

平成23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（評価用太陽電池セルの作製）		
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)		周辺素材と層構造の高度化		
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)		材料劣化の解析		

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	→	
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	→	
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)	← フィールド試験	高効率化のための材料開発およびモジュール開発	→	
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	→	
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	→	
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

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久色素増感太陽電池の実現に向け、サブテーマ①・⑤・⑥・⑨・⑩・⑪・⑫・⑬において、変換効率向上のための原理究明と材料・モジュールの開発を進めた（これらの課題は、平成 24 年度より新サブテーマ①に集約）。同じく 2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久有機薄膜太陽電池の実現に向け、サブテーマ⑦・⑧・⑭において、耐久性向上のための劣化機構解明と材料・モジュールの開発を進めた（これらの課題は、平成 24 年度より新サブテーマ②に集約）。また、2020 年前後の実用化を目指し、色素増感太陽電池・有機薄膜太陽電池双方の特徴を併せ持つ革新的太陽光発電を開発するため、サブテーマ③・④・⑦・⑭において、変換効率、耐久性、製造メリット等で従来の開発の延長線上にない特徴を有するセルやモジュール設計指針を明らかにするとともに、それに必要な材料の開発を進めてきた（これらの課題は、平成 24 年度より新サブテーマ③に集約）。周辺活動としては、サブテーマ②において、有機系太陽電池の性能評価法・耐久性試験法の開発を進め、既存の規格では対応できない評価法についての標準化活動を推進してきた（この課題は、平成 24 年度より新サブテーマ④に変更）。以下、平成 23 年度の実施状況の詳細を報告する。

■サブテーマ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)

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久色素増感太陽電池を開発するため、①-1 では耐久性材料として電解質擬固体化材料・有機無機ハイブリッド太陽電池材料を、①-2 では高効率化材料としてポルフィリン系色素・ルテニウム錯体色素を開発した。また、将来の普及拡大に備え、①-3 では出力を安定化させるための蓄電可能な太陽電池を開発。①-4 ではサブテーマ②で開発した有機系太陽電池の性能評価法・耐久性試験法を基に標準化活動を推進した。

・実施内容①-1 「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

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。具体的には、0.1M LiI, 0.6M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPImI), 0.03M I₂、0.5M

4-*tert*-butylpyridine (TBP), 0.1M guanidinium thiocyanateをアセトニトリルに溶解して調製した電解液に、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クレイ電解質を調製した。

平成22年度は、クレイ10wt%を添加した疑固体型色素増感太陽電池にて効率10.2%と、クレイ無添加時（液状電解液）と遜色の無い値を実現することができた。これはゲル状（疑固体型）色素増感太陽電池としては世界最高値レベルの効率である。平成23年度はその高い効率を維持できた電子輸送機構を解明するため、電解液の（1）レオロジー特性（2）電気化学特性（3）光電気化学特性の三つの観点から調査した。種々の条件でクレイ電解質を用いた色素増感太陽電池の太陽電池特性を検討した際、クレイ添加量依存性はそれほど顕著ではなく、いずれも開放電圧(V_{oc})と曲線因子(FF)の向上が確認された。このことから、ハイドロタルサイト系ナノクレイ粉末は電解液中でイオンの素早い拡散を促し、ある種の触媒的作用を果たしていることが推測される。そこで、ハイドロタルサイト添加量を変化させた時のインピーダンス測定を行った。電解液の拡散抵抗 R_{ct} の値はセルギャップを変えても変化が無かったことから、イオンの拡散に対してクレイの寄与はほとんど無いことが判明した。太陽電池特性とあわせ、クレイは白金電極界面の抵抗を下げ、電子の授受の触媒能力を助けていると解釈される。これらの検討の結果、本クレイが特異的に I^- イオンを表面吸着し、ある種のイオンパスを形成して電子の輸送を促していることが確認された。このように、クレイ添加により、擬固体化による耐久性向上が期待できるだけでなく、色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させることができることが明らかとなり、実際、クレイ無添加時（液状電解質）に変換効率9.4%の条件で、クレイ6wt%添加したセルの変換効率は10.4%まで向上した。今後、更なる高効率化に向け、クレイの組成を変えて検討する予定である。

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物性等を調べた。また、ポリマー増感太陽電池セルを作製し、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。平成22年度は主にホスホン酸基を有するポリチオフェンについて検討したが、今年度はカルボン酸基を有するものについて、平均分子量や加水分解率などを種々変えたものを合成し、それらの特性を検討した。

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上に4×4mmサイズで塗布し、500℃で30分焼成し、膜厚20 μ m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加水分解率の異なるカルボキシル化ポリチオフェン溶液に浸漬し、光電極を作製した。

加水分解率の異なる2種類のPT-C (PT-C-L: 50~55%, PT-C-H: 95~100%, MW: 2300)を用いて作製したポリマー増感太陽電池セルの $J-V$ 曲線を測定したところ、低加水分解率のPT-C-Lを用いたセルの方が、50mV程度高い V_{oc} (0.53V)を示した。また、標準組成電解液へMeOHを10 vol%以上添加すると、セルのIPCEが向上し、420~510 nmの範囲で、約55% (未添加系)から85%以上となった。PT-C-LとMeOH 10 vol%添加電解液 (0.5 M n Bu₄NI, 25 mM I₂, 0.5 M tBP/ CH₃CN (90 vol%) + MeOH (10 vol%))を用いてポリマー増感太陽電池セルを作製したところ、 V_{oc} 、 J_{sc} 、FFはそれぞれ0.68 V、10.5 mA/cm²、0.55となり、光電変換効率は、改良前と比較して3.3%から4.0%に向上した。

次に、平均分子量(MW) や加水分解率(HR)、共重合比の異なるカルボキシル化ポリチオフェン誘導体 (PT2-C、PT3-C)を用いて作製したポリマー増感太陽電池セルの太陽電池特性を検討した。PT2-CとPT3-Cはそれぞれ、2,5-Dibromothiophene-3-carboxylic acid methyl ester と 5,5'-Dibromo-[2,2']bithiophenyl、5,5''-Dibromo-[2,2';5',2'']terthiopheneを様々な比率で混合し、Ni(cod)₂で脱ハロゲン化重合して得たランダム共重合体をGPCで平均分子量別に分別し、NaOHで加水分解し合成した。合成した3種類のPT2-C ([A]、[B]、[C]) の平均分子量と加水分解率は、それぞれ(1350、2.5%)、(2200、72%)、(2600、6.7%)であり、2種類のPT3-C ([D]、[E]) の平均分子量と加水分解率は、(1250、18.8%)、(2150、10.8%)である。これらの高分子のHOMOとLUMOのエネルギーレベルは、大気中光電子分光の立ち上がりと、蛍光スペクトルのピーク位置より算出した。PT2-C及びPT3-CのHOMO(5.0 eV以上)とLUMO(4.1 eV以下)のエネルギーレベルは、PSSCに適用可能な範囲であることを確認した。光電極は、TiO₂膜をPT2-CやPT3-CのCHCl₃溶液に浸漬して作製した。ポリマー増感太陽電池セルは、光電極とPt薄膜付きFTO基板を対向させ、電極間に電解液(標準組成: 0.5 M n Bu₄NI, 25 mM I₂)を注入して作製した。これらのポリマーをTiO₂ナノ多孔膜に吸着させた光電極(膜厚~3 μ m)を用いてPSSCを作製し、光電変換特性を測定した。PT2-C、PT3-Cのいずれにおいても、平均分子量を大きくするにつれて、吸収波長域が長波長化し、 J_{sc} が向上した。特に、平均分子量が1350のPT2-C[A]と1250のPT3-C[D]は、他のポリマーよりも大きく長波長化していた。太陽電池特性の浸漬時間依存性を調べたところ、 J_{sc} は浸漬時間の増加に伴い5時間程度まで増加し、その後は低下する傾向を示した。今回用いた低加水分解率の高分子には、カルボキシル基を持たないポリマーが含まれている可能性が高く、浸漬時間が長くなると電子注入効率の低いこれらのポリマーが吸着し出すことが、性能低下の要因の一つと考えられる。一方、 V_{oc} においては、短時間浸漬の場合は、これまでの検討で最も高い V_{oc} (0.64 V)を示したPT-C (加水分解率: 41%)よりも高い値(0.68 V)を示した。しかしながら、浸漬時間とともに V_{oc} が低下すること分かった。本検討により、加水分解率が20%程度以下のポリマーでは、浸漬時間を長くし過ぎると光電変換特性が低下することが分かった。

評価用大型セルの試作

現状の人手により作成されている太陽電池は性能にバラつきがあり、耐久性試験を行うにはバラつきのない安定した性能を持つ太陽電池を量産する必要がある。そこで、デシカント型ドライルームを導入し、制御された環境下で、自動スクリーン印刷機ラインを用いて性能が揃った酸化チタン膜を作成した。スプレー熱分解法による卓上SPD薄膜形成装置により導電性ガラス基板も自作し、バッチ式赤外線オーブンをを用いることで、セルだけでなくサブモジュールまで作成できるようにした。太陽電池の組み立て過程でも、自動化された色素増感太陽電池用真空貼合せ装置を用いて電解液注入も同時に行い、太陽電池性能の平均化を図った。色素増感太陽電池の自動製造ラインは世界に先駆けて実現したもので、平成 23 年度いっぱいをかけて、設計から装置立ち上げまでを行った。平成 24 年度以降、評価用の大型セルを量産する予定である。

・実施内容①-2 「有機系太陽電池の光エネルギー変換効率向上：新規長波長吸収色素開発」 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

ポルフィリンは高い吸光係数が特徴的であり、これを活用すれば、光電極層（酸化チタン）を薄くすることができるため、製造工程の簡易化につながる。これまでに、縮環ポルフィリンダイマーや、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、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などについて検討を進めてきた。これまでの検討結果から、吸収の長波長化を図ると、LUMOのエネルギーレベルが低くなりすぎる、励起状態の寿命が短くなってしまふ、などの問題があった。

そこで、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、その励起状態からの失活過程が分子運動を伴っていることに着目し、嵩高い置換基によって分子運動を抑制することで励起状態を長寿命化させる検討を行った。ドナー部のジメチルアミノ基のアルキル鎖を伸長したジブチルアミノ誘導体は、ジメチルアミノ誘導体に比べ励起状態寿命が長くなったが、LUMO準位が低くなってしまった。一方、環状構造でアミノ基を固定したジュロリジン誘導体は、励起状態寿命は短くなったものの、電子供与性の向上によりLUMO準位が高くなった。結果的に、ジュロリジン誘導体がより高い効率を示し、この系ではLUMO準位の影響のほうが大きいことが分かった。

エチニル連結型ポルフィリンダイマーの一端にドナー性部位を連結した誘導体で、ドナー性部位がジフェニルアミン型のものと同カルバゾール型のを比較したところ、カルバゾール型のほうがLUMO準位は低いものの、励起状態の寿命が長くなっていた。こ

れらを用いて作成した色素増感太陽電池はカルバゾール型のほうが高く、この系では励起状態寿命の影響のほうが大きいことが分かった。励起状態の寿命はジフェニルアミン型のものが約0.3ナノ秒に対し、カルバゾール型のもは約1ナノ秒であることから、酸化チタンへの電子注入の時定数は数ナノ秒のオーダーであると見積もられる。従来、色素増感太陽電池における酸化チタンへの電子注入速度は非常に速いと言われてきたが、長波長光吸収色素では比較的遅くなり、励起状態の寿命を考慮しなければならないことを示す結果である。

これらの色素を合成するには化合物の分離精製に多大な時間を要した。平成23年度末に、多試料並列型中圧分取液体クロマトグラフシステムが導入されたため、平成24年度以降、新サブテーマの課題として増感色素開発を加速する。

ルテニウム錯体色素

長波長光を利用して発電するためには、エネルギーレベルマッチングを保ちつつ励起エネルギーをできるだけ小さくする必要がある。ルテニウム錯体は光励起後すぐに三重項状態に項間交差するため、三重項励起状態でエネルギーレベルマッチングの要請を満たすようにすると、一重項状態への励起エネルギーは少し大きくならざるを得なかった。そこで、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。平成22年度の検討により、ターピリジン配位子とする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が比較的強いS-T吸収を示し、この色素を用いた色素増感太陽電池が1020nm付近から立ち上がるIPCEスペクトルと、有機系太陽電池史上最も高い短絡電流密度(J_{sc}) 26.8mA/cm²を与えることを見出した。平成23年度はこのS-T吸収について、サブテーマ⑤と連携し理論的な考察を深めるとともに、配位子への長鎖アルキル導入による高電圧化、タンデム太陽電池化による高効率化を目指した。

アルキル鎖長の異なる各種アルコールをジオキサホスホランと反応させて得られたリン配位子を用い、種々のアルキル鎖を有する色素を合成した。これらの色素間では、紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命、酸化還元電位に大きな差は見られなかった。しかし、これらの増感色素を用いた太陽電池セルのI-V特性を評価したところ、C3からC16へとアルキル鎖が長くなるにつれて V_{oc} が0.50Vから0.55Vに増加し、光電変換効率が7.4%から8.0%へ向上した。これはアルキル鎖長の伸長により、酸化チタン-ヨウ素電解液間の電荷再結合が抑制されたことに起因するものと考えられる。

さらに、タンデムセル作製による高効率化を検討した。これまでに検討した各種誘導体の中で最も高い J_{sc} を与えている色素DX1をボトムセルに用い、トップセルの構成や用いる増感色素を種々検討した結果、N719色素を用いてボトムセルとの電流マッチングがとれるように調整したものが最も高いエネルギー変換効率を示し、 $\eta=11.5\%$ が得られた。この値は、その時点までの文献値との比較では最高値であり、ごく最近発表された12.3%に次ぐものとなっている。これまでいくつかのタンデムセルが試みられてき

