE のプロットを行った。Fig. 5 に示すように、**1a** では、吸収した光量の 60%程度が電子として TiO₂ 電極へ注入されているのに対し、**1d** では吸収した光量のほぼ 100%が電子として TiO₂ 電極へ注入されていることがわかった。本研究から、蛍光性色素に嵩高い置換基を導入することで TiO₂ 電極上での色素間相互作用が抑制され、DSSCs の光電変換効率を著しく改善できることがわかった。

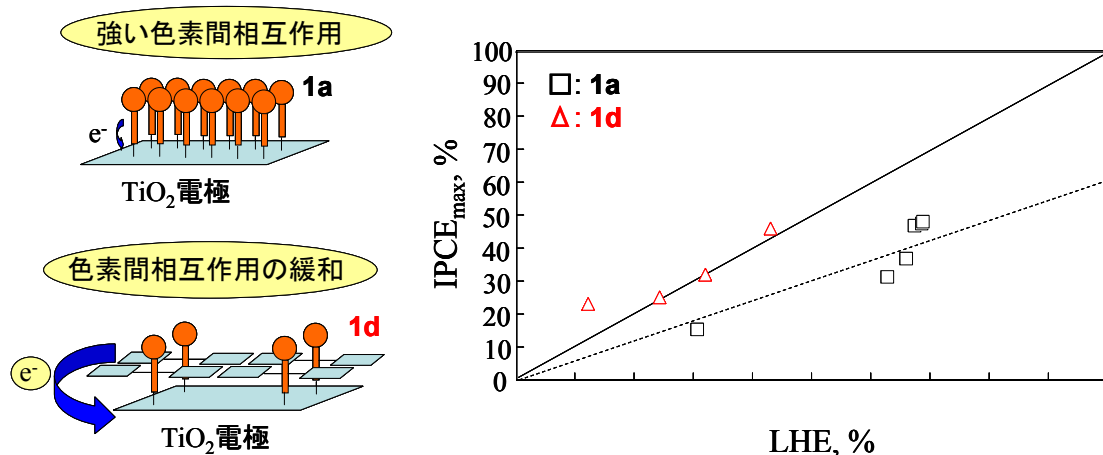


Fig. 5 Plots of IPCE_{max} against LHE for **1a** (\square) and **1d** (Δ).

2. TiO_2 電極上での蛍光性色素の配向性と光電変換効率⁶⁻⁹⁾

DSSCs の光増感剤として用いられている色素の多くは、色素骨格に共役的に結合したカルボキシル基を有している。このカルボキシル基は TiO_2 電極に吸着するための固定基としてだけでなく、色素から TiO_2 電極への効率的な電荷注入を促進するアクセプターとしての役割を担っていると考えられているが、その効果については不明な点が多い。本研究では、 TiO_2 電極上での分子配向を様々に変化させて、電子注入効率に及ぼすカルボキシル基や色素- TiO_2 電極間相互作用の影響を調べることを目的として、カルボキシル基の結合位置を様々に変化した新規なオキサゾール系蛍光性色素 **1a**、**2a-2c** を合成した (Fig. 6)。**1a** のカルボキシル基は色素骨格に共役的に結合しているが、**2a-2c** のカルボキシル基は色素骨格に非共役的に結合している。1,4-ジオキササン中における光吸収および蛍光スペクトル測定から、**1a** と **2a-2c** は同程度の光吸収特性 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 416\text{--}429\text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 21500\text{--}25700$) および蛍光発光性

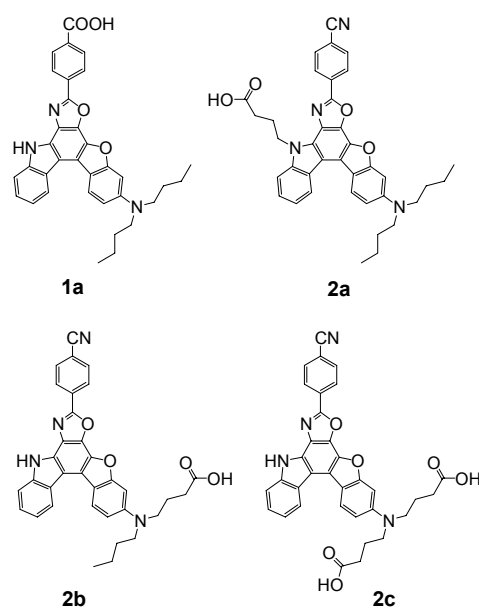


Fig. 6 Chemical structures of benzofuro[2,3-*c*]oxazolocarbazole-type fluorescent dyes **1a** and **2a-2c**.

($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 525\text{--}541\text{ nm}$, $\Phi = 0.97\text{--}0.99$) を示した。WinMOPAC (AM1, INDO/S 法) による理論計算から、光励起に伴って **1a** と **2a-2c** は、電子供与(ドナー)部位であるジアルキルアミノ基から電子吸引(アクセプター)部位の *p*-カルボキシフェニル基(**1a** に関して)あるいは *p*-シアノフェニル基(**2a-2c** に関して)への強い分子内電荷移動特性を示すことがわかった。**1a** と **2a-2c** を用いて作製した DSSCs に関して、IPCE 測定と電流-電圧 (I - V) 測定を行った結果、色素間で最大 IPCE 値 (Fig. 7)、 J_{sc} および η 値に大きな相違が見られた (Table 2)。色素吸着量が同程度の場合 (**1a** と **2a-2c** に対してそれぞれ

