



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://www.21c.osakafu-u.ac.jp/823/>

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

第9回 研究会 有機太陽電池材料の最近の動向

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23年 6月22日(水)午後 2 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 大阪府立大学理学系研究科

大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会

参加費 無料

プログラム

2:00 ～ 2:10 開会のごあいさつ 八木 繁幸

2:10 ～ 3:00 “フラーレン誘導体を用いる有機薄膜太陽電池の開発”
大野 敏信(大阪市立工業研究所)

3:00 ～ 3:50 “色素増感太陽電池の開発”
昆野 昭則(静岡大学)

(休憩)

4:00 ～ 4:50 “高性能有機薄膜太陽電池の開発”
三宅 邦仁(住友化学)

4:50 ～ 5:40 “有機色素太陽電池の高効率化を目指した
機能性有機色素分子の開発研究”
甲村 長利(産業技術総合研究所)

5:40 ～ 5:50 閉会のごあいさつ 小関 史朗

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）	
池田 浩	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）	(客員教授)
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）	
韓 礼元	(独) 物質・材料研究機構	(客員教授)
松下武司	チッソ石油化学 (株)	(客員研究員)

第 1 期 活動の記録

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”

ー分子設計からデバイス評価までー

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” ー機能性 π 電子系の基礎と応用ー
大阪府立大学中之島サテライト講義室

大阪府立大学産学官連携フェア 2009 2009 年 9 月 28 日

分子エレクトロニックデバイス研究所の紹介

大阪産業創造館

第 4 回研究会 10 月 6 日（火）16:00～17:00

Biocidal Conjugated Polyelectrolytes: Scope, Mechanisms, and Applications
Prof. David G. Whitten (University of New Mexico)

大阪府立大学 B5 棟-1B-38

第 5 回研究会 11 月 13 日（金）午後 1 時より

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

第 6 回研究会 3 月 23 日午前 11 時より

One Step Synthesis of a Perchlorinated Cyclohexasilane from Trichlorosilane: A Route to
New Materials for Flexible Electronics

Prof. Philip Boudjouk (North Dakota State University)

大阪府立大学 B11 棟 201 号室

平成 22 年度

第 7 回研究会 6 月 11 日（金）午後 2 時より

“有機 EL の現状と今後”

大阪府立大学中之島サテライト講義室

第 8 回研究会 11 月 12 日（金）午後 1 時より

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

第 2 期 活動内容

平成 23 年度

第 9 回研究会 6 月 22 日（水）午後 2 時より

“有機太陽電池材料の最近の動向”

大阪府立大学中之島サテライト講義室

特別研究会 8 月 31 日（水）午後 3 時より（予定）

大阪府立大学サイエンスホール（A12 棟）

第 10 回研究会 11 月予定.

“RIMED シーズ発掘講演会”

大阪府立大学学術交流会館多目的ホール

平成 24 年度

平成 25 年度

RIMED 第 9 回研究会

“有機太陽電池材料の最近の動向”

開催趣旨

工学研究科 内藤裕義

当研究所第 3 回研究会では”有機太陽電池の今後と展望”と題して研究会を開催した。低コスト太陽電池の研究・開発の現状を概観するための研究会であった。低コスト太陽電池としての有機太陽電池への期待は、今回の震災に由来する原子力発電所事故により一層高まることであろう。本研究会では、長期的な有機薄膜太陽電池開発の視座に立ち、地道な研究会活動を通して、有機薄膜太陽電池開発に寄与していきたいと願っている。その一環として、今回、第一線でご活躍中に先生方をお招きし、有機太陽電池用の材料の最新動向についての研究会を企画した。

2011 年 3 月 11 日、東北・関東地方を襲った地震・津波により犠牲となられた方々のご冥福をお祈りするとともに、被災された方々においては、一日も早い復興を切に願っております。

(研究所一同より)

フラーレン誘導体を用いる有機薄膜太陽電池の開発

地方独立行政法人大阪市立工業研究所 有機材料研究部

大野敏信, 高尾優子, 森脇和之, 松元深, 伊藤貴敏, 岩井利之

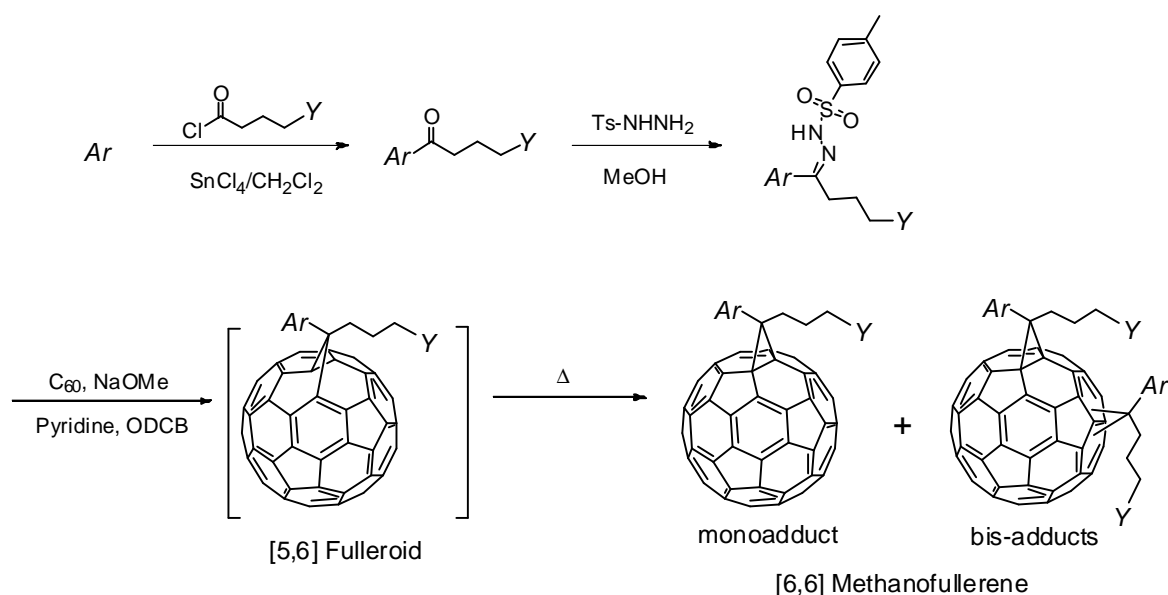
1. はじめに

太陽電池システムは化石資源の枯渇によるエネルギー危機や二酸化炭素量の増大・地球温暖化等の環境問題の解決策として重要視されている。特にシリコンベースの太陽電池は高いエネルギー変換効率を有しており現在の実用的利用の中心であるが、シリコン原料の価格の高さやその調達問題が難点となるためシリコンの薄膜化、アモルファスシリコンの利用、化合物半導体太陽電池の開発などが進められているが未だ普遍的普及には至っていない。

一方、有機太陽電池は、エネルギー変換効率は低いものの、軽量、柔軟性、予見される安価な製造コストゆえに、ポストシリコン太陽電池として注目されている。特に、Sariciftci らが、メタノフラーレンの一種である PCBM とポリ(p-フェニレンビニレン)系導電性高分子である MDMO-PPV を混錬させた活性層を有するバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池によって 2.5% の変換効率を達成したことを報告して以来、高分子-フラーレン光電変換システムはポストシリコン太陽電池の有力候補の一つとなった。このように MDMO-PPV や高い正孔移動度を有するポリチオフェン系導電性高分子 P3HT は有機太陽電池の電子ドナー材料（正孔輸送材料）として、PCBM は電子アクセプター材料（電子輸送材料）として標準的に用いられデバイスシステム・デバイス作製プロセスの改良により変換効率の増大が図られてきた。また、近年は太陽光の効率的吸収をめざしより長波長まで吸収する低バンドギャップ型ポリマーが開発されることにより 8% の効率に至るようになった。しかしながら、高分子-フラーレンシステムにおけるフラーレン材料は[60]PCBM, [70]PCBM を除いてはあまり見いだされておらず、性能を最大限に引き出すための最適な分子構造に関する設計指針はほとんど得られていない。このような観点から、当研究室では、従来型 P3HT-PCBM 系よりも高性能を有する有機薄膜太陽電池のアクセプター材料の開発を目指して、種々の PCBM 類縁体を合成し、その物性ならびに太陽電池デバイスの性能評価を行っている。