たが、長波長領域で十分発電できる色素が存在しなかったため、むしろタンデム化することで効率が低下しているケースが多かった。DX1の幅広い分光感度特性と高い J_{sc} により、電流マッチングに成功したことで高効率につながった。

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るが、これまで十分な検討が行われていなかった。平成22年度は、市販のN719色素について液体クロマトグラフを用いて精製したところ、太陽電池効率が実際に向上した。ただ、化合物の精製手法はあまりにも多様であり、それぞれのケースに適した手法の検討に多大な時間を要するために、検討が十分でなかったためである。

そこで、平成23年度は、液体クロマトグラフを用い、種々の色素にできるだけユニバーサルに適用できる分析法の確立を目指した。その結果、逆相クロマトの手法で、表面を特殊処理したシリカゲルを用い、移動相に揮発性の添加物を加えることで分析が可能となった。一方、精製過程で、種々の副生成物の存在が見えてきた。これらは必ずしも太陽電池特性に悪影響を与えているとは限らず、むしろ目的物より高い性能を示すものが含まれている可能性も考えられる。上述の分析法が確立できたことから、いくつかの市販色素について、サブピークの帰属を行った。市販N3色素やN719色素では、NCS基が反転した異性体が見出された他、複核錯体、配位子にCl, COを有しているものなどが含まれていた。N3色素とN719色素はほぼ同じような構造でありながら、含まれているものに違いが見られ、原料や合成ルートの違いが反映されていると考えられる。色素増感太陽電池の研究例の多くは市販色素をそのまま用いているため、特性の差に、これら副生成物組成の違いが現れていることがないか、注意が必要である。また、新規開発した色素を大量に合成した際、カルボキシル基の一部がエステルとなっていることが判明した。エステル体の存在は必ずしも効率低下につながるとは限らないため、検討している太陽電池特性と、試料の組成について慎重な検討が必要であることが分かった。

・実施内容①-3 「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（光二次電池）の開発を進めた。

まず、単セル(30mm角セル)の高性能化と安定性改善を目指した。ゾルゲル法で合成した六方晶酸化タングステンは、金属タングステンの熱酸化法で合成した酸化タングステンよりも充放電特性を改善できるが、電極基板との密着性が低く、安定して高性能な光二次電池を作製することが難しかった。そこで平成23年度は、酸化チタンナノ粒子を酸化タングステン粉末に添加し、混合ペーストとしたものをスクリーン印刷して焼成し、酸化タングステン/酸化チタン複合膜を形成した。今回作製した電荷蓄積電極は時間が経過しても酸化タングステン膜の剥離はみられなかった。作製した光二次電池を擬似太陽光照射下で光充放電を行った。光充電時間と放電電気量の関係より、いずれの太陽電池

も30分程度で満充電状態に達し、酸化チタンの添加の有無や添加量に系統的な違いはなかった。一方、満充電後に定電流（ $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ）放電した場合、酸化タングステン未添加セルでは重量容量密度（放電容量）が $30\text{mAh}/\text{g}$ であるのに対して、 $15\text{wt}\%$ 酸化チタンを添加したセルでは6割程度に減少するなど、酸化チタン添加量が多くなると重量容量密度が減少した。また、酸化チタンの添加量を多くすると、単位重量当たりの放電容量が低下する傾向が確認された。今回添加した酸化チタンはアナターゼ型であり、光電極に用いている酸化チタンと同一な結晶相であるために、光充電がし難かったことが、単位重量当たりの放電容量の低下要因と考えられる。

酸化タングステンに対して $3\text{wt}\%$ 酸化チタンナノ粒子を添加した電荷蓄積電極で作製した4つの単セルを用いて、モジュールを試作した。疑似太陽光照射下でモジュールの開放電圧は、4つの単セルの電圧値の総和 2.81V よりも約7%低い、 2.60V であった。この原因としては、単セル同士を接続する部分の抵抗によるジュール熱損失が考えられる。また、短絡電流密度は、モジュールを構成する単セルの中で一番低い値に制限されていた。つづいて、試作したモジュールの出力安定性試験を行った。出力安定性試験は、モジュールに疑似太陽光を30分間照射した後、10分間隔で断続照射し、モジュールの両端の端子に直列に接続した $10\text{k}\Omega$ の抵抗の両端電圧を測定した。併せて、蓄電機能を持たない通常の色素増感太陽電池についても、同様な測定を実施した。通常の色素増感太陽電池の場合は、照射光を遮断すると出力電圧がゼロになり、照射を行うと 2.5V 程度の出力が測定された。一方、光二次電池の出力電圧は、照射光を遮断10分間経過後も 1.5V 以上を維持していることを確認した。

・実施内容①-4 「有機系太陽電池の国際標準化」 4月～翌3月

有機太陽電池の分野では、現時点では、IEC（国際電気標準会議）等で規格が成立しておらず、既存の太陽電池の規格に準じて性能評価、耐久性評価を行っている。しかしながら、有機系太陽電池の持つ特性の特異性により、既存の規格に準じた計測方法では、真に信頼性のある性能評価結果と耐久性評価結果が得られない状況にある。このような状況を踏まえ、最先端プロジェクトにおいては、信頼性のある性能と耐久性評価方法の確立と合わせて、標準化に向けた活動を相互に連携させながら進めている。有機太陽電池の特異性を踏まえた性能および耐久性評価方法の確立に向けた研究開発は、サブテーマ②で行っている。

平成23年度は、有機系太陽電池の中でも実用化の可能性が最も高い色素増感太陽電池に重点を置いて、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。有機系太陽電池の国際標準化に向け、IEC市場戦略評議会評議員である東京大学富田特任教授が中核メンバーである国際戦略企画室が中心となり、有機薄膜太陽電池に関する海外の規格提案の動きについて調査分析を行い、対応について検討した。

色素増感太陽電池に関しては、サブテーマ②で開発した性能評価法を討議し、標準化原案を作成。平成24年度にIEC-TC82(太陽光発電システムに関する技術委員会)国内委員会に太陽光発電システムとしての性能評価法を提案することを決め、本プログラムに参加する色素増感太陽電池開発企業の専門家派遣を行うこととした。

有機薄膜太陽電池については、海外で耐久性試験法がIEC-TC113(Nanotechnology standardization for electrical and electronic products and systemsに関する技術委員会)に提案されたことが分かった。背景を調査したところ、The International Summit on Organic Photovoltaic Stability (ISOS)が、有機薄膜太陽電池の材料・試作セルの材料評価に焦点を当てて提案したことが分かった。IEC全体として、次の大きなマーケットをナノエレクトロニクスと考えており、LEDや有機ELと並び、有機薄膜太陽電池を重要課題と位置付ける中で、TC113への提案に結び付いたものと考えられる。国内の有機薄膜太陽電池開発企業との合同会議を行い、内容について吟味したところ、本提案は太陽光発電システムとしてではなく、開発中の材料・試作セルの耐久性評価に焦点を当てたものである。本邦企業においても、ここで提案された材料・試作セルの耐久性評価の標準化は必要であるとの認識で一致したことから、TC113の国内委員会・国際会議に住友化学、JX日鉱日石エネルギーの研究者を出席させることとした。また、将来、有機薄膜太陽電池が太陽光発電システムとして実用化された際には、TC82での協議が必要となることから、TC82国内委員会にも有機薄膜太陽電池開発企業を参加させるとともに、将来、TC82・TC113間でリエゾンが設置された場合に、専門家を派遣できるよう対応を決めた。

■サブテーマ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）

有機系太陽電池は、未だ性能や寿命の評価法が確立しておらず、それ故、試験セルの性能評価の信頼性を担保する規格や製品認証規格が存在していない。そこで、本サブテーマでは、有機系太陽電池の性能評価法・耐久性試験法の開発を進め、①-4と連携し、標準化活動を推進した。

・実施内容②-1「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

平成22年度に導入した大面積モジュール評価装置（ソーラーシミュレータ）および分光感度測定装置（IPCE）を使用して測定標準化に向けた検討を継続してきた。また、平成23年度に新たに導入した校正装置類や複数の基準電池、温調機器等により、これらの測定の高精度化及び不確かさの減少を図った。

また、本プログラム参加企業二社からそれぞれ色素増感太陽電池と有機薄膜太陽電池の試作セル7種の提供を受けた。

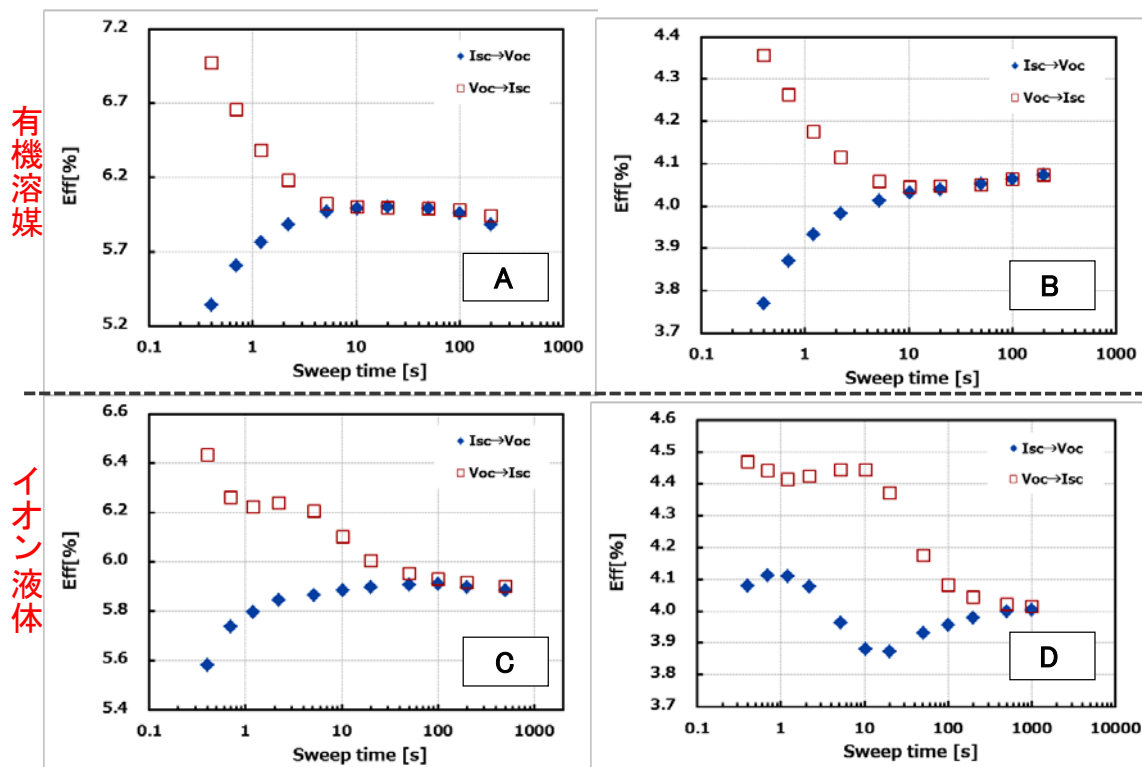
これらを用いて、(財)光産業技術振興協会(OITDA)より提案されている「色素増感太陽電池の性能評価方法(OITDA PV01-2009)」の各項目について測定を行い、その結果を整

理し、課題を明らかにした。なお、この報告書では Z907 色素と有機溶媒を用いた 2 種の試験セル、同じ色素にイオン液体を用いた 2 種の試験セルのデータを掲載している。

はじめに、角度依存性及び光量依存性を検証した。光量依存性に関しては、複数のフィルタを組み合わせることにより、スペクトルを保持した状態で、現在 1/100 程度まで減光することを確認した。角度依存性に関しては、高精度な制御系を有した傾斜ステージを特注して作製した。また、室内光源の特性についても検討を進めている。

色素増感太陽電池の I-V 測定においては、使用する要素材料により掃引時間等の条件設定の幅を更に広げる必要があることを確認できた(図②-1)。その他、セル性能の温度依存性・照射強度依存性等についても検証した(図②-2)。

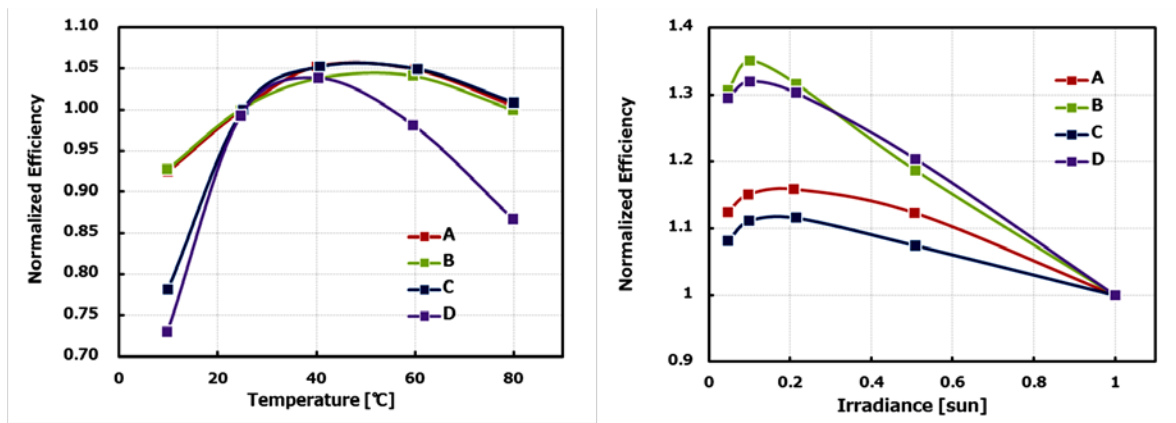
IPCE に関しては、太陽電池として実際に使用する環境を考慮した「白色バイアス光重畳条件下」での評価法について検討した。今回測定したサンプルについては、単色光のみによる直流(DC)法の測定では、 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 4\text{mW}/\text{cm}^2$ の範囲において、ほぼ直線的な光量依存性を示した。IPCE より計算した J_{sc} 値は、ソーラーシミュレータによる I-V 測定の短絡電流値に比べ、1sun の白色バイアス光を重畳した交流(AC)法では低めに、DC 法では高めに算出される傾向があった(図②-3)。