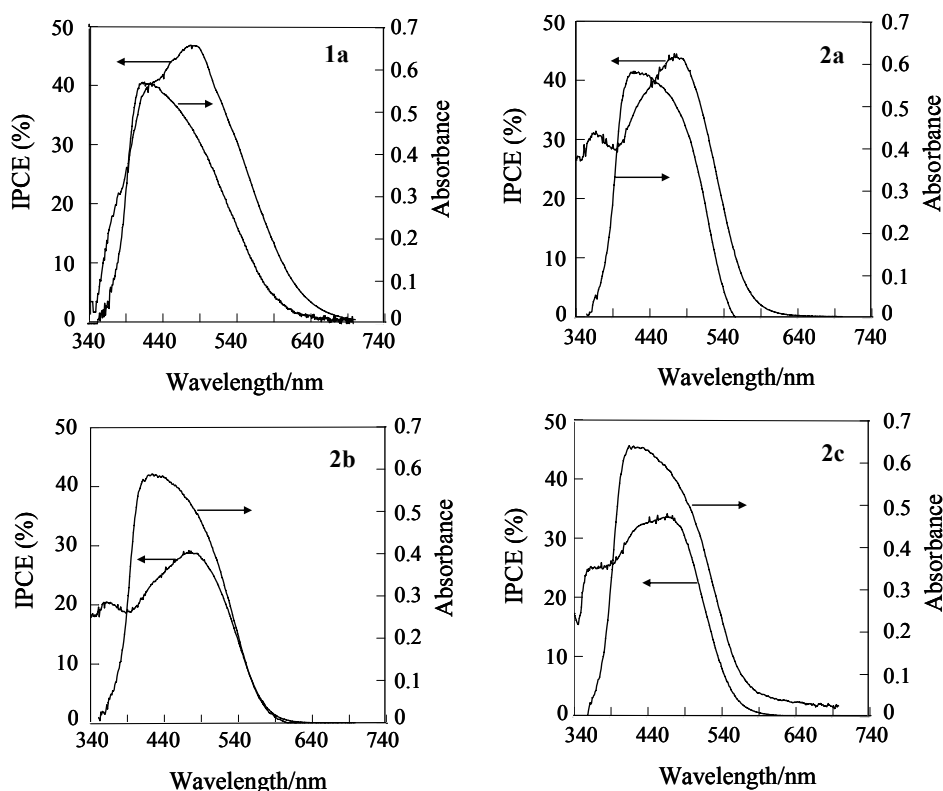


Fig. 7 Absorption spectra of the dyes adsorbed on TiO₂ film and the IPCE spectra for DSSCs based on the dyes **1a**, **2a**, **2b**, and **2c**. The amount of adsorbed dyes on TiO₂ film is 6.8×10^{16} , 4.4×10^{16} , 3.9×10^{16} , and 6.6×10^{16} molecules cm⁻² for **1a**, **2a**, **2b**, and **2c**, respectively.

れ、 6.8×10^{16} , 4.4×10^{16} , 3.9×10^{16} , 6.6×10^{16} molecules cm⁻²), **2a** の J_{sc} と η 値は、**1a** のものと近い値を示した (**1a**; $J_{sc} = 2.12$ mA cm⁻², $\eta = 1.00$ %; **2a**; $J_{sc} = 2.10$ mA cm⁻², $\eta = 1.06$ %)。一方、**2b** と **2c** の J_{sc} と η 値は、**1a** と **2a** のものに比べて小さい値を示した (**2b**; $J_{sc} = 0.84$ mA cm⁻², $\eta = 0.34$ %; **2c**; $J_{sc} = 1.50$ mA

cm⁻², $\eta = 0.67$ %)。さらに、TiO₂ 電極に注入された電子と酸化状態の色素(カチオンラジカル)間の電荷再結合速度を調べるために、**1a**, **2a**, **2c** を吸着させた TiO₂ 電極の過渡吸収測定を行った。励起パルス光に色素レーザー($\tau = 1$ ns, $\lambda_{ex} = 480$ nm)、定常光に LED($\lambda = 850$ nm)を用いて、電荷分離後に生成する色素カチオンラジカルの吸収の減衰を追跡した。Fig. 8 に示すように、ドナー部位(ジアルキルアミノ基)の近くにカルボキシル基を持つ **1c** の電荷の再結合は **1a** と **1b** に比べて速く、この結果は J_{sc} 値と良い相関性を示した。一方、**1a** と **1b** 間で電荷再結合速度に大きな相違は見られなかった。

Table 2 Photovoltaic performances of DSSCs based on **1a**, **2a**, **2b**, and **2c**

Dye	$\times 10^{16}$ molecules cm ^{-2 a}	J_{sc} /mA cm ⁻²	V_{oc} /mV	ff	η (%)
1a	2.5	1.30	544	0.60	0.70
	6.8	2.12	508	0.57	1.00
2a	2.7	1.60	550	0.58	0.84
	4.4	2.10	530	0.58	1.06
2b	2.9	0.80	430	0.57	0.33
	3.9	0.84	435	0.57	0.34
2c	2.8	0.75	485	0.57	0.34
	6.6	1.50	470	0.58	0.67

^a Adsorption amount per unit area of TiO₂ film.