2. 新規メタノフラーレン誘導体の合成

PCBM 代替材料を開発するために、我々はまずポリマーとの相溶性に着目した。すなわち、フェニル基の代わりにチオフェン系芳香環を導入すれば、P3HT との親和性が高まることが期待される。またベンゾチオフェンやチエノチオフェンといった平面的な構造によって、キャリア移動度の向上も期待される。目的化合物の合成は Wudl らによる手法を用いた。



スキーム1 メタノフラーレン誘導体の合成

まず、スキーム1に示すように、トシルヒドラゾンを調製した。チオフェン系芳香環のFriedel-Crafts アシル化反応によって得られたケトンと *p*-トルエンスルホンヒドラジド (Ts-NNH₂) をメタノール溶媒環流温度条件下で反応させることにより合成した。次にメタノフラーレンは、塩基性環境でやや過剰量のトシルヒドラゾンの存在下、C₆₀ から合成した。酪酸メチル基 (BM 基) を有する EThCBM, BThCBM, TThCBM, es-TThCBM は、PCBM と同様、TLC によって C₆₀ と容易に識別できた。しかし、BM 基の代わりに *n*-ペンチル基 (P 基) を有する EThCP, PCP の場合、R_f 値は C₆₀ と近接しており、メタノフラーレンの極性は、明らかにメチルエステル部位によって影響を受けることがわかった。特に、PCP, EThCP の場合、R_f 値が顕著に近いため、生成物の単離には分取 GPC を使用した。

表1 合成したメタノフラーレン誘導体の収率、溶解度および第一還元電位

	PCBM	ThCBM	EThCBM	BThCBM	TThCBM	es-TThCBM	PCP	EThCP	BisEThCP
Ar									
y	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	Et	Et	Et
Yield (%)	-	-	38	39	33	42	30	35	21
Solubility (g/L)^{a)}	16.0	9.56	8.69	13.1	2.96	24.9	6.79	6.72	-
First Red. Potentials^{b)} (mV)	-1153	-1143	-1147	-1135	-	-1129	-1161	-1162	-1266

a) Solubility in CH₂Cl₂, b) 0.1 M Bu₄NClO₄/ODCB, vs. Fc/Fc⁺, 20 mV/S

3. 合成したメタノフラーレンの物性とデバイス作成後の太陽電池性能

メタノフラーレンの溶解性は、活性層のスピンコーティングによる製膜をするうえで必要であり、変換効率に与える影響も大きく重要な物性の一つである。溶解度データは、吸収スペクトルを用いる方法によって得た。結果として、メタノフラーレンは、すべてにおいて C_{60} と比較して溶解性に著しい改善が見られた。特に、メタノフラーレンに導入した BM 基の溶解性に及ぼす影響は非常に大きかった。特に BM 基を 2 個有する es-TThCBM は PCBM の 1.4 倍の溶解性を示した。これら新規フラーレン誘導体の溶解性の良いものについて ITO/(PEDOT:PSS)/(P3HT:methanofullerene)/LiF/Al で構成されるデバイスを作成し、太陽電池性能を評価した (表 2)。結果としては、総じて PCBM に匹敵する性能が得られ、PCP, EThCP が PCBM を上回る変換効率を出したことは特筆すべきことである。溶解性が高くポリマーとの相溶が期待された es-TThCBM が期待に反し PCBM を下回った。検討の結果、特に開放端電圧が減少していたため、CV 測定により還元電位を確認したところ、PCBM に比べ約 30 mV の上昇が見られた。すなわち、es-TThCBM はエステル基によって溶解度が向上したが、その電子吸引効果によって LUMO エネルギーレベルが下がり、開放端電圧を減少させたと考えられる。

表 2 種々のアクセプターを用いる太陽電池性能 (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:fullerenes/LiF/Al)

	PCBM	ThCBM	EThCBM	BThCBM	TThCBM	es-TThCBM	PCP	EThCP	BisEThCP
P3HT/fullerenes	1/0.8	1/0.4	1/0.8	1/0.8	1/0.8	1/0.4	1/0.8	1/0.8	1/0.8
J_{sc} mA/cm²	6.12	5.04	6.77	6.10	5.96	2.52	5.34	6.79	6.72
V_{oc} V	0.619	0.612	0.619	0.628	0.610	0.530	0.580	0.663	0.676
η %	2.22	1.64	2.52	2.25	2.23	0.71	1.89	2.57	2.58

4. 計算化学の利用と LUMO エネルギーの上昇

開放端電圧を向上させるには、ドナー材料の HOMO エネルギーを低くすればよい。同様に、アクセプター材料においても LUMO エネルギーを上げることが方針の一つになっている。Hummelen らは PCBM にメトキシ基などを置換して行くことで、開放端電圧が向上することを確認している。また、フラーレン上に置換基を二つ導入した bis-PCBM でも性能の向上を確認している。このように、ドナー置換基を多く入れることで LUMO エネルギーを上げられることは理解されるが、その効果は合成した後、還元電位を測定するまで予想することはできなかった。

そこで我々は、分子軌道計算によってフラーレン誘導体の LUMO エネルギーを見積もることを試みた。これまでに合成したメタノフラーレン誘導体に対し、PM3 ハミルトニアンによる半経験的分子軌道法と、密度汎関数法によるエネルギー計算を行った。その結果、半経験的分子軌道法の方が開放端電圧とよい相関を与えることが分かった (図 1)。また、エステル基の電子吸引力は予想以上に大きく影響しており、エステル基の有無が開放端電圧を上下させることが分かった。柴田らはジフェニルメタノフラーレンに複数のエステル基を置換しているが、アルコキシ基によるドナー効果を相殺し、PCBM より開放端電圧を下げる結果になっ

ている。こういった計算による結果を基に、エステル基を持たない二置換体の bis-EThCP を用いてデバイスを作成したところ、同じ二置換体の bis-PCBM を大きく上回り、約 0.8 V の高い開放端電圧が得られた（表 2）。

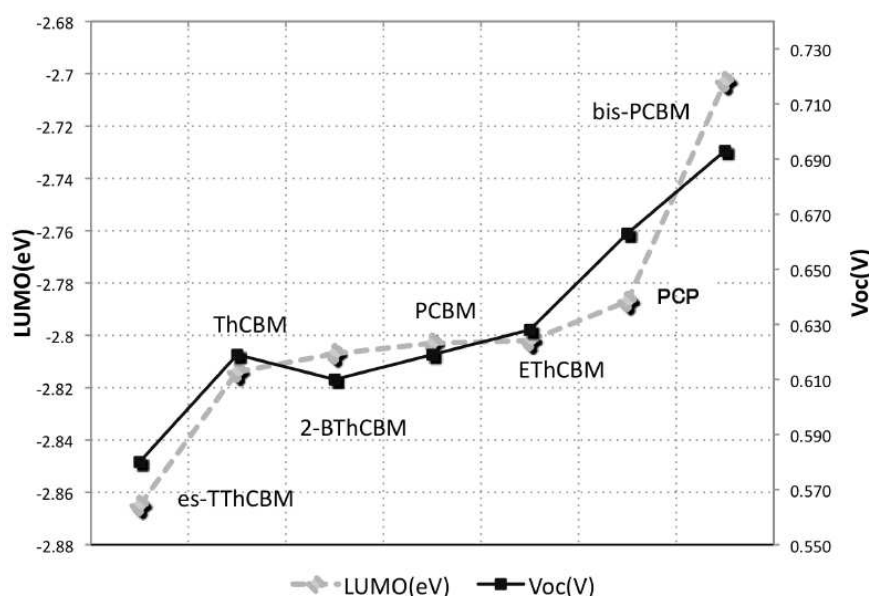


図 1 半経験的分子軌道法による LUMO 計算値と開放端電圧

このように、エネルギー順位の調整が重要なファクターとなる有機薄膜太陽電池においては、計算化学による分子設計が有用であり、合成ターゲットの選定、構造最適化などの研究コストを削減することができる。しかしながら、材料の結晶性や溶解性の設計は勘や経験に頼らざるを得ず、「作ってみなければ分からない」のが現状である。更には、バルクヘテロ接合型太陽電池ではドナー材料とアクセプター材料の相分離構造が重要であり、単に混ぜればよいという訳ではないことが分かっている。こうした相溶性や材料の相性の問題には何らかの指標を与えることが必要であり、計算化学による数値化が一つの方策となると考えられる。

