

## 平成 22 年度 実施状況の詳細

研究課題名：低炭素社会に資する有機系太陽電池の開発～複数の産業群の連携による次世代太陽電池技術開発と新産業創成～

中心研究者氏名：瀬川 浩司

研究支援担当機関名：独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

## 1. 研究計画(実施状況)等

### (1) 研究計画の工程表(実施状況)

サブテーマ番号	サブテーマ名 (サブテーマリーダー名)	4月～6月	7月～9月	10月～12月	1月～3月
1	有機系太陽電池の実用化に向け、新概念、新素材、新構造に関わる基盤研究 (瀬川浩司)		高耐久性有機系太陽電池の開発		
			有機系太陽電池の光エネルギー変換効率向上		
			蓄電可能な太陽電池の開発		
			有機系太陽電池の国際標準化		
2	認証データ計測センター機能構築と要素技術の開発・評価 (藤嶋昭)		有機系太陽電池性能評価方法の検討および素材等の基本特性評価の実施		
			有機系太陽電池の要素技術の開発・評価		
3	有機無機ハイブリッド接合を用いる高効率太陽電池の開発 (宮坂力)		ハイブリッド型セルの構造設計		
4	電荷分離・輸送・貯蔵ポリマーの複合機能制御と新型湿式太陽電池の創出 (西出宏之)		有機レドックス分子およびポリマーの設計と精密合成	色素・メディエータ複合分子の設計と精密合成	
			有機レドックス分子およびポリマーの電気化学特性の解明		
5	理論計算化学による有機系太陽電池の基礎科学 (山下晃一)		有機太陽電池系の理論設計		
6	超高効率色素増感太陽電池を目指した新規増感色素の探索(杉原秀樹)		色素基本情報の構築		
			色素増感太陽電池の電池特性情報の構築		
7	有機薄膜太陽電池の劣化機構の解明 (吉田郵司)		劣化異常点の解析		

8	光電変換の原理 解明に基づく高 効率有機薄膜太 陽電池の開発 (伊藤紳三郎)	←	高効率有機薄膜太陽電池のための材料開発	→
		←	物性解析の基盤技術開発	→
9	透明導電膜を必要としない縦型 タンデム色素増 感太陽電池の機 能実証 (早瀬修二)	←	太陽電池ユニットに関する研究開発	→
10	高度構造制御され た酸化チタン ナノ微粒子の高 速合成及び製膜 技術の開発 (吉田司)	←	酸化チタンナノ微粒子の合成手法の探索	→
		←	製膜方法の開発と太陽電池としての性能評価	→
11	色素増感太陽電池の 高効率化のため の要素技術開 発 (野田和宏)	←	高効率化のための材料開発およびモジュール開発	→
		←	フィールド試験	→
12	色素増感太陽電池の 特徴を活かした 用途開発と、そ れに必要な要素 技術の研究開 発(豊田竜生)	←	多色化対応の色素の選定、実用性の評価	→
		←	光極 対極材料の評価手法の確立	→
		←	高効率、高耐久性電解質の開発とセルの劣化要因の明確化	→
		←	DSC サブモジュール/モジュールの設計および試作	→
		←	DSC サブモジュール、モジュールの製造プロセス技術の提案	→
13	低コスト色素増 感太陽電池の製 造と発電実証試 験(内田聡)	←	低コストプラスチック色素増感太陽電池の研究開発	→
		←	革新的ローコスト色素増感太陽電池技術の研究開発	→
14	高効率有機薄膜 太陽電池の作製 (久保貴哉)	←	有機薄膜太陽電池の耐久性予測手法と高耐久性素子の開発	→
		←	有機薄膜太陽電池及び有機半導体材料の研究開発	→
		←	有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率向上および高耐久化に関する研究開発	→
		←	色素増感型太陽電池の完全固体化の研究開発	→

## (2)実施状況の説明

## 【概要】

有機系太陽電池の市場導入と産業競争力強化を目指し、耐久性・変換効率向上を図るとともに、生産要素技術を開発、さらに計測や標準化等の周辺活動を実施した。

## 色素増感太陽電池

変換効率向上については、色素開発に注力し、例えば、これまで発見された中で最も長波長の近赤外光を光電変換できる新規のルテニウム錯体系の色素を合成。また、酸化チタンへ

の電子注入効率を向上する手法として、配位子を置換したルテニウム錯体系色素を合成。微視的な電子論的機構の解明により、色素材料の特性とエネルギー変換効率との関連性の解明を行った。耐久性向上については、電解質の固体化の手法として、ナノクレイの開発や、ホール輸送性有機半導体材料の開発を行い、固体化しないセルと同等の性能を得られることを確かめた。また、実環境での耐久性を有する色素の絞り込みを行った。

#### 有機薄膜太陽電池

変換効率向上については、新規の有機半導体ドナーポリマーを開発するとともに、高効率化のキーとなるバルクヘテロ構造の最適化を行った。また、近赤外共役高分子の設計をし、光捕集帯域を向上させるための合成指針を得た。耐久性向上については、劣化部位そのものを可視化する評価技術を導入し、劣化異常点の解析を可能とし、さらに、劣化の加速試験手法を開発した。

#### 生産要素技術

新構造の有機太陽電池として、有機無機ハイブリッド型セル、透明導電膜を必要としない縦型タンデムセル、TCOレスセルを設計、試作した。また、酸化チタンナノ微粒子の高速合成に取り組んだ。

#### 周辺活動

計測センターの設立に必要な評価設備を導入するとともに、国際標準化につながる活動を行った。

### 【詳細説明】

サブテーマ 「有機系太陽電池の実用化に向け、新概念、新素材、新構造に関わる基盤研究」(瀬川浩司)

#### -1 「高耐久性有機系太陽電池の開発」(4月～翌3月)

色素増感太陽電池の中でも高い光電変換効率を示すものには主に液体電解質が用いられており、その蒸発などが色素増感太陽電池の耐久性低下の要因となっている。高い光電変換効率を維持しつつ、電解質を固体化する技術の開発を目指し、ナノクレイを用いた電解質の固体化および有機無機ハイブリッド太陽電池の開発を行った。

#### ナノクレイを用いた電解質の固体化

色素増感太陽電池の更なる耐久性向上を目的として、電解質の固体化が精力的に研究されている。しかしながら、従来は固体化することでイオンの拡散が制約されて導電率が低下し、効率が下がるという問題点があった。また酸化チタンと電解質との接触が不十分な場合には効率も耐久性も低下してしまうという懸念があった。一方、電解質の“擬固体化(ゲル化)”は、こうした特性をバランスさせることができるため、有望な解決策の一つとして期待されている。本サブテーマではチキソトロピー性を有する層状粘土鉱物超微粒子(以下ナノクレイ)に着目し、これをゲル化剤として添加した電解質の物理特性を調べ、色素増感太陽電池へ応用した時の有用性について検討した。

電解質は0.1M LiI, 0.6M 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPIImI), 0.03M I<sub>2</sub>、0.5M 4-*tert*-butylpyridine (TBP), 0.1M guanidinium thiocyanateをアセトニトリルに溶解し、これに所定量の真空乾燥した有機化ナノクレイ（合成スメクタイト）を加え、高出力ホモジナイザーで分散させ調製した。光アノードはFTOガラス基板（日本板硝子製 10 ohm·cm<sup>-2</sup>）上に酸化チタンペーストを塗布し（セル面積0.16cm<sup>2</sup>）、500 °Cで30分焼結させて厚さ約18 μmの酸化チタン膜付き電極を作製した。更にこれを0.3 mM N719色素溶液（AN:t-BuOH 50:50）に12h浸漬させて色素吸着を行った。最後にこの光アノード電極と白金コートガラス対極を向かい合わせて、その隙間に液体電解質またはクレイ電解質（有機化クレイを種々の重量比加えたもの）を充填し、色素増感太陽電池を作製した。クレイ電解質のゲル化はエアベアリング方式の精密モジュール型粘度・粘弾性測定装置（HAAKE 社製 MARSII）を用いて評価した。

クレイ10wt%添加・無添加電解液を用いた色素増感太陽電池の太陽電池特性を調べたところ、効率はいずれも10%とほぼ同等の値を示した。これはナノクレイが従来のゲル化剤よりイオン拡散速度を高く保つことができ、ナノ構造を有する光アノード電極と良好な界面を形成できることを示している。即ち、色素増感太陽電池用電解質の擬固体化において、ナノクレイの有効性を示すことができたと考えられる。

#### 有機無機ハイブリッド太陽電池

酸化チタンに単分子層レベルでホスホン酸基やカルボン酸基を有する複数のポリチオフェンを化学吸着させたナノ構造体からなる光電極を作製し、電荷分離および輸送機構などの物性を調べた。また、色素増感型セル（ポリマー増感太陽電池：PSSC）を作製し、光誘起電荷分離挙動などについて、過渡吸収計測装置などで調べた。種々のポリチオフェン誘導体の分子量等の物性、酸化チタン上での吸着挙動と光物性および、色素増感型セルを用いて、光電変換素過程を検証した。セルの分光感度を計測し、電荷分離効率を検討した。

ホスホン化ポリチオフェン（poly[(thiophene-3-ylphosphonate)-ran-(thiophene)], PT-P）は、Diethyl 2,5-dibromo-thiophen-3-ylphosphonateと2,5-Dibromothiopheneを1:1で混合しNi(cod)<sub>2</sub>で脱ハロゲン化重合をして得たランダム共重合体（poly[(diethyl thiophene-3-ylphosphonate)-ran-(thiophene)], PT-DP）を、Trimethylsilyl Iodideで加水分解をして合成した。酸化チタンペーストをスクリーン印刷法により、透明導電性膜付ガラス基板（フッ素ドーパ酸化錫(FTO)、10 Ω/sq 日本板硝子製）上に4×4mmサイズで塗布し、500 °Cで30分焼成し、膜厚20 μm程度の酸化チタン層を形成した。この酸化チタン層付き基板をPT-PのDMSO溶液に20時間浸漬し、PT-Pを吸着させ、光電極を作製した。この有機無機ハイブリッド材料の構造を調べるために、光電極表面を収束イオンビーム（Hitachi High-Tech NB-5000）で剥片化し、透過型電子顕微鏡（Hitachi High-Tech HD-2700）で観察したところ、酸化チタンの表面に、約3nm厚の表皮が確認できた。この表皮部分の組成をEDXにより分析を行い、硫黄元素が含まれていることが分かった。よって、PT-P

層が単分子層レベルで均一に酸化チタンを被覆していることが分かった。共役系高分子の一般的な励起子拡散長は5nm～10nm程度であることから、PT-P層に生成した励起子は、酸化チタンとの間で効率的に電荷分離できる。

色素増感型セルは、上述の方法で作製したPT-P光電極、電解液(0.5M TBAI、50mM I<sub>2</sub>、アセトニトリル溶媒)、30nm厚Pt層を有する対極から構成されている。最初に、可溶性ポリチオフェンへのホスホン酸基導入が、ポリチオフェン誘導体から酸化チタンへの電荷注入へ及ぼす影響を調べた。PT-P(M<sub>w</sub>=10000)とPT-DP(M<sub>w</sub>=10000)の2種類のポリチオフェン誘導体を用いて、色素増感太陽電池(TiO<sub>2</sub>層：20 μm)を作製し、300nmから700nmの波長領域でIPCE作用スペクトルを測定したところ、PT-Pを用いた太陽電池は、IPCEピーク値で20%以上であるのに対し、PT-DPでは2%以下であった。このことから、PT-DPと比較してPT-Pと酸化チタン間で、より高効率な電荷分離が起きていることが分かる。また、平均分子量(M<sub>w</sub>)の異なる3種類のPT-P(M<sub>w</sub>=1000, 5000, 10000)を用いた色素増感太陽電池(TiO<sub>2</sub>層：6-8 μm)のIPCE作用スペクトルは、平均分子量1000のPT-Pを用いた場合に、可視光領域の最大値で65%(@450nm)以上となった。以前報告されたカルボキシル基を有するポリチオフェン誘導体(P3TTA)を用いた色素増感太陽電池ではIPCE(@430nm)約60%であった。本サブテーマのPT-Pは、ホスホン酸基がチオフェン環に直接結合した分子構造をしており、これがカルボキシル基を用いたP3TTAよりも高いIPCEを与える要因の一つと考えられる。

## -2 「有機系太陽電池の光エネルギー変換効率向上」(4月～翌3月)

色素増感太陽電池は、従来の色素では、太陽光スペクトルの800nm程度までの利用に留まっており、高効率化には近赤外光を吸収する新規色素の開発が重要である。有機系太陽電池の光エネルギー変換効率向上を目的として、長波長光が利用可能な近赤外吸収色素の開発を行った。

### ポルフィリン系色素

われわれは既に縮環ポルフィリンダイマーをその候補として検討しており、中心部にルテニウムを導入することで可視・近赤外光に対する光電変換特性が向上することを見出している。今年度は四個のカルボキシル基を持つ縮環ルテニウムポルフィリンダイマー-f(RuPRuP)-A4を用いた色素増感太陽電池について検討した。酸化チタンの粒径・膜厚、共吸着剤濃度・浸漬条件等を検討した結果、色素f(RuP-RuP)-A4を用いたDSSCのエネルギー変換効率は0.3%程度と低いものの、400～1000nmでのIPCE値は15%を超えた。エネルギー変換効率の低い原因であるが、f(RuP-RuP)-A4のLUMO準位が酸化チタンの伝導帯準位の下端と同程度か低いと見積もられたことで、酸化チタンへの電子注入効率の低下を起こしたことに由来するものと推測している(基底状態S<sub>0</sub>および最低励起一重項状態S<sub>1</sub>の酸化電位の見積値はそれぞれ0.58, -0.69 V vs. SCE。ただし、本色素は最低励起三重項状態T<sub>1</sub>からの電子注入が示唆されている)。今後、LUMOのレベルを上昇させてエネルギーマッチングを改善した色素を検討する必要がある。

また、長波長領域に吸収を示すポルフィリン系色素として、ドナー性置換基を導入したエチニル連結型ポルフィリンダイマーや、エチニル連結型ポルフィリントライマー、ドナー・アクセプター型リンポルフィリン誘導体についても検討した。

### ルテニウム錯体色素

色素増感太陽電池において多用されているルテニウム錯体は、吸収が基本的に金属-配位子間電荷移動遷移に由来し、光励起後すぐに三重項状態となるという特徴があり、従来のアプローチでは光電変換波長域を劇的に変化させることが難しかった。本サブテーマでは、基底状態から直接三重項励起状態に遷移するS-T吸収に着目し、この吸収を光電変換に利用することを検討した。スピン禁制であるS-T吸収は、ルテニウムのような重金属元素があると観測されるようになる。しかし、一般的にはモル吸光係数が小さく、光電変換に利用するためには何らかの工夫が必要である。