以上の結果に基づいて、**1a**, **2a**, **2c** に関して色素から TiO_2 電極への電子注入のメカニズムについて考察を行った。Fig. 9 に示すように、色素が TiO_2 電極上に垂直に吸着していると仮定すると、**2a** は分子構造上、アクセプターのシアノ基が TiO_2 電極に接近することになる。その結果、**2a** はアクセプターであるシアノ基を介して TiO_2 電極へのスムーズな電子注入が起こっていることが示唆された。一方、**1a** に関しては、色素骨格に共役的に結合したカルボキシル基を介して TiO_2 電極へ電子注入が起こっていると考えられる。したがって、**2a** の高い光電変換特性は、色素のアクセプター部位であるシアノ基が TiO_2 表面に接近することで効率的な電子注入が達成された結果であると考えられる。一方、ドナー部位近くにカルボキシル基を持つ **1c** では、光励起に伴い生成した色素ラジカルカチオンの正電荷は TiO_2 電極近くに存在しており、その結果、電荷再結合速度が速いことが考えられた。本研究から、色素のアクセプター部位と TiO_2 電極表面間での強い相互作用は電子注入効率を促進することがわかった。DSSCs の高効率化を図る上で、 TiO_2 電極上での色素の配向性(色素- TiO_2 電極間相互作用)の制御は重要であると考えられる。

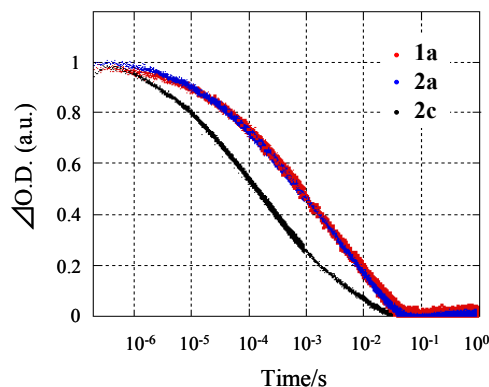


Fig. 8 Transient absorption data monitoring charge recombination dynamics for TiO_2 film sensitized with **1a**, **2a**, and **2c**. Transient absorption data were collected for probe wavelength of 850 nm.

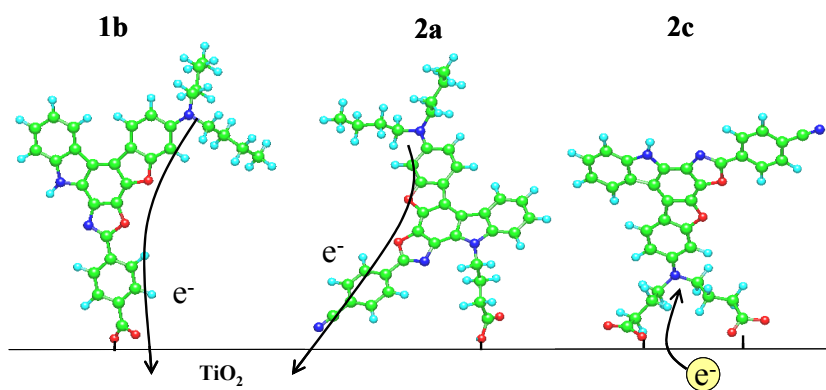


Fig. 9 Plausible configurations of **1a**, **2a**, and **2c** on TiO_2 surface.

3. TEMPO ラジカル含有ナフトオキサゾール系蛍光性色素の凝集状態の ESR 法による評価

TiO_2 電極上での凝集状態における色素間相互作用を抑制することで、DSSCs の光電変換効率を著しく改善できることを先に示した。さらに、本研究では TiO_2 表面に吸着した色素の凝集状態を ESR 法により分子レベルで明らかにすることを目的として、スピンプローブに用いられる TEMPO ラジカルを分子内に導入したナフトオキサゾール系蛍光性色素(**3**)を新規に合成した(Fig. 10)。

TEMPO を含有した蛍光性色素 **3** を用いることで、ESR 法から凝集状態における色素間距離に関する情報を得ることができ、DSSCs の光電変換効率に及ぼす色素凝集の影響をダイレクトに評価することができる。今回、色素凝集状態を徐々に変化させるために、色素凝集の緩和剤として一般的なコール酸を使用した。したがって本研究から、コール酸が色素凝集の緩和に及ぼす実際の影響に関しても ESR 法から明らかにできると期待した。ESR 測定に用いる TiO₂ 試料は以下の手順で調整した： **3** の THF 溶液(1×10^{-2} M)に TiO₂ (P-25) 粉末を加え、数時間攪拌することで色素吸着した TiO₂ 粉末を調製した。また、コール酸を **3** の 10 倍および 100 倍等量添加した色素溶液について同様に試料調製を行った。試料溶液中の未吸着色素を除去後、THF 溶媒中で TiO₂ 試料の ESR スペクトルを室温下で測定した。

3 の THF 溶液およびコール酸添加(10 倍および 100 倍等量)溶液から調製した色素吸着 TiO₂ 試料の ESR スペクトルを Fig. 10 に示す。いずれの試料でも、ニトロキシドラジカルに典型的な線形が得られた。これらの線形は、TEMPO 部位のダイナミックスに加えて、THF 中での TiO₂ 粒子の等方的な回転拡散運動を仮定することにより説明可能である。**3** のみから調整した TiO₂ 試料に比べて、コール酸を添加した色素溶液から調製した TiO₂ 試料ではスペクトルの線幅が減少した。これは、コール酸の共吸着により、TiO₂ 表面の TEMPO 部位間の距離(d)が増加し(凝集が緩和)、スピン-スピン緩和時間が増大したことが主な要因と考えられる。そこで、**3** のみと、**3** とコール酸を共吸着させた TiO₂ 電極を用いた DSSCs を作製し、IPCE スペクトルおよび I - V 測定を行った結果、コール酸の共吸着によって DSSCs の I_{sc} 、 V_{oc} ともに大きくなり光電変換効率の向上が見られた。このことから、コール酸の共吸着は色素間の距離(d)を増加させ、その結果、色素間での電子およびエネルギー移動(色素間相互作用)が抑制され、色素から TiO₂ 電極へ効率良く電子注入が達成されることがわかった。