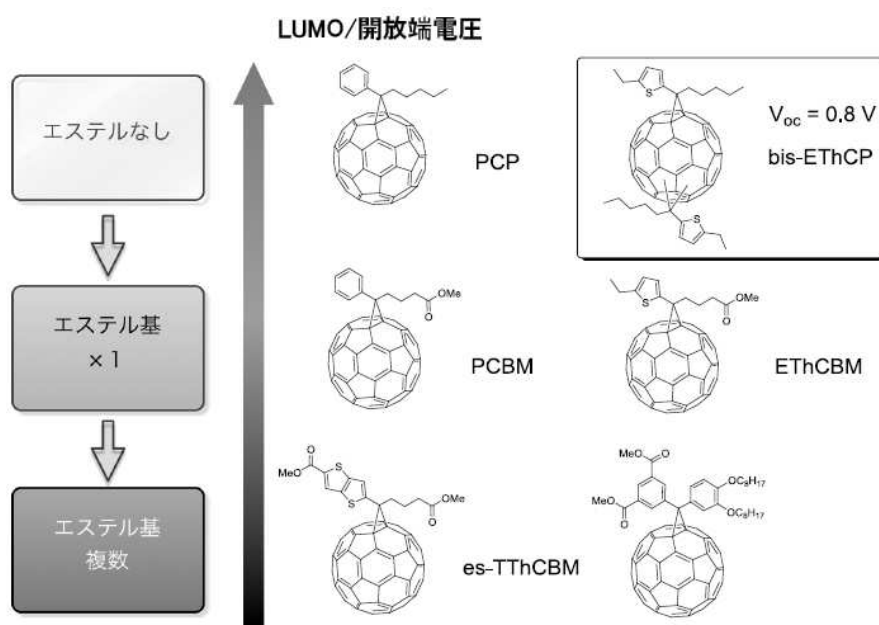


図 2 エステルの有無と開放端電圧

色素増感太陽電池の開発

静岡大学創造科学技術大学院 昆野昭則

E-mail: tsakonn@ipc.shizuoka.ac.jp

1. はじめに

色素増感太陽電池は、低コスト、低環境負荷の次世代型太陽電池として注目されている。色素増感太陽電池のうちアモルファスシリコン太陽電池と同等の12%近い変換効率を得られているのは、電解液を用いる湿式（いわゆるグレッツェル型）太陽電池である¹⁾。一方、実用化にあたっては、安全性、耐久性の面から電解液および腐食性のヨウ素を使用しない固体型色素増感太陽電池の開発も進められているが、湿式系に比べて光電変換効率が低く、これを向上させることが最大の課題となっている。本講演では、色素増感太陽電池の現状について概観し、実用化の観点から注目される固体化の現状と将来展望を中心に概説するが、ここでは発表者の専門である固体化について記述する。

いまのところ、色素増感型太陽電池における電解液の固体化には、大別して1) 電解液をゲル状固体化する方法、2) 有機ホール輸送層を用いる方法、3) p-型半導体を用いる方法の3通りのアプローチがある。これらのうち3)のp-型半導体を用いる方法は、腐食性のヨウ素を含まず、有機ホール輸送層に比べて高い電導性も期待できる。しかし、実際には多孔質酸化チタン電極とのコンタクトおよび内部への充填の問題があり、高い変換効率を実現できる材料が限られているのが現状である。比較的高い変換効率を示す完全固体型色素増感太陽電池の例としては、p-型半導体としてヨウ化銅（CuI）結晶を用いて変換効率4%を達成したとする Tennakone らの報告がある^{2,3)}。ここでは、このCuIを用いる固体型色素増感太陽電池の高性能化について概説する。

2. ヨウ化銅を p-型半導体層とする固体型色素増感太陽電池

このセルは、多孔質 TiO₂ 電極 / 色素 / CuI 層からなり、概略を図1に示した。また CuI の価電子帯レベルは図2に示すとおり、TiO₂ および N3 色素との組合せにおいて、満足すべき条件を満たしている。色素増感太陽電池の最大の特徴である、多孔質 TiO₂ 電極による高い比表面積を活かしつつ、光電変換性能を低下させることなく固体化を実現するために、2つの重要なポイントがある。第一に、多孔質 TiO₂ 電極と FTO(フッ素ドープ SnO₂) 透明電極の間に、短絡防止層を挿入することである。p-型半導体を用いる固体型色素増感太陽電池では、p-型半導体層が多孔質 TiO₂ 層内を貫通して透明電極と短絡する可能性があり、短絡してしまうと光電池として働かない。これを防ぐために、緻密な短絡防止層を多孔質電極と透明電極の間の下地層として挟み込むことが必要になる。この層は、厚すぎると電池の内部抵抗として働き光電流を低下させてしまうので、できるだけ薄く（100 nm 以下）するのが望ましい。第二に、多孔質 TiO₂ 薄膜中への p-型半導体層の充填の問題がある。一般的な蒸着、CVD 等では、多孔質電極の空孔を十分に満たすことができないため、変換効率が低いものしか得られない。

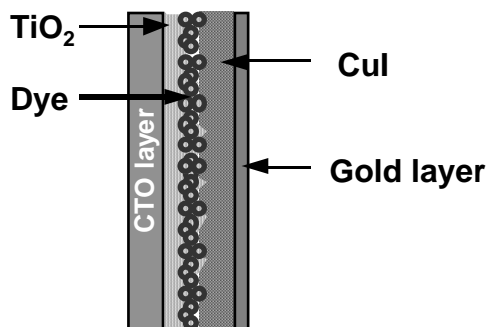


図1 TiO₂/Dye/CuI 型色素増感太陽電池の構造

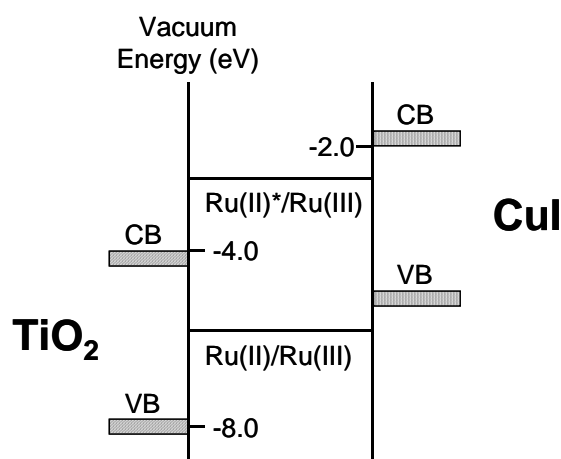


図 2 TiO₂, N3 色素, CuI のエネルギーレベルの概略

3 .有機色素を用いる固体型色素増感太陽電池および酸化チタン電極の酢酸マグネシウム処理による高効率化

固体型色素増感太陽電池では，ホール輸送層の低い導電性がネックとなって TiO₂ 膜厚を上げられないという問題があった。これに対して，吸光係数の大きな有機色素を用いることにより，2 μm 以下の TiO₂ 膜厚でも十分な可視光領域の吸収が可能になり，変換効率の向上が図られている。最近，芳香族アミンをホール輸送剤とする固体型色素増感太陽電池で，セルの変換効率を 4.1% まで向上できることも報告されている⁴⁾。固体型 CuI セルの効率が湿式セルと比べて低い原因の一つとして，TiO₂ 膜の膜厚を厚くすると CuI 層の充填が不十分になるため，膜厚を厚くして色素吸着量を増やすのが難しいことがあげられる。そこで，少ない色素吸着量でも高い J_{sc} が得られるように，吸光係数の大きな有機色素を用いることでこの問題の解決を試みた。有機色素には色素増感太陽電池用に開発された，インドリン系色素（三菱製紙）およびクマリン系色素（林原生物化学研究所）を用いた。クマリン色素(NKX2677)およびインドリン色素(D149)を用いて作製した固体型色素増感太陽電池の結果について I-V 特性および諸特性データを図 3 および表 1 に示した。Ru 錯体色素(N3)と比較すると NKX2677 色素、D149 色素ともに高い光電流が得られた。これは色素の吸光係数が高いことが反映されているためであると考えられる。インドリン誘導体色素のなかでも，最も良い性能を示した D-149 色素について，最適化を行った結果，変換効率 4.2 % という CuI を用いる固体型有機色素増感太陽電池としては，これまでの最高値が得られている（図 4）⁵⁾。