本サブテーマでは、まずイミノピリジン誘導体を配位子とするルテニウム錯体について検討した。イミノピリジン配位ルテニウム錯体は、可視から近赤外領域に広がるRu<sup>2+</sup>から配位子への電荷移動遷移を示した。このうち、配位子にヨウ素をもつ錯体は、その部分がNCSである錯体と比較すると可視域の吸収ピークが長波長シフトし、さらに近赤外領域に新たな2つの吸収ピークが現れた。これらの吸収帯は、時間分解発光分析によりスピン禁制遷移である事が明らかとなった。これらイミノピリジン配位ルテニウム錯体を用いた色素増感太陽電池のIPCEを測定したところ、ヨウ素錯体はNCS錯体に比べ分光感度が1050nm付近まで長波長シフトし、高いIPCEを示した。また、これらの錯体を用いた色素増感太陽電池では、それぞれ変換効率 =1.2%及び1.0%が得られた。

さらに、ターピリジン配位ルテニウム錯体の配位子の一つをホスフィン誘導体とした色素について検討した。この色素はRuターピリジン錯体誘導体にホスフィン配位子を導入し合成した。光電極はTiO<sub>2</sub>電極をこの色素溶液に浸漬して作製した。このホスフィン配位Ruターピリジン錯体は800nm付近に比較的強い吸収帯を示し、時間分解発光分析とTD-DFTにより、この吸収帯がスピン軌道相互作用によるスピン禁制遷移に由来する事が明らかとなった。また、この色素を用いた色素増感太陽電池は1020nm付近から立ち上がるIPCEスペクトルを示し、既存の高効率色素であるBlack Dye (BD)やN719に比べ、IPCEを低下させることなく、分光感度波長を100nm以上長波長化させることに成功した。これは近赤外領域のスピン禁制遷移によって生じた三重項励起状態からの直接的な電子注入に起因するものと考えられる。また、擬似太陽光下(100 mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5G)では、有機系太陽電池史上最も高い短絡電流密度( $J_{SC}$ )となる26.8mA/cm<sup>2</sup>が得られた。

### 色素精製手法の開発

色素増感太陽電池に用いられる色素は、その純度が太陽電池効率に大きく影響すると考えられているが、その精製・分析手法が確立されていないため、十分な検討が行われていなかった。分析技術の専門家の協力を受け、市販のN719色素について分析を行い、

種々の精製法を検討した結果、精製することにより太陽電池効率が大きく向上することが示された。液体クロマトグラフ等を用いるこの精製法は汎用性があり、スケールアップを図ることで実用化段階への応用も期待される。また、本サブテーマで新たに開発した色素についても効率的な精製法の確立を目指して検討を行った。

#### -3 「蓄電可能な太陽電池の開発」(4月～翌3月)

太陽電池の普及拡大に支障となる電気出力の不安定化に対処するため、電気出力安定性・制御を可能とする蓄電可能な太陽電池の開発を進めた。今年度は特に、光充放電効率など蓄電できる太陽電池の基本特性の向上を目指し、光充放電計測装置や電気化学測定装置を用いた複素インピーダンス法などにより、電荷蓄積電極、イオン交換膜、電解質などの構成材料の最適化、電極形状や配置などの太陽電池構造の検討を行った。また、大型セルを作製し、さらにそれらを組み合わせモジュール化したものについても、光電変換効率、出力エネルギー密度などの基本特性評価を行った。

#### -4 「有機系太陽電池の国際標準化」(4月～翌3月)

国際戦略企画室が中心となり、有機系太陽電池の国際標準化を検討した。まず既存の太陽電池の国際規格について詳細に調査した。その上で、今年度は特に実用化の可能性が最も高い色素増感太陽電池を対象として、実用サイズでの色素増感太陽電池の光電変換効率、耐久性、フィールド試験状況など現状を精査し、標準化の基礎データ構築を進めた。

### サブテーマ 「認証データ計測センター機能構築と要素技術の開発・評価」(藤嶋昭)

#### -1 「有機系太陽電池性能評価方法の検討および素材等の基本特性評価の実施」(4月～翌3月)

有機系太陽電池の性能評価を行うための機器として、分光感度測定装置、大面積モジュール評価装置(I-V測定装置、150mmまで測定が可能)を導入し、またこれらの光源や室内光源のスペクトルを簡便に測定するための太陽分光放射計を導入した。これらの装置の選定・導入により、今後利害関係のない中立な第三者的立場から、今後市場を形成してゆく製品の性能評価や、国際的な評価基準の策定などに取り組むための基盤となる体制をつくった。またこれらの装置を用いた有機系太陽電池の光電変換効率や分光感度測定を行い、すでにJIS規格として成立しているシリコン系太陽電池の性能評価方法との相違点の検討等に着手した。また、神奈川科学技術アカデミーの現有設備・機器等を活用し、劣化解析を想定した有機系太陽電池の構成元素・化学組成・元素分布、セル耐久性等の評価に取り組んだ。特にマルチチャンネル赤外顕微鏡を新規に導入し、有機素材の官能基や分子状態に関する評価を二次元平面上にマッピングして行うことを可能とした。

設備導入後、色素増感太陽電池と有機薄膜太陽電池については、簡易的なソーラーシ

ミュレータとソースメータを用いた特性確認のためのプレ実験を行った。多結晶シリコン太陽電池及び有機薄膜太陽電池については、劣化解析を想定して断面試料の作製・観察や素材分析を行った。

## -2 「有機系太陽電池の要素技術の開発・評価」(4月～翌3月)

有機系太陽電池の光電変換効率向上や耐久性向上のための新素材開発等として、手刷り卓上印刷機、スピンコーターなどを導入し、評価用サンプルとして有機系太陽電池を作製可能とした。また作製元や作製法の異なるサンプル間での比較検討を行うため、東京理科大学に「評価用太陽電池セル及び部品の作製」を再委託した。こうして得られた有機系太陽電池セルに対し、電荷輸送層への酸化チタンナノファイバーの適用や、金ナノロッドによる近赤外吸収、セルフクリーニング機能を有する反射防止膜の適用等を試みた。また有機系太陽電池セルにおける“励起状態の失活過程”の面分布の計測とセル中での有機素材の一様性や界面の接合状態を空間的に把握する手段を確保するため、利用環境対応型太陽電池性能計測システムとして、マイクロ波光導電減衰法を用いた評価装置の開発に着手した。さらに、講習会や用途開拓のための試作開発を行い、有機系太陽電池に関する技術普及を行った。

## サブテーマ 「有機無機ハイブリッド接合を用いる高効率太陽電池の開発」(宮坂力)

### -1 「ハイブリッド型セルの構造設計」(4月～翌3月)

色素増感太陽電池の原理に立脚しながらも、層構成を大幅に改良し、高電圧の出力が可能な有機無機ハイブリッド型光電変換素子を開発する。安価な金属酸化物半導体ナノ粒子( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ )を電荷分離表面に、可視光を強く吸収する無機ナノ結晶粒子もしくは有機伝導体(顔料)を増感剤に用い、電解質層に相当する部分は擬固体のイオン伝導体/固体伝導体ハイブリッド層を用いることで、これまでの色素増感太陽電池の1/5以下の薄さを実現する。性能面においては、光吸収の波長帯域を長波長へ拡大して集光の能力を高めるとともに、出力が1Vを超える固体接合素子を作製する。薄膜の積層は基本的に大気中の印刷工程によって行うことで、製造時の低コスト化、低環境負荷化の目処を立てる。

そこで、本年度はハイブリッド型セルの基本的な構造設計を行った。まず、中心物質となるn型無機半導体と固体増感材料(無機、有機)の適切な組合せを2つ以上決めた。n型半導体には主として $\text{TiO}_2$ ナノ粒子と $\text{ZnO}$ ナノ粒子の2種を用い、固体増感剤には、すでに予備実験で変換効率4%が得られている有機金属ペロブスカイト結晶から着手してその周辺化合物を、金属種を変えて探索した。イオン伝導材料には、酸化還元電位の異なるハロゲン化イオン液体をベースに用い、電圧効果に注目して素子の特性を比較した。以上の組み合わせの中から、固体増感剤の化学的安定性、電子注入効率(内部量子効率APCE)、光起電力で最も性能の高い組み合わせを探索した。



無機の増感剤として、ハロゲン化鉛系ペロブスカイト結晶の周辺化合物を合成した。また、この増感剤を被覆する半導体ナノ多孔膜の薄膜を、電極基板上に焼成法によって形成した。焼成を行う目的で、電気炉を購入し、 $\text{TiO}_2$ および $\text{ZnO}$ からなる半導体薄膜を電極基板上に作製した。こうして製作した電極について、光発電の応答特性を計測した。基本特性の評価のために、高精度のソーラーシミュレータ（人工太陽光源）を購入し、発電のI-V特性を計測した。また、IPCE作用スペクトル測定装置を購入して量子効率の作用スペクトル特性を計測した。一方、有機増感剤として、ドーブ型導電性高分子(p型有機伝導材料)、有機金属化合物なども増感剤としての可能性を調べ、光電応答特性を比較検討した。材料の化学合成と精製にはドラフトを使った安全な実験環境を整えた。合成物質のもつ光電応答能力を正しく評価するために、グローブボックスを購入し、空気中の水分や酸素の混入によって影響を受けない不活性ガスの雰囲気中での成膜作業と一次評価を行う準備を整えた。また、グローブボックスにおいて使用する材料を脱水乾燥させるために、真空乾燥機を購入した。以上の設備（電気炉、ソーラーシミュレータ、IPCE作用スペクトル測定装置、ドラフト、グローブボックス、真空乾燥機）は、東京大学にある駒場オープンラボラトリーに開設した桐蔭横浜大学研究グループの実験室に設置した。

上記の電極材料と接合させて電荷移動を行うイオン伝導層については、イオン液体を媒体とした電荷輸送層を用いて、高電圧化の可能性を調べた。イオン液体に電位の異なる各種の酸化還元剤を添加した系を用いた。酸化還元系として遷移金属カチオンの他、ニトロキシル基などの有機ラジカル種を用いることを検討した。

半導体ナノ多孔膜の種類についても最適化を行った。具体的には高電圧の出力に適した構造の半導体を、伝導帯レベル、不純物準位 / 表面準位の広がり、増感剤が接合する表面の結晶面、などの観点から探索した。特に、不純物準位 / 表面準位の影響について、光電子分光や熱励起電子の解析から研究を進めた。半導体は、 $\text{TiO}_2$ を基準として、 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ の複合粒子等を検討した。結晶純度の高いナノ多孔膜を作製する成膜方法（焼成雰囲気、アニーリング、熱処理）についても比較検討した。ここで、アニーリングと熱処理のためにホットプレートならびに電気炉を購入し、温度条件を変えて発電の出力を高めるための開発を行った。

増感剤の固定化の方法について、現在のスピンコーティング法に対して、ディッピング法、photodepositing法の効果を比較検討し、増感剤の原料の分散方法も検討した。

高電圧化のためには、電極基板からの逆電子移動を抑制するBuffer層の検討が重要となる。このBuffer層を被覆する効果について研究を開始した。被覆に必要な真空蒸着装置を用い、Buffer材料、膜厚、緻密度を最適化した。

サブテーマ 「電荷分離・輸送・貯蔵ポリマーの複合機能制御と新型湿式太陽電池の創出」(西出宏之)

レドックスポリマーに増感色素分子を組み込んだ複合系を対象として、光誘起電子移動とそれにもなう輸送現象の全容解明により、色素増感太陽電池の多様化に将来必須となる革新的な電荷分離・輸送・貯蔵ポリマーを創出することを目的としている。電気化学的に可逆な酸化還元を示すニトロキシドラジカル誘導体において、色素への電子注入が効率よく生じ、速い自己電子交換反応や物質拡散に基づく効率的な電荷輸送が可能となることを実証するとともに、酸化還元電位の制御により高い光起電力を発生することを示す。本年度は、長寿命ラジカル種であるニトロキシドラジカル誘導体を中心とした一連の有機レドックス分子を色素増感太陽電池における有機系メディエータとして適用し、有機ラジカル種の適用性を解明するとともに、色素増感太陽電池を試作した。メディエータ濃度や添加剤、吸着剤や色素の最適化により、有機レドックスを用いた色素増感太陽電池で変換効率 5.5 %を達成した。

#### -1 「有機レドックス分子およびポリマーの設計と精密合成」(4月～翌3月)

電荷輸送を担う有機レドックス分子として、ニトロキシドラジカル誘導体である 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ(TEMPO) が適用可については既に予備知見を得ており、これを中心としたニトロキシド誘導体およびホール輸送性を持つ有機レドックスを合成した。TEMPO を繰り返し単位にもつラジカルポリマーについても、多孔膜への充填や蓄電機能の付与を目指して設計、合成した。一例として、ポリノルボルネンでは、主鎖の二重結合部位と架橋剤との反応が可能で多孔基板へ比較的 low molecular weight のポリマーを充填後、架橋による不溶化が可能である。また、色素複合分子として色素 LUMO より深い準位をもち、かつカチオン性をもつピオロゲンなどを連結した分子を合成した。

#### -2 「色素・メディエータ複合分子の設計と精密合成」(10月～翌3月)

##### 高反応性メディエータによる特性向上

ニトロキシド(NO 中心ラジカル)の反応性を高めることで色素カチオンの還元、電荷輸送および対極反応を向上し、結果として高い変換効率の発現を試みた。反応中心であるニトロキシドの立体障害を低減し、かつアダマンタン骨格で酸化還元前後での化学的安定性を付与したアザアダマンタン-1-オキシ(AZA)について、その電気化学特性を評価し、色素増感太陽電池における電荷輸送媒体として適用した。

サイクリックボルタンメトリーより観測した AZA の酸化還元電位は 0.63 V(vs. Ag/AgCl) であり、その酸化還元過程は迅速かつ繰り返し安定であった。Nicholson 法により算出した拡散係数( $D_0$ )は  $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、電極反応速度( $k_0$ )は 1.6 cm/s であり、TEMPO やヨウ素と比較し一桁以上高い優れた電気化学特性を示した。ESR より求めた自己電子交換反応速度定数( $k_{ex}$ )は AZA で  $3.3 \times 10^{-6} \text{ (1/Ms)}$  と TEMPO ( $2.9 \times 10^{-7} \text{ (1/Ms)}$ ) の十倍の値であり、高い反応性とそれに伴う迅速な電荷拡散、電極反応を支持しメディエータとしての極めて高い可能性を示した。

AZA を用いた色素増感太陽電池(DSSC)を作製、特性評価に供した。増感色素としてインド

リン色素 D131(酸化チタン増感層厚 1.5  $\mu\text{m}$ )、電解液として 0.1 M メディエータ(AZA, TEMPO およびヨウ素)、1.6 M リチウムビス(テトラフルオロメタンスルホニル)イミド、0.25 M *N*-メチルベンズイミダゾール(NMB)を用いた。AZA を用いた DSSC はヨウ素および同じくニトロキシド誘導体である TEMPO の約 1.5 倍の変換効率を示し、メディエータとしての有用性を示した。また、インピーダンス解析では、拡散抵抗性分が著しく低下しており、高特性を裏付ける結果となった。