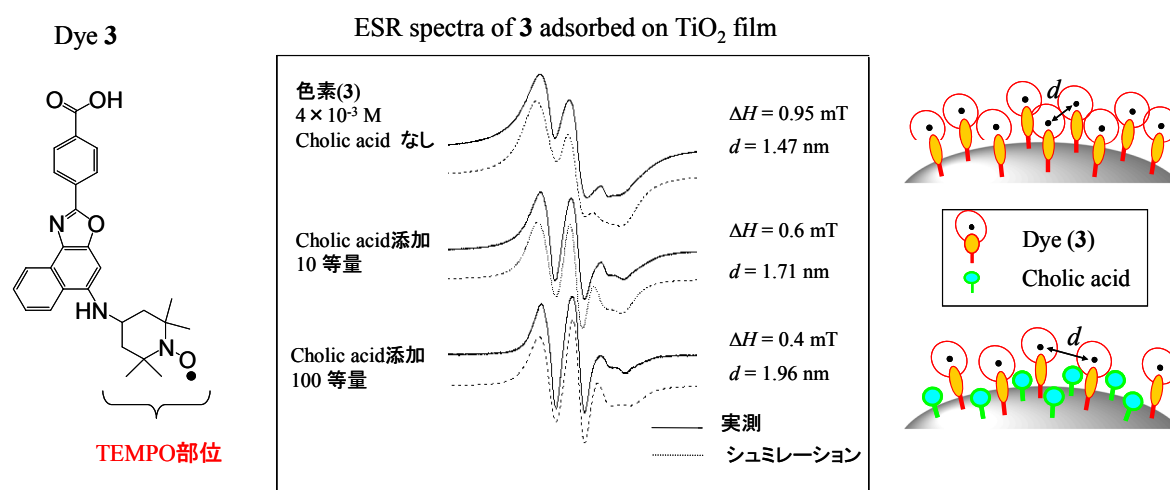


Fig. 10. ESR spectra of **3** adsorbed on TiO₂ film.

まとめ

今回、新規に開発した複素多環系蛍光性色素を用いて、TiO₂ 電極上での凝集状態における蛍光性色素の配列や配向性は色素増感太陽電池の光電変換効率に大きな影響を及ぼすことを示した。本研究から以下の重要な知見を得ることができた: 1) 蛍光性色素のアクセプター部位が TiO₂ 電極に接近することで形成される色素-TiO₂ 電極間の強い相互作用は、電子注入効率を高める効果がある。2) TiO₂ 電極上での強い色素間相互作用は色素増感太陽電池の光電変換効率を低下させる。3) 色素骨格に嵩高い置換基を導入した固体蛍光性色素は、TiO₂ 電極上での強い色素間相互作用を緩和することができ、色素増感太陽電池用色素として有望である。

蛍光性色素を用いた色素増感太陽電池のさらなる高効率化を図る上で、TiO₂ 電極上での蛍光性色素の配列・配向性を考慮した分子設計が重要になると考えられる。

参考文献

- 1) 荒川裕則 監修, 色素増感太陽電池の最新技術, シーエムシー出版, **2001**.
- 2) Y. Ooyama and Y. Harima; Molecular Designs and Synthesis of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (Review); *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, in press (Published Online: April 30 2009).
- 3) Y. Ooyama and Y. Harima, *Chem. Lett.*, **2006**, 8, 902-903.
- 4) Y. Ooyama, Y. Kagawa and Y. Harima, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 22, 3613-3621.
- 5) Y. Ooyama, A. Ishii, Y. Kagawa, I. Imae and Y. Harima, *New J. Chem.*, **2007**, 31, 2076-2082.
- 6) 大山陽介, 播磨裕; 蛍光性色素の色素増感太陽電池への応用; 化学工業, **2009**, Vol. 60 (4), 286-292.
- 7) Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Kagawa, I. Imae and Y. Harima, *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, 5, 2046-2054.
- 8) Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Yamada, Y. Kagawa, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 9167-9170.
- 9) Y. Ooyama, Y. Shimada, G. Ito, A. Ishii, Y. Kagawa, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2009**, 203, 177-185.

色素増感太陽電池の高効率化

物質材料研究機構・次世代太陽電池センター 韓 礼元

地球温暖化やオゾン層破壊など、地球規模での環境保全の重要性が高まっており、化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として、環境負荷の少ない太陽電池が大きな注目を集めている。現在、シリコン材料を用いる太陽電池が実用化されている。しかしながら、この急激な太陽電池の普及拡大により、低価格化、シリコン原料の供給問題等の課題が生じてきた。このような背景の下、ナノサイズ酸化チタン、増感色素、ヨウ素系酸化還元種を含む電解液など、資源的な制約が少ない廉価な材料で構成される色素増感太陽電池は、高温・高真空プロセスを要しないことから、次世代太陽電池の有力な候補として位置づけられ、活発な研究開発が行われている。ここで、色素増感太陽電池の開発現状と展望について紹介する。

色素増感太陽電池は、 SnO_2 などの導電性透明電極 (TCO 電極)、光を吸収する役割を担う増感色素，増感色素が化学的に結合した TiO_2 などの多孔質半導体電極，ヨウ化物イオン (I^-) およびトリヨウ化物イオン (I_3^-) を含む電解質溶液，白金または黒鉛などの触媒機能を有する対極から構成されている (図 1)。その動作原理は以下のように説明されている (図 2)。増感色素が光を吸収することで発生した光励起電子は、 TiO_2 電極に注入され、TCO 電極から外部回路を通して対極に移動する。一方，電子を放出して酸化状態にある増感色素は，電解液中の I^- から電子を受け取り再生される。その際， I^- は I_2 に酸化され，さらには過剰の I^- との結合で I_3^- の形になる。対極表面に達した I_3^- は対極からの電子によって還元され I^- を再生する。このように，色素増感太陽電池では，電子と正孔が別々の場所 (TiO_2 電極，電解液) を移動して外部に取り出される。この機構は，従来の p n 接合型太陽電池とは異なっており，むしろ光合成の動作原理に似ている。