表 1 種々の色素を用いた TiO₂/ Dye/CuI 型色素増感太陽電池の諸性能

	Voc	Jsc	FF	Eff
	[V]	[mA/cm ²]	[-]	[%]
(a) N3	0.43	10.7	0.45	2.1
(b) NKX2677	0.43	13.7	0.37	2.2
(c) Mg(OAc) ₂ NKX2677	0.59	12.9	0.53	4.0
(d) D149	0.53	12.7	0.50	3.4
(e) Mg(OAc) ₂ D149	0.59	6.6	0.61	2.4

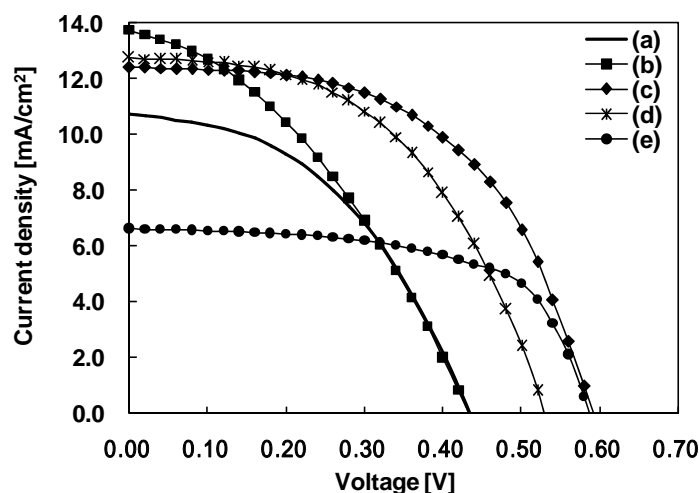


図3 TiO₂/Dye/CuI 固体型色素増感太陽電池の電流 - 電圧特性

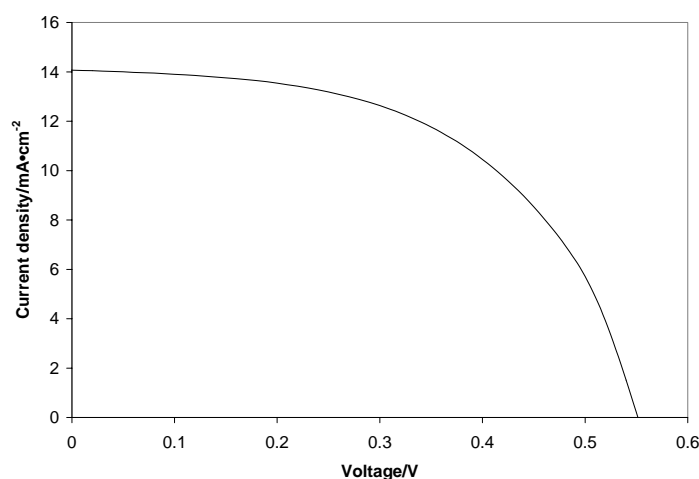


図4 TiO₂/D-149 dye/CuI 固体型色素増感太陽電池の電流 - 電圧特性

($J_{sc} = 14.1 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 551 \text{ mV}$, $FF = 0.54$, $\eta = 4.2 \%$)

4．酸化チタン多孔質薄膜の開孔径増大による高効率化

再現性の高いスクリーンプリント法を採用して、固体型用に開孔径の大きな多孔質 TiO₂ 層を作製した。市販のスクリーンプリント用 TiO₂ ペースト 18NR (粒径~20 nm, 触媒化成(株))、TiO₂ 粒子 P25 (粒径 20 ~ 30 nm 日本アエロジル(株))を主原料として調製したペーストにポリエチレングリコール(PEG)を添加しスクリーンプリント法で積層させた。PEG を添加することで、焼成時に多孔質 TiO₂ 層内部で PEG が分解されガスが発生する。それによって多孔質 TiO₂ 層の多孔度及び開孔径が増加させ、CuI の充填が容易な多孔質 TiO₂ 層を作製することを目的とした。作製した多孔質 TiO₂ 層の表面 SEM 画像を観察すると、18NR の表面では開孔径が最大で 40 nm であり、20 nm 以下の粒子が緻密に均一分布し、半透明であった。2 wt% の PEG 溶液を添加したペーストで作製した作用電極の開孔径は 200 ~ 300 nm であった。5 wt% の作用電極では、300 nm 以上の大きな開孔径が観察された。この各作用電極を用いて固体型 DSSC を組み立て、電池性能を評価した(表 2)。18NR と 2 wt% を比較してみると全てのパラメーターが向上した。

PEG を添加して多孔質層の多孔度及び開孔径を増加させたことで、光捕集効率の向上や十分な CuI 充填が行われたことが要因であると考えられる。現時点での最適条件として、2 wt% + 5 wt% の層を積層させることにより色素吸着量や CuI の充填が改善され、2 wt% (4 μm) よりも、2 wt% + 5 wt% (4 μm) の作用電極のほうが J_{sc} 、FF を向上させることができ $V_{\text{oc}} = 0.62\text{ V}$, $J_{\text{sc}} = 10.7\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 0.56$, $\text{Eff} = 3.75\%$ となった。

表2 スクリーンプリント法により作製した TiO_2 多孔質薄膜電極を用いた $\text{TiO}_2/\text{D149}/\text{CuI}$ セルの諸特性

	Thickness [μm]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [-]	Eff [%]
18NR	4	0.49	5.07	0.47	1.14
2wt%	2	0.64	8.81	0.62	3.48
	4	0.61	9.49	0.51	2.95
2wt%+5wt%	4	0.62	10.7	0.56	3.75

5. 電気伝導度向上による光電変換効率の向上

チオシアン酸銅 (CuSCN) は CuI に次いで無機固体型色素増感太陽電池に用いられる p 型半導体であるが、CuI に比べて電気伝導度が低いために種々のドーパントを添加する必要がある。 $(\text{SCN})_2$ や $(\text{SCN})^{3-}$ 塩等がドーパントとして使用されるが、不安定で扱いが難しい。最近、安定で

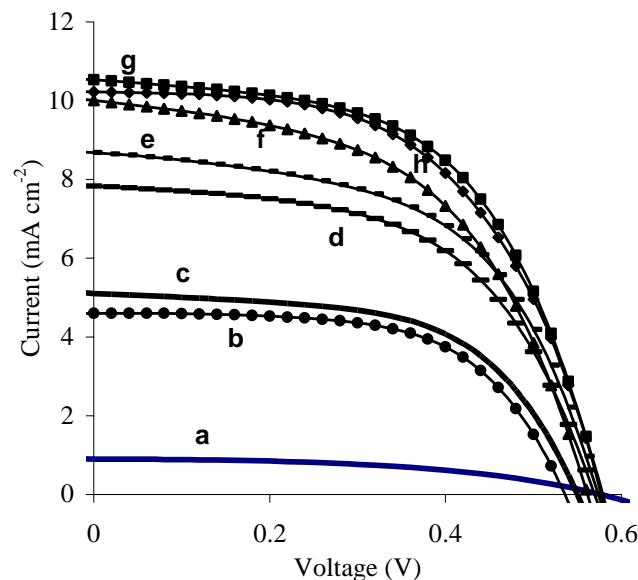


図5 $\text{TiO}_2/\text{N719}/\text{CuCNS}$ 固体型色素増感太陽電池の電流 - 電圧特性。a-h は CuCNS, $\text{Et}_3\text{NHSCN}/\text{Pr}_2\text{S}$ 溶液調製後の経過時間に対応 (カッコ内の数値は、CuSCN 薄膜の電気伝導度/ S m^{-1})。 (a) CuCNS 溶液調製直後, (b) 1 日 (0.064), (c) 3 日 (0.103), (d) 5 日 (0.399) (e) 10 日 (0.509), (f) 15 日 (0.716), (g) 20 日 (1.009), (h) 30 日 (1.101)。

容易に合成できる THT (triethylammonium hydrothiocyanate) を CuCNS に添加して空気中に一定期間保存することにより酸化が進み電気伝導度を向上できることを見出した。条件を最適化することで TiO₂/N719/CuSCN 固体型色素増感太陽電池としてはこれまでの最高効率 (3.39 %) を達成した (図 5)⁷⁾。