図②-1 : 色素増感太陽電池の I-V 測定の例

これらの結果を受け、本プログラムとしての評価原案を策定、計測・標準化分科会で企業側関係者との討議をした。評価原案では、まず一次基準太陽電池セルを色素増感太陽電池セルそのものとした。これは、結晶シリコン太陽電池セル+フィルタの組み合わせでは、長波長側のスペクトル校正が十分でないためである。また、I-V 測定では、時定数の存在により、

従来方法では再現性が確保できなかったが、電圧を一定値で保持し、電流値が安定になるまで待ち、それを多段階に繰り返すことで、再現性確保する計測方法がソニー（株）から提案され、これを原案に入れることとした。

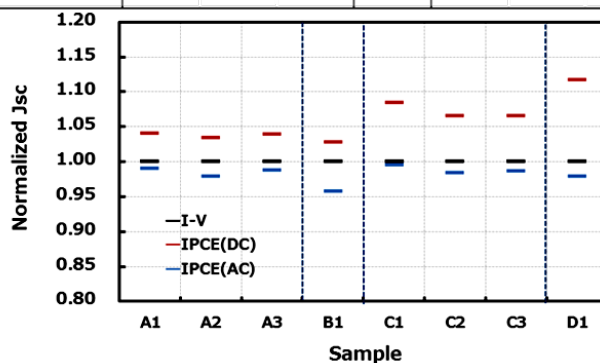


25°Cの変換効率を1として規格化

1sunの変換効率を1として規格化

図②- 2 : 色素増感太陽電池の I-V 測定の温度依存性（左）及び光量依存性（右）

Sample	A1	A2	A3	B1	C1	C2	C3	D1
I-V	1	1	1	1	1	1	1	1
IPCE(DC bias0)	1.04	1.03	1.04	1.03	1.08	1.07	1.07	1.12
IPCE(AC bias1sun)	0.99	0.98	0.99	0.96	1.00	0.98	0.99	0.98



※ソーラシミュレータ光量調整：a-Si、c-Si用基準セル どちらも1 sun(100 mW/cm²)になるように調整

図②- 3 : 色素増感太陽電池の I-V 測定の J_{sc} 値と IPCE 測定（DC 法、AC 法）から算出される J_{sc} 値との比較

・実施内容②-2「有機系太陽電池の要素技術の開発・評価」 4月～翌3月

有機系太陽電池セルを各種条件下で性能を比較検討するためには、継続的かつ多量のサンプルが必要である。そこで、有機系太陽電池作製の経験と実績を有する東京理科大学に評価用色素増感太陽電池セル試作を再委託した。

新規酸化チタン層材料や新規増感色素を用い、KASTにおいて多孔性酸化チタン粒子を用いた DSC セルの試作、近赤外光吸収をしめす金クラスター増感太陽電池の開発を

行った。多孔性酸化チタン粒子を用いた色素増感太陽電池セルの試作については、空隙を有する酸化チタン粒子を作製し、色素増感太陽電池の電子輸送層として利用することで、高効率なエネルギー変換効率を示す色素増感太陽電池を開発した。多孔性酸化チタン粒子は、高比表面積だけでなく、光拡散長の増加、再結合中心の減少など、色素増感太陽電池の構成要素として優れた潜在力をもつ。また反射層としても利用することができ、優れた反射率をしめすことが明らかになっている。実際にエレクトロスピニング法と水熱法を組み合わせることで、空隙を有する酸化チタン粒子の作製を行い、太陽電池への応用を検討し、5%程度のエネルギー変換効率を得た。

また、長波長吸収セルを開発するため、近赤外光を吸収する金クラスターに着目し、光吸収により金クラスター内の電子が励起し、酸化チタンへ電子注入することを発電原理とする DSC の構築を検討した。その結果、金クラスターを酸化チタン上に塗布することに成功し、また IPCE の測定では 1200 nm まで光電変換を行うことに成功した。

■サブテーマ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)

2020年前後の実用化を目指し、色素増感太陽電池・有機薄膜太陽電池双方の特徴を併せ持つ革新的太陽光発電を開発するため、サブテーマ③では、高電圧化・低コスト製造を可能とする有機無機ハイブリッド太陽電池を、①-3と連携して開発した。平成22年度に③-1で基本構造設計を行い、その成果を基に、平成23年度は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試作した。

・実施内容③-2「周辺素材と層構造の高度化」4月～翌3月

平成22年度に開発したハイブリッド型セル構造設計を基に、n型無機半導体と固体増感材料を組み合わせ、さらに周辺素材と層構造を改良し、エネルギー変換効率8%以上を目標として高効率化を図った。

まず、半導体／固体増感材料／イオン伝導材料の三次元接合構造の設計を進めた。増感剤として、ペロブスカイト結晶とその他の化合物半導体ナノ結晶による量子ドット増感剤の周辺化合物を合成し、平成22年度に絞り込んだ半導体(TiO₂もしくはZnO複合体)の一種と組み合わせた系で光電応答特性をI-V特性、IPCEスペクトル特性から比較評価した。また、半導体膜については、高電圧化に向けた半導体のドーピングや新たな半導体の合成も進めた。陽極酸化ハニカム構造体ならびにファイバー状構造体などの三次元配列構造体を使った検討にも着手し、光電変換性能評価を評価した。セルを曝す雰囲気脱酸素下等で制御して特性を計測する目的で、I-V測定をグローブボックス中で行った。セルの電極の一部(対極)を低抵抗の金属薄膜の蒸着によって作製し、基礎特性を評価するために、メタル蒸着装置を導入した。

次に、セルの高電圧化に向けて、セル構造の低抵抗化を目的とする実験、ならびにセ

ルの高耐久化に向けてセルの固体化を図るための実験を行った。この目的で、複合型イオン伝導層（擬固体、固体）を改良した。本サブテーマで開発したイオン液体材料に、ホール輸送能力をもつ固体材料として、p型導電性高分子、有機伝導材料、p型化合物半導体、ナノカーボン材料を複合した固体複合材料を作製し、これをイオン伝導／固体ホール伝導の2つの伝導パスを持つハイブリッドの電荷輸送層として適用した。イオン液体に遷移金属カチオン、有機ラジカル種等を電荷輸送のために添加することも試みた。また、対極の導電基板へのホール注入（対極からの電子放出）において、過電圧を最小とするための触媒層の被覆を検討した。これらの材料の開発成果により、太陽電池セルの固体化とセルの内部抵抗の低減による高電圧化が可能となる。

Buffer層は障壁層となって界面の逆電子移動を抑制する一方で電圧向上をもたらす場合がある。そのため、極めて薄いBuffer層を電極基板／半導体の界面に加えて、半導体／イオン伝導層の界面にも設置した。Buffer材料を探索し、被覆方法を定める予備実験を行った。多孔膜に対しては、溶液吸着やディップ法等を用いて表面被覆した。性能解析のために真空技術を使った超薄膜の被覆を実施した。Buffer材料としてはアルカリ金属酸化物、広いバンドギャップを有するn型半導体（無機、有機）を検討した。無機材料としてMgO、ZrO₂（アノード側）、MoO₃、WO₃（カソード側）なども試みた。ここで、超薄膜のBuffer層の被覆には空気中の粉塵の影響を無くした実験環境が必要であり、クリーンルームを購入し、粉塵のないクリーンな雰囲気の下で成膜したところ、1V以上の高電圧型セルが得られた。

平成24年度は、逐次積層を使った成膜の結果に基づいて、発電層からイオン伝導層までを化学的自己組織化によって形成するための半導体ナノ粒子と、そのほかの伝導材料の分散方法について検討する予定である。成膜の各工程で、450℃近くまでの熱処理、焼成処理等を行うことで、性能発現に有効な自己組織化手法を明らかにする。

■サブテーマ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)

2020年前後の実用化を目指し、色素増感太陽電池・有機薄膜太陽電池双方の特徴を併せ持つ革新的太陽光発電を開発するため、サブテーマ④では、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とま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に実施している。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起し、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得られるようにする。

平成23年度は、高反応性ラジカル種であるアダマンタン置換ニトロキシドラジカル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、メディエータ濃度、支持塩濃度、添加剤、吸着剤および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 8.6 %を達成した。

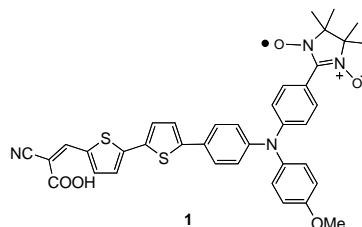
・実施内容④-1「有機レドックス分子およびポリマーの設計と精密合成」 4月～12月

平成 23 年度は、擬固体化を指向した酸化チタン多孔質内での重合を検討した。平成 22 年度までに合成したラジカルを置換したレドックスポリマーによる多孔質内の充填を試みたものの、酸化チタン緻密層への充填が SEM 観察からは認められず、発電特性においても *FF* の減少が顕著であった。多孔質の充填にはポリマーの緻密層内部への浸透が課題であり、分子量を精密に規定したポリマー(オリゴマー)の合成に着手している。

また他の解決策として、多孔質内部での気相酸化剤を用いた重合についても検討した。モノマー(例えば 3,4-エチレンジオキシチオフェン EDOT)溶液を酸化チタン層へ塗布、酸化剤蒸気への暴露により多孔質より脱離しない薄膜の形成が認められた。例えば得られた PEDOT 膜は、UV より共役長の伸張が認められ、四端子法による測定で 10^{-1} S/cm^2 と半導体レベルの導電率であった。SEM による断面観察では多孔質内部までポリマーが充填されていることが観察された。重合機構が同一のモノマーであれば、今回の酸化剤を気相とした重合法が適用可能と考えられ、ホール輸送性ポリマーによる固体化が期待される。

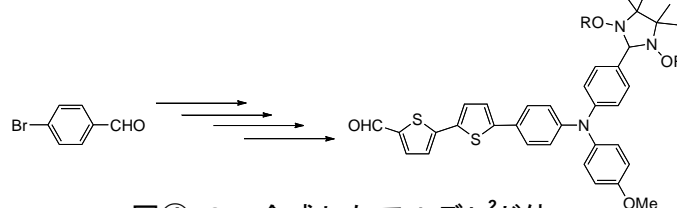
・実施内容④-2「色素-メディエータ複合分子の設計と精密合成」 10月～翌3月

平成 22 年度に得られた分子設計指針に基づき、ニトロニルニトロキシドを置換した有機色素の合成を行った。置換するラジカルとして TEMPO などと比較し、より酸化還元電位の高いニトロニルニトロキシドラジカルを選択、ドナー-アクセプター型の有機色素(図④-1)を設計した。



図④-1：新規に開発した ドナー-アクセプター型有機色素

4-ブチルベンズアルデヒドを出発物質として、アンモニウムスルフェート塩による飽和イミダゾリジン骨格の形成、アルキルシリルによるエーテル保護および二段階のパラジウムカップリングにより、芳香族三級アミンの構築およびピチオフェン導入による共役拡張し、黄色固体としてアルデヒド体(図④-2)を得た。今後、脱離保護・酸化反応を経て複合分子を得る予定である。



図④-2：合成したアルデヒド体

・実施内容④-3「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」4月～翌3月
平成22年度までの結果から、ニトロキシドはじめとする有機レドックス電解液を用いた色素増感太陽電池では、酸化チタンからメディエータカチオンへの逆電子移動反応がヨウ素レドックスと比較してより顕著であると分かった。共吸着剤により酸化チタン表面の暴露部分を被覆し、逆電子移動抑制による特性向上を試みた。共吸着材料としてデオキシコール酸(CDCA)、ブチルカルボン酸(BCA)および1-カルボキシ-*N,N,N*-トリメチルメタンアンモニウム(ACA)を用い、共吸着分子のサイズおよび電荷による特性への影響を検証した。

CDCA を色素と共に吸着した色素増感太陽電池で、変換効率の増大幅が最も大きく、平成22年度に得られた5.5%から6.1%まで向上した。カチオン性共吸着材では、 J_{sc} に向上が認められたもののCDCA共吸着素子には及ばなかった。立体障害によるメディエータカチオンの排斥効果が電荷反発効果よりも大きいと考えられ、立体障害と電荷反発効果をあわせもつカチオン性共吸着材料の検討を進める予定である。

また、ニトロキシド誘導体メディエータによる色素増感太陽電池の高特性化は、より長波長吸収が可能な色素の適用で一定の効果が認められたものの、薄層酸化チタンを用いているため色素の吸光係数の低い領域ではIPCEが低くなる欠点もあった。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、互いに異なる吸収領域(最大吸収波長)もつ二種のインドリン系有機色素を組み合わせ、ニトロキシドラジカル(TEMPO および AZA)を用いた色素増感太陽電池の発電特性を評価した。同時に電解液の組成および添加物も再検討した。

吸着溶液における色素D205とD131の比率を最適化することで、D205単独吸着で認められた450nm付近の吸収を向上させた。この基板を用いて、AZAおよびTEMPOをメディエータとした色素増感太陽電池を作製・特性評価した(表④-1)。