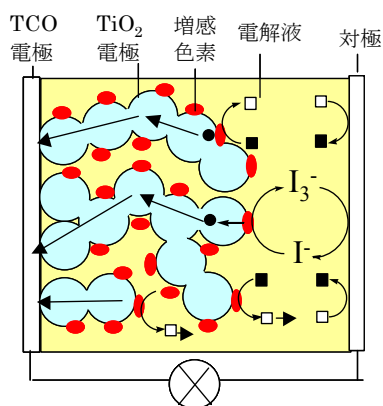


図 1 色素増感太陽電池の構造と動作原理

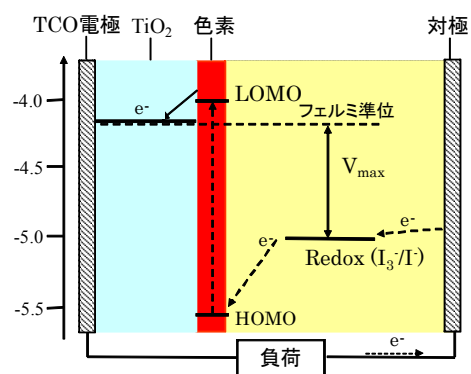


図 2 色素増感太陽電池のエネルギーダイアグラム

色素増感太陽電池の変換効率の動向を表1にまとめた。小面積セルにおいては、多くの研究機関から、10%を超える変換効率が報告されてきているが、最近では、色素増感太陽電池の特性を正確に評価されるため、国際的な標準試験機関（NREL、AIST等）で、4つの研究機関が10%以上の効率を達成している。また、実用化を目指した大面積化研究も活発になってきており、10cm角程度の面積単セルで7-8%台の変換効率を幾つかの研究機関から報告されている。最近、より実用化に近い集積モジュールにおいて、変換効率8.2%がシャープより報告されている。

表1 色素増感太陽電池の変換効率の動向

種類	効率 (%)	サイズ (cm ²)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	評価機関	研究機関	報告年
小面積セル	10.4	1.004(ap)	21.8	0.729	0.652	AIST	シャープ	2005
	11.1	0.219(ap)	20.9	0.736	0.722	AIST	シャープ	2006
	10.4	0.186(ap)	20.5	0.721	0.704	NREL	EPFL	2001
	10.9	0.203(ap)	20.8	0.744	0.704	AIST	産総研	2007
	10.2	0.231(ap)	21.3	0.692	0.690	AIST	東京理科大	2006
集積セル	8.2	25.45(ap)	2.11	6.33	0.612	AIST	シャープ	2008
	3.1	589(act)	1.1	4.5	0.61	(自社)	Fh-ISE 他	2005

EPFL：スイスローザンヌ工科大学／Fh-ISE：フラウンホーファー太陽エネルギーシステム研究所（独）

(ap):aperture area／(act): active area

また、信頼性について、NEDO 未来技術プロジェクトにおいて、シリコン太陽電池の加速試験（JIS 規格 C8938）での結果、10年間相当する信頼性を有することがわかった。

しかしながら、色素増感太陽電池実用化のためには、解決すべき課題がまだたくさん存在している。真っ先に挙げられるものは、変換効率の向上である。このためには、色素増感太陽電池の動作原理の理解を深めると同時に、光吸収能の高い新規色素材料や、ヨウ素系に替わる新規電解質などの各種材料開発が必要と考えられる。そして、高効率化のみならず、大面積化、高信頼性を可能にする製造技術開発を推進していく必要があると考えられる。これらの課題を解決すべく、多くの研究者が凌ぎを削っているが、積極果敢に挑戦する研究者が更に増えていくことにより、次世代太陽電池として実用化が早期実現されることを期待する。

超高純度有機半導体を用いた高効率有機薄膜太陽電池

分子科学研究所 平本昌宏

要旨：セブンナイン C₆₀ を p-i-n 有機薄膜太陽電池に組み込むことで、5.3%の変換効率を達成した。また、Al をドーピングした ZnO(AZO)によって p-i-n セルを被覆することで、ほとんど劣化なしに 42 日間連続動作させることに成功した。

(1) 有機半導体の超高純度化技術

有機半導体もシリコンと同じ半導体であるので、その真の性質、機能を見いだして実用デバイスに利用するには、精製によって、シリコンと言われるイレブンナイン並みに、超高純度化する技術が欠かせない。通常、有機半導体の精製は、温度勾配電気炉を用いたトレインサブレーション法によって行われる。精製したい有機半導体粉末を高温部分にセットし適切な温度勾配下で昇華させると、材料によって決まった温度部分に精製された有機半導体が析出し、軽い不純物は低温側に、重い不純物は高温部分に分離して析出するので、これを繰り返せば、有機半導体をどんどん高純度化することができる。通常、トレインサブレーションは減圧下で行われ、有機半導体は粉末の状態で析出する。それに対して、1 気圧のガスを流しながら同様の操作を行うと、炉心管内に対流が発生するために、大きな有機単結晶の形で析出でき、精製効率を格段に向上できる。C₆₀ の場合、サイズは数ミリ角に達し (図 1)、SIMS 測定によって、純度はセブンナイン (99.99999%)以上であることを確認した。