#### 酸化チタン膜厚の特性への影響

ニトロキシド誘導体を用いた DSSC の高特性化を目指し、酸化チタン層の厚膜化による特性向上を試みた。酸化チタン層を各種膜厚にて成膜し、DSSC を作製・特性評価した。本項で用いたメディエータは TEMPO およびヨウ素の二種で比較検討した。ヨウ素メディエータを用いた DSSC では膜厚増加に伴い短絡電流値( $J_{sc}$ )および変換効率( $\eta$ )が上昇するのに対し、TEMPO メディエータでは開放電圧( $V_{oc}$ )が低下し、 $J_{sc}$ および $\eta$ は横ばいに留まった。TEMPO は色素カチオンを還元後、TEMPO カチオンとなるため負電荷が表面に帯電した酸化チタン表面からの逆電子移動を受けやすいと考えられる。膜厚増加に伴う、TEMPO カチオンの酸化チタン内部での拡散長が長くなることで、前述の逆電子移動が増加し、結果開放電圧が低下したものと考えられる。酸化チタン表面の被覆や、カチオン性の添加物などによる逆電子移動抑制を検討している。

#### 長波長吸収色素の適用

ニトロキシド誘導体を用いた DSSC の高特性化を目指し、より長波長吸収が可能な色素の適用を検討した。薄層酸化チタン膜でも効率高く光吸収可能となるように、モル吸光係数が高いインドリン系有機色素を中心に検討した。

各種色素と TEMPO メディエータを用いた DSSC を作製・特性評価した。長波長吸収色素 D205 を用いた DSSC で、 $J_{sc} = 9.6 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 776 \text{ mV}$ 、 $FF = 0.74$  を達成し変換効率 $\eta$ は約 5.5 %であった。吸収領域拡張による電流値の大幅な上昇が観測され、IPCE の結果もこれを支持した。IPCE 測定では、各波長で 80%に到達することはなく、酸化チタンが薄層であるため若干の透過光の存在が示唆された。また、D205 の吸収が比較的弱い 450 nm 付近で D131 を用いた DSSC の変換効率が特に高いことから、D205 と D131 の共吸着により利用可能な吸収領域での損失少ない光電変換の可能性が示唆された。

#### -3 「有機レドックス分子およびポリマーの電気化学特性の解明」(7月~翌3月)

メディエータとしてニトロキシド誘導体の他に酸化還元可能な有機材料を検討した。適用する有機レドックスは、CV にてその酸化還元特性を評価し、最適な材料を選定した。

ニトロキシド誘導体への逆電子移動の生起は、色素還元後にカチオンが生成することが主要因として考察した。このため同様にカチオンを生成する有機レドックスの検討においては、10 mM の比較的希薄なメディエータ濃度とし、逆電子移動を極力抑制した条

件とし、酸化還元電位の変化による  $V_{oc}$  向上を試みた。作製した DSSC は色素として D131 を用い電解液には 1.2 M LiTFSI のアセトニトリル溶液を用いた。

$V_{oc}$  と  $E_{1/2}$  の相関はヨウ素を除いておおむね比例関係を示したものの、有機レドックスの  $V_{oc}$  は理論値と比較して一様に低い値を示した。有機レドックスの各プロットを結ぶ直線の傾きは理論直線とほぼ一致したことから、逆電子移動による  $TiO_2$  フェルミ準位の一様な低下が有機レドックスにおいて生起していることが示唆された。添加物、共吸着剤の検討・最適化により逆電子移動抑制を試みる。

#### サブテーマ 「理論計算化学による有機系太陽電池の基礎科学」(山下晃一)

本サブテーマでは、色素増感太陽電池の高耐久性および有機系太陽電池の高変換効率化の支援技術として実施する。理論解明としては、有機太陽電池系の微視的初期過程の電子論的機構の解明により、有機膜・有機膜基板の材料特性と有機太陽電池系のエネルギー変換効率との関連が明らかにする。さらに、これらの成果をベースに、革新的高効率太陽電池のための界面電荷移動遷移型新色素材料、光エネルギー変換効率向上のための低バンドギャップ高分子、色素増感太陽電池のための新規ホール輸送材料の理論を設計する。

##### -1 「有機太陽電池系の理論設計」(4月～翌3月)

理論計算化学に基づいた有機太陽電池の基礎科学を確立し、新規な有機太陽電池系の理論設計を実現することを目的として実施した。特に、電子注入速度の温度依存性と有機太陽電池効率性の計算的予測、有機太陽電池効率性の計算的予測有機膜/有機膜界面の構造と界面電子状態、有機膜におけるエキシトン拡散移動と電荷分離、有機膜におけるキャリア(電子、ホール)移動機構の解明に取り組んだ。理論的手法としては、有機膜/有機膜界面の第一原理電子状態計算、エキシトン拡散移動と電荷分離の理論モデル構築、非平衡グリーン関数法によるキャリア移動の計算を用いた。これら有機太陽電池系の微視的初期過程の電子論的機構の解明により、有機膜、有機膜基盤の材料特性と有機太陽電池系のエネルギー変換効率との関連を示す結果を得た。

電子インジェクションレートの温度依存性とシミュレーションに関する理論的研究については、通常のマークス理論による電子移動速度は、低温と高温の極限ではゼロに漸近するが、実際には、高温極限において、一定値に漸近することが理論的解明されたことを利用した。酸化チタンの伝導バンドの連続状態、また、ドナーのLUMOの非調和性を考慮することにより、電子インジェクションレートの解析解を求め、電子移動解析シミュレータを用いてその温度依存性などのシミュレーションを行い、従来のマークス理論を改善した。また、ドナーの色素分子は、電子のインジェクションレートが小さいと、インジェクションの過程で、その分子骨格を変化する可能性が分かっている。そこで、Spin-bosonモデルを用いることにより、Dushinsky rotationの効果を取り入れた、より

現実的な電子インジェクションレートの解析解を求め、従来のマーカス理論の改善を行い、実験と比較した。

有機太陽電池効率性の計算的予測については、幾つかの有機色素と色素/酸化物界面の特性は、吸収効率、電荷分離効率、導電性効率に影響を与えることが最近の研究により指摘されている。例えば、有機色素の大きさ、HOMO、LUMO軌道の局在性、有機色素の剛性、floppyな分子での電子-振動結合の増加である。また、三重項状態の存在は、電荷分離効率に影響を与えることが発見された。これらの特性を計算し、電子正孔系のダイナミックスの直接的計算結果と実験結果とを関連付けることによって、有機色素太陽電池の効率性のキーとなる要因について検討した。すなわち、“static”、あるいは、“dynamic”な計算を行った。この計算により、電荷インジェクションのダイナミックスに物理量を与える影響を解析し、理想的な有機色素と酸化物のパラメータを同定したことによって、高効率性を持つ新たな太陽電池材料設計に対しての実験的な指針を与えることができた。

サブテーマ 「超高効率色素増感太陽電池を目指した新規増感色素の探索」(杉原秀樹)

-1 「色素基本情報の構築」(4月～翌3月)

色素増感太陽電池において、今後大幅な光電変換効率の向上を達成するためには、可視光だけでなく近赤外光も効率よく光電変換できる高性能増感色素を開発することが必要であり、その場合は増感色素のエネルギー準位を適切な値にチューニングすることが重要となる。色素増感太陽電池でより高い変換効率を得るためには、光を吸収し励起状態にある増感色素から酸化チタンの伝導帯への電子注入、及び電解液中のヨウ素レドックスから酸化状態の増感色素への電子注入が効率よく起こることが必須である。光電変換効率の向上のために光吸収領域を長波長化した増感色素は、基底状態と励起状態のエネルギー準位( $E_{ox}$ 、及び  $E_{ox}^*$ )の差が減少するため、電位差( $\Delta G$  と  $\Delta G'$ )も減少する。もし、電位差が小さいと効率の良い電子移動が起こらないため、たとえ光吸収領域を長波長化できたとしても高い変換効率は期待できない。従って、増感色素の  $E_{ox}$  や  $E_{ox}^*$  のファインチューニングが求められる。

近赤外光を有効に利用するための増感色素として、ポリピリジン配位子とドナー性の二座配位子を有するルテニウム錯体色素の研究の経験から、この系の増感色素では  $\Delta G$  が小さく、励起状態の増感色素から酸化チタン電極の伝導帯端への電子注入の効率が低いことが示唆されている。そこで本年度は二座配位子に置換基の導入を試みた。置換基の導入により、増感色素のエネルギー準位が改善され、電子注入効率が向上することを期待した。図2に色素Aの吸収スペクトルを示す。色素Aの吸収スペクトルは無置換の色素Bとほぼ同様のスペクトルが得られ、最も長波長側の吸収帯の極大は606 nmに観測された。これはN719の吸収極大と比較すると80 nm レッドシフトしている。このレッドシフトは電子供与性の大きな二座配位子を有することに由来すると考えられる。また、エネルギーダイアグラムを作成したところ、色素Aは色素Bと比較して基底状態と励起状態のエネルギー準位が共に負にシフトし

ていることがわかった。これらのシフトは置換基の導入に由来するものと考えられ、増感色素のエネルギー準位が改善されたことが示唆された。

## -2 「色素増感太陽電池の電池特性情報の構築」(4月～翌3月)

-1 で開発した色素 A を組み込んだ色素増感太陽電池の光電変換効率を測定したところ、4.8%の変換効率を示すことを確認し、この値は同一条件で比較した N719 には及ばないものの、色素 B と比較して大きな値であった。色素 A と色素 B の短絡電流密度を比較すると、色素 A の方が大きな値が得られており、レッドダイとほぼ同じであった。これはメトキシ基の導入により増感色素の励起状態のエネルギー準位が負にシフトして  $\Delta G$  が大きくなり、電子注入を行うために必要な駆動力をより大きく得られるようになったためと考えられる。

また、色素 A、色素 B、及び N719 を組み込んだ太陽電池のアクションスペクトルを測定したところ、色素 A の IPCE は可視光領域では N719 のものと比べて低いものの、その立ち上がりは 1020 nm であり、光電変換が可能な光領域を 200 nm 長波長化することができ、800 nm 以上の近赤外光を利用できることを確認した。色素 A は 900 nm で 20% の IPCE を示すことも確認した。この光電変換が可能な領域の長波長化は、吸収スペクトルで得られた結果と良い一致を示している。さらに、色素 A の IPCE は色素 B と比較しても、ほぼ全ての波長領域で大きな値が得られた。これは増感色素のエネルギー準位が置換基の導入により改善されたことに起因すると考えられる。この結果より、二座配位子に構造修飾を施すことで電池性能を向上できることが確認できたので、この系の増感色素では、今後電池作成条件の最適化だけでなく置換基の種類を変えることでも更なる高性能化が可能であると考えている。

また、ポリピリジン配位子にテルピリジン誘導体を用い、さらにドナー性の二座配位子にフェニルピリジナトを有する系について、二座配位子に構造修飾を施し置換基導入が電池性能に与える影響を評価した。この系の増感色素でも、800 nm 以上の近赤外光を利用できることを確認しているが置換基を導入していないフェニルピリジナト配位子を持つ増感色素では、 $\Delta G'$  が小さくヨウ素レドックスから酸化状態の色素への電子注入効率が低いことが示唆されており、光電変換効率は 2.5% と低いものであった。これまでの検討から、フェニルピリジナト配位子に置換基を導入すると、 $\Delta G'$  が増大し光電変換効率が向上することを確認している。この系において、今後電子供与性の異なる置換基を導入した増感色素を系統的に合成し、 $\Delta G'$  と光電変換効率との関係を明らかにして、 $\Delta G'$  を最適化することができれば、高性能増感色素の新たな設計指針を明らかにするための有用な知見を得ることが出来ると考えられる。

さらに置換基の導入位置を変化させた増感色素の合成を検討し、色素 C を合成した。色素 C の吸収スペクトルをブラックダイのものと比較すると可視光から近赤外光領域ではほぼ全ての波長領域で大きなモル吸光係数を持つことが明らかとなった。色素 C の電池性能評価をしたところ、9.2% の光電変換効率を示すことを確認した。この効率はこの系で得られていた最も高い値 (8.1%) から 1% 以上向上していた。色素 C の変換効率はブラックダイの 9.6% と比較するとわずかに低い値を示しているが、短絡電流密度とフィルファクターは同等

かそれ以上の値が得られている、そこで、次年度は、この系の配位子の更なる構造修飾により開放電圧を改善し、ブラックダイ以上の変換効率を目指す。

サブテーマ 「有機薄膜太陽電池の劣化機構の解明」(吉田郵司)

-1「劣化異常点の解析」(4月～翌3月)

有機薄膜太陽電池の高耐久化技術に要する劣化機構の解明を実施した。行っている。今年度は、大気中での劣化における初期状態の解析を行い、劣化開始部位である劣化異常点を見出した。同時に、劣化部位そのものを可視化する評価技術(LBIC法、EL法)の開発と導入を行った。

本研究で用いた有機薄膜太陽電池は、最も標準的なポリチオフェン(P3HT)およびフラーレン誘導体([60]PCBM)を混ぜたバルクヘテロ接合型太陽電池である。透明導電膜(ITO)基板上にスピンコート法により、バッファ層としてPEDOT:PSSを、太陽電池層としてP3HT:[60]PCBMを形成し、電極としてアルミニウムを真空蒸着したものを基本素子とした。変換効率は3.0%程度のものを用いている。また水分や酸素など雰囲気の影響を避けるために、スピンコート法から電極蒸着まで、グローブボックス-真空蒸着装置一貫システムにおいて有機薄膜太陽電池は作製された。本研究で導入された劣化を可視化する評価技術は、レーザー光励起電流測定法(LBIC、自作)および電界発光法(EL、アイテス社製PVX-03)である。LBICは、633nmのHe-Neレーザーを太陽電池に対してX-Y方向に走査することで、光電流の2次元マップを測定するものである。太陽電池の発電状態の局所的評価が可能であり、電流密度分布や発電不良個所をサブ $\mu\text{m}$ のオーダーで特定できる。一方、EL法は、太陽電池に対して電圧印加することで電界発光させ故障個所の評価を行うもので、結晶シリコン太陽電池等で用いられている。太陽電池からの微弱なELを、高感度CCDカメラで撮影するものである。LBIC法と異なり、EL法では発光像中の特定部位に対してレーザーマーキングを行うことが可能であり、その断面透過型電子顕微鏡(TEM)観察も併せて行うことが可能である。本研究では、EL法を有機薄膜太陽電池に適用して、発光部位と非発光部位の評価解析を行った。

有機薄膜太陽電池を封止すること無く、大気中暗所で保存して劣化挙動を調べたところ、電流電圧特性の低下が観測されたが、特に短絡電流の減少によるものであった。まず、劣化要因を調べる為に、作製直後および300時間後の太陽電池のLBIC測定を行った。劣化前後のLBIC像を比較すると、セル全面に亘って均一に発電していたものが、300時間後には周縁部はもとよりセル中心部でも発電不良が確認された。更に、時間と共に虫食い状態で発電不良部が広がることも観測された。大気中の水分や酸素がセル内部に入り込むことで電極であるアルミニウムが酸化されることで通電不良となることが考えられる。特に、バッファ層として用いているPEDOT:PSSは水溶性材料であり高い吸湿性を有すること、PSSが酸化を促進させることにより劣化を加速している可能性が高い。実際、XPSを用いた深さ分析の結果、アルミニウム電極の酸化が確認され、発電不良部では酸化アルミニウムによる