表④-1 AZA、TEMPOを用いたセルの発電特性

entry	mediator	sensitizer	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (-)	η (%)
1	AZA	D205	12.3	0.84	0.76	7.8
2		D205/D131	13.3	0.85	0.75	8.6
4	TEMPO	D205	9.32	0.88	0.75	6.1
5		D205/D131	13.5	0.78	0.66	7.0
6	iodide	D205/D131	13.9	0.56	0.50	3.9

AZA および二種のインドリン色素D205およびD131を用いた色素増感太陽電池で変換効率8.6%を達成した。吸収領域拡張による電流値の向上が認められ、IPCEの結果もこれを裏付けた。TEMPOを用いた素子でも変換効率7.0%が得られ、色素吸収領域で高いIPCE特性を示した。しかし、450nm付近ではIPCE特性はまだ低く、色素共吸着における混合比率も適用するメディエータによりその最適値が異なることが示され、今後の条件検討に有用な知見が得られた。D205の吸収端(約700nm)より長波長領域を吸収可能なRu錯体やポルフィリン色素などの適用でさらなる特性向上が期待できる。また、吸光係数の小さな色素適用の際には酸化チタン層の厚膜化が必要であり、前述の逆電子移動抑制との両立を検討する。

■サブテーマ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)

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久色素増感太陽電池を開発するため、本サブテーマは、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た検討を行った。

・実施内容⑤-1「理論計算化学による有機系太陽電池の基礎科学」 4月～翌3月

平成24年度は、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。

まず、光吸収により生成した有機薄膜固体のエキシトン状態（電子-正孔ペア）の周期境界条件を、Bethe-Salpeter方程式を解くことにより、固体表面の励起状態計算を行った。クラスターモデルにおける非経験的電子状態についても計算した。次に有機薄膜固体のエキシトン状態のハミルトニアンを構築し、経路積分モンテカルロ法により、そのエキシトン状態の拡散移動のダイナミクスを追跡した。次いで、エキシトンの有機ドナー・アクセプター界面（クラスターモデルの導入）での電荷分離過程を非経験的電子状態計算により明らかにした。次いで、有機膜におけるキャリア（電子、ホール）移動を、ポーラロニックホッピング機構に基づいて、非平衡グリーン関数法で定式化し、計算プログラムを開発した。このようにして、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）移動機構と有機材料の電子的特性との関連を明らかにし、有機太陽電池の材料開発に理論的指針を与えた。

また、色素増感型太陽電池を対象に、ルテニウム錯体など重金属を含む錯体の光特性を分析し、吸収帯の長波長化の原理を解明した。これまでは、重金属のスピン-軌道相互作用による吸収スペクトルの摂動を取り入れられなかったため、第一原理電子状態計算で実験的な吸収スペクトルを再現することは困難であった。そこで、スピン-軌道相互作用を取り入れた吸収スペクトル理論を開発し、瀬川研究室で合成された高変換効率をもつTerpyridylルテニウム錯体の吸収スペクトルの再現を行い、再現性を検証することで、有効性を証明した。

■サブテーマ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)

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久色素増感太陽電池を開発するため、⑥-1

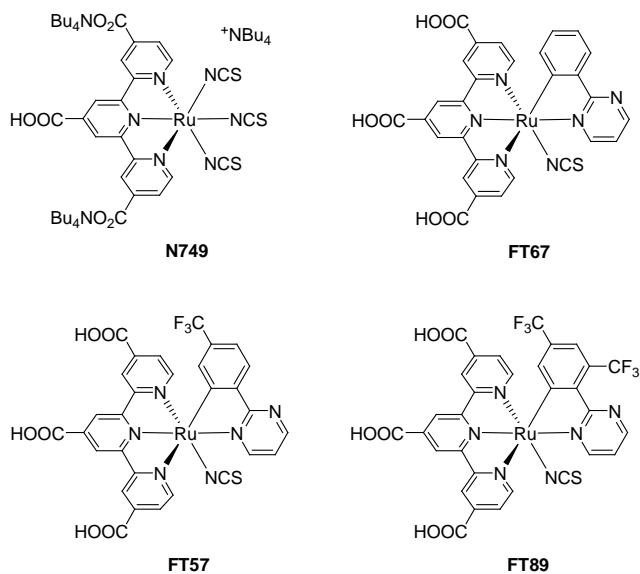
では高効率化材料を実現するため、新規ルテニウム錯体色素を合成し、合成した色素やそれ以外の半導体・電解液材料等について、色素の基底状態や励起状態のエネルギー準位、光吸収スペクトル、半導体の伝導帯準位や価電子帯準位に関する光開放電位などの基本的な情報を系統的に収集した。この結果を用い、⑥-2 では太陽電池セルを試作し、太陽電池性能を測定した。

・実施内容⑥-1 「色素基本情報の構築」 4月～翌3月

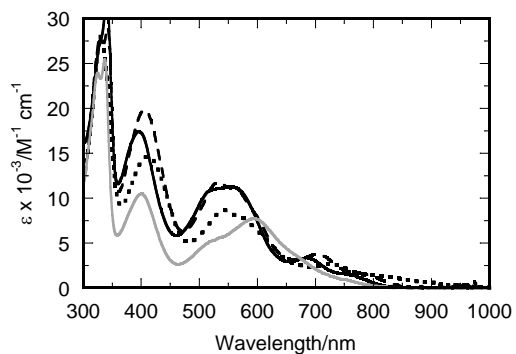
色素増感太陽電池で高い変換効率を得るためには、光を吸収し励起状態にある増感色素から酸化チタンの伝導帯への電子注入、及び電解液中のヨウ素レドックスから酸化状態の増感色素への電子注入が効率よく起こることが必要である。光電変換効率の向上のために光吸収領域を長波長化した増感色素は、基底状態と励起状態のエネルギー準位(E_{ox} 及び E_{ox}^*)の差が減少するため、電位差(ΔG と $\Delta G'$)も減少する。もし、電位差が小さいと効率の良い電子移動が起こらないため、たとえ光吸収領域を長波長化できたとしても高い変換効率は期待できない。従って、増感色素の E_{ox} や E_{ox}^* 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新規ルテニウム錯体色素の合成を行った。平成 22 年度までにルテニウム錯体の配位子として、フェニルピリジン誘導体を二座配位子とするシクロメタル化ルテニウム錯体を検討した。ピリジン環の窒素原子に比べフェニル炭素は電子供与性が大きく錯体の基底状態を不安定化することで長波長側の光エネルギーの利用が期待できる。しかし、フェニルピリジン誘導体を配位子とするルテニウム錯体色素は $\Delta G'$ が十分に大きくないため高い変換効率の実現はできなかった。本年度はフェニルピリジンに代えてフェニルピリミジンをも二座配位子として検討を行った。

合成した新規色素とベンチマークである N749 色素の構造を図⑥-1 に、図⑥-2 に色素のメタノール溶液の吸収スペクトルを示す。フェニルピリミジン誘導体を配位子とするルテニウム錯体色素は、650nm 以上の領域で 750nm 付近にショルダーをもつ特徴的な吸収をもち、600-675nm を除き N749 色素より大きな分子吸光係数をもつことが分かった。また、図⑥-3 に示したエネルギーダイアグラムから分かるように電子吸引性基であるトリフルオロメチル基の導入により基底状態のエネルギーレベルが正側にシフトしている。FT89 色素の TD-DFT による分子軌道のエネルギーダイアグラムの計算結果を図⑥-4 に示す。HOMO はイソチオシアナト配位子とフェニル基が結合したルテニウム原子付近に、LUMO は結合基であるテルピリジン配位子のカルボキシル基上にあることが分かる。FT67、FT57 もほぼ同様の傾向である。従って LUMO の位置は励起された錯体から酸化チタンへの電子移動に効果的であることが期待される。

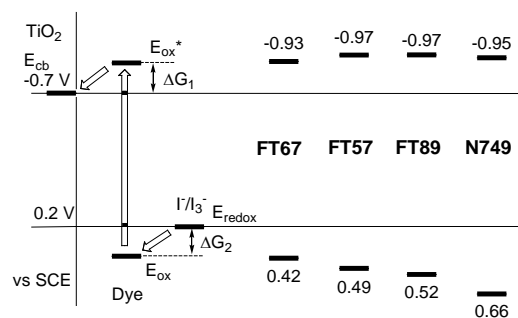


図⑥-1 合成検討した色素の構造

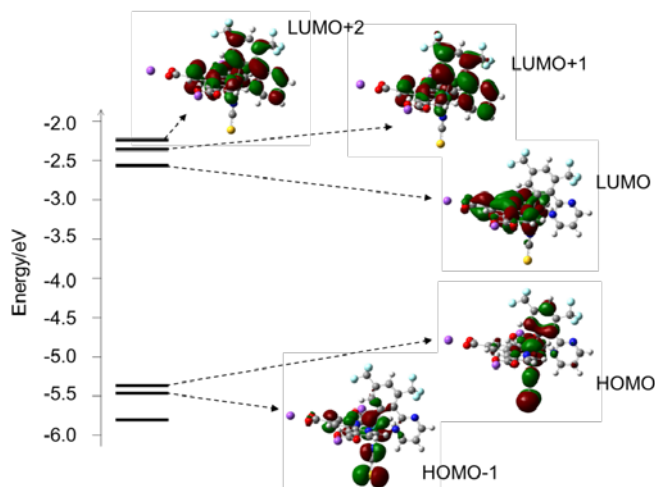


図⑥-2 吸収スペクトル

FT67 (点線), FT57 (破線),
FT89 (実線), N749 (グレイ)



図⑥-3 エネルギーダイアグラム



図⑥-4 FT89 色素の TD-DFT による分子軌道のエネルギーダイアグラム

表⑥-1 に開発した色素を組み込んだ色素増感太陽電池の光電変換効率と各パラメータを示す。比較として同一条件で評価したブラックダイ(N749)の結果を示す。フェニルピリミジナト配位子のフェニル基に導入した置換基の電子吸引力が増大するに従って効率が向上し、FT89 はベンチマーク色素である N749 色素を増感剤とした場合の変換効率 10.1%を上回る変換効率 10.7%が得られた。これは、電子吸引力のトリフルオロメチル基の導入により増感色素の基底状態のエネルギー準位が正にシフトして ΔG が大きくなり、電子を失った色素が再生される過程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であると考えられる。従来どの程度の値があれば十分であるかについて十分な情報がなかったが、平成 23 年度の結果は、初めてそれに必要な値を示すことができ、今後の色素の分子設計にとって極めて重要な知見が得られた。

表⑥-1 太陽電池の特性

Dye	E_{ox} [V vs. SCE]	E_{0-0} [eV]	E_{ox}^* [V vs. SCE]	η [%]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF
FT67	0.42	1.35	-0.93	6.4	14.1	0.62	0.74
FT57	0.49	1.46	-0.97	9.1	18.7	0.67	0.73
FT89	0.52	1.49	-0.97	10.7	20.8	0.72	0.71
N749	0.66	1.61	-0.95	10.1	19.8	0.71	0.72

■サブテーマ⑦：有機薄膜太陽電池の劣化機構の解明(吉田郵司)

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久有機薄膜太陽電池を開発するため、⑦-2 では、有機薄膜太陽電池素子がどの様に劣化し（劣化機構の解明）、なぜ劣化するか（劣化要因）を系統的に解明し、メーカーに劣化研究の方法論、信頼性試験の方法論の提供を目指した。

・実施内容⑦-2 「材料劣化の解析」4月～翌3月

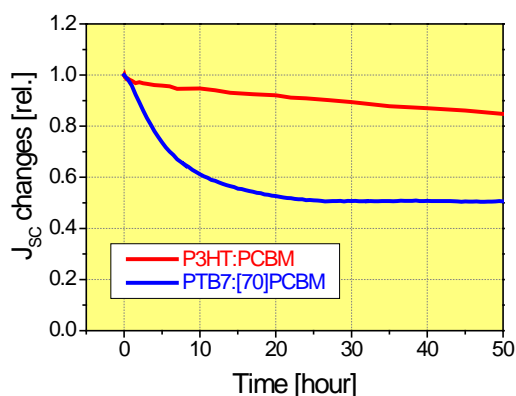
平成 23 年度は、新規材料を用いた高効率セルの開発と標準的な材料系を用いたセルの劣化挙動比較と、光照射による特性低下の波長依存性解析を行った。

今回用いた有機薄膜太陽電池は、p 型材料として最も標準的なポリチオフェン (P3HT) および新規ドナー・アクセプター型高分子 (PTB7) を、n 型材料としてフラーレン誘導体 ([60]PCBM、[70]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、バッファー層として 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。その変換効率は 3.0%程度とこの材料の組み合わせでは高い性能のものである。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で有機薄膜太陽電池を作製した。

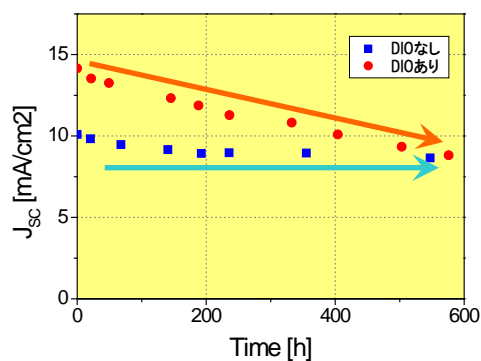
新たに導入した高分子材料 PTB7 のセル作製では、PTB7 と [70]PCBM の混合塗布溶液中に 1,8-ジヨードオクタン(DIO)を 3%(v/v)の割合で添加剤として加えることによる有機発電

層の相分離状態のコントロールとアルミニウム電極-有機発電層間にフッ化リチウム (LiF) 層を真空蒸着によって堆積することで、素子構造の最適化を行い、変換効率 8.5%を得た。得られた PTB7:[70]PCBM セルとこれまでに検討してきた標準的な P3HT:[60]PCBM セルとの劣化挙動の比較を行い、劣化要因の解明を試みた。