(2) p-i-n 接合有機太陽電池への組み込み

図 1 に、セブンナイン C₆₀ を組み込んだ、p-i-n 接合セル[Ag/NTCDA (透明 n 層 : 600 nm)/C₆₀:H₂Pc(共蒸着 i 層 : 1 ミクロン)/H₂Pc(p 層 : 30 nm)]の光起電力特性を示す。曲線因子(FF)の値は、共蒸着 i 層膜厚 1 ミクロンという驚くべき厚さでも低下せず、セルは黒茶色で、可視域の太陽光をほぼ 100%吸収利用できたため、20 mA/cm² 近い短絡光電流(J_{sc})が得られた。セルの変換効率は 5.3%で、世界的にもトップクラスである。なお、これまでの減圧下昇華精製法による低純度 C₆₀ を用いた p-i-n セルでは、共蒸着 i 層を 180 nm を越えて厚くすると、セルの内部抵抗が増大して、深刻な FF, J_{sc} の低下が起きるため、可視光すべてを吸収利用できず、J_{sc} は 10 mA/cm² どまりで高効率は得られない。以上の結果は、有機半導体の電子材料レベルの高純度化が、セル性能の本質的な向上にいかに重要であることを示している。

(3) p-i-n 接合セルの 42 日間連続動作

有機固体太陽電池の実用化のためには、長期動作を実証する必要がある。今回は、p-i-n 接合セルを、透明電子輸送層として働く、Al ドープ ZnO (AZO)で被覆し、長期動作試験を行った。セル構造は、[Ag(100 nm)/AZO(50 nm)/In(20 nm)/C₆₀(50 nm)/H₂Pc:C₆₀ 共蒸着 i 層(100 nm)/H₂Pc(15

nm)/ITO]である。AZO は、空気導入下(10^{-4} Torr)、基板温度+50°C において、電子ビーム蒸着によって有機薄膜上に堆積した。伝導度は $3.7 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ で、ITO に匹敵する値が得られた。AZO は、ショート防止層として非常に有効で、面積 1 cm^2 のセル (図 2) を歩留まり良く作製できた。図 3 に、高真空($<10^{-7}$ Torr)、短絡状態光照射下での、1000 時間(42 日)動作テストの結果を示す。42 日後も、効率低下は 5%内におさまっており、ほぼ安定動作を実証できた。

謝辞

SIMS による有機半導体の純度決定を行っていただいた、大阪市立工業研究所、伊崎昌伸先生、大野敏信先生に感謝致します。

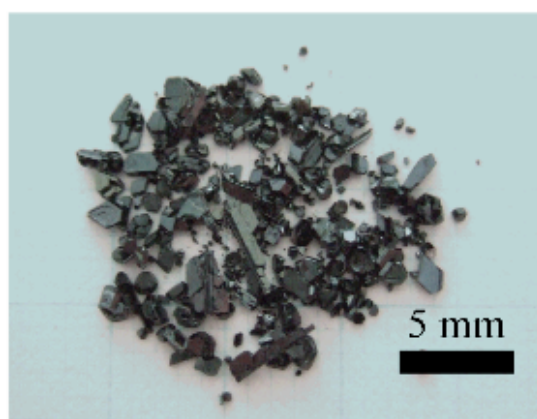


図 1 セブンナインC₆₀単結晶の写真とそれを組み込んだp-i-nセルの特性。

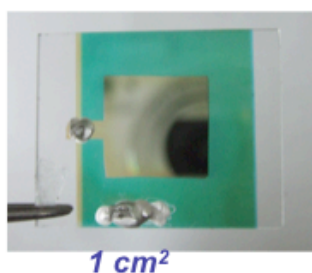
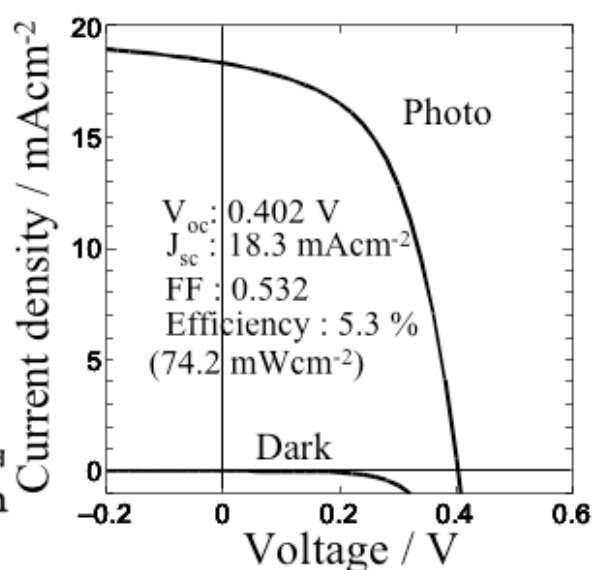
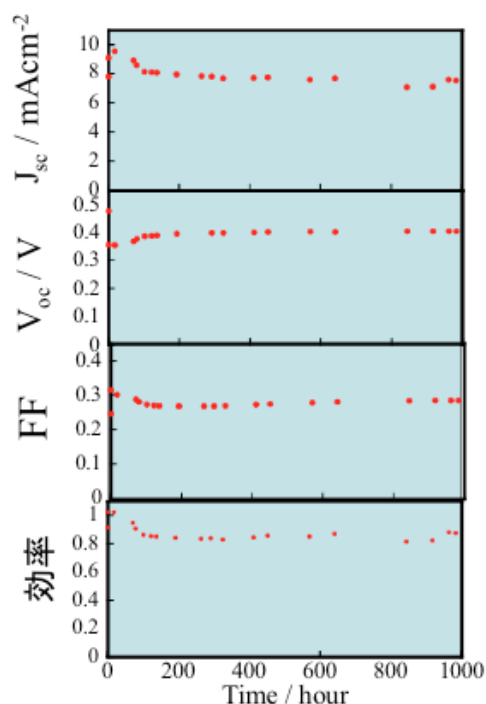