6 . おわりに

p-型半導体であるヨウ化銅を Gratzel セルの電解液の代わりに用いることにより, 色素増感太陽電池の全固体化が可能となり, 疑似太陽光 AM-1.5 照射条件でのエネルギー変換効率も 4 % 以上まで向上させることが可能となっている。今後は, ヨウ化銅の最適化はもちろんのこと, 固体 p 型半導体層形成のプロセスの検討と併せて, 他の p 型半導体材料も探索していく必要がある。一方, 固体化のメリットとして耐久性の向上が期待されているが, これまでは効率が低かったこともあり本格的な耐久性試験は行われていない。実際, 耐久性が高いという報告⁶⁾がある一方で, 劣化の問題を指摘する報告⁸⁾もあり, 既に先行している湿式色素増感太陽電池の耐久性試験と同レベルでの試験により耐久性の高さを実証することが重要になるだろう。

参考文献

- 1) M. Gratzel, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1788 (2009).
- 2) K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, et al., *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 1689 (1995); **11**, 1737 (1996); **12**, 128 (1997).
- 3) K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 1492 (1998).
- 4) L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, and M. Gratzel, *Adv. Mater.*, **17**, 813 (2005).
- 5) A. Konno, G. R. Asoka Kumara, S. Kaneko, B. Onwona-Agyeman, K. Tennakone, *Chem. Lett.*, **36**, 716 (2007).
- 6) X.-T. Zhang, T. Taguchi, H.-B. Wang, Q.-B. Meng, O. Sato and A. Fujishima, *Res. Chem. Intermed.*, **33**, 5-11 (2007).
- 7) E.V.A. Premalal, G.R.R.A. Kumara, R.M.G Rajapakse, M. Shimomura, K. Murakami and A. Konno, *Chem. Commun.*, **46**, 3360 (2010).
- 8) P.M. Sirimanne, H. Tributsch, *Mater. Chem. Phys.*, **99**, 5-9 (2006); *Sol. Ener.*, **81**, 535-539 (2007).

高性能有機薄膜太陽電池の開発

三宅 邦仁,

住友化学株式会社 筑波研究所, 茨城県つくば市北原 6 番,

miyakek3@sc.sumitomo-chem.co.jp

住友化学は、高分子有機EL(PLED)や有機トランジスタ等の有機エレクトロニクス関連へ適用できる共役系高分子材料の開発に力を入れており、PLEDの研究開発では、CDTやDowの技術を買収するなど、世界をリードしている。ここ数年、当社は、PLEDで蓄積した技術を活用できる次の展開として、高性能有機薄膜太陽電池(OPV)の開発にも取り組んでおり、本講演では、その内容を紹介する。

OPVは、塗布印刷を用いたRoll to Rollプロセスを用いることで、現在主流のシリコンよりも飛躍的に安価にできる可能性のある太陽電池として期待され、世界的な研究も活発化している。ところが、OPVの効率は、シリコン系太陽電池などと比べてまだ低く、実用化には、更なる高効率化が必要な状況にある。

OPVの高効率化の鍵を握るのは、OPVの光電変換層に用いられる共役系高分子であるが、これまでに培ったPLEDでの共役系高分子開発の材料ライブラリーや合成ノウハウを生かし、独自の共役系高分子を開発した結果、OPVとしては世界最高レベルの効率6.5%を2008年の早期に達成した。

更なる高効率化の鍵となる、より長波長に吸収を持つ材料の開発にも取り組んでいる。分子設計の指針としては、ドナーユニットとアクセプターユニットの組み合わせによる分子内CT相互作用、より平面性の高い分子設計をコンセプトに検討を進めている。分子軌道計算による高精度の吸収波長予測手法も確立済みである。これらの手法を用いて、更なる高効率化が期待できる900nm付近の長波長域に吸収を持つ新材料の開発にも成功し、従来の性能を上回る7.2%を達成した。

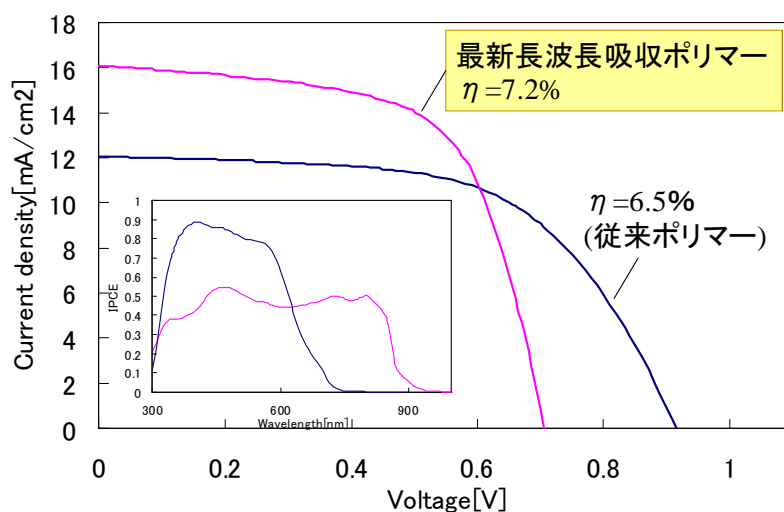


図1 独自材料を用いた OPV の I-V 特性

また、励起子拡散、p/n界面での電荷分離、キャリア移動というOPVの発電機構から、ポリマーのポテンシャルを最大限発揮させるには、最適なモルフォロジー制御が重要である。当社は、TEMによるモルフォロジー観察像を画像処理することで相分離サイズを定量化することに成功し、予想通り、モルフォロジーに最適点があることを確認した（図2）。また、様々な溶解度パラメーター（SP値）を持つ溶媒を用いたモルフォロジー制御技術の確立にも成功している。この知見を、長波長吸収新材料にも適用し、更なる高効率化を図っているところである。

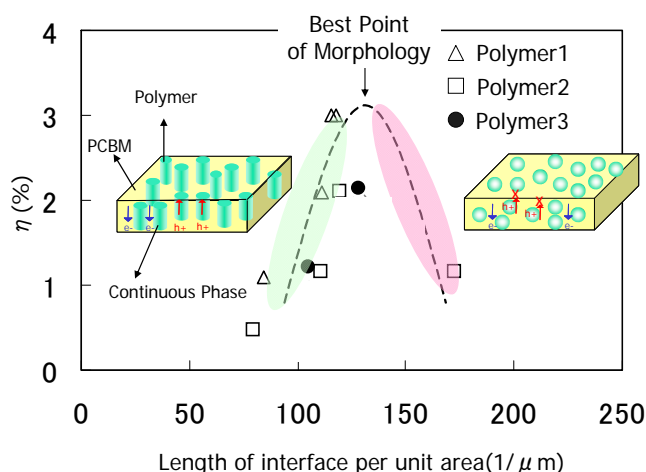


図2 モルフォロジーと効率との関係

実用化に向けた検討にも着手しており、フレキシブル基板を用い、かつ、Roll to Rollに適した塗布印刷を用いた製造方法についても検討している。PLEDにおけるインクジェット等による塗布印刷やインク調製技術の知見を生かし、Roll to Rollに適用可能な印刷手法にて集積タイプのフレキシブルOPVの作成にも成功した（図3）。

今後は、耐久性の向上にも取り組み、早期に実用化を実現したいと考えている。

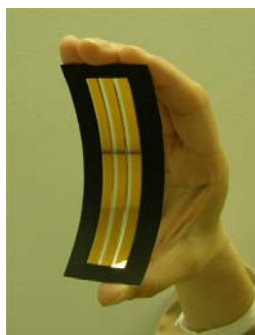


図3 フレキシブル OPV 試作例

甲村 長利

産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター

1. はじめに

1-1. 色素増感太陽電池

色素増感太陽電池は、1991年にスイスのグレッツェルらが多孔質酸化チタン電極・ヨウ素レドックス・ルテニウム錯体色素を用いて比較的高い太陽エネルギー変換効率（7%）を達成して以来、次世代太陽電池の一つとして注目されており、国内外を問わず様々な研究機関において基礎研究や実用化を目指した開発研究が行われている。最近では、実験室レベルの小面積セルにおいて11%を超える太陽エネルギー変換効率が報告されており、また実用化に向けた開発においては様々な大面積モジュールが様々なメーカーから提案・試作されている。