PTB7:[70]PCBM セル (初期変換効率の平均値 7%) について窒素雰囲気中での疑似太陽光照射下の発電特性の経時変化を評価した。連続光照射時の J_{sc} 特性の変化を図⑦-1に示す。P3HT:PCBM セルでは低下が軽微であるのに対して、PTB7:[70]PCBM セルでは照射 30 時間で初期の 50%まで低下が進行し、その後は安定した。PTB7:[70]PCBM では J_{sc} の低下が顕著であるが、分光感度スペクトルの形状の変化や可視領域の反射吸収スペクトルの変化が見られなかったため、発電層材料自身の化学的な分解は起こっていないと考えられる。高効率 PTB7:[70]PCBM セルでは、発電層のミクロ相分離構造を制御するために DIO を添加しているが、暗所不活性ガス雰囲気中でも J_{sc} 特性が下がることを確認している。しかし、DIO を添加しない系では、図⑦-2に示すとおり J_{sc} は低いながらも安定している。したがって、その分離構造が長期的に維持されているのかという点は疑問がある。今後は電子顕微鏡観察による発電層の相分離構造の経時変化の確認や添加剤の薄膜中への残存量の評価などを行い、高効率セルの J_{sc} 低下の要因を解明していく必要があると考えている。



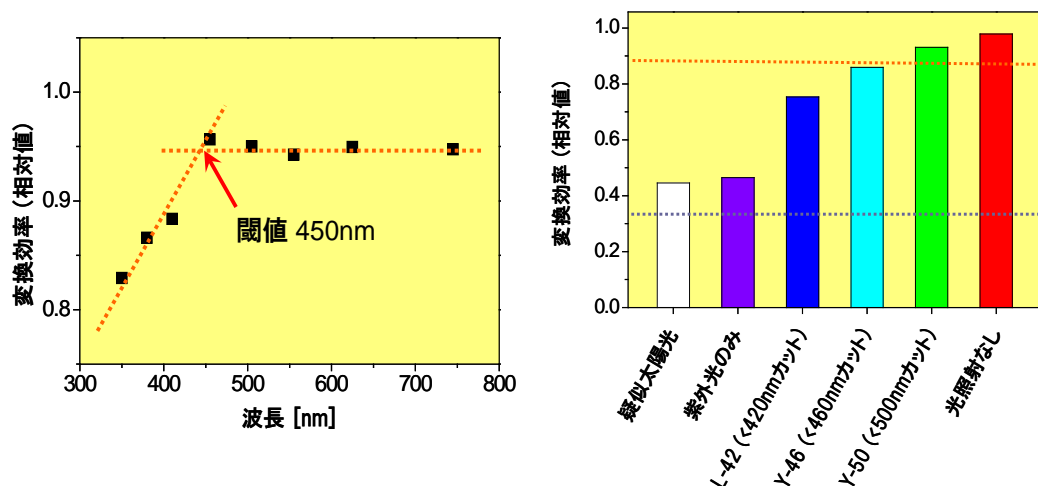
図⑦-1. 疑似太陽光照射時の J_{sc} 特性の低下



図⑦-2. 高効率セルにおける J_{sc} 特性低下の添加剤(DIO)の影響

これまでの光照射による耐久性の評価では、疑似太陽光スペクトル (強度 1sun) を用いた報告がほとんどである。しかし、光照射効果が確認されている他の太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池や CIGS 太陽電池では照射する光の波長に依存性があるということが明らかとなっており、有機薄膜太陽電池においても波長依存性を調べることで光による劣化機構の解明に重要な情報が得られると期待される。波長依存性の評価として、干渉フィルタを用いた単色光の照射、あるいはカラーフィルタによる疑似太陽光スペクトルの波長帯をカットした光の照射という 2 種類の方法で評価を行った。

標準的な P3HT:[60]PCBM のセルで行った結果を図⑦-3に示す。単色光照射による特性低下では閾値が見られ、波長 450nm 以下の光を照射した場合に発電特性の低下が起こるこ



図⑦-3 光照射による特性低下の波長依存性（左：単色光照射、右：波長帯カット）

とを明らかにした。また、カラーフィルタによる波長帯カット試験でも、400nm以下の光のみ透過するフィルタを用いた場合に疑似太陽光照射と同程度の特性低下を、460nm以下の光をカットするカラーフィルタ Y-46 を用いた場合には特性低下が大幅に低減されるという結果が得られ、単色光照射の結果を支持するものである。また、この結果から紫外光カットフィルターを用いることで、長期耐久性を確保できると考えられる。

特性低下の波長依存性の要因を明らかにするために、PEDOT:PSS 以外のバッファ層酸化モリブデン (MoO_x) を用いたセル、n型材料に標準の C60 ベースの誘導体 [60]PCBM とは波長感度領域の異なる C70 ベースの誘導体 [70]PCBM と P3HT を組み合わせたセル、高効率 PTB7:[70]PCBM セルについても、単色光照射試験を行った。結果、どのセルの場合にも波長 450nm 以下の光を照射することにより特性低下が起こることが確認された。この結果から、光照射による特性低下には発電層材料とバッファ層材料の依存性は無く、電極と有機材料との界面、あるいは素子中に含まれる酸素などが光照射による特性低下のトリガーとなっている可能性が考えられる。今後は、残存酸素の影響を取り除くために真空環境下での光劣化評価などを進めることが必要であると考えている。

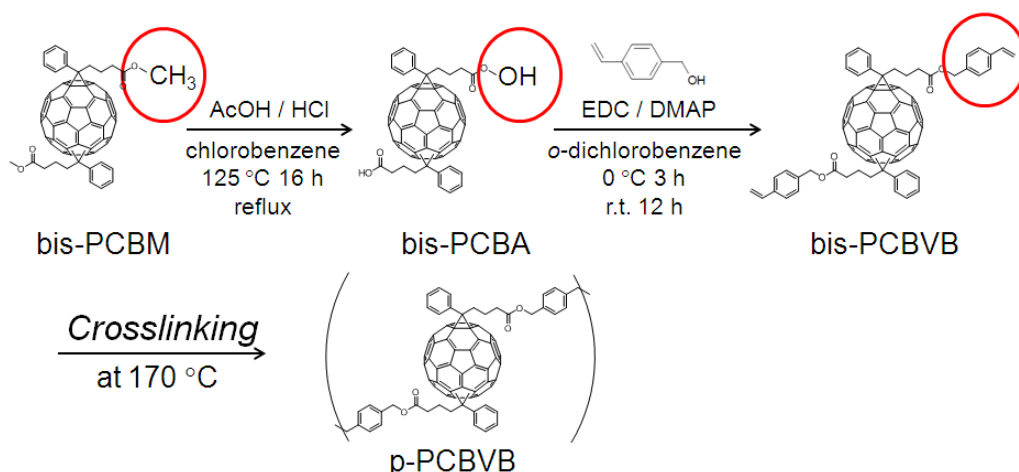
■サブテーマ⑧：光電変換の原理解明に基づく高効率有機薄膜太陽電池の開発 (伊藤紳三郎)

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久有機薄膜太陽電池を開発するため、⑧-1 では、有機薄膜太陽電池の発電機構解明研究を推進するとともに、素子特性を支配する要因を明らかにつつ、高効率有機薄膜太陽電池のための材料を開発する。また、⑧-2 では、他の研究グループで開発された新材料、新構造、新原理素子の物性解析、変換機構の解明を通じて、高効率・長寿命太陽電池開発のための研究支援を行うための物性解析手法を開発した。

・実施内容⑧-1 「高効率有機薄膜太陽電池のための材料開発」 4月～翌3月

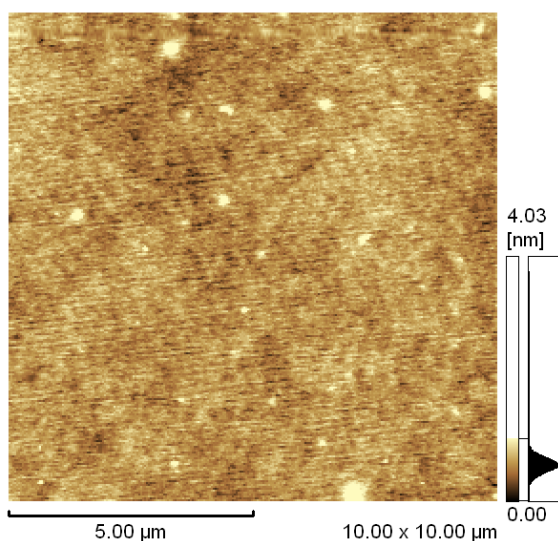
有機薄膜太陽電池の高効率化を実現するには、光電変換の基幹プロセスであるヘテロ接合界面での電荷生成・再結合機構を解明する必要がある。そこで、電子ドナー/アクセプター二層膜モデル系を設計し、過渡分光測定を適用できるモデル界面をもつテストセルの試作を目指した。

まず、アクセプター材料には熱架橋基を有するフラーレン誘導体(bis-PCBVB)を新規に開発した。合成スキームを図⑧-1 に示す。出発原料であるフラーレン二置換体(bis-PCBM)の側鎖エステルを、酸性条件下で脱エステル化した後、縮合剤を用いてスチリル基を導入し、bis-PCBVBを得た。得られた bis-PCBVB をスピコートにより製膜した後、170 °C にて熱アニールし、不溶性フラーレン薄膜(p-PCBVB)を得た。得られた p-PCBVB 薄膜の構造と電子物性評価を、蛍光スペクトル・UV-VIS 吸収スペクトル測定、光電子収量分光測定、ならびに原子間力顕微鏡測定によって行った。その結果、p-PCBVB 膜の LUMO エネルギー準位は 3.8 eV であり、種々のドナー性共役高分子に対して十分な励起子消光能力を有することがわかった。

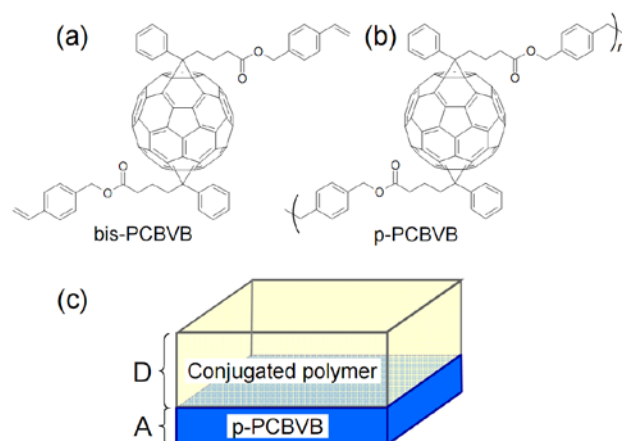


図⑧-1 新規に開発した熱架橋性フラーレンの合成スキーム。

また、図⑧-2 に示すように、AFM 像を観察したところ p-PCBVB 表面は分子レベルで平滑であることがわかった。この p-PCBVB 薄膜上にドナー材料である共役高分子をスピコート法により積層することで、図⑧-3 に示すドナー/アクセプター平面ヘテロ接合二層膜を構築することができた。ドナー膜を積層したドナー/アクセプター平面ヘテロ接合二層膜は熱的にも安定であり、蛍光消光率は変化しなかった。したがって、ドナー/アクセプター二層膜の界面において両材料は混ざり合うことはなく、構造が熱的に安定であることが示された。このようにドナー/アクセプター平面ヘテロ接合二層膜の精密設計を実現したことで、界面での電荷生成・再結合機構の解明を目指した過渡分光測定への展開が可能になった。



図⑧-2. p-PCBVV 薄膜の AFM 像。



図⑧-3. 新規に開発した熱架橋性フラーレン bis-PCBVV (a)、不溶性アクセプター膜 p-PCBVV (b) とドナー/アクセプター二層膜 (c) の構造。

・実施内容⑧-2 「物性解析の基盤技術開発」 4月～翌3月

有機薄膜太陽電池の高効率化を実現するため、平面ヘテロ接合二層膜をモデル系として用いて光電変換の基幹プロセスであるヘテロ接合界面での電荷生成・再結合ダイナミクスの解明に取り組んだ。

ドナー材料である共役高分子薄膜中における励起子の拡散可能距離を評価した。ドナー材料には図⑧-4の右上に示すフルオレン共重合体(PFC)を用い、PFCを種々の膜厚(9–71 nm)で p-PCBVV 膜上に積層したドナー/アクセプター平面ヘテロ接合二層膜を構築した。図⑧-4の左上に示すように、PFC膜の蛍光消光率 Φ_q は PFC膜の膜厚 L が増加するにつれて単調に減少した。蛍光消光率 Φ_q の膜厚依存性は、一次元拡散モデルにより解析した。このモデルでは、膜内に生成した励起子の初期分布は PFC の吸光係数 α を基に評価している。また、アクセプター界面では励起子は 100%消光し、空気界面では励起子は反射拡散すると仮定して、拡散方程式の初期条件を設定している。式 1 を用いて Φ_q の膜厚依存性を再現する励起子拡散長を評価したところ、 $LD = 11 \text{ nm}$ と判明した。

次に、フェムト秒過渡吸収分光測定による界面電荷生成・再結合過程の実時間観測を試みた。ドナー/アクセプター二層膜では界面面積が少ないため、バルクに生成した励起子吸収帯が主として観測され、界面での電荷生成・再結合ダイナミクスを捉えることが困難であった。そこで、ドナー/アクセプター二層膜を 2 枚張り合わせたアクセプター/ドナー/アクセプター三層膜を新たに設計し、試料からの吸収信号強度を増加させることを試みた。

その結果、図⑧-5に示すように、励起子拡散に続く界面での電荷生成・再結合ダイナミクスを検出することに成功した。励起直後に 900 nm ならびに 1300 nm 付近に観