図 2 AZOで被覆したp-i-nセル(1 cm²)の写真。

図 3 AZOで被覆したp-i-nセル(0.02 cm²)の長期動作テスト結果。



バルクヘテロ接合を用いた高分子系有機薄膜太陽電池

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 有機新材料チーム
山成敏広 當摩哲也 吉田郵司

太陽光をエネルギー源とする太陽光発電システムは、二酸化炭素の排出を伴わないクリーンエネルギーとして期待されている。現在市販されている太陽電池は無機材料シリコンにより構成されたモジュールであるが、さらなる普及のためには、低コストかつ低製造エネルギーの太陽電池が必要である。今回紹介する有機薄膜太陽電池は、これら条件を満たす将来の太陽電池と期待されている。有機薄膜太陽電池の特徴は、材料と製造コストが安く、プラスチック基板を用いれば図1に示すようなフレキシブル太陽電池が作製可能なことである。また、厚さ 100nm 程度の超薄膜なのでシースルーになり、有機色素や共役ポリマーを使うのでカラフルな太陽電池になる。この有機材料は、植物の光合成に関与する色素を用いることが可能であり、まさに自然から生まれた天然環境デバイスと言える。太陽電池と言われ誰もが連想するものは市販されているシリコン系太陽電池である。この無機材料系太陽電池は、製造コストが高く、重量もあり、硬く、色は黒色または青色の太陽電池であり、有機薄膜太陽電池はこれら既成のイメージを覆す太陽電池になることを期待している。

有機薄膜太陽電池の進展

有機薄膜太陽電池は、低分子色素を真空蒸着した低分子系有機薄膜太陽電池と、可溶性半導体ポリマーと可溶性 n 型半導体の混合液をスピコート法により薄膜化して作製するポリマー系太陽電池に大別できる。真空蒸着の手法は、40 年以上も有機材料の光電変換現象の基礎解析の手法として単層を形成する手法として使われてきた。1986 年、C. W. Tang により異なる低分子半導体を積層して p-n 接合を形成させ、太陽電池性能を 1% まで向上することに成功し、有機材料の太陽電池への応用が検討され始めた。一方のポリマー系太陽電池では、電導性共役ポリマーの発見により同じように単層で基礎的研究が行われてきたが、大きな転換期は 1993 年の阪大吉野らのグループとノーベル賞受賞者であるアメリカ A. J. Heeger らのグループがそれぞれ報告した、n 型半導体フラーレン (C60) と p 型半導体ポリマーを混合した『バルクヘテロ接合』の開発が挙げられる。『バルクヘテロ接合』については次節で詳細を述べるが、この p 型半導体と n 型半導体を混合する手法は無機材料では考えられない手法であり、有機材料ならではのものである。このバルクヘテロ接合は、ポリマーだけではなく真空蒸着による低分子系太陽電池でも、共蒸着の

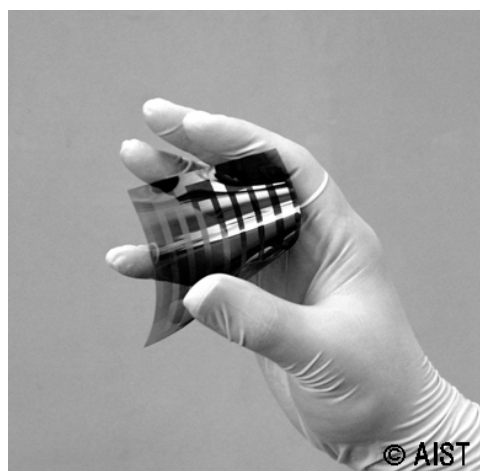


図1 有機薄膜太陽電池

手法をもちいて形成することが可能である。共蒸着の手法は 1993 年阪大平本らのグループにより開発され、ポリマー系よりも早くバルクヘテロ接合の概念を提唱しており、低分子系からバルクヘテロ接合の研究開発は始まっているのである。バルクヘテロ接合の形成により、太陽電池の高性能化が図られ、現在では 5%を超えるデバイスも報告されており注目が集まっている。

バルクヘテロ接合とは

有機薄膜太陽電池は、厚さ 100nm つまり約 100 分子層からなる光電変換デバイスである。これは、無機材料シリコンからなる太陽電池は数 μm であることを考えると薄いに薄いデバイスである。太陽光などの光が入射すると、有機薄膜中に励起子が発生し膜中で拡散していく。電荷分離は、p 型半導体分子もしくは p 型半導体ポリマーと n 型半導体分子が分子レベルで形成する p-n 接合により行われる。励起子は p-n 接合界面で電荷分離され、分離した電子と正孔はそれぞれの電極へ移動し発電が行われる。この p-n 接合は、分子レベルの厚さ程度しか形成できず、実用化されているシリコン系の太陽電池と比較し数桁以下