高抵抗化が局所的に進行していると思われる。

そこで、更に詳細に劣化状態を調べる為に、EL法および断面TEMによる評価を行った。劣化後の有機薄膜太陽電池のEL像（バイアス電圧：3V）を撮影したところ、セル全面に亘って発光が観測され、太陽電池層からの発光スペクトルであることが確認された。部分的に非発光部位（ダークスポット）が観測され、劣化と共に広がっていくことが明らかになった。更に、ダークスポットの部位にレーザー光でマーキングを行い、その部位を断面TEMで観察したところ、劣化の中心部位ではデバイスの積層構造の乱れが見られる。特に、突起状の異常部が形成されており、電極が付き破られている状態であることが確認された。更に詳細に見ていくと、バッファ層であるPEDOT:PSSの部位が盛り上がっており、これが電極まで達していることが分かる。この異常部を起点として、劣化が開始されていることが示唆される。この劣化異常点が形成される要因に関しては現在検討中であるが、スピンコート法などの薄膜形成の際に、コンタミネーションが核となって生成された可能性がある。今後は本年度導入したクリーン仕様グローブボックスにより、コンタミネーションを除去した環境で有機薄膜太陽電池を作製し、劣化異常点の発生に関して調べて行く予定である。また、PEDOT:PSS以外の酸化モリブデン（ $\text{MoO}_x$ ）などの異なるバッファ層でも、劣化状態の可視化を行い、劣化異常点の詳細を明らかにすることが必要であると考えている。

更に、有機薄膜太陽電池に対してバイアス電圧を逆方向に印加して、EL法での評価を行った。その結果、順方向のバイアス電圧印加の発光像とは異なり、セル中に輝点で発光する様子が観測された（図4）。同様に、輝点に対してレーザーマーキングを行い、断面TEMで観察した。図5に示す様に、積層構造に乱れは無いものの、透明電極ITOの表面で凹凸構造が観察された。恐らく凹凸に電界が集中することでリーク電流が流れ輝点状の発光として観察されたものと考えられる。これらの欠陥構造は、太陽電池特性においてリークパスと成り得る可能性もあり、特性向上において改善すべき点であると考えられる。

この様に、EL法を用いることで、劣化部位や欠陥部位を可視化することが可能となり、その詳細を評価することで劣化機構の解明と高耐久化の指針確立に繋がるものと考えられる。

サブテーマ 「光電変換の原理解明に基づく高効率有機薄膜太陽電池の開発」(伊藤紳三郎)

-1「高効率有機薄膜太陽電池のための材料開発」(4月～翌3月)

高効率化の目標を達成するため、平成22年度は、新規な近赤外色素と近赤外共役高分子の設計・合成に取り組んだ。近赤外色素は、高分子・フラーレンブレンド膜に第3成分として、色素分子を導入することにより光捕集帯域の向上を目指すものである。したがって、色素分子を凝集することなく高分子・フラーレンヘテロ接合界面へと自発的に偏在させることが鍵となる。まず、凝集を効果的に抑制するために必要な軸配位子の高さを検討するため、右図のような鎖長の異なるトリアルキルシリルオキサイドを軸配位子に有するシリコンフタロシアニン( $\text{SiPc}_n, n=1, 2, 3, 4, 6$ )を系統的に合成した。その結果、 $\text{SiPc}_2$ は凝集によりブレンド膜中での色素の吸収強度が大幅に減少し、光電変換特性をほとんど示さないことが分か



った。これに対して、 $n \geq 3$  では色素の吸収帯において高い光電変換特性を示し、 $n = 4, 6$  で最大の変換効率を与えることが分かった。また、 $n = 6$  では FF の低下が見られることから、アルキル鎖長が長すぎると電荷輸送を低下させることも分かった。CPK モデルによる分子構造を比較すると、 $n \leq 2$  ではフタロシアニン骨格の大部分が露出するため、 $\pi$  スタックが容易に形成されることを分かる。また、 $n = 6$  でほぼフタロシアニン骨格を覆い尽くす状態となり、これ以上の鎖長では分子間相互作用が低下すると予想される。したがって、トリアルキルシリルオキサイドを軸配位子として導入する場合、 $\pi$  スタックを抑制するとともに分子間相互作用を保持するためには、 $n = 4-6$  のアルキル鎖長が効果的であるといえる。

高分子・フラレンヘテロ接合界面へと自発的に偏在する駆動力として、高分子ならびにフラレンの結晶性・凝集性の高さが挙げられる。すなわち、高分子ならびにフラレンが結晶化あるいは凝集することにより、色素は各ドメインから排除されることにより、結果として両者の界面に偏在することが考えられる。このモデルによると、溶解性の高い色素ほど排斥効果が高いと予想される。そこで、軸配位子のアルキル鎖に加えてフタロシアニン骨格の 1 位に t-Bu 基を導入することによりさらに溶解性を高めた色素(SiPc-tBu)と、軸配位子のアルキル鎖をベンジル基に代えることで溶解性を逆に低下させた色素(SiPc-Bz)をそれぞれ合成した。色素を加えない参照系の P3HT/PCBM 素子に比べて、色素を加えた素子は光電流が増加し、いずれの色素も光増感特性を示した。興味深いことに、溶解性を高めた SiPc-tBu を加えた素子では、光電流のみならず開放電圧も同時に増加した。この結果は、溶解性の高い SiPc-tBu は、より界面に偏在することで再結合を抑制し、開放電圧の向上に寄与していることを示唆している。詳細については、次年度さらに検討を進める予定である。

近赤外共役高分子の合成法についても同時に検討を進めている。文献等では Still カップリングによる合成法が一般的であるが、同手法で用いるモノマーは、反応性が高いため、重合前の精製が困難である。その結果、高重合度のものを得るのが一般に困難であった。低重合度のものをそのまま用いて素子を作製すると、一般に電荷移動度が低いため良好な素子特性は得られない。そこで、Suzuki カップリング法による合成を検討し、重合前にモノマーの精製を十分に行うことによって、比較的高重合度の近赤外共役高分子が得られることが分かった。最近では、Suzuki カップリングに供することができる様々な近赤外高分子のモノマーが市販されているので、適切な分子骨格を DFT 計算等によりスクリーニングしたうえで、高重合度の近赤外高分子の開発をさらに進める予定である。

## -2 「物性解析の基盤技術開発」(4月～翌3月)

光電変換素過程を解明するという目標を達成するため、平成 22 年度計画ではフェムト秒過渡吸収測定システムを導入し、現在システムの構築ならびに整備を進めている段階である。これと並行して、既存設備を用いて上述の近赤外色素を用いた素子の増感機構の解明に取り組んだ。その結果、ポリマー・フラレン・色素からなる三元ブレンド膜中の色素を選択的に励起すると、数ピコ秒でポリマーの正孔ポーラロンと色素アニオンが迅速に生成し、その後数十ピコ秒で色素アニオンの消滅にともなってフラレンアニオンが電荷シフトにより

効率よく生成することが分かった。一方、ポリマーを選択的に励起した場合は、二元ブレンド膜では励起直後に生成する電荷成分と 30 ps の時定数でやや遅れて生成する電荷成分が観測される。前者は、ポリマー・フラーレン界面近傍に生成したポリマー励起子からの電荷生成に、後者は励起子拡散により界面に到達したポリマー励起子からの電荷生成に帰属される。色素を導入した三元ブレンド膜では、励起後にやや遅れて生成する電荷成分の時定数が数 ps となり、二元ブレンド膜に比べて十分の一以下まで短くなることが分かった。これは、P3HT から色素へのエネルギー移動に由来するものであり、後続する電荷分離の収率が高いことから、エネルギー移動により P3HT 励起子は界面に輸送されており、色素が界面偏在していることを支持する結果である。下図に示すこれらの過程はすべて逆反応の電荷再結合過程よりも 2 桁以上速く進行しており、ほぼ 100%の収率で進行する高効率な増感過程であることが分かった。また、高分子マトリックスやフラーレンマトリックスに孤立した色素の場合、生成した電荷対は対再結合により失活すると考えられるが、そのような対失活はほとんど観測されなかったことから、大多数の色素が界面に偏在していることが分光測定によっても裏付けられた。したがって、第3成分として色素を導入する本手法は、極めて簡便なアプローチでありながら、高効率に光捕集帯域を拡大する上で有効な手段であるといえる。これらの分光測定の知見を基に、上述の色素開発のための分子設計へフィードバックすることでエネルギー変換効率のさらなる向上を目指す。

サブテーマ 「透明導電膜を必要としない縦型タンデム色素増感太陽電池の機能実証」(早瀬修二)

-1 「太陽電池ユニットに関する研究開発」(4月～翌3月)

縦型3D色素増感太陽電池は、太陽電池ユニット と光コントロールユニット(導波路)から構成される。今年度は、太陽電池ユニットのうち、縦型3D電極形状、ポーラス立体電極用集電極素材、ゲル電解質シートについて、以下の通り最適化を検討した。

#### 縦型3D電極形状の最適化

分光ユニット付色素増感太陽電池について、導光路部分が円筒型ファイバー型、角型ファイバー型電極を実験検証し、それぞれの導波路の問題点を抽出した。効率、作りやすさの観点から、それぞれの構造の長所、欠点を明らかにし、導光路形状を決定した。太陽電池部分にはFTO-less 3D電極を有する単セル太陽電池構造を使用し、評価を進めた。円筒型、角型太陽電池とも、ガラス、またはプラスチック製の中空基板を用いた。これらの空中基板の側面にTCO-less色素増感太陽電池を作製し、効率を検討するとともに、その構造最適化を図った。

#### ポーラス立体電極用集電極素材の最適化

これまでに、透明導電膜に代わり、ポーラス酸化物半導体シートを用いた。ポーラス酸化物半導体シートはメタルメッシュ電極をバックボーンとし、その周りをポーラスチ

タニア層で被覆した構造を有している。またポーラスTi金属電極がバックコンタクト型集電極としてポーラスチタニア層にコンタクトしている構造も検討に加えた。どちらの電極も高導電性と高イオン透過率を両立できるナノ集電極構造が必須であり、それらの特性を満足するナノ構造の最適化を図った。FTO-less構造の縦型3D電極を使った単セル太陽電池を作製しその効率を比較することにより電極の最適化を図った。

メタルメッシュ集電電極には直径 $20\mu\text{m}$ のステンレスメッシュシートを用いた。ステンレスメッシュ集電電極表面には逆電子移動防止層が必要であるため、 $\text{TiO}_x$ 構造を有する傾斜組成薄膜を開発した。従来はスパッタ/アークプラズマ法の真空プロセスで作製していたが、スプレー等の常圧プロセスでの作製も考慮した。さらに高効率化を図るため、電極の薄膜化を検討した。メッシュ金属膜を集電極に用いる場合には、メッシュ金属裏面で光がメッシュ細線により遮られ、チタニア/色素層に到達する光量が減少する。そのため、片面にポーラスチタニア層を形成する手法として、チタニア層を他段階で塗布する方法、犠牲試薬でメッシュ金属の孔( $20\mu\text{m}$ )を埋めて塗布によりポーラスチタニア層を構築した後に犠牲試薬を取り除く方法を検討し、チタニア/色素層への光吸収が有効に起こる電極構造を設計した。

ポーラスTi金属電極はポーラスチタニア層を形成した後に、Ti電極をスパッタでポーラスチタニア層上に作製した。作製時にテトラポッド型酸化亜鉛結晶を犠牲試薬(鋳型)として用いてポーラス構造を構築した。これによりTi膜の厚みを厚くして電子導電性(電子収集効率)を向上させるとともに電解液が拡散するナノポア構造を確保した。

これらのポーラス集電極とポーラスチタニア層が複合化された多孔質電極の表面を十分に吸着させる場合には、色素が複合電極内のナノポアを拡散し有効にポーラスチタニア層表面に吸着される必要があるが、ナノポアの作製方法、色素の種類、吸着状況等により色素吸着状況が異なり、性能に大きな影響を与えることがわかっている。この色素吸着プロセスを詳細に検討するために、水晶振動子を具備した分子間相互作用解析装置を購入した。この装置を用いることによりポーラス層内の吸着時間ごとの色素吸着状況を連続的に知ることができ、高効率化に関する重要な因子を解析することができる。

#### ゲル電解質シートの検討

バックコンタクトメッシュ集電極と対極(Ti/Pt)の間には、短絡を防止するために擬固体電解質シートを用いた。高いイオン拡散を維持しつつ、スペーサーとしての機能を維持するためには、ゲル電解質の擬固体シートを最適化する必要がある。これまでのナノ界面修飾によるイオンパスの構築に関する成果を、ポーラスプラスチックシート型電解質に適用し高効率化を図った。上記水晶振動子を具備した分子間相互作用解析装置は、イオンのナノパスを形成するために必須なナノ界面修飾状況を調べるためにも有効である。

サブテーマ 「高度構造制御された酸化チタンナノ微粒子の高速合成及び製膜技術の開発」  
(吉田司)

-1 「酸化チタンナノ微粒子の合成手法の探索」(4月～翌3月)

本年度の課題は、色素増感太陽電池の光電極となる酸化チタンナノ微粒子の高速合成手法を探索することである。反応条件のスクリーニングによる酸化チタンナノ微粒子の高速合成の基礎的条件を検討した。

チタン原料として、岐阜大学グループで見出したレピドクロサイト型チタン酸塩の塩基性均一溶液を用いた。この原料は、かさ高いカチオンとの静電的相互作用によって、塩基性水溶液として均一分散可能である。ここで、酸化チタン微粒子の結晶成長過程において、チタンイオンに結合する有機SDA (Structure Directing Agents)を共存させることで結晶成長に異方性を生じさせ、特異的なナノ構造を有する酸化チタンの合成を試みた。SDAの種類や濃度を様々に展開させてナノ構造やサイズの作り分けとプロセスの高速化を目的とした。さらに結晶成長原理について考察した。

種々の反応条件検討を効率良く進めるために、まずは、バッチ式での高速水熱合成を行い、SDA分子を始めとする原料濃度、反応温度、時間などの条件出しをスピーディーに実施することで、有望な反応系の抽出を進めた。また、酸化チタンナノ材料を事業展開することが可能な製造方法の候補として、連続高速合成を特徴とする超臨界水反応装置に着目し導入した。バッチ式での高速水熱合成で抽出された系について、超臨界水合成装置を用いた連続的な酸化チタンナノ微粒子の合成を開始した。得られた微粒子については、ナノ構造に関する基礎データの収集を進めると共に、これを製膜、太陽電池を試作して機能を確認した。

#### 高速反応手法による酸化チタンナノ結晶合成・構造解析

現在報告されている10%を超える高い光電変換効率を示す酸化チタン微粒子の合成には、粒子サイズや構造的に均一な高結晶性ナノ微粒子を得る優れた手段として、ラボスケールでは長時間の水熱合成法が使われる。酸化チタン微粒子の水熱合成において、入手の容易さの観点からチタンアルコキシドが汎用される。しかし、水に対する反応性が高く、アモルファス状の不溶性沈殿が形成しやすい。そのためナノサイズの微粒子を得るために長時間の反応が一般的に必要とされる。従来のバッチ式水熱合成法では通常、数時間～数日の反応時間を必要とするが、本研究では、反応時間を60分以下とする系について下記2つの反応方法により検討を進めた。