■サブテーマ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)

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久色素増感太陽電池を開発するため、サブテーマ⑨では、光電変換効率の向上と低コスト化のための基盤技術として、色素増感太陽電池の大きな特徴である長い電子拡散距離(30-100 ミクロン)の利点を最大限に生かし、光電変換効率を大幅に向上させるため、縦型タンデム 3D 太陽電池の開発を目指した。

・実施内容⑨-1 「太陽電池ユニットに関する研究開発」 4月～翌3月

平成23年度は、縦型3D色素増感太陽電池の太陽電池ユニットに関して、チタニアに加え、赤外域での光電変換が可能な酸化錫色素増感太陽電池の高効率化を検討した。当初はFTOガラス基板上で研究を進めたが、その後、バックコンタクト型TCO-less電極での評価を進めた。色素増感太陽電池の発電特性は酸化物半導体表面に色素がどのように吸着するかによって大きく左右される。今年度は水晶振動子を具備した分子間相互作用解析装置を用い、色素の吸着状態、色素と会合防止剤との影響を詳細に検討した。

酸化錫色素増感太陽電池の高効率化

チタニア/ヨウ素系レドックスを使用する限り長波長化には限界がある。チタニア伝導帯とヨウ素レドックス準位とのエネルギー差は0.9Vであり、ホールが色素HOMOからヨウ素レドックス準位へ移動する場合のエネルギー障壁を0.2V、電子が色素LUMOからチタニア伝導帯へ移動する場合のエネルギー障壁を0.2V必要とした場合には、色素のHOMO-LUMO準位のエネルギー差は最小で1.3 Vとなり、950nmまでの光を光電変換できるに過ぎない。1000nm以上の光の光電変換は、チタニアよりも伝導帯エネルギー準位が低い酸化錫、またはその他の酸化物半導体を使わなければならない。1000nmを超えて発電する色素は開発中のため、今年度は可視領域で光電変換できるモデル色素を使い、酸化錫電極で高い光電変換効率を発揮する色素構造に関する研究を行った。その結果、酸化錫上で高い効率を発揮する色素とチタニア上で高い効率を発揮する色素は全く構造が異なっていることを見出した。チタニア上では高いIPCEを発揮するRu色素、シアニン系色素、スクアリル系色素を酸化錫上に吸着させた場合のIPCE値は低く、インドリン系が比較的高い性能を発揮することがわかった。また、アンカー基の構造の違いがチタニア系色素増感太陽電池と酸化錫系色素増感太陽電池の効率の違いを大きく左右することがわかり、酸化錫上で高効率を発揮できる色素の母体構造、アンカー基構造を絞り込むことができた。

これらの開発の中で、塗布—乾燥—加熱等で2時間かかっていたポーラス酸化錫膜作製プロセスを数分で作製できる中温度溶射プロセスを検討した。従来はナノ粒子を溶射しようとする溶射ガンが詰まるために大きなナノ粒子会合体を使っていた。この方法では太陽電池に使用できる比較的平坦なポーラス膜を得ることはできなかった。ナノ粒子が分散したままの状態でも溶射できる特殊な溶射装置を用い、塗布膜と同等の溶射膜を

開発できた。平成24年度以降、このプロセスによりポーラス膜形成時間を大幅に短縮しつつ太陽電池性能を高めることを検討する。

ポーラス立体電極用集電極素材の最適化

これまでに使われていた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。

メタルメッシュ集電極には直径20 μm 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極表面には逆電子移動防止層が必要であるため、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 μm)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。この結果、変換効率6%の効率を得ることができた。

ポーラスTi金属電極を使う場合に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(鑄型)として用いてポーラス構造を構築した。バックコンタクトTi金属の抵抗を下げるためにTiの膜厚を厚くしても十分な電流が取れるようになり、変換効率8%の効率の太陽電池を作製することができた。

水晶振動子を使った色素吸着状態の解明

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に色素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分かっている。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。この装置を用いて、色素吸着過程を詳細に検討した。その結果、チタニア基板上への色素の吸着は極めて速やかに起こり、その後吸着速度が減速しながら飽和値に達することがわかった。その後溶剤で洗浄すると色素吸着量が減少することから、色素吸着は吸着過程で会合等により、多層膜として吸着しており、洗浄することにより、チタニア表面に吸着している以外の多層色素は洗い流されることがわかった。また、会合防止剤を加えた場合のZ907(色素)色素吸着を詳細に検討したところ、カルボキ

シルを有する会合防止剤はZ907と溶液中で相互作用し色素会合を防止し、色素とともに一旦はチタニア表面に吸着するが洗浄することによって洗い流され、色素だけが会合しない状態で存在することがわかった。この為、チタニア表面のパッシベーション効果が薄れ、チタニア表面からヨウ素レドックスに電子が逆に移動する可能性が考えられた。一方、ホスホニル基を有する会合防止剤はリンスしてもチタニア表面から離脱することではなくZ907とともに表面に吸着し続けた。この為、Z907色素の場合には後者の会合防止剤を用いたほうがチタニア上でのパッシベーション効果が大きく高い開放電圧(V_{oc})を与えることが予想されたが、実際に太陽電池特性を測定したところ、後者の会合防止剤を用いた場合、前者の場合よりも V_{oc} が0.05V高いことが確認できた。水晶振動子を用いた色素吸着過程測定は、これまでに得られなかった重要な知見を与える有効な方法であることがわかった。

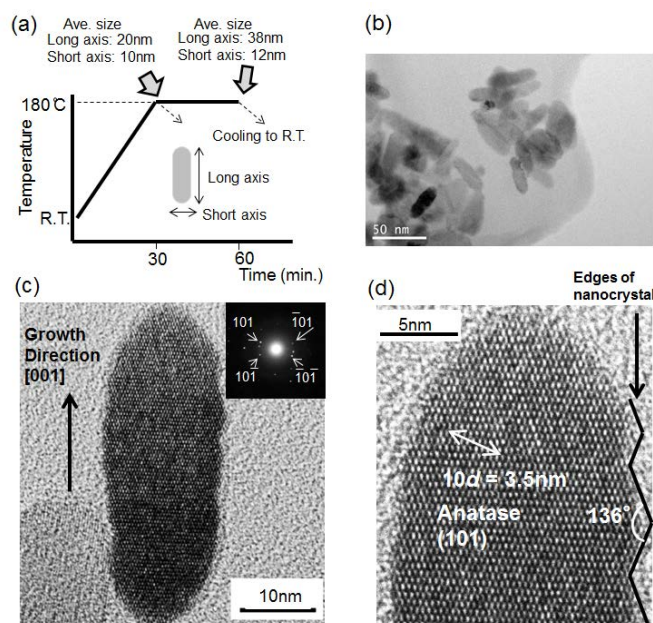
■サブテーマ⑩：高度構造制御された酸化チタンナノ微粒子の高速合成及び製膜技術の開発(吉田司)

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久色素増感太陽電池を開発するため、サブテーマ⑩では、光電極用酸化チタンの安価・高速量産手法の開発を目指した。

・実施内容⑩-1 「酸化チタンナノ微粒子の合成手法の探索」 4月～翌3月

酸化チタン粒子を高速・大量に合成するため、マイクロ波水熱反応装置による合成スクリーニングを行い、水熱反応の条件確立を進めた。チタン原料には、アルカリ性で均一溶解する層状チタン酸コロイドを用いて、微粒子合成を行った。高速水熱反応の際、特に、ナノ構造制御試薬であるSDA (Structure Directing Agent) として、有機酸やアミン等を用いて、結晶成長の抑制や異方性発現に影響する因子を調べ、サイズ、形態、表面積等の結晶構造に関する基礎物性を明らかにした。SDA 分子には、クエン酸のみならず、アロマトミックな主骨格を有する水溶性色素分子を用いて、より高度なナノ構造制御を目指した。

マイクロ波水熱反応装置とともに超臨界水反応場を活用する水熱反応装置を併用して SDA の種類や濃度に依存する

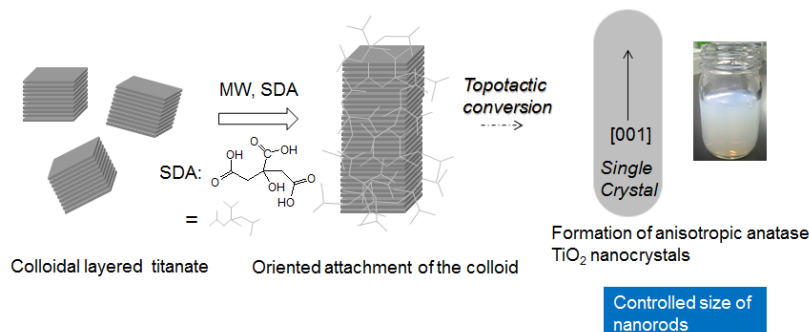


図⑩-1. マイクロ波水熱反応での反応温度プロファイルの一例(a)、酸化チタンナノロッド TEM 像 (b-d)

合成手法を確立させ、ナノ構造制御のための反応条件最適化と高速反応で得られる酸化チタンの構造特性について明らかにした。合成した酸化チタン微粒子を用いて、ペースト調製、製膜に展開し、色素増感太陽電池用の高性能電極材料として優れた酸化チタンの選定を進めた。

マイクロ波水熱反応による酸化チタンナノ結晶合成を行うため、層状チタン酸コロイドを原料とする酸化チタンナノ構造制御を試みた。チタン酸コロイドは、既報に基づき、蒸留により精製したチタニウムテトライソプロポキシド(TTIP)とテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAOH)とを混合し、水溶液として得た。

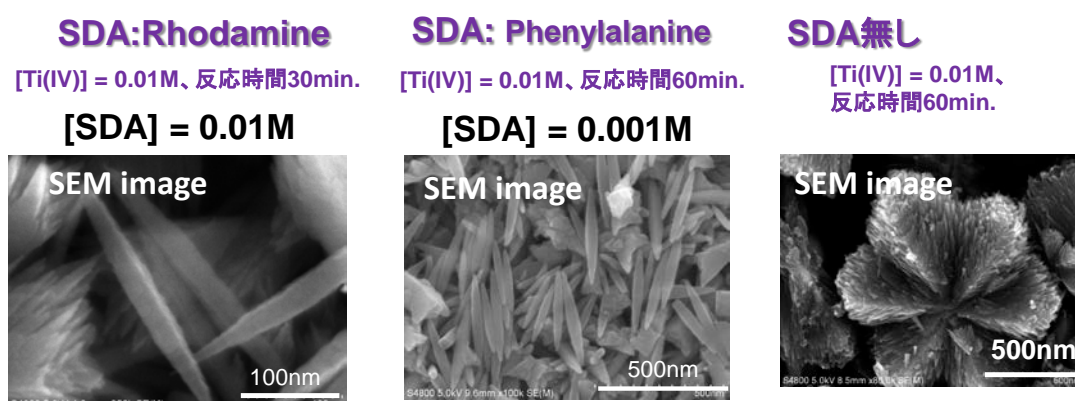
チタン酸コロイド ($[\text{Ti(IV)}] = 0.01\text{M}$) とナノ構造制御試薬であるクエン酸 (0.01M) とを混合し、反応液 50ml を 60 分間、 180°C で反応させると、(30 分昇温、30 分保持のマイクロ波エネルギー照射下)、酸化チタンナノロッド (平均サイズ: 長軸 38nm、短軸 12nm) が生成した(図⑩-1 参照)。高分解能 TEM 測定の解析結果から、結晶の格子面間隔は 101 面に対応し、アナターゼ型酸化チタンであることが分かった。上記の酸化チタンナノロッドでは、Zigzag 型のエッジ構造が観察され、エッジ部分の交差角が 136° であることから、露出結晶面は酸化チタンの最安定面の 101 面であると考えられる。また、短時間での反応にもかかわらず個々の粒子において結晶の転位が見られず、結晶性が極めて高い点が結晶構造に関する特徴である。結晶成長は、長軸側である[001]方向に優先的に起こることがわかった。この際、チタン酸コロイドは、自己組織化により集積し、Ti-O-を介した縮合反応を起こし Topotactic な構造変化でナノロッドが形成すると考えられる (図⑩-2 参照)。



図⑩-2. 酸化チタンナノロッドの結晶成長メカニズム

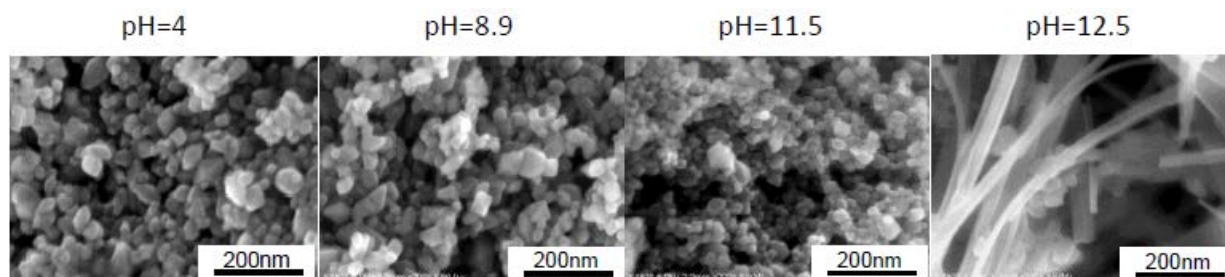
一方、昇温のみの場合は、平均サイズが長軸で 20nm、短軸で 10nm 程度の酸化チタンナノロッドとなり、アスペクト比が変化するものの短軸の長さはほぼ変化しないことがわかった。また、チタン酸コロイド ($[\text{Ti(IV)}] = 0.1\text{M}$) のまま、ナノ構造制御試薬であるクエン酸濃度を 0.1M とすると、5nm 程度に高分散した微粒子が形成した。クエン酸濃度 0.1M では、クエン酸の粒子表面修飾によって、[001]方向への結晶成長が抑制されると考えられる。