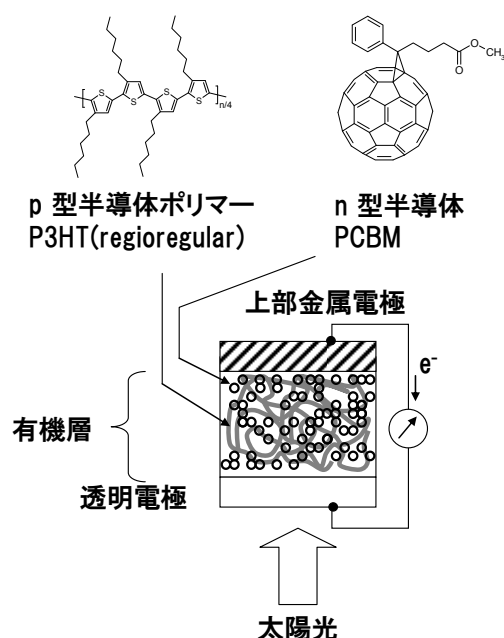


図 2 ポリマー系有機薄膜太陽電池の構造

の厚さとなる。単純に p 層と n 層を積層した p-n 接合型有機薄膜太陽電池では、太陽電池として利用可能な光電変換（光起電流）を十分に得ることができず、有機薄膜電池の高効率化には接合界面面積の増大が必要不可欠であった。その手法として取り入れられたのが図 2 に示すバルクヘテロ接合構造である。接合界面を増大させるには、接合界面構造を平面構造（2 次元）から立体構造（3 次元）にすることにより達成可能である。このような立体構造を構築するには、図 2 のように共役ネットワークや、分子同士の会合（凝集もしくは結晶化）を使いある程度の相分離を促すことが必要である。共役ネットワークや相分離ネットワークを形成することにより、電荷分離したキャリアがネットワークを通して電極までスムーズに運ぶことができ、大きな光起電流を得ることができる。

ポリマー系有機薄膜太陽電池

スピコート法を用いるポリマー系バルクヘテロ接合デバイスは、図 2 のように p 型の共役系高分子 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と n 型フラーレン誘導体 (PCBM) を有機溶媒中で混合し、薄膜化することで p-n 接合界面の向上を達成している。高純度ポリマーを選択し、デバイス環境の影響を排除するため不活性ガスで充填されたグローブボックス中でデバイス作製とデバイス特性評価を行った。スピコート後のデバイスはポリマーとフラーレン誘導体が均一に分散してキャリアネットワークが不十分な状態にあるので、熱アニーリング処理によるポリマーとフラーレン誘導体の相分離を用いたキャリアネットワークの再構築を行った。ここでは、熱アニーリング処理の効果について紹介する。図 9 は擬似太

陽光 (AM 1.5G, 100mW/cm², 1sun) を連続照射したときのデバイスの光電流の時間変化を示したものである。室素中で測定を行っているので酸素や水による劣化ではなく、熱アニーリング処理による内部構造の変化があらわれている。未熱アニーリング処理のデバイスは時間とともに光起電流が低下してしまうが、熱アニーリング処理を行うと光起電流の低下が著しく抑えられ、経時変化がなくなった。このことから、熱アニーリング処理により光電変換層の内部構造がよりスムーズにキャリア輸送が行われるように変化したと考えられる。

P3HT:PCBMブレンド型の変換効率3%台の受光面積1cm²セルを用いて、室素雰囲気中30℃での連続光照射下50時間における耐久性の評価を行ったところ、相対効率低下は約60%であった。ただし、劣化したセルは熱アニーリング処理を行うことにより相対効率低下10%以下まで性能が回復することがわかった。

劣化はVocとフィルファクター(FF)の低下が支配的であり、Jscには顕著な低下が現れなかった。また、I-V特性の測定と同時に、IPCEスペクトルの測定も行った。劣化にともなうスペクトル形状の大きな変化はみられず、これはJscがあまり低下しないことと矛盾しない。すなわち、光照射によって発電層内分子の分解は生じていないものと考えられる。一方、大気暴露下で同様に耐久性の評価を行ったセルでは、熱アニーリング処理でも回復不能な成分が存在したが、IPCEスペクトルの形状には大きな変化は現れなかった。したがって、この場合も発電層内分子の分解は生じていないものと考えられる。

これらの結果から、熱アニーリング処理で回復可能な劣化は、有機層中あるいは有機層/電極界面におけるキャリアトラップによって生じるものと考えられる。また、大気暴露下で生じる不可逆的な劣化は、電極やバッファ層の酸化によって生じるものと思われる。

まとめ

有機薄膜太陽電池は分子構造が少し変化するだけで、すべての太陽電池特性、光学特性、電子物性、作製法、最適構造が変わってしまう点で大変興味深い。今後、有機材料の多様性を活かしたデバイス作りを目指して開発を進めて行きたい。

謝辞

共同研究者である パナソニック電気株式会社 阪井淳氏に感謝いたします。本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO技術開発機構) から委託され実施したもので、関係各位に感謝する。

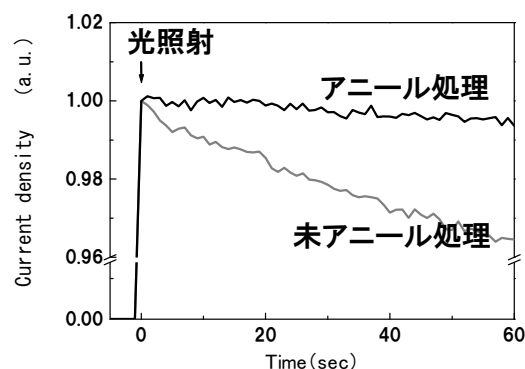


図3 ポリマー系有機薄膜太陽電池のアニール効果

発 行	大阪府立大学 21世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/index.html
第3回研究会 実行委員	内藤裕義（工学研究科） 小関史朗（理学系研究科・所長） 池田 浩（工学研究科） 八木繁幸（工学研究科）
発行日	2009 年 6 月 1 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.