(方法1) 上記層状チタン酸塩を用いて、バッチ式での高速水熱合成を行った。反応条件の比較として、SDAを添加しない系について調べたところ、結晶サイズが1 $\mu$ mを超える酸化チタンが得られるのに対し、クエン酸添加の条件ではサイズが幅20nm×長さ100nm程度のロッド状、SDA2の場合は、幅20nm×長さ250nm程度の針状のモルフォロジーの酸化チタンが得られた。

(方法2) 層状チタン酸塩を原料とした上記のバッチ式水熱反応が、短時間に高結晶性のナ

ノサイズ酸化チタンを得ることができる有望な反応系であることが示されたことから、同様にクエン酸を添加剤として利用した原料溶液を調製し、超臨界水反応装置による酸化チタン合成を進めた。本装置は、温度・圧力が水の臨界点(374℃、22.1MPa)を超える超臨界水を利用した連続式水熱合成装置である。高速の反応で、目的の結晶粒子を瞬時に形成させ、溶解度が低いため高い過飽和度を得て、ナノサイズの結晶が得られるところが特徴である。反応温度 400℃、30MPa の超臨界水存在下にて合成を試みた。XRD、TEM 測定の結果から、連続合成手法により、極めて短い反応時間で、アナターゼ型の 20nm 程度の高結晶性酸化チタン微粒子が得られることを見出した。

#### -2 「製膜方法の開発と太陽電池としての性能評価」(4月～翌3月)

上記合成検討によって得られた酸化チタンナノ微粒子を用いて、製膜に適したペーストを調製した。これをドクターブレード法によってFTOガラス電極に塗布後、焼成して多孔質電極を調製し N719Ru 色素、ヨウ素系電解液を用いて色素増感太陽電池の性能を評価した。市販品の DegussaP25 酸化チタンを比較対象として、I-V 測定等により評価し、酸化チタンの優劣を判断した。バッチ式の高速水熱合成反応を利用して得たナノロッド酸化チタンについては、同条件で作製した市販品 P25 のセルと遜色のない性能であり、膜厚が厚い条件では、光電変換効率が高いことが判明した。この結果、上記のナノロッド酸化チタンは、セルの高性能化が期待できるひとつの有力候補となると考えられる。

### サブテーマ 「色素増感太陽電池の高効率化のための要素技術開発」(野田和宏)

#### -1 「高効率化のための材料開発およびモジュール開発」(4月～翌3月)

色素材料の高性能化や、それに適した電解液の開発を行うことにより、小面積(5mm程度)のセルにおいて光電変換効率14%、モジュールで光電変換効率12%の実現を目指す。また、単セルの電圧の制約要素となっている電解液中のメディエータであるヨウ素の代替材料の開発を進めた。今年度は、特に効率向上の鍵となる色素材料を開発した。始めにZ907、Z991など、現在までに提案されている中で、耐久性と発電特性の両方に優れた色素をベンチマークとし、光電変換効率向上の道筋をつけるべく諸条件の見直しと情報の整理を行った。開発内容は大きく分けて、光吸収に適した色素設計、電荷分離に適した色素設計、新色素に適した電荷輸送能を有する電解液の開発、の3点に集約される。

具体的には、協奏効果をより高めるため、有機色素と金属錯体色素のカクテルの使いこなしのノウハウをより広範に検討しつつ、色素自身も改良した。色素設計の指針としては、広い光吸収波長域の獲得、高いモル吸光係数、適切なエネルギー準位、熱安定性、ドナー・アクセプター部位の分離、適切なアンカー基の選定、酸化チタン表面への適切な吸着速度、酸化チタン表面への強い吸着力、適切な純度・精製手段の確保を軸に進めた。また、こうした色素の使いこなしのノウハウに限らず、組み合わせる高い電荷輸送能を有する電解液の開発や、デバイス化する際の技術的な検討(TiO<sub>2</sub>薄膜化、セルインピーダンス低減効果など)も

並行して開発した。以上の開発のため、今年度は、抵抗評価装置を導入し、分析装置で基本セルの動作確認をした。また、微細加工装置、成膜装置といった加工装置を導入し、実用サイズの試験セル(サブモジュール)の試作ラインをセットアップし、基本特性を評価した。

#### -2「フィールド試験」(4月～翌3月)

色素増感太陽電池を事業レベル、さらには産業レベルで大規模に社会に導入するためには、屋外使用で15年以上の耐久性を保障することが必要である。そのため、本サブテーマでフィールド試験を実施し、DSSCの耐久性限界の明確化を行うことが必須である。この中で、本年度は、平成23年度より本格的に稼働できるよう、フィールド試験をセットアップした。そのため、モジュールアッセンブリ装置、モジュール評価装置、フィールド試験設備、水分測定計を導入し、設備の立ち上げおよび測定手法・環境整備・検証を進めた。

サブテーマ 「色素増感太陽電池の特徴を活かした用途開発と、それに必要な要素技術の研究開発」(豊田竜生)

#### -1「多色化対応の色素の選定、実用性の評価」(4月～翌3月)

色素増感太陽電池の特徴として、従来の半導体系太陽電池に比べて、色素の種類に応じて、カラフルな太陽電池を実現できる利点がある。ところが、屋外で使用する環境において、長期間の耐久性を含めた実用性能を評価されている色素としては、Ruビピリジン錯体を主体とした典型的な赤色色素に限定される。カラフル性を生かすためには、従来のRuビピリジン錯体以外のRu錯体を含む様々な有機系色素の適用も可能性があるが、有機色素の屋外暴露時の耐久性は明らかにされていない。そこで、多色化対応の色素として、様々な有機系色素の構造と太陽電池の耐久性の相関関係を明らかにして、実用的な太陽電池として利用できる有機系色素の選定を試みた。具体的には、赤色～赤褐色系では、市販の有機色素Ruビピリジン錯体(Z907)、3種類のロダニン環を有するインドリン系色素(D149、D205、D358)、カルバゾール系色素(MK2)を入手、青緑色～青色系では、スクワリリウム系色素(SQ2)を入手した。緑色系では、Ruターピリジン錯体(N749)を入手、黄色系では、シアノカルボン酸を有するインドリン系色素(D131)を用いた。

これらの色素を用いて、以下の手法により太陽電池セルを作製した。多孔質のアナターズ型酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)をスクリーン印刷法により、透明導電膜(TCO)付きガラス基板上に塗布後、450℃で大気中焼成した後、図1の色素を有機溶媒に溶かした溶液に多孔質のアナターズ型酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)電極を浸漬して色素を吸着させ光電極とした。別のTCOガラス基板上に作製した白金ナノ粒子(Pt/TCO)、或は、炭素粒子からなる対向電極を対向させ、光電極と対極を、ポリオレフィン系シール材料を用いて、接着させた。電解液注入口から、沃素レドックスを含む溶媒フリーのイオン液体からなる電解液を導入して、対向型太陽電池セルを作製した。ソーラーシミュレータとIVテスターを用いて、太陽電池の電流・電圧特性を測定した。分光感度測定装置で太陽電池の分光感度特性を測定した。なお、電解液は、屋外での実用性

能を確保するためにイオン液体系電解液を採用して色素の評価を行った。

TiO<sub>2</sub>に吸着した色素の外観はZ907色素(赤色)、D149色素(赤褐色)、MK2色素(赤褐色)、D131色素(黄色)、SQ2色素(青色)、N749色素(薄緑色)であった。Ru錯体のZ907色素とN749色素は他の有機色素系よりも、透過性が高く、色素の吸収係数を反映した。沃素イオン電解液を含む太陽電池の色調はZ907色素、D149色素、MK2色素、D131色素では、色素/TiO<sub>2</sub>と同系色であったが、SQ2色素とN749色素の太陽電池の色調は、青緑色、薄褐色であり、電解液沃素イオンの光吸収の影響を受け、色素/TiO<sub>2</sub>と比べて変化した。太陽電池の色調は、電解液と色素の吸収スペクトルを考慮し、TiO<sub>2</sub>層の膜厚を調整して、制御する必要がある。

次に、多色色素の内、特に、赤色～赤褐色系の候補材料の太陽電池特性と太陽電池の耐久性を検討した。Z907色素に比べて、D149色素を除く有機色素系(D205、D358、MK2)では、 $J_{sc}$ が向上した。ロダニン環を有するインドリン系色素では、 $J_{sc}$ はZ907色素と同等レベルであったが、D205色素、D358色素では $V_{oc}$ の増加を反映して、 $J_{sc}$ が向上した。カルバゾール系MK2色素は、 $J_{sc}$ と $V_{oc}$ ともに、Z907色素よりも増加したために、 $J_{sc}$ が最も高かった。分光感度は、各色素の吸収特性を反映した結果となっていた。Z907色素では、波長400nm～500nmでのIPCEが落ち込んでいるが、これは、この色素の吸収係数が比較的小さいために、沃素イオン(I<sup>3-</sup>)による吸収の影響のためと推察される。他方、インドリン色素や、カルバゾール色素のようにRu錯体よりも吸収係数が大きい色素では、色素で吸収される分が大きいため、沃素イオン(I<sup>3-</sup>)で吸収される割合が小さく、波長400nm-500nmでのIPCEの低下も小さいと考えられる。Z907色素とインドリン色素に比べて、MK2色素はIPCEの立ち上がり波長が約100nmも長波長化したため、IPCEから積算した $J_{sc}$ もZ907色素に対して約1.1倍に向上した。

次に色素のエネルギー準位を求めた。最高占有軌道(HOMO)準位は大気中光電子分光装置によるイオン化ポテンシャルの測定により求め、最低非占有軌道(LUMO)準位は、吸収端の位置から求めたHOMO-LUMOギャップの値より見積もった。他の色素よりも比較的 $J_{sc}$ が高いMK2色素では、Ru錯体(Z907)よりもLUMO準位が高いために、TiO<sub>2</sub>の伝導帯とLUMO間のギャップ $E_g$ が大きく、電子注入効率が向上したため高い $J_{sc}$ に反映されたと推察した。一方、MK2色素のHOMO準位と沃素レドックス準位は近接しており、沃素イオンによる色素再還元反応については、Ru錯体(Z907)よりも、不利であると考えられる。

次に、屋外の耐久性を、実験室環境下で加速して評価するために、60℃恒温下でXeランプからの連続光照射(照度1sun)下での各色素を用いたセルの作動耐久試験(1200h)を実施した。なお、太陽電池セルには負荷抵抗を接続して、閉回路状態で試験した。太陽電池特性に対する、電解液添加剤の影響を明らかにするために、各色素で、電解液に添加剤を添加したセルと無添加のセルも作製し、上記の耐久試験を実施した。Z907色素を除くいずれの有機色素も作動耐久時間が長くなるほど、効率保持率が低下し、有機色素系セルでは、Ru錯体セルに比べて、耐久性に劣る傾向がみられた。耐久試験後の効率保持率と初期効率(Z907に対する相対比)の関係を調べた。有機色素系を比較すると、相対初期効率が高いほど、効率保持率が低下する傾向にあり、セルの耐久性は、D149色素、D358色素、MK2色素、D205色素の

順に低下する序列であった。ただし、この序列は、今回の光電極/電解質/対極の材料組合せのセルで構成した場合の色素の序列であり、色素以外の部材を改良すると耐久性は改善される場合もある。Z907色素、D149色素、D358色素、D205色素の場合には、添加剤ありの場合に無添加に比べ、初期効率は10～15%向上した。一方、MK2色素では添加剤の有無により、初期効りに違いはなかった。添加剤がある場合、陽イオンがTiO<sub>2</sub>に吸着して、TiO<sub>2</sub>の伝導体位置を低下させる。TiO<sub>2</sub>の伝導帯とLUMO間のギャップ  $G$  が小さい色素の場合には、添加剤の効果により、電子注入効率が向上して、 $J_{sc}$ が向上するため、相対変換効率が向上すると推察した。他方、MK2色素のように  $G$  が大きい色素では、添加剤無添加でも電子注入効率が高いため、添加剤の有無で変換効りに違いがなかったと推察した。セルの耐久性については、添加剤なしで保持率が向上する色素（Z907、D358、D205）と添加剤ありで保持率が向上する色素（D149、MK2）に分かれ、色素と電解液成分の組合せにより、耐久性に影響されることがわかった。各セルの作動耐久後のセル外観を耐久前の状態と比較すると、Z907色素では外観変化はみられなかったが、D149色素、D205色素では、色素脱離による電解液の赤色化が観察された。D358色素は、電解液赤色化の程度はD149色素に比べて小さく色素脱離は抑制されているものの、わずかに赤色に着色し、色素脱離していた。一方、MK2色素では、電解液の赤色化はみられず、色素吸着は保持されていた。ただし、耐久後に電解液の沃素イオン（I<sup>-</sup>）の黄褐色が薄くなる電解液の脱色現象がみられ、作動耐久後の電解液の劣化が疑われた。

## -2 「多色化対応の色素の選定、実用性の評価」(4月～翌3月)

光電極及び対極材料の評価手法を調査、光・電子物性解析の評価手法を検討し、標準的な材料を用いて、各構成材料の評価を実施した。大気中光電子分光法を用いて、各部材のエネルギーレベルを評価する手法を採用した。また、光照射下でのインピーダンススペクトル測定法を用いて、光電極、対極に関わる抵抗成分を評価して、太陽電池の劣化解析に用いた。60 1sun加速耐久試験前後の太陽電池について、インピーダンス測定をポテンシオスタットと周波数アナライザーを用いて実施した。以下の条件で、周波数測定範囲は5mHz～100kHz、印加交流電圧は10mV、Xeランプの光源（0.7sun）の光照射下開放電圧で測定した。

また、Z907色素、D149色素、D358色素でイオン液体電解液、Pt対極を用いたセルの、60 1sun照射下の作動耐久試験時の交流インピーダンススペクトル変化を調査した。Z907色素では耐久前後で全ての周波数領域でスペクトルの大きな変化はなく、セル構成の全ての部材で安定であると推察される。他方、D149、D358色素では、中程度の周波数（数kHz～数Hz）領域の抵抗成分（R<sub>2</sub>）のみが、耐久試験経過に伴い、徐々に増加し、数100kHz～数kHzの高周波数領域の抵抗成分（R<sub>1</sub>）、数Hz～数mHzの低周波数の抵抗成分（R<sub>3</sub>）では変化が小さい傾向がみられた。R<sub>1</sub>は、対極/電解液界面抵抗成分、R<sub>2</sub>は、色素/TiO<sub>2</sub>/電解液界面の電荷移動に伴う抵抗成分、R<sub>3</sub>は電解液の沃素イオンの拡散抵抗に帰属されるため、D149、D358色素セルの劣化部位は、対極や、電解液ではなく、主に色素/TiO<sub>2</sub>/電解液の界面に変化が起きていると推察される。これは、インドリン系色素が電解液に脱離する現象とも対応している。このことから、イン



ドリン系色素の場合には、色素と  $\text{TiO}_2$  の脱離を抑制することが劣化抑制に必要であると考えられる。また、MK2 色素で Pt 対極を用いたセルについて、60 1sun 照射下の作動耐久試験前後の交流インピーダンススペクトルを調べたところ、MK2 色素/Pt/TCO 対極の場合、耐久後に高周波数の抵抗成分 (R1) と中程度の周波数成分 (R2) がともに増大した。特に R1 の増大が大きいことから、MK2 色素/Pt/TCO 対極では、耐久時の劣化が、対極/電解液界面抵抗に由来すると推察される。今後、各色素セルにおける劣化箇所の詳細な分析を行う予定である。