図1に示すように、色素増感太陽電池デバイスの構成は主に、透明導電性基板、多孔質酸化チタン薄膜電極、光吸収材料である色素、レドックスイオンを含む電解液、および対向電極に分けられ、それぞれの構成要素がデバイス性能である光電変換効率の良し悪しを決定づける重要な因子となっている。増感色素は太陽電池特性を決定づける最も重要な構成要素の一つである。一般には、ルテニウム・ビピリジル錯体色素が色素増感太陽電池の光増感剤として使用される。最近では希少金属であるルテニウムを含まないメタルフリーな有機系色素の開発研究が盛んになってきており、例えばクマリン系有機色素やインドリン系有機色素が挙げられ、それを用いた色素増感太陽電池の光電変換特性が大幅に向上してきている。有機系色素の特徴としては、①資源的制約が少ない、② π - π^* 遷移による高いモル吸光係数を有する、③構造が多様で、修飾や改良がしやすいなどが挙げられる。

しかしながら、有機色素を用いた色素増感太陽電池の光電変換効率は、ルテニウム錯体色素を用いた系に比べて低いのが現状である。その一つの原因として考えられるのが、酸化チタン薄膜電極に注入された電子とヨウ素レドックスイオンとの再結合が起こりやすく、それにより開放電圧が低下してしまうことである。さらに π 共役系を持つ有機色素分子は低分子会合しやすく、酸化チタン電極への電子注入効率の低下をきたし、変換効率を低下させる原因にもなる。

1-2. カルバゾール系色素

色素増感太陽電池に用いられる色素において、ルテニウム錯体色素や有機色素に共通な必要条件として、①幅広い波長領域の光を効率良く捕集するための可視光領域の光吸収、②電子移動過程を考慮した最適な HOMO-LUMO レベルの調整、③酸化チタンへ吸着するためのアンカー基の存在、が挙げられる。有機色素に関しては、①の条件についてドナー・アクセプターを π 共役系電子伝達により連結させることにより達成しており、細長い分子構造をしている。②の条件においては、ドナー・アクセプターの選択により HOMO-LUMO レベルの調整を行っており、有機色素においてはトリフェニルアミン誘導体や

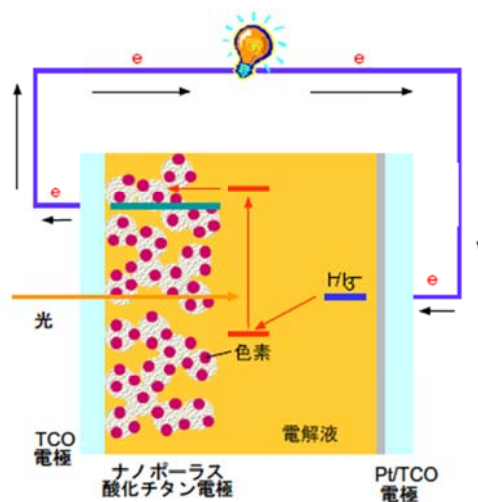


図1. 色素増感太陽電池の構造

インドリン誘導体などのようなアニリン骨格がドナーとして一般的に用いられる。

我々は、有機色素の長所を生かしつつ上記の問題を克服する目的で、カルバゾール骨格を電子ドナーとし、電子伝達部位にオリゴチオフエン、吸着基にシアノアクリル酸を用い、オリゴチオフエン上にヘキシル基を導入した機能性有機色素を開発した（図1）。その光電変換特性の特徴は、オリゴチオフエン上のヘキシル基によるブロック効果による開放電圧の向上である。これまでの有機色素を用いた太陽電池セルにおいては、酸化チタンに注入された電子のレドックスへの再結合による開放電圧の低下が避けられず、それを防ぐ目的で、コール酸などの共吸着体を色素吸着時に混合して用いていた。我々が開発した有機色素は、その分子構造の特徴より共吸着体の役割をその色素分子自身が保持しており、共吸着体を用いることなく電子寿命ならびに開放電圧を向上させることができる。このことは有機色素開発において世界で初めての例であり、分子構造変換による機能性有機色素開発の先駆けともなった。現在開発されている有用な有機色素には何らかの形でアルキル基が導入されたものが主流となっている。

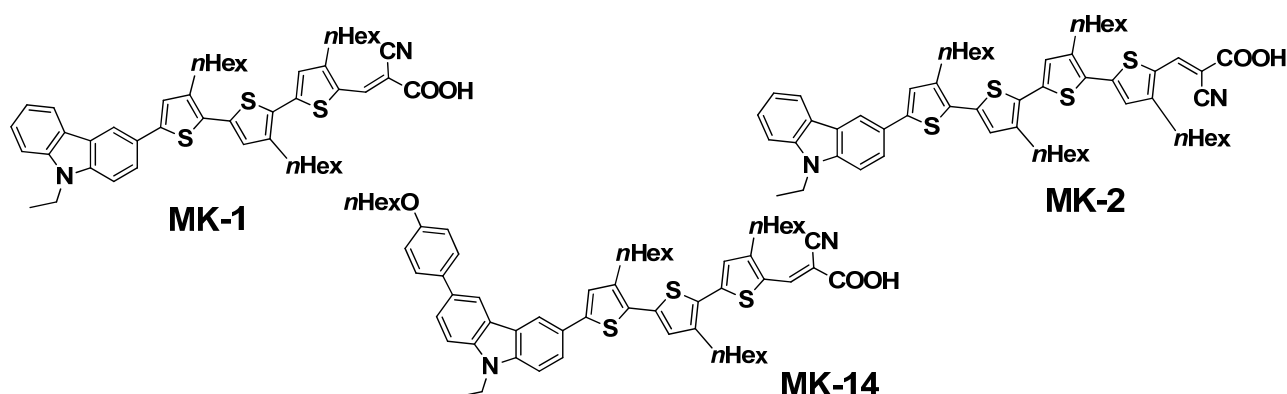


図1. カルバゾール系有機色素の分子構造

2. オリゴチオフエン上のアルキル基の長さによる影響

我々はこれまでに、オリゴチオフエン上のヘキシル基によるブロック効果、すなわちヨウ素レドックスの酸化チタンへの接近を物理的に妨げることにより、酸化チタンに注入された電子の再結合を抑制し、開放電圧の向上を実現した。色素の吸着密度ないしは被覆率を向上させることができれば、さらに性能の良い太陽電池セルの開発ができると考えられる。そこで酸化チタン表面の色素の吸着状態に着目し、アルキル基のブロック効果を持ちつつ自己組織的に色素分子が密に酸化チタン上に吸着するような機能を新規色素に持たせることをコンセプトとし、アルキル基の長さを変えたカルバゾール系有機色素を設計した（図2）。

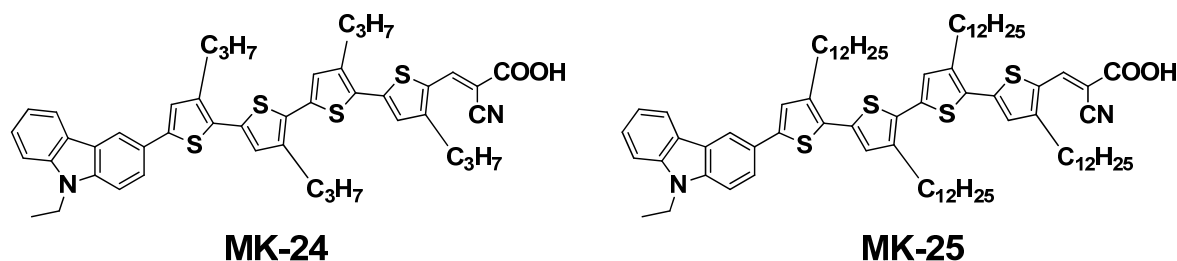


図2. MK-24 および MK-25 の分子構造

ヘキシルチオフエンの代わりにプロピルチオフエンないしはドデシルチオフエンを出発原料とし、以前の方法（NBS によるブロモ化反応、Suzuki カップリング、Vilsmeier 反応および Knoevenagel 縮合反応）

を用いて **MK-24** (プロピル) および **MK-25** (ドデシル) を合成した。これらの色素を吸着させた酸化チタン電極、白金をスパッタリングさせた透明導電性ガラス基板対極、封止 (熱可塑性) フィルムおよび電解液を用いて封止セルを作製した。電解液の組成は一般的に用いられる有機溶媒系 (0.6 M 1,2-dimethyl-3-*n*-propylimidazolium iodide (DMPImI) + 0.1 M lithium iodide (LiI) + 0.05 M iodine (I₂) + 0.5 M 4-*t*-butylpyridine (TBP) のアセトニトリル溶液) を使用した。図 2 に I-V カーブおよび IPCE スペクトル、また光電変換特性の詳細を表 1 に示す。