ナノ構造制御試薬に芳香族系の SDA として、ローダミン B、フェニルアラニン、エオシン Y (0.01M) を用い、層状チタン酸コロイドを原料として反応のスクリーニングを進めたところ、すべてに共通して 20nm~50nm×300nm 程度のアナターゼ型針状酸化チタンが得られた (図⑩-3. 参照)。SDA 無しの場合、個々の粒子は 1 μ m 程度であることから、層状チタン酸コロイドとチタンイオンへの配位結合が可能な SDA とを組み合わせる高速水熱合成手法では、SDA が構造制御の重要な役割を担うことがわかる。コロイドの集積状態を変化させて微粒子状、ロッド状、針状等の酸化チタンナノ構造を変化させることができる点で設計自由度が高い反応系と言える。



図⑩-3. 芳香族系 SDA を用いた酸化チタンナノ構造形成 (SEM および TEM 観察結果)

次いで超臨界水を反応場とする酸化チタンナノ結晶の高速水熱合成を開発した。流通式超臨界水ナノ粒子合成装置を用いて、ナノサイズ酸化チタンの高速水熱合成に着目し、結晶成長制御について調べた。一例として、TTIP に、SDA としてトリエタノールアミン(TEOA) を添加して得られるチタン錯体水溶液を原料とした系について、pH がナノ構造に及ぼす効果について明らかにした (図⑩-4)。[Ti(IV)]=0.01M、[TEOA]=0.03M、400 $^{\circ}$ C、30MPa の反応条件下では、SEM 観察により pH11.5~pH12.5 にかけて酸化チタンの形態が微粒子からワイヤー状に変化することを見出した。一方、pH4.0、pH8.9、pH11.5 では微粒子構造が観察され、pH11.5 では、最もサイズ分布が均一化することが判明した(平均サイズ: 25nm 程度)。よりアルカリ条件側ではプロトン脱離したトリエタノールアミンが強固にチタンイオンに結合し、サイズ分布が小さくなるものと考えられる。高分解能 TEM 観察の結果から、個々の結晶粒子に転位が見られないことがわかり、数秒程度の高速水熱反応でもサイズ、形態等のナノ構造を制御しつつ、高結晶性の酸化チタンが合成可能であることを突き止めた。




図⑩-4. 超臨界水反応場 (400 $^{\circ}$ C、30MPa) で合成した酸化チタンナノ結晶 SEM 像

・実施内容⑩-2 「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

個々の合成手段によって得た酸化チタン微粒子を用い、ドクターブレード法を利用した導電性基板上への光電極作製により太陽電池評価を行った。酸化チタンナノ構造と色素増感太陽電池性能との相関を調べ、光電変換効率を高めることができる有望な酸化チタン光電極材料の探索および原理解明を進めた。高速合成で得られた酸化チタン微粒子を用いて、エチルセルロースをバインダーとするペーストを調製後、ドクターブレード法にて FTO 基板上に塗布し、500℃で焼成して多孔質光電極を得た。N719 ルテニウム色素を吸着させて酸化チタン単層のテストセルを作製し、市販の酸化チタンである *Degussa P25* および触媒化成品 PST-18NR を比較サンプルとして用いて電池性能を調べた。

表⑩-1に、マイクロ波合成で得た酸化チタンサンプルセルでの I-V 測定結果を示した。一例として、マイクロ波水熱合成で得られた酸化チタンナノロッド(図⑩-1に示したサンプル)の場合、光電変換効率(η)は最大で 8.3%となり、市販品の *Degussa P25* (6.2%) および PST-18NR (6.8%) に比べ、大きく向上した。電池性能パラメータでのナノロッドセルでの高い短絡電流密度(J_{sc})は、Incident Photon to Current Conversion Efficiency (IPCE) 測定結果での量子効率の高さ (86%程度、 $\lambda_{max} = 520\text{nm}$) に由来するものである。この結果から、チタン酸コロイドから高速で得る酸化チタンナノ結晶を用いて、優れた光電極材料を得られることがわかった。長時間の水熱合成ではなく、高速の水熱反応を利用して高効率化が可能であり、安価に量産が可能な酸化チタン合成手法を探索する上で重要な知見を得た。

表⑩-1 マイクロ波合成酸化チタンの光電極性能評価

酸化チタンナノ結晶	膜厚 [μm]	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [mV]	<i>F.F.</i>	η [%]	IPCE[%]**
Citric acid/nanorod  12x38nm	22	16.3	709	0.718	8.32	85.6
<i>Degussa P25</i>	21	12.7	681	0.719	6.21	64.5
触媒化成品 (PST-18nR paste)	15	13.3	692	0.737	6.76	65.9

*すべて光散乱層なしで評価 (N719色素、ヨウ素レドックス電解液系)、触媒化成品は結晶子径15-17nm(アナターゼ)

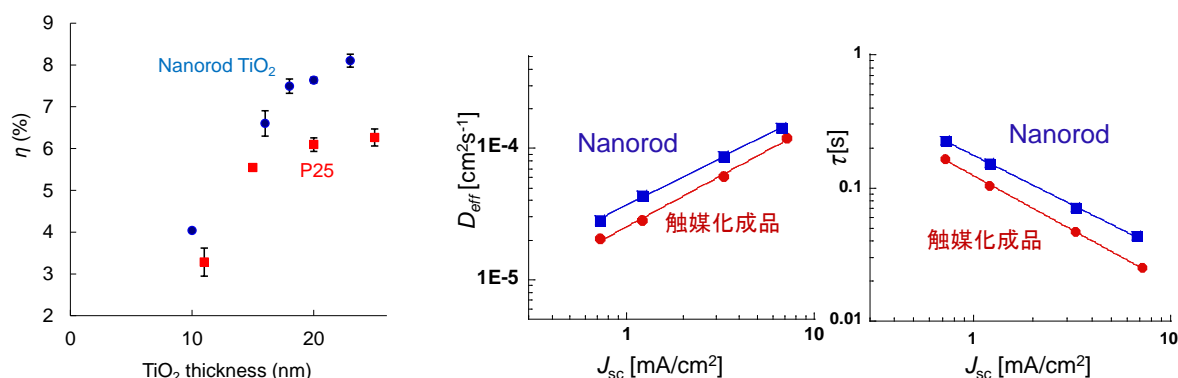
**The maximum IPCE at 520nm

上記の酸化チタンナノロッドについて、より詳細な電池性能解析を進めた。*Degussa P25* と比較した場合での酸化チタン光電極膜の色素吸着特性について調べた。酸化チタンの比表面積結果である $49.6\text{m}^2/\text{g}$ (酸化チタンナノロッド)、 $52.1\text{m}^2/\text{g}$ (P25) から見積もられる飽和色素吸着量は、 $4.93 \times 10^{-5} \text{mol}/\text{g}$ および $3.56 \times 10^{-5} \text{mol}/\text{g}$ となり、単位電極面積当たり換算すると酸化チタンナノロッドの方が色素吸着量は約 1.5 倍高い。このように色素が高濃度で吸着する要因は、101 面が露出した高結晶性の酸化チタン構造にあると考えられる。IPCE 向上のひとつの要因は、酸化チタン上での高密度の色素吸着にあると考えられ、励起された色素からの電子注入効率が高いためと推測される。一方、光電極膜の拡散反射スペクトルを

測定したところ、可視光領域において、P25 膜の方が拡散反射率は若干高く、光散乱では 2 つの IPCE の差を説明できないことを確認した。また、酸化チタン膜厚と J_{sc} との関係調べたところ、P25 の場合、15 μm 以上では J_{sc} の変化はほぼないが、酸化チタンナノロッドでは、少なくとも 23 μm までは膜厚の増大に伴い J_{sc} は向上することが判明した (図⑩-5)。有機色素に比べ、比較的モル吸光係数が低い Ru 錯体色素を組み合わせた場合、特に、変換効率向上の観点から酸化チタンナノロッド電極の有効性が高いと言える。

さらに、同じアナターゼ型酸化チタンで高い変換効率を示す PST-18NR を Reference として用いて、SLIM-PCV 法 (Stepped light-induced transient measurements of photocurrent and voltage) により電子寿命拡散評価を行った (図⑩-6 参照)。短絡電流密度と電子拡散係数あるいは、電子寿命との関係を調べたところ、マイクロ波の高速合成で得た酸化チタンナノロッドセルの方が、電子拡散および電子寿命ともに長いことを定量的に明らかにすることができ、高性能酸化チタン電極材料として有望であることを示した。

超臨界水ナノ粒子合成装置で得た酸化チタン (トリエタノールアミンを SDA として得た微粒子: pH11.5 サンプル) を用いて、色素増感太陽電池を試作し、光電極としての機能評価を行った。N719 色素、ヨウ素電解液を適用したセルでの I-V 測定の結果、現状、Reference の P25 セルと同等の変換効率 5.8% を得た。一方、最高効率セルでの IPCE のピークトップが 60% に留まり、トリエタノールアミンを SDA として得た酸化チタン (pH11.5 のサンプル) は電子注入効率が低い材料と推定される。現在、酸化チタン結晶面制御等のナノ構造最適化に着目した高性能材料の開発を進めている。



図⑩-5. 酸化チタン膜厚と光電変換効率との関係

図⑩-6. 電子寿命拡散評価結果

■サブテーマ⑩: 「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)

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久色素増感太陽電池を開発するため、サブテーマ⑩では、有機系太陽電池の実用化を促進するための低コスト化・高光電変換効率化に資する要素技術を開発し、小面積セル (5mm 角程度) で変換効率 12% の実現を目指した開発を目指した。

・実施内容⑩-1 「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

サブテーマ①で開発したルテニウム錯体色素Dye-Xを用い、その優れた光電変換性能を利用しつつ、さらにソニー独自の技術である協奏効果（色素混合技術）を適用することにより高効率化できることを確認した。このように協奏効果が適用できたことで、Dye-Xについても従来の色素増感太陽電池の色素と同様に取り扱うことが可能になり、既存プロセスへ容易に投入できることが示唆された。この際、東京大学から提供を受けた近赤外領域にまで吸収帯が広がった色素を評価するため、紫外可視分光測定装置を導入した。

並行して、新色素材料との組み合わせで最適な電解液、酸化チタン電極構造の絞り込みを行った結果、高耐久型セルについて、当初は変換効率7%であったものを9.2%まで性能向上させることができた。また、これらの材料をサブモジュールに適用するため、補助電極を使用したサブモジュールを設計・試作した。サブモジュールは、量産時に高スループットが可能な構造とした。前述の材料に加え、材料特性を十分に引き出すため、モジュール構造のファインチューニングが必要であり、昨年度に導入した微細加工装置を用いた。試作セル量を増やすため、製膜装置および卓上型ディスペンサーを導入し、試作セルを均質化するためモジュールアッセンブリ装置を導入した。試作セルはモジュール評価装置により評価した。

・実施内容⑩-2 「フィールド試験」 4月～6月

フィールド試験を実施し、色素増感太陽電池の耐久性限界を明らかにすることとしたが、一層の変換効率向上に開発を優先させるため、フィールド試験の規模を縮小し、研究所内で環境試験を実施することとした。具体的には、高耐久性セルを目指すべく、信頼性試験を随時進めていくため、恒温槽を導入し、恒温条件下での加速試験をした。上述したDye-Xを使用したセルは、暗所常温下に保管することによって徐々に効率が向上することを確認した。この現象を解明するため、セルの界面状態を、抵抗測定装置等を用いて評価したところ、Dye-Xが酸化チタン表面に吸着すると、酸化チタン上での色素再配列が起こり、特に電流値が向上することによって効率が向上することを確認した。

■サブテーマ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）

2015年前後の実用化を目指した高効率・高耐久色素増感太陽電池を開発するため、⑫-1・⑫-2では、色素増感の特徴を活かせる要素技術（光電極+色素+電解質+対極等）の最適な組み合わせを追求した。また、この成果を活用し、⑫-3・⑫-4では、サブモジュール化（100mm口程度）できる設計・製造プロセスの開発を進め、サブモジュールの試作を行うとともに、耐久性等の課題を洗い出し、その対策技術を開発した。

・実施内容⑫-1 「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、特に、有機色素については、太陽電池として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ている。これまでに、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 種類のロー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) を入手して、太陽電池特性と光照射下の作動耐久性を検討し、カルバゾール色素と Ru ビピリジン錯体がインドリン系色素に比べ耐久性が高い色素であること、セルの耐久性は、色素の分子構造に依存することを明らかにしてきた。カラフルで屋外仕様に耐えうる実用性を備えた色素を探索するため、赤色～赤褐色色素以外の色あいを（青色、緑色、黄色）を呈する様々な有機色素の分子構造と太陽電池の性能と耐久性の相関関係を明らかにすることを目的とした。青色色素では、非対称な分子骨格を有するスクアリリウム色素(SQ2)と Zn フタロシアニン(PCH001) を候補材料とした。緑色色素では、ターピリジン骨格を有する Ru 錯体 (N749)、ドナー・アクセプター型の Zn ポルフィリンを候補材料とし、黄色色素では、シアノカルボン酸を有するインドリン系色素(D131) を候補材料とした。

入手し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。多孔質のアナタース型酸化チタン(TiO_2)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°C で大気中焼成した後、上記色素を有機溶媒に溶かした溶液に多孔質のアナタース型酸化チタン(TiO_2)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、電解液としては、有機溶媒系よりもイオン液体系の電解質を用いたセルの耐久性が高く、屋外寿命として 15 年相当も見込める可能性があるとの報告に基づき、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色素の評価を実施した。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°C 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（1200 h～2500 h）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。