### -3 「高効率、高耐久性電解質の開発とセルの劣化要因の明確化」(4月～翌3月)

2 種類の装置を購入した。1 つは、ソーラーシミュレータと恒温恒湿槽を組合せた信頼性評価試験装置であり、本装置は、所定の温度、湿度環境下で、太陽電池及び部材に擬似太陽光を照射した際の太陽電池、及び部材自身の耐久性を評価する目的で導入した。50 cm 四方の面積で均一に分布した光を照射できる装置であり、太陽電池モジュールの特性の精密評価も可能である。標準的なイオン液体電解質を用いた太陽電池の 1sun の連続光照射下での太陽電池表面温度と、恒温恒湿槽内の温度の相関関係を評価した。他方、主に高温高湿度環境や冷熱サイクル環境下での太陽電池の耐久性を評価する目的で、環境試験装置を導入した。今後、上記 2 つの装置を用いて、標準的なイオン液体電解質を用いた太陽電池の加速耐久試験を実施する。同時に屋外暴露試験を行い加速試験と屋外試験との対応関係を明らかにすると共に、劣化解析を行って太陽電池の劣化要因を明確化する。

### -4 「DSCサブモジュール/モジュールの設計および試作」(4月～翌3月)

色素増感太陽電池は、真空や高温を用いない簡易なプロセスで製造できることから、普及の障害である「コストの壁」を破る可能性の期待も大きい。実用化に際しては、太陽電池のセルだけでなく、モジュールが実用に供せられるかどうかを総合的に実証していくことが重要である。まずモジュールの構造や構成について検討を始めた。

モノリス型は対向セル型・Z型・W型に比べ、単位面積あたりの重量、部品点数、工程数が最も少ない利点がある。重量、部品点数、工程数は生産性やコストに大きく影響するものであり、最も低コストの可能性のあるモノリス型モジュールで設計検討を進めることとした。また実用化を考える上で、耐久性の確保は不可避である。加速的な連続作動試験で、セルで10年を超える長寿命の可能性を示す結果<sup>2)</sup>が報告されている。電解液はイオン性液体で、色素は長鎖アルキルを有する Ru 錯体 Z907との組合せである。

モノリス型モジュールを設計する際に、他のモジュールと大きく異なる点は、白金対極の代わりに「L字型」のカーボン対極が、隣接するセルの光極に電氣的にインターコネクトする事である。多くのDSCが対極に白金を使用する傾向のため、カーボン対極についての報告が少なく、モジュールを設計するためカーボン対極の特性を調べた。カーボン対極はカーボンブラックと人工黒鉛を分散混合し、ペースト化したものである。シート抵抗10 / の透明導電膜付TCOガラスに市販の酸化チタンペースト(PST-18NR)をサイズ6mm X 9mmでスクリーン印刷し、大気中で焼成を行った。対極には、上記のTCOガラスに塩化白金酸溶

液を塗布し熱分解した白金対極 (TCO-Pt) と上記のTCOガラスにカーボンペーストを印刷し、大気中で焼成をしたカーボン対極 (TCO-C) を用いた。

夫々のセルの量子変換効率IPCEとIV特性を調べたところ、カーボン対極は、イオン性液体電解液中では、白金対極とほぼ匹敵する性能を有することがわかった。カーボン対極の高温での安定性を評価するため、85℃の高温放置試験を行い、変換効率の時間推移を求めた。また、カーボン対極を用いたセルは、高温放置試験においても白金対極を用いたセルと差は無く、カーボン対極が、高温で特有の挙動を示すことが無いことを確認した。

カーボン対極の適正な厚みを求めるため、市販の酸化チタンペースト (PST-18NR) を電極サイズ 6 mm X 9 mm で焼成後の厚みが 8 μm となるようにTCO上に印刷を行い、大気中500℃で焼成した。対極には、所定の厚みになるようカーボンペーストの印刷を重ね、大気中で焼成した。夫々のセルの内部抵抗を調査するため、ACインピーダンス測定を実施した。光量 1.0sunの照射下開放電圧で測定した。比較のため、白金対極も評価したところ、電解液界面ならびにカーボン対極の抵抗成分であるR0が白金対極のR0と同等以下になるには、カーボン対極が30 μm 以上が必要であることが明らかになった

一方、光電極の酸化チタンについても、同様に適正な膜厚を求めるため、酸化チタンペーストをTCOガラス上に印刷を重ね、大気中500℃で焼成した。対極は白金対極である。できた光電極の厚みは3.0、5.9、8.8、11.7 μmであった。膜厚を増すことで量子効率が増加していく。厚みが11.7 μmまで増えると、8.8 μmのセルと差はほとんど認められない。短絡電流密度Iscは膜厚増加に伴い増加するが、光電極の膜厚が8.8 μm、11.7 μmでは差がなく、エネルギー変換効率も同程度を示す。市販酸化チタン、Z907色素とイオン性液体の電解液の組合せにおいて、光電極は8.8 μmあれば十分であることがわかった。

モノリス型モジュール設計を進める上で、最短となる集電距離を一定にして、セルの1辺の長さを延長した場合に、セルと同等の出力特性が得られるかどうかを調べた。モノリス型のセルの電極形状 6 mm X 9 mm のものを標準セルとし、6 mm X 8.9 mm の短冊状のセルを、同一の材料を用いて作製した。出力特性を調べたところ、セルの長さを10倍程度に増加させても、電極面積あたりの出力は標準セルと同等以上得られることを確認した。

DSCモジュールを設計製作し、作動試験や屋外曝露試験をすると、いろいろの不具合が発生することが予測される。特に、モノリス型やZ型などは、個々のセルが高密度で集積されているため、その評価や解析は困難を極めることが多い。そこで、全体だけで無く各セルをモニター可能な新構造のサブモジュール (100mmX110mm) を設計した。

#### -5 「DSCサブモジュール、モジュールの製造プロセス技術の提案」(4月～翌3月)

DSCのサブモジュール/モジュールの出力性能や耐久性を確保する上では、設計どおりのものを造りこみ、それが設計値どおりに作れているかどうか確認検査が必要である。そこで、モノリス型モジュールの製造プロセスを考え、工程を設計した。

DSCサブモジュール/モジュールの製造プロセスを考えた場合、まず加工の基準として、透明導電膜付のガラス (TCOガラス) の透明導電膜のないガラス面が選ばれる。まず基準と

なるTCOガラスの現状を把握する必要があった。サブモジュールに用いる 100mm X 110mmを用いて測定した。ガラス基板は、中央部に凸となる反りを有し、その量は、最大30 $\mu$ mと見積もられる。また反りの発生箇所は各個体によって異なり発生傾向はなかった。

スクライピングは、TCOガラスの導電膜を部分的に除去し、絶縁を確保するための工程である。加工用のレーザーの炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)レーザー、YAGレーザーの2種の方式比較を行った。CO<sub>2</sub>レーザーでは、1回の加工で60-80 $\mu$ mの線幅、深さ6 $\mu$ mの加工が可能である。TCOの膜厚が700nm~1 $\mu$ mであるため、絶縁は十分取れている。しかし、ほとんどのスクライプ溝に図18で示すクラックが観測されていることが分かった。一方YAGレーザーは線幅を確保するために復動式でスクライピングを行う必要があることが分かった。3回の走査で60-80 $\mu$ mの線幅が加工可能である。クラックの発生は無かった。加工速度を高めると加工深さが浅いものとなる。加工深さは1 $\mu$ mであり、TCOの膜厚を考慮すると、条件次第では、絶縁が確保できない状況も発生することが分かった。

炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)レーザー、YAGレーザーで加工したスクライピング面を観察すると、前者ではTCO基板にクラックの発生しない条件はほとんど無かった。脆性材料であるガラスにクラックが残るということは、太陽電池の長期耐久性を考えた場合、破壊につながる原因となるためYAGレーザーでのスクライプ条件の最適化が適切と判断できる。

モノリス型のモジュールの光電極である酸化チタン(アナターゼ)は、電極のパターンや塗り重ね性を考慮しスクリーン印刷法で電極を形成する。スクリーン印刷回数と膜厚の関係を明らかにし、クラックの発生状況を把握する目的で条件を求めた。用いた酸化チタンは市販の酸化チタンペースト(PST-18NR)であり、スクリーンは#200ステンレスメッシュでバイアス45度、乳剤10 $\mu$ mのものである。スクリーン印刷、レベリング、乾燥を1サイクルとし、所定の回数乾燥を終えた後で焼成を行った。膜厚の測定には3次元形状測定装置を用いた。印刷回数と光電極膜厚みの関係を調べた。5回以上印刷するものは全て端部にクラックが発生する。このペーストとスクリーンの組合せでは、4回印刷12 $\mu$ mまでにとどめておく必要がある。設計サイドの要求が8.8 $\mu$ m付近であるので、3回の印刷でよく、その場合電極にクラックが入りにくいことが予測された。同様にセパレータやカーボン対極についても光電極の酸化チタンと同じスクリーン版を用いて調査した。乾燥や焼成条件も光電極と同様の実験をおこなった。

カーボン対極は大気中の焼成では、カーボンの酸化消失が予測され、触媒としての機能が減少する懸念がある。そこで、光電極印刷3回10 $\mu$ m、カーボン対極印刷7回30 $\mu$ mの対向セル構成で焼成時の雰囲気の影響を評価した。色素はZ907、イオン性液体の電解液を用いた。カーボン対極の焼成の結果、大気中でも窒素中でもほとんど雰囲気による差は見られなかった一方、酸化チタンを窒素中で焼成すると、大幅に性能が低下することが分かった。また、光電極を窒素中で焼成した場合、色素吸着量が減少する傾向が見られた。電流密度の減少を招くのは、光電極であるアナターゼが高温で窒素に触れ、表明性状が変化し、色素吸着量が減少したためと推定している。

サブテーマ 「低コスト色素増感太陽電池の製造と発電実証試験」(内田聡)

-1「低コストプラスチック色素増感太陽電池の研究開発」(4月～翌3月)

色素増感太陽電池で多く用いられているガラス基板は、コスト試算で構成部材費の多くを占めている。これをより安価なプラスチック基板に変えることにより、一層の低コスト化が図れると期待できる。しかし、プラスチック基板は、耐熱性が100～200とガラス基板に比べて低く、酸化チタン等の半導体電荷輸送層(セラミック多孔質膜)の形成時に高温がかけられない為、従来の材料、プロセスでは特性向上が見込めない。そこで、半導体層の成膜プロセス及びそれに適した材料の研究開発を行う。また、構成部材であるITO等の透明電極もコスト削減の阻害要因であり、ITOを必要としない構造が必要となる。その為には、従来の構造、プロセスを大幅に見直す必要があり、低コスト新規太陽電池構造を考案、検証し、低コスト化を実現することとした。

プラスチック基板を用いた場合、フィルム基板の耐熱温度が約150であることから、熱的制約が大きく、TiO<sub>2</sub>半導体層の処理が難しくなることによる効率低下が大きな課題である。高効率化の手法としては、焼成を併用する半導体層の転写技術等が提案されているが、低コスト化を実現し得る生産プロセスの実現にまでには至っていない。色素増感太陽電池の量産コストおよびタクトを考えた場合、焼成プロセスの代替技術の確立が必要と考えられる。

半導体層の焼成プロセスは主に二つの効果をもたらしている。例えば、現行プロセスで代表的に使われているスクリーン印刷の場合、クラックなどを回避し、膜形状を保持させるため、膜中に有機成分が混合されている。この溶媒やバインダーなどの有機成分を約500の加熱により焼成し除去する。これに加え、TiO<sub>2</sub>粒子同士の結着や透明電極との密着性も向上させるといった効果を得ている。

そこで、焼成に代わるプロセスの検討においては、まず有機成分の除去に注目し、処理後の膜中残存有機成分量および処理後の膜を用いたセルの電気特性を測定する事で開発を進めた。

まず、ITO付きPEN基板(厚み200um)にP-25をベースとするTiO<sub>2</sub>ペーストをスクリーン印刷法によって1cm、厚み約5umを印刷し、120℃30minの乾燥を行った後、各種処理装置を用いて、TiO<sub>2</sub>膜の処理を行った。色素吸着後、対極と電解液を用いてセルを組み立て、IV特性を評価した。今回用いた色素はN719であり、対極にはPtを、電解液としては0.03M I<sub>2</sub>、0.12M グアニジンチオシアナート、0.5M TBP、0.6M BMII、アセトニトリル：バレロニトリル=3：1を用いた。

セル電気特性による処理の効果確認と併せ、処理による有機成分の除去効果を確認するため、昇温脱離ガス分析(TDS: Thermal Desorption Spectroscopy)を用いて、膜中の残存有機成分量の評価を試みた。原理を図2に示す。本手法の原理は、試料を真空中にて赤外線加熱し、放出されるガスを四重極型質量分析計で検出する手法である。この測定からは、質量数1から200までの放出ガスのマススペクトルが情報として得られ、この放出ガス量から残存有機成分量をおおよそ定量できる。このため、各処理による有機成分の除去効果を数値

化し比較できると考えた。Si 基板に 1cm、厚み約 5um の  $TiO_2$  膜を形成し、種々の処理を行った後、TDS 分析を行った。これにより、各種処理によるセル特性の変化と想定メカニズムとの相関関係を直接確認できる。今回実施した処理方法としては、i. UV/オゾン照射、ii. パルス UV 照射、iii. ヒートビーム (HB) 照射である。

実験の結果、今回行った処理の内では UV オゾン照射が、未焼成に対し  $J_{sc}$  が 2.6 倍向上し、最も効果が高いことが分かった。また、その時の残存有機成分量は未焼成の 1/10 以下となり、500°C 焼成の約 2 倍程度の値となった。これは、 $TiO_2$  膜中においてバインダーや溶剤が除去され、 $TiO_2$  粒子表面が露出し、色素吸着量が増加した、もしくは  $TiO_2$  間の電気的結着性が向上し、 $TiO_2$  膜中の電子寿命が長くなったためと考えられる。

一方、有機成分の除去効果が小さかったパルス光、HB についても、未処理サンプルに比べ  $J_{sc}$  の向上が確認できる。これは  $TiO_2$  膜の処理表面のみ有機成分が除去され、色素吸着量の増加や電子寿命の向上があったものの、膜中の有機成分の除去には至っていない為だと考えられる。処理時間を含む各条件を最適化することにより、これらの処理方法においても更なる  $TiO_2$  膜の改質とそれによるセル特性の向上が可能であると考えられる。今後、UV/オゾン照射装置による特性改善プロセス条件の最適化と、 $TiO_2$  ペーストの改良及び他の改質手法の併用により更なる特性向上を進める。

上記の処理方法の検証と併行し、色素増感太陽電池の構造最適化を目的とした原理検証シミュレーション技術開発を行った。本年度は、Silvaco 社製半導体デバイスシミュレータ「ATLAS」を導入し、その実用性の検証を行った。試作したセルの構造・材料物性をベースに  $TiO_2$  膜、色素、電解液をそれぞれシミュレータに適用できる形でモデル化し、シミュレーションを行い、実測値との比較を行った。その結果、実測値とシミュレーション値はおおよそ一致することが分かった。一部実測値との差が生じたが、これは  $TiO_2$  多孔質膜の構造がその光学物性や電気物性に与える影響を十分加味できていない為だと考えられる。今後、シミュレーション精度をさらに向上させることと同時に、新規構造色素増感太陽電池の創出に活用する。