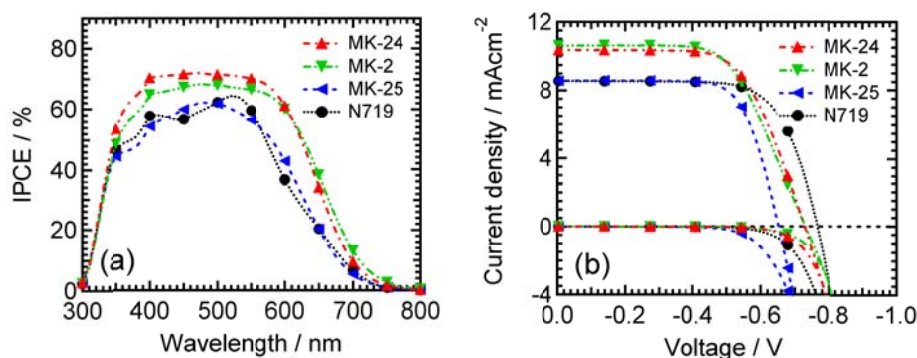


図 3. 各色素を用いた色素増感太陽電池の(a)IPCE スペクトルおよび(b)I-V カーブ

表 1. 各色素を用いた太陽電池セルの光電変換特性^a

Dye	Alkyl	λ_{abs}^b / nm (ϵ / $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Γ^c / $10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$	J_{SC} / mA cm^{-2}	V_{OC} / V	FF	η / %
MK-24	C3	470 (4.0)	2.5	10.3	0.729	0.65	4.9
MK-2	C6	473 (3.8)	1.9	10.6	0.733	0.62	4.8
MK-25	C12	480 (4.0)	0.7	8.57	0.652	0.72	4.0
N719	-	-	-	8.56	0.764	0.70	4.6

^a Incident light: AM 1.5G (100 mW cm^{-2}) with a mask and without an anti-reflection film, TiO₂ electrode: around 4.5 μm , ^b UV spectrum of each dye was measured in a 20%THF-toluene solution through the 1 mm cell, respectively. ^c Γ is the surface concentration of the dye on the TiO₂ film.

酸化チタン電極への吸着量を比べてみると、アルキル基が長くなるにつれ吸着量が減少していることがわかる。すなわちアルキル基が短くなるにつれ色素分子間の距離が狭まり、密に色素吸着していることが予想される。またドデシル基を有する **MK-25** の短絡電流密度および開放電圧の減少についても、吸着量の減少に起因していると結論づけることができる。これらの結果より、オリゴチオフェン上のアルキル基の長さを調整することにより酸化チタンへの色素吸着量および酸化チタン表面の色素による被覆率を制御することができるといえる。光電変換効率を向上させるための最適なアルキル基の長さが存在することがわかった。

3. オリゴチオフェン骨格を持つ有機色素の光安定性

色素増感太陽電池の耐久性や長期安定性については、電極や電解質など、様々な要因が考えられるが、デバイスの心臓部とも言える増感色素の安定性は最も重要である。太陽電池セルを作製した直後で高い光電変換効率を示すものであったとしても、光照射によって分子構造が変化もしくは分解されてしまう色素であれば、太陽電池セルの長期安定性は望めない。

色素増感太陽電池の発電メカニズムによると、最初の過程では、光照射によって基底状態にあった色

素が励起状態になり、励起電子が半導体電極に注入される。この電子注入過程は 100 fs 以内という超高速で起こるため、ただちに色素カチオンが生成する。次いで色素の周りに接する電解液に存在するヨウ素レドックス（I⁻イオン）から電子を受け取り、基底状態の色素が再生成する。その電子移動速度はおよそ 100 ns ~ 1 μs 程度であることがわかっている。したがって、光照射（反応）中、色素カチオンとして存在している時間があり、色素の分解を防ぐためには、その時間帯において色素カチオンは安定に存在し続ける必要がある。そこで我々は、光照射によって生成する色素カチオンの安定性に注目し、色素増感太陽電池用の種々の色素を用いて光照射における安定性の検証を行った。

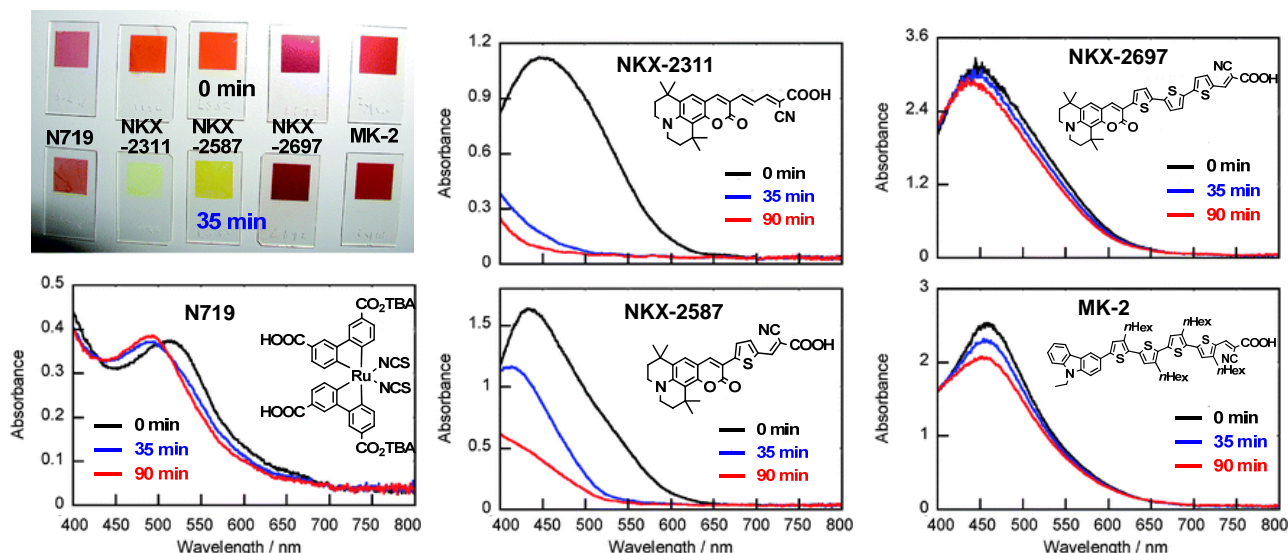


図4. 各色素の可視光照射によるUVスペクトル変化

用いた色素は、図8に示すように、ルテニウム錯体色素の代表格である **N719**、さらに3種のクマリン系色素 **NKX-2311**, **NKX-2587**, **NKX-2697** とカルバゾール系色素 **MK-2** であり、ガラス上に酸化チタンナノ粒子を焼成した基板にそれぞれの色素を吸着させ、可視光照射下における色の変化および紫外・可視吸収スペクトルの変化を観測した。クマリン系色素 **NKX-2311** および **NKX-2587** は、光照射によって色が極端に変化しており、紫外・可視吸収スペクトルの変化からも、色素が分解していることがわかる。ルテニウム錯体色素 **N719** においては、顕著な色の変化が見られなかったにもかかわらず、光照射後、紫外・可視吸収スペクトルの吸収極大の短波長側へのシフトが見られた。これは配位子であるチオシアネート基の脱離によるものと帰属することができる。一方、クマリン系色素 **NKX-2697** およびカルバゾール系色素 **MK-2** に関しては、顕著な色の変化が見られず、また吸収極大ピークの若干の減少があるものの、紫外・可視吸収スペクトルの変化もそれほど大きくなく、可視光照射に対して耐久性があることがわかった。過渡吸収分光法により、生成した色素カチオンのスペクトルを観測すると、可視光照射に比較的安定であった色素においては、カチオン（正電荷）がオリゴチオフェン上に非局在化していることがわかり、それが色素カチオンの安定化に寄与していることが推測された。