## -2 「革新的ローコスト色素増感太陽電池技術の研究開発」(4月～翌3月)

TC0レス構造のセルは、従来構造の色素増感太陽電池(DSC)のセルと比較して短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) が10%程度低下するとの報告がある。一方、理論的には、TC0を使用しないTC0レス構造は、TC0の光吸収がなくなるため、従来のDSC構造よりもセル内部への入射光量が増大し、 $J_{sc}$ の増加が期待できる。現在、この $J_{sc}$ 低下に関する課題は解明されておらず、この問題をクリアできれば、革新的ローコスト色素増感太陽電池の実現に向けてTC0レス構造の開発が極めて重要な意義を持つてくる。今年度は、 $J_{sc}$ 低下に関する課題解決の糸口とすべく、 $J_{sc}$ 低下メカニズムの解明を実施した。また、 $TiO_2$ の表面形状は、電極のシート抵抗に大きく影響を与えるため、TC0レス構造における最適な集電電極モフォロジーの特定とその作製条件を抽出する検討も行った。

### Jsc低下メカニズムの解明

TC0レス構造と従来構造のJsc差の低下要因について、電気的な要因と光学的な要因からの比較解析を実施した。具体的には、電気的な要因は交流インピーダンス測定による内部抵抗解析、光学的な要因はTC0レス構造および従来DSC構造での反射率測定による解析を実施した。これらの解析から、Jscの低下率の定量化を行った。Jsc低下率を定量化するため、集電電極とTC0層を除く他の材料と膜厚は同じにして、TC0レスセルと従来構造のDSCセルを作製した。TC0レスセルとDSCセルのI-V特性を比較したところ、TC0レスセルのJscはDSCセルに比べ低下しており、その低下率は38%であることを確認した。

次に、この低下率(38%)の要因を分析するため、交流インピーダンス測定を実施し、TiO<sub>2</sub>の電子拡散係数および内部抵抗解析を行った。それぞれの電子拡散係数を比較したところ、TC0レスセルの電子拡散係数は、DSCセルの約50%に低下していることがわかった。このことは、TC0レスセルのJscがDSCセルのJscよりも小さいことと符合する。すなわち、TiO<sub>2</sub>中の電子が取り出されにくくなっているためにJscが低下していることを示唆している。TC0レスセルとDSCセルのインピーダンスの虚部の周波数依存性を調べたところ、TC0レスセルでは約150Hz付近に容量成分を伴うインピーダンス成分が新たに生じていることがわかった。一方、DSCセルでは、この周波数での容量成分の増加は生じていない。新たに生じたインピーダンス成分の周波数の値と、TiO<sub>2</sub>粒子間の電子移動抵抗の周波数とオーダーが一致していることから、この新しいインピーダンス成分はTiO<sub>2</sub>膜内の電子移動抵抗に起因していると推測した。

TC0レスセルでは、DSCセルで観測されない抵抗成分が存在し、これらはTiO<sub>2</sub>膜内の電子移動抵抗に起因するという仮説を検証するため、TiO<sub>2</sub>の積層構造を変更したTC0レスセルを作製し、交流インピーダンス測定を行い、比較した。その結果、約150Hzの周波数領域に新たに出現したインピーダンス成分は、積層構造を変更したTC0レスセルでは観測されないことがわかる。すなわち、TiO<sub>2</sub>構造の積層構造を制御することにより、抵抗成分を改善できることが分かった。

次に、この積層構造を評価するため、TiO<sub>2</sub>積層膜の断面走査電子顕微鏡観察(SEM観察)を行ったところ、構造変更前は上部のTiO<sub>2</sub>層の粒径が下部のTiO<sub>2</sub>層よりも大きく、その界面はその粒子径の違いによる界面が明確に観察されている。一方、構造変更後は、明確な界面が形成はされておらず、界面での層ごとの接触の状態が複雑に混合し合っている様子が観られる。すなわち、TiO<sub>2</sub>の積層構造において、各層の接触界面が積層構造変更前よりも積層構造変更後の方が多いいことを示している。したがって、このSEM観察結果より、交流インピーダンス測定の結果から判明した新しい抵抗成分の有無は、界面モフォロジーと強い相関を持つと推察される。

DSCセルとTiO<sub>2</sub>積層構造変更前後のTC0レスセルのセル特性を調べたところ、積層構造変更後のTC0レスセルのJscは、変更前のTC0レスセルに比べ、大幅に改善されることが明らかとなった。

TC0レスセルのDSCセルに対するJsc低下率が38%であるのに対し、積層構造変更後のTC0レスセルのDSCセルに対するJsc低下率は17%まで改善されている。すなわち、Jsc低下率が21%も

改善出来たことは、積層構造の界面の形成過程が重要であることを示したものである。

次に光学解析を行った。TC0レスセルではTC0を使用していないためTC0による光吸収がなく、DSCセルと比較してセル内部への入射光量が増大すると予測されたにもかかわらず、前述のように $J_{sc}$ はDSCセルに比べ低下する結果となった。この原因に対する光学解析を行った。具体的には、4種類のセル（TC0レスセル、従来のDSCセル、ガラス基板をTC0に変更したセル、TC0レスセルから集電電極を取り除いたセル）を作製し、それぞれについて反射率スペクトルを測定して定量的に反射率差を見積もる解析を行った。

第一に、TC0レスセルとDSCセルの反射率の比較から、可視光領域(400～800nm付近)において、DSCセルよりも反射率が高く、低下率38%のうち、2%は反射率差に起因したものであることが分かった。第二に、TC0レスセルとDSCセルの2%の反射率の差の要因を分析するために、TC0の有無について検討した。TC0の有無を検討するために、ガラス基板をTC0基板に変更したセルの反射率を測定したところ、可視光領域での反射率がTC0セルよりも2%低いことが判明した。これは、ガラスの屈折率が、TC0の屈折率よりも低いためであると考えられる。第三に、TiO<sub>2</sub>上の集電電極の有無の影響を検討するために、TC0レスセルから集電電極を取り除いた構造のセルの反射率スペクトルを測定した。その結果、可視光領域の反射率の差には、集電電極による影響はあまりなく、一方、近赤外領域では反射率が減少していた。これは、TC0レスセルで用いている集電電極による光吸収が影響しているためであると考えられる。以上の結果から、反射率差の2%の要因は、主としてTC0の影響によるものであることが明らかとなった。

今年度得られた積層構造の設計による $J_{sc}$ の大幅な向上に関する知見は、種々のTC0レス構造のスクリーニング検討を実施することで、更なる $J_{sc}$ 向上を引き出し得ることを強く支持する結果と考えている。次年度は、これらTC0レス構造のスクリーニング検討を実施し、それぞれの構造での問題点を抽出するとともに、さらなる特性改善を図っていく。

## サブテーマ 「高効率有機薄膜太陽電池の作製」(久保貴哉)

### -1「有機薄膜太陽電池の耐久性予測手法と高耐久性素子の開発」(4月～翌3月)

有機薄膜太陽電池の耐久性予測手法と高耐久性素子の開発有機薄膜太陽電池の耐久性評価手法を確立し、高耐久性素子を開発する。有機薄膜太陽電池は、シリコン系などの太陽電池とは全く異なる材料や構造のため、劣化モードはシリコン系太陽電池と全く異なり、新たに耐久性評価法を確立する必要がある。そのためには、有機薄膜太陽電池の劣化機構の解明も必要である。これらは産業技術総合研究所、京都大学等のプロジェクト参加メンバーと協力して実施する。得られた劣化機構に関する知見から劣化モードを特定し、加速試験の条件を選定して耐久性評価法の要素技術を確立する。また得られた要素技術を活用し、高耐久性な素子構造を提案する。今年度は、加速試験条件確立の基礎となる屋外曝露試験を開始した。また、耐久性改良の指針を得るため、各種部材の耐久性に与える影響の確認を行った。

屋外曝露劣化モードに応じた加速試験条件確立と加速係数の特定については、有機薄膜太

陽電池の屋外での劣化挙動の解明、加速試験条件を確立するための基礎データの取得のため、2ヶ月間の屋外曝露試験を行った。並行して、ソーラーシミュレータを用い、1SUN光を連続照射した耐久性試験も実施し、両者を比較したところ、非常に近い劣化挙動を示すことが明らかになった。これは、擬似太陽光を用いた耐久性試験により、屋外曝露試験の劣化挙動を再現出来ることを示している。加速試験条件の検討については、JIS C 8938を参考に、キセノンアークランプ式耐候性試験機(XWOM)を用いて、耐久性評価を行った。XWOM(光量：300 400 nmで60 W/m<sup>2</sup> (1SUN相当))で耐久性試験を行い、ソーラーシミュレータの1SUN光耐久性試験と比較したところ、両者共に同様な劣化挙動を示すことがわかった。今後、さらに長期間の屋外曝露試験を行い、礎データを蓄積するとともに、光量、温度、湿度制御による加速試験との比較を行うことにより、加速係数の確立検討を行う予定である。

劣化機構の解明と耐久性改良指針の確立については、最初に各種部材の耐久性に与える影響について検討を行った。活性層にポリマーA(ガラス転移点： $T_g=81$ )とC<sub>60</sub>PCBMの混合膜、様々な陰極バッファ層(LiF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、TiOx)、Al陰極を用いた素子を作製し、85の耐久性を比較した。その結果、Alと比較してTiOx/Alで特性低下が抑制された。Dark I-V特性の経時変化から、TiOxによって、順方向の整流性低下と逆方向電流増加の抑制が見られた。これは、熱によるAlの拡散が、TiOxによって抑制されたことが要因と推定される。次に、温度を変えて耐久性試験を行ったところ、 $T_g$ を大きく超えた120では、顕著な劣化を示した。フォトルミネッセンス(PL)スペクトルの変化から、活性層のモルフォロジー変化に起因すると考えられる。次に、UV光が劣化に与える影響について調べるため、UVカットフィルタを用いて、1SUN光連続照射耐久性試験を行った。この結果、UVをカットすることにより、特性低下が抑制され、UV光が劣化を促進する一因であることがわかった。一方、光照射時の活性層の吸収スペクトルの経時変化を確認したが、顕著な変化は認められず、活性層以外の経時変化の可能性が高いと考えられる。さらに、陰極種の光劣化に与える影響を確認した。陰極としてAl、およびAlよりも腐食しにくいと考えられるAgを比較したところ、耐久性の向上が見られた。光照射時においても電極の劣化が経時変化の一因であるものと考えられる。今後、電極、活性層、バッファ層等の分析を行い経時変化の有無を確認するなど、より詳細な劣化機構の解明を行い、耐久性改良の指針を得たいと考えている。

## -2 「有機薄膜太陽電池及び有機半導体材料の研究開発」(4月～翌3月) 有機半導体材料の開発

有機薄膜太陽電池の実用化を目指すには、先ず高変換効率のために発電層の構成基本材料である有機半導体材料の高性能化が必須であり、そのためには高性能新規有機材料の合成開発が急務である。そこで、有機薄膜太陽電池の発電層を構成する基本材料である有機半導体材料について、ドナーポリマーを中心に開発を行った。本年度は高変換効率に向けた材料設計指針を探るため、当社ドナーポリマーN-P7をベースとして種々の主鎖構造を検討し、新規ドナーポリマーを約10種類合成した。合成した新規ドナーポリマーの薄膜について、紫外可視吸収スペクトルの吸収端からバンドギャップ( $E_g$ )を算出し、A C



- 2 を用いた大気中紫外光電子分光法により最高被占分子軌道 (HOMO) エネルギー準位を測定した。新規ドナーポリマーのいくつかについては、フィルファクター (ff) に影響すると考えられるホール移動度を電界効果トランジスタ (FET) により測定した。また、アクセプターに 70PCBM を用いたバルクヘテロ接合 (BHJ) 型有機薄膜太陽電池を製作し、擬似太陽光 (AM1.5、 $100\text{mWcm}^{-2}$ ) 照射下における J - V 特性を測定した。なおバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の素子構造は、ガラス基板 / ITO 透明陽極 / PEDOT:PSS (60nm) / ドナーポリマー : 70PCBM (1 : 4、100nm) / Al (80nm) である。

電池特性を測定したところ、いずれのドナーポリマーも N-P7 に比べて  $E_g$  が狭く、HOMO エネルギー準位が浅い傾向が見られた。これらの新たに検討した主鎖構造はいずれも 5 員環構造を有するため主鎖のねじれが抑制されていると考えられる。また移動度はいずれも N-P7 に比べて 1 ~ 2 桁低い値であった。移動度の低さがドナーポリマーの電子構造と配向性のいずれに起因するのかは現時点では不明である。BHJ 型有機薄膜太陽電池の光起電力特性は、N-P7 に比べて全体的に  $V_{oc}$  と  $J_{sc}$  は低めであったが、0.6 以上の高い ff を示すもの (PolymerI、PolymerJ) が見られた。

新規ドナーポリマーの物性解析と光起電力特性評価により得られた主な知見を整理すると、以下の通りである。

新規に検討した骨格は従来骨格に比べて  $E_g$  を狭める効果を有するものが多い。主鎖構造の平面性の高さや 5 員環構造に由来する立体障害の小ささが寄与していると考えられる。

これら主鎖構造を用いた新規ドナーポリマーは溶解性が低いものが多かった。主鎖構造の平面性が高いために、ドナーポリマーの分子間相互作用が強いと推測される。したがって、今後の化学構造改良に当たっては、可溶性確保のために側鎖の設計 (長さ、分岐度、置換位置など) が重要である。

上記新規ドナーポリマーの中には比較的高い FF を示す誘導体 (PolymerI、PolymerJ) があり、主鎖構造との相関性が示唆される。主鎖のコンフォメーション、配向性が従来ドナーポリマーと大きく異なる可能性がある。

今後、これらのドナーポリマーについてさらに基礎物性 ( $E_g$ 、HOMO エネルギー準位、移動度等) と BHJ 型有機薄膜太陽電池の光起電力特性に関するデータ収集を進め、分子構造と太陽電池特性の相関を解析していく予定である。またこれらの知見を基に、新規高性能ドナーポリマーの合成検討を進める。

#### 高効率化のためのバルクヘテロ接合 (BHJ) 構造解析

バルクヘテロ接合 (BHJ) 構造の制御のためには BHJ 構造の解析手法を確立することが不可欠である。本年度は、有機薄膜太陽電池の BHJ 構造解析において有効な手法を見出すことを目的に、東レリサーチセンターに外注して各種分析手法 (SIMS、RAMAN、TOF-Depth、固体 NMR、GI-SAXS、STEM-ADF、IR、断面 RAMAN、放射光 X 線回折、等) を試みた。その結果、BHJ の数値化・配向状態解析には「固体 NMR 分析」と「赤外分光

分析」が有用と判明し、両者による詳細な解析を行った。

固体 NMR 分析では、サンプルに、(ア) NP7:70PCBM (製膜溶媒:CB 溶媒;相分離 ~ 30nm)、(イ) 標品 (NP7、70PCBM) を用いた。BHJ 膜はガラス上に約 200nm 厚でパーコート塗布、標品はガラス上にドロップキャストし、それぞれ剥離・回収して粉末状とした。標品の帰属により、NP7 については 121ppm、56ppm、41ppm、32ppm、15ppm の 5 つのピークを、70PCBM については 173ppm、72ppm、53ppm、38ppm の 4 つのピークを、相分離サイズの評価に用いた。解析の結果からは、NP7:70PCBM の BHJ 膜は、アニール前では 3nm ~ 25nm の相分離サイズであり、アニール後では 3nm 以下の相分離状態であることが分かった。この結果は、数 10nm 程度の相分離状態にあった BHJ 膜がアニールによって相溶化することと対応し、固体 NMR 分析が BHJ 膜相分離サイズの評価に有効であることが示唆された。

赤外分光分析では、サンプルに、(ウ) BHJ 膜 (PTB7:70PCBM)、(エ) Polymer I 単膜、(オ) BHJ 膜 (Polymer I:70PCBM) を用いた。ピークの解析から、(ウ) では、CH 伸縮振動由来の吸収帯とエステル C=O 伸縮振動由来の吸収帯のいずれにおいても、高角度になるにつれてピーク強度が減少する傾向が見られた。これらは、ドナーおよびアクセプターの側鎖に由来するものであり、側鎖が配向状態にあることを示唆している。また、芳香環伸縮振動 ( $1568\text{ cm}^{-1}$ ) と C70 振動 ( $1430\text{ cm}^{-1}$ ) で、高角度になるにつれてピーク強度が減少する傾向が見られた。この結果は、芳香環が基板に対して平行に配向している傾向にあることを示唆している。次に、(エ) の場合ではいずれの吸収帯においても角度依存性は見られず、ほぼ一定の強度であった。これに対し、Polymer I:70PCBM のサンプルでは、70PCBM のエステル基由来の  $1738\text{ cm}^{-1}$  で、高角度になるにつれてピーク強度が減少する傾向が見られた。これは、70PCBM 側鎖のエステル C=O 基が基板に対して平行に配向する傾向にあることを示唆している。さらに、(オ) のサンプルでは、芳香環伸縮振動 ( $1579\text{ cm}^{-1}$ ,  $1499\text{ cm}^{-1}$ ) では高角度になるにつれてピーク強度が減少する傾向が見られ、芳香環 C-H 面外変角振動 ( $819\text{ cm}^{-1}$ ) では高角度になるにつれてピーク強度が増大する傾向が見られた。これらの結果は、芳香環が基板に対して平行に配向している傾向にあることを示唆している。(エ) では配向が観測されなかったことから、70PCBM との混合によって Polymer I の配向が誘起されたのではないかと考えられる。以上の結果、赤外分光分析は BHJ の分子配向の解析に有効であることが示唆された。今後、本解析法を詳細に検討していく計画である。

-3 「有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率向上および高耐久化に関する研究開発」(4月 ~ 翌3月)

有機太陽電池の耐久性向上、変換効率の向上を目的として、「耐久性への影響因子把握」「デバイス耐久性の向上検討」「変換効率の向上検討」の観点から研究開発に取り組み、最終的に集積構造を有するサブモジュールで、JIS8938 の環境試験・耐久試験における相対効率低下 10%以下 (5年 ~ 10年相当) の耐久性を有する有機薄膜太陽電池の開発を計画してい

る。

### 耐久性への影響因子把握

耐久性に影響する因子、および、各種環境条件における劣化の相関関係を把握するため、屋外暴露や各種条件での加速劣化試験を行い、太陽電池性能の劣化挙動を確認すると共に、各種分析手法を活用し、劣化前後の素子の分析を行うことで、劣化因子を定量的に把握した。

第一に、温度の影響を評価するため、UV 硬化型封止材で、光電層として P3HT:PCBM を用いて作製した素子の大气下、各種温度での耐熱試験を実施した。実験の結果、高温ほど変換効率の低下が大きく、80℃では大幅に変換効率が低下する。変換効率の低下は主に FF の低下による。IV カーブの変化から、80℃では直列抵抗が顕著に増大することが判明した。また、逆バイアス印加時に取り出せる電流 ( $J(-1V)$ ) も小さくなる傾向が見られた。以上の結果から、高温での、封止性能不足により外気が侵入し、電極材料が酸化され、直列抵抗成分が増大し、FF、 $J_{sc}$  が低下したと推測される。従って、高温でも十分な封止性能を確保するため、封止材、封止条件などの改良が必要である。

第二に、湿度、光の影響を評価した。熱硬化型封止材を用いて耐熱性を改善した封止素子で、耐湿試験 (85%RH 放置)、耐光試験 (1SUN 連続照射) を実施したところ、耐湿試験では、50h を超えて急激に性能低下した。耐湿試験前後の素子面内の光電性能分布を LBIC (Laser Beam Induced Current) 法により計測した結果、素子周辺から性能が低下していることが観測され、周辺部ではほとんど発電していないことが確認された。このことから、周辺部からの水分の浸入により、素子が劣化したと推定される。従って、更なる封止性能の向上や、水分に対して耐性のある素子構造を検討する必要があると示唆された。耐光試験では、試験初期に  $V_{oc}$  が大幅に低下し、その後は  $J_{sc}$ 、FF が徐々に低下する傾向が観察された。耐光試験の IV カーブの変化からは、直列抵抗が徐々に増加し、逆バイアス印加時に取り出せる電流 ( $J(-1V)$ ) が低下していることが分かった。直列抵抗の増加は FF の低下と相関しており、電極材料の酸化等による抵抗成分の増加が起きていると考えられる。また、 $J(-1V)$  の低下は、 $V_{oc}$  低下と相関しており、光照射により再結合サイトが光電層内に生成し、電荷再結合により生成したキャリアが消失していると推定される。耐光試験前後の光電層の SIMS 測定からは、電極材料である、LiF の Li の拡散が確認され、これらが再結合中心として機能していることが示唆された。

第三に、野外暴露試験を実施するため、市販の各種太陽電池モジュールと開発モジュールを屋外に設置すると共に、出力が大きく違うモジュールを切替えて IV 計測でき、その時の環境データ (日射量、紫外線量、温湿度、風向風速、モジュール温度) も同時計測し、簡便に測定データを処理できるシステムを設計、導入した。また、23年度試作する集積構造モジュールの加速試験装置を拡充するために、既設の大型ウェザオメーターの整備や、恒温恒湿器を設置した。

### デバイス耐久性の向上検討

最初に、封止材として市販UV硬化型封止材を用いて、封止手法の検討を行った。試験は大気中に遮光して室温で放置し、適宜、IV特性の変化を計測した。その結果、封止なしで大気中に暴露すると、短時間で太陽電池として作動しなくなった。一方、周辺部にのみ封止材を配置して封止した枠封止では、封止なしに比較すると性能低下は大幅に抑制されたものの、数百時間で半分程度まで性能が低下した。劣化素子では、電極の酸化によると思われる直列抵抗の増大と、それに伴うFFの大幅な低下が観察されていることから、封止性能として不十分であり、外気が徐々に侵入し、電極が酸化されたものと推定される。そこで、封止面積を増大させ、封止性能を向上させるため、封止材を基板全面に配置する面封止を検討した結果、性能低下は大幅に抑制され、大気下での室温暗所放置では、1000hでほとんど劣化しない素子を作製することができた。

次に、封止材の影響を明らかにするため、高温暗所放置での性能低下を抑制することを目的として、各種封止材の耐熱性への影響に関して検討を行った。その結果、UV硬化型封止材に比べ、熱硬化型封止材では、直列抵抗の増大が抑制され、FF、Jscの低下が大幅に抑制できた。また、熱硬化型封止材では封止時の加熱処理により初期性能が大幅に低下した。また、性能低下した素子では、逆バイアス印加時の電流(J(-1V))が減少する傾向が見られたため、熱処理により相分離構造のドメインサイズが大きくなり、エキシトンが失活しやすくなり、性能低下したと推定された。

最後に、構成部材およびその配置の影響を明らかにするため、光電層材料の影響を評価した。熱硬化型封止材を適用することで、耐熱試験での性能低下は小さくなるが、封止時の熱処理で初期性能が低下する問題を解決するため、光電材料の耐熱性への影響に関して検討を行った。その結果、n型材料としてPCBMの代わりに、フラーレン誘導体Aを用いて、UV硬化型封止材で作製した封止素子の耐熱試験では、PCBM系素子よりも性能低下が抑制される傾向が見られた。この素子を、UV硬化型封止材の代わりに熱硬化型封止材で封止素子作製した結果、熱処理封止後もUV硬化型と同等の初期性能を維持できることが分かった。また、耐熱試験(85℃)の結果、Jsc、FFの低下が大幅に抑制され、85℃ 1000h後の性能低下を初期比10%以内とすることができた。

#### 変換効率の向上検討

製膜方法・膜構成を最適化するため、水や酸素に対して反応性の低い電極材料を使用した改良素子の作製検討を実施した。電子輸送層(ETL)の膜厚および光電層のアニール条件を最適化することで、従来素子とほぼ同等の変換効率4.5%を得ることができた。また、パターンニングによる集積構造の作製方法を評価するため、製膜時にパターン形成する方法(パターンニング塗布)、製膜後にパターン形成する手法(スクライブなど)の二種類を評価した。その結果、数mm~十数mm程度の単セルを数十 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 程度の間隔で配置するには、スクライブ手法が最適であり、基板全面に製膜した光電層を適切な強度のUVレーザーによりスクライブすることで、パターン幅100 $\mu\text{m}$ 程度の微細なパターンを形成できること確認した。

## -4 「色素増感型太陽電池の完全固体化の研究開発」(4月～翌3月)

一般的な色素増感太陽電池は、多孔質チタニア電極上に増感色素が吸着され、対向電極との間にヨウ素電解液が満たされた構造をしている。このヨウ素電解液は優れた特性を示す一方、液体であるが故の欠点も多い。このヨウ素電解液を用いない完全固体型として、CuI、CuSCN、spiro型HTMなどが知られているが、ヨウ素電解液に比較して特性が低いのが現状である。そこで、有機感光体や有機トランジスタなどで検討されてきたホール輸送性有機半導体材料を、固体型色素増感太陽電池のホール輸送層に適用する手法を研究した。有機半導体は、ヨウ素電解液に比較して、抵抗が高いことが懸念される。特に太陽電池とした場合、他のデバイスとは異なり、高電圧を印加してホールを輸送することが難しい。そこで、ドーパントを加えることによる低抵抗化と、ホール輸送材料骨格に着目した材料開発を実施した。

ホール輸送材料として、トリフェニルアミン系ホール輸送材料を5種類、オリゴチオフェン系ホール輸送材料を7種類、アクセプター骨格を有するホール輸送材料を4種類合成した。また、長波長吸収増感色素として、アクセプター部位の改良による長波長化に着目して色素を設計し、本年度は、アクセプター部位の中間体を5種類の合成を実施した。

これらの新規に開発した材料を取り込みつつ、色素増感型太陽電池の完全固体デバイスの開発を進めた。試験セルは、透明電極はFTOまたはATO基板、チタニアバッファ層はゾルゲルにて膜厚約100nmに成膜またはスパッタ成膜したものを、増感色素はD102、ホール輸送材料はHT8を、ドーパントは耐水性の高いHMIm-TFSIを使用した。対向電極にはAuを約100nm設けているが、Auはマイグレーションしやすくセルがショートしやすいため、ポリマーとしてP3HTを約100nm設けた。

まず、ホール輸送材料に有機半導体HT8を用い、ドーパントとしてアニオン種が異なるイオン液体を加えた時の太陽電池特性を評価したところ、アニオンがハロゲンのものは電流が低く、ドーパント無添加のものよりも低い結果であった。ドーパントをHMIm-TFSIに固定し、ドーパント量を変化させたところ、ドーパント量の増加に伴って電流が増加していることが分かった。イオン液体以外のドーパントとして、ヨウ素とアンチモン系酸化剤

(Tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate)を用いた時の太陽電池特性を調べたところ、何れもリファレンスで用いたイオン液体(HMIm-TFSI)ほどの効果は無く、電流だけでなく、電圧も低い結果であった。グレッツェルらが用いているホール輸送材料spiro-HTMの特性を把握するため、HT8、HT12と共に太陽電池特性を評価した結果、Spiro-HTMはリファレンスのHT8やHT12に比較して効率が低かった。その原因は開放電圧と形状因子が低いためであり、spiro-HTMのイオン化ポテンシャル値が小さいためと思われる。

ホール輸送材料自身を改良することによって、ホール輸送層の低抵抗化を図るために、ジ-n-ヘキシルターチオフェン(HT21)の中央部位に、アクセプター骨格を導入した材料を合成した(HT25)。UV-Vis吸収スペクトルを取ったところ、大きなレッドシフトが観測された。また、AC-2を用いたイオン化ポテンシャルの測定結果からは、HT21のイオン化ポテンシャル=4.97eVに対して、Ht25は5.73eVと大きなシフトを観測した。HT21、HT25を用い

て作製したセルの太陽電池特性を評価したところ、HT21 に比較して、アクセプターを導入したHT25 はイオン化ポテンシャルが大きくなったこともあり、開放電圧が増加した。更に短絡電流密度も増加しているため、変換効率も向上した。そこで、コールコールプロットを測定することにより、ホール輸送層の抵抗値変化を観察する検討を行った。太陽電池測定で用いたセルと同一セルのコールコールプロット測定結果からは、予想に反し、アクセプターを導入することにより抵抗値は大きく増加する結果であった。また、HT25の真空蒸着膜を作製し、有機TFT としてドリフト移動度の測定を行ったが動作が確認できなかった。FT0 / HT25 蒸着膜 / 金のセルを作製し、単膜のコールコールプロット測定を検討したが、これも動作しなかった。現段階では、現時点でアクセプター骨格導入によって電流が増加した原因を明確にできていない。

HT25 以外に、もう一種類のアクセプター骨格導入ホール輸送材料を合成した (HT32)。HT32 もアクセプター骨格の導入により、イオン化ポテンシャルが4.84eV から5.51eV と大きくシフトした。これらのホール輸送材料を用いて作製した太陽電池セルの特性は、HT29 に比較して、HT32 の開放電圧は若干小さくなっているが、短絡電流密度は大きく増加しており、変換効率も向上した。

図12 に色素増感太陽電池とした際のエネルギーダイヤグラムを作成したところ、チタニアに吸着した増感色素のHOMO が、N719 で約5.5eV、ここで検討したD358 で約5.3eV であった。そこで、エネルギーダイヤグラムから考慮されるホール輸送材料のHOMO は5.2eV 付近を想定して材料合成を検討した。だが、アクセプター骨格を導入して合成したホール輸送材料は最も大きいもので約5.7eV もの値を示した。

次年度は、アクセプター骨格導入による太陽電池特性向上を裏付けるメカニズムを追及するとともに、さらに詳細なホール輸送材料の設計指針を獲得する。

## 2. 研究開発・支援体制

番号	補助事業者名	担当(支援)したサブテーマ名	主な業務(支援)の内容
1	新エネルギー ・産業技術総 合開発機構	1～14のすべてのサブテーマ	プロジェクトマネジメントによる研究支援

以上