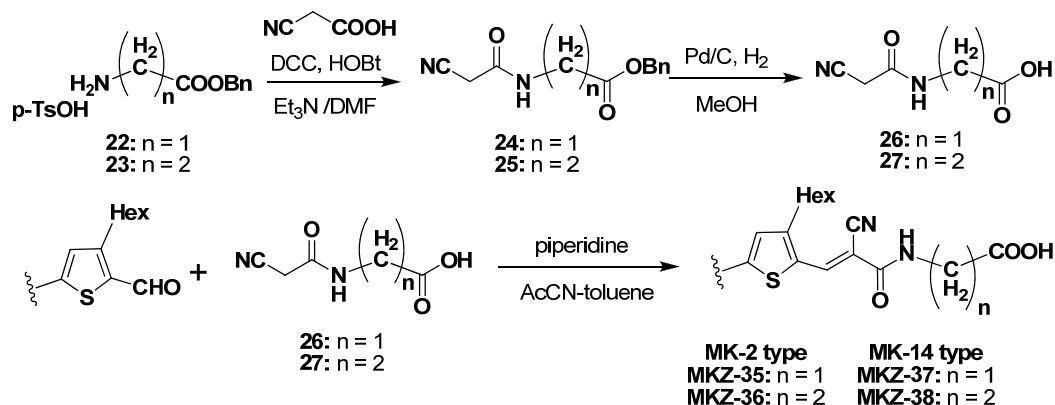
4. プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池への応用

(ペクセル・テクノロジーズ社との共同研究)

一般に多孔質構造を持つ酸化チタン電極の作成条件として、500℃での焼成による粒子同士の密着が必要であるため、ガラスを用いた透明導電性基板を使用する。最近、低温（120℃）にて焼成可能な酸化チタンペーストが開発され、フレキシブル性のあるプラスチック基板を用いた軽量色素増感太陽電池の

作製も可能となってきた。しかしながら、プラスチック型色素増感太陽電池に用いる低温焼成型酸化チタンに適した増感有機色素がこれまで存在せず、もっぱらルテニウム錯体色素を用いていた。そこで今回開発した有機色素 **MK-2** を用いてプラスチック型色素増感太陽電池セルを作成したところ、時間の経過とともに、ところどころ色素が脱離した様子が観測され、太陽電池セルの光電変換特性が劇的に低下してしまった。高温焼成型酸化チタンを用いた場合においては、このような現象は見られないことから、色素の低温焼成型酸化チタンへの吸着に問題があるとして、吸着基を改良した新たな有機色素を開発することを目的とした。

分子設計のコンセプトとしては、従来の色素において π 共役鎖が直接酸化チタンと結合した吸着構造であり吸着力としては比較的強いものであるが、新規色素においては π 共役鎖と酸化チタンとをシグマ結合により分断し、吸着基の酸化チタンへの吸着力を多少弱めるものである。具体的な合成に関しては、スキーム 3 に示すように、アミノ酸誘導体とシアノ酢酸との縮合反応によりアミド構造を持つ化合物を合成し、接触還元によりカルボン酸とした。最後、色素のアルデヒド前駆体との Knoevenagel 縮合反応により新規色素 (**MKZ-35**, **MKZ-36**, **MKZ-37**, **MKZ-38**) を合成した。



スキーム 1. 新規吸着基およびそれを有する有機色素の合成

表 2. 各色素を用いた太陽電池セルの光電変換特性^a

Dye	J_{SC} / mW cm^{-2}	V_{OC} / V	FF	η / %
MK-2	12.4	0.72	0.71	6.3
MKZ-35	11.7	0.77	0.70	6.3
MKZ-36	9.8	0.78	0.75	5.7
MK-14	13.1	0.77	0.62	6.3
MKZ-37	11.2	0.79	0.70	6.2
MKZ-38	9.9	0.79	0.76	5.9

^a Incident light: AM 1.5G (100 mW cm^{-2}) with a mask and without an anti-reflection film, TiO_2 electrode: 6 mm, Cell area: 0.2354 cm^2 , Electrolyte: 0.6 M DMPImI + 0.1 M LiI + 0.05 M I_2 + 0.5 M TBP in acetonitrile

まずガラス基板を用いた太陽電池セルを作製し、その光電変換特性を調べた。その結果、表 2 に示すように、 π 共役鎖の酸化チタンからの距離が長くなるにつれて短絡電流密度の低下が見られたが、開放電圧が向上していることがわかった。短絡電流密度の低下に関しては、酸化チタンへの電子注入効率が低下したためであると推測できる。また、開放電圧の向上に関しては、酸化チタン中の電子寿命が向上したものであることが測定により明らかとなったが、電子寿命向上の原因については未だ明らかとなっていない。

次いでプラスチック基板を用いた太陽電池に適用し、光電変換特性を調べた。作製方法および電解液組成等についてはペクセル・テクノロジーズ社独自の技術を使用した。結果を図 9 に示す。興味深いことに、ガラス基板を用いた場合とは異なり、グリシン誘導体から合成した色素 (**MKZ-35**, **MKZ-37**) がもっとも良い結果を与え、さらに **MKZ-37** を用いた場合においてはルテニウム錯体色素 **N719** を用いた色素増感太陽電池セルの初期特性を上回る光電変換特性を示した。この理由に関しては、短絡電流密度の向上に伴うものであることを分光感度測定 (IPCE 測定) により明らかにしているが、この色素が特

異的に良い結果を与えている原因は未だわかっていない。また、太陽電池セルの光照射耐久性に関しては、ルテニウム錯体色素を用いた場合に比べるとまだ若干低いものであるが、有機色素の中では非常に高い耐久性を持っており、今回開発した新規な吸着基を持つ有機色素が低温焼成型酸化チタンを用いたプラスチック型色素増感太陽電池に適した色素であるといえる。

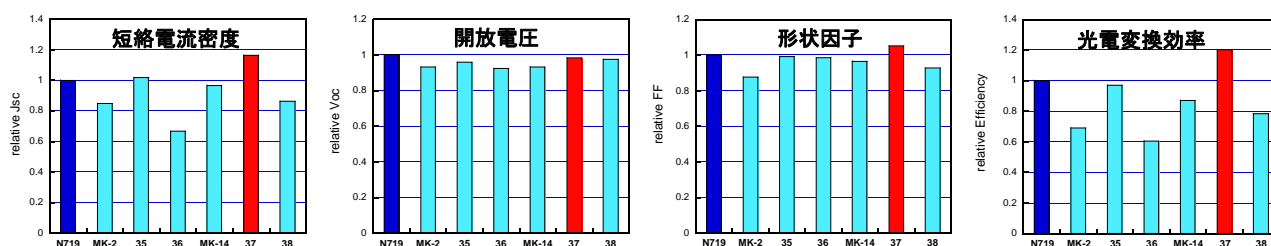


図5. 各色素によるプラスチック型色素増感太陽電池の光電変換特性

7. おわりに

高効率かつ高耐久性のある増感色素としてはまだルテニウム錯体色素が一般に用いられているものの、メタルフリーな増感有機色素として 10%を超える光電変換効率が最近になって報告されるようになってきた。またフレキシブルや全固体など太陽電池セルの構造が多種になるにつれ、それに適した色素開発も必須となるため、分子構造変換の比較的容易な有機色素の特徴が生かせると考えられる。しかしながら有機系太陽電池の実用化という観点から見ると、たとえ性能が良くても多段階の合成ステップや煩雑な合成・精製操作が必要であるなどの問題があり、増感有機色素材料の求められる要望が性能だけでなく、コンパクトな分子設計や効率合成システムの開発など、いかに安価に合成できるかが今後の課題であると考えられる。

8. 謝辞

本研究の大部分は、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）の平成 17 年度産業技術研究助成事業、新エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム未来技術研究開発（平成 19 年 8 月～平成 22 年 3 月）、また科研費の助成により実施したもので、関係各位に感謝する。またプラスチック型色素増感太陽電池用の色素開発においては、経済産業省関東経済産業局地域イノベーション創出研究開発事業の支援のもと行ったものであり、関係各位に感謝する。本研究に携わった原浩二郎主任研究員、Zhong-Sheng Wang 博士、Xue-Hua Zhang 博士、Yan Cui 研究員、植村由修士に感謝する。また、本研究に関する共同研究を行っている信州大学の森正悟准教授、宮下正範修士、神戸大学の森敦紀教授、高橋正史修士、関口広樹修士、産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門の加藤隆二主任研究員、古部昭広主任研究員、砂原賢二学士、桐蔭横浜大学の宮坂力教授、池上和志講師、ペクセル・テクノロジーズ株式会社の手島健次郎博士に感謝する。

発 行	大阪府立大学 21世紀科学研究機構 分子エレクトロニックデバイス研究所 http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21science/823.html http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/
第9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	2011 年 6 月 22 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください.