図⑫-1 に青色色素を用いたセルの(a)外部量子効率 (IPCE) スペクトルと(b)色素溶液の吸

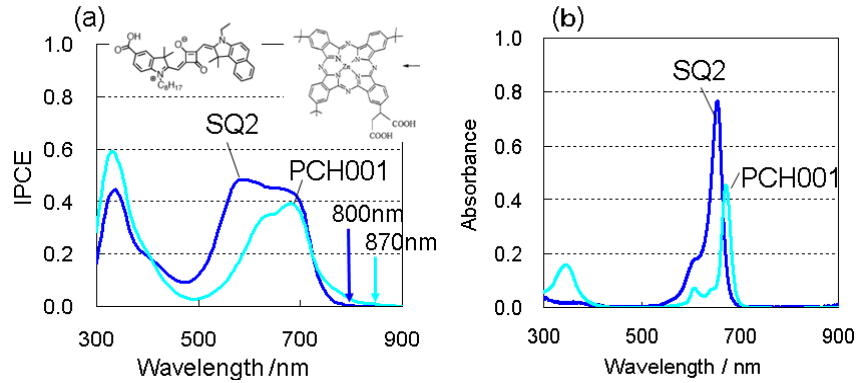
収スペクトルを示す。SQ2 色素は吸収極大波長 654nm で吸光係数 $2.56 \times 10^5 \text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 、PCH001 色素は吸収極大波長 672nm で吸光係数 $1.52 \times 10^5 \text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ であった。IPCE スペクトルの

立ち上がり波長は SQ2 色素では 800nm で、PCH001 色素では 870nm であり、PCH001 が吸収スペクトルに対応して、より長波長側に分光感度を有していた。ただし、IPCE は SQ2 の方が PCH001 より高いために、セルの短絡電流密度 J_{sc} も SQ2 の方が PCH001 よりも 1.4~1.6 倍高かった。

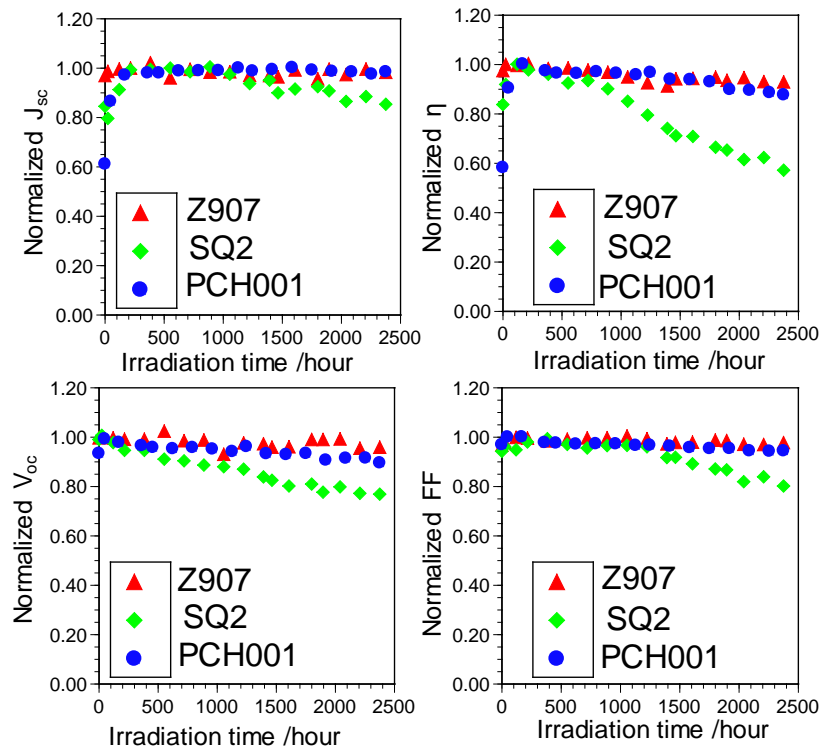
変換効率は SQ2 では Z907 色素の約 0.48 倍、PCH001 では約 0.33 倍となった。これは、青色色素では、Z907 色素に比べて可視光波長 (400-600nm) の分光感度が低いためである。図⑫-2 に青色色素セルの 60°C 下での 1 sun 光の連続照射作動耐久試験

の結果を示す。耐久後の PCH001 色素のセル特性変化 (J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、形状因子 FF) は小さく、比較的安定であった。PCH001 色素セルの性能保持率は Z907 色素と同等であるため、PCH001 色素セルは Z907 色素セルと同等の屋外寿命を有すると判断した。なお、PCH001 は光照射後 100h で J_{sc} が急激に増大するエイジング効果が観察された。この光電流のエイジング効果のメカニズムについては、今後の検討課題である。一方、青色色素としては、SQ2 色素セルは、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF とともに時間の経過とともに減少し、変換効率の保持率も PCH001 色素に比べて低かった。SQ2 色素セルの劣化機構についても、現状では明らかではない。今後の詳細な劣化解析が必要である。

緑色色素として、ターピリジン骨格を有する Ru 錯体(N749)を用いたセルの IPCE ス



図⑫-1. 青色色素を用いたセルの(a)外部量子効率 (IPCE) スペクトルと(b)色素溶液の吸収スペクトル



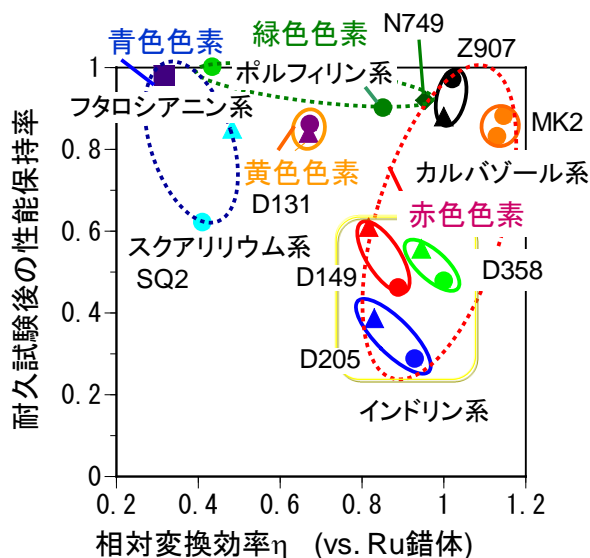
図⑫-2. Z907、SQ2、PCH001 色素セルの 60°C 1sun 下の作動耐久試験

ペクトルを比較したところ、波長 730nm 以上では N749 は Z907 色素に比べて IPCE が高く長波長側に感度があった。ただし、波長 400-700nm においては N749 の IPCE は Z907 よりも低く、IPCE から積算された J_{sc} も Z907 の約 0.8 倍となった。N749 と Z907 のエネルギー準位を比較したところ、N749 の LUMO の位置は酸化チタンの伝導帯下端 (CB) の位置に近接しており、 ΔG (色素 LUMO-酸化チタン CB) は 0.2eV 以下であった。色素から酸化チタンに電子が注入されるために必要な ΔG は 0.2~0.3eV 程度と報告されているので、N749 色素で励起した電子の酸化チタンへの注入効率が低いことが IPCE の低下に繋がったと推察している。

次に、緑色色素であるドナー・アクセプター型の Zn ポルフィリンの IPCE スペクトルと色素溶液の吸収スペクトルを比較した。IPCE は波長 400-500nm 付近及び波長 680nm 付近で極大を示し、吸収スペクトルを反映した。

以上の結果を基に、図⑫-3 に多色色素を用いたセルの変換効率と光照射時の作動耐久性の関係性をまとめた。色素については、色調ごとにグループ化して、丸で囲って整理した。また、各色調でも分子構造の異なる色素については、図中に明記した。なお、各セルの初期変換効率は、Z907 色素のセル効率に対する相対値を示している。赤色色素では、Ru 錯体 (Z907) とカルバゾール色素 (MK2) が比較的高い耐久性を示した。青色色素のセルでは、他の色調の色素系に比べて変換効率が低いものの、Zn フタロシアニン (PCH001) が高い耐久性を示す色素であることが判明した。緑色色素では、Ru 錯体 (N749) の方が、Zn ポルフィリン色素よりも変換効率が若干高かった。また、Zn ポルフィリンは N749 とほぼ同等レベルの耐久性を有することがわかった。黄色色素としてインドリン系色素 (D131) の結果も図 6 に示す。D131 では、初期変換効率は、赤色色素系 (Ru 錯体、カルバゾール色素、インドリン色素) よりも劣っていたが、耐久性については、カルバゾール色素 (MK2) と同等の比較的高い耐久性を有することが判明した。同じ有機色素のドナー分子の骨格であるインドリン色素系でも D131 の方が、D149、D205、D358 よりも高い耐久性を有していた。D131 のアクセプタ分子はシアノカルボン酸、D149、D205、D358 のアクセプタ分子はダブルローダニン骨格である。すなわち、インドリン色素系でもアクセプタ分子骨格が異なることでセルの耐久性が異なることを示唆する。D131 色素が、D149、D205、D358 色素よりもセルの耐久性が高くなった原因は現状では明らかではない。今後、更なる詳細な解析が必要である。

以上の検討により、本テーマでは多色色素の分子構造とセル効率と耐久性の相関関係



図⑫-3. 有機色素/イオン液体電解質セルの 60°C 1sun 光照射作動耐久後の保持率と相対初期効率の関係

を明らかにして、比較的耐久性の高い多色色素を選定できた。

・実施内容⑫-2 「光極、対極材料の評価手法の確立」 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。具体的には、⑫-1で開発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。

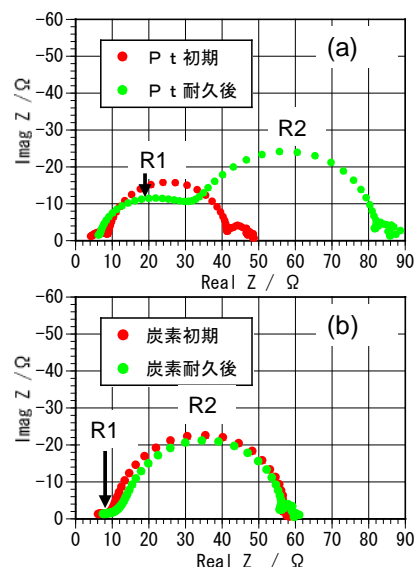
60°C1sun 加速耐久試験前後の太陽電池について、インピーダンス測定をポテンシオスタット（北斗電工製 HZ-3000）と周波数アナライザ（NF回路製 5080）を用いて実施した。以下の条件で、周波数測定範囲は 5mHz～100kHz、印加交流電圧は 10mV、Xeランプの光源（0.7sun）の光照射下開放電圧で測定した。

図⑫-4に、MK2色素でPt対極を用いたセルと炭素対極を用いたセルについて、60°C1sun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示す。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ことが明らかになった。対極の構成材料を検討し、対極材料として、Pt/TCOを炭素粒子に改良することで上記の界面抵抗の増大を抑制できた。

また、MK2色素の60°C1sun照射下で作動耐久性を調査したところ、Pt/TCO対極セルの保持率に比べ、炭素対極セルの保持率が格段に向上した（効率保持率80%）。この結果より、対極部材と電解液の改良により、有機系色素を用いたセルの耐久性を向上できることを明らかにできた。

・実施内容⑫-3 「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

多色色素とイオン液体電解液を用いたセルの耐久劣化要因を各色素別に解析した。赤色色素系では、Z907色素とMK2色素セルの耐久性がインドリン色素に比べて高い。また、D149色素、D358色素、MK2色素及びZ907色素を用いたセルの作動耐久試験時のインピーダンススペクトル変化を検証した。D149とD358では、色素/TiO₂/電解液の界面抵抗に由来するR2の抵抗成分が耐久時間経過に伴い増大する傾向が見られた。一方、上記セルの対極/電解液の界面抵抗R1成分、ヨウ素イオンの拡散抵抗R3成分は、耐久前後で変化が小さかった。D149、D358の色素を用いたセルの劣化要因は色素に由



図⑫-4. MK2色素/イオン液体電解質/対極セルの60°C1sun照射下の作動耐久試験前後のインピーダンススペクトル変化 ((a)Pt対極、(b)炭素対極)

来すると推察される。一方、MK2 色素の R2 成分は耐久後に少し増大傾向にあったが、Z907 色素セルのインピーダンス変化は比較的小さく安定であった。

次に、MK2 色素を用いたセルの劣化要因を明らかにするため、MK2 色素セルの 60°C 1sun 光照射下の作動耐久試験後の電極部、電解液部の色素の MALDI-MASS 分析を実施した。電極部、電解液部ともに MK2 色素の脱炭酸した分子が確認された。以上から、MK2 色素セルの劣化要因は、リンカー分子のシアノカルボン酸の脱炭酸により、色素が脱離することに起因すると推察される。

次に青色色素であるスクアリリウム色素 (SQ2) と Zn フタロシアニン (PCH001) を用いたセルの劣化要因を解析した。青色色素セルの作動耐久試験時のインピーダンススペクトル変化を測定したところ、SQ2 色素では照射後 360 h までは、色素/TiO₂/電解液の界面抵抗に由来する R2 の抵抗成分が小さくなったが、その後時間の経過に伴い、R2 成分が増大し、初期の状態よりも抵抗が高くなった。一方、PCH001 色素では照射 170 時間後には、R2 成分の低下が確認されたが、その後は、時間の経過に伴う R2 成分の増大は見られず、安定であった。以上から、青色色素としては、PCH001 色素の方が、SQ2 色素よりも安定であること、及び、SQ2 色素セルの劣化要因も色素に由来すると推察される。

以上の検討より、赤色色素や青色色素セルの光照射作動耐久試験の劣化解析により、セルの耐久性は、色素の分子構造に依存することが明らかになった。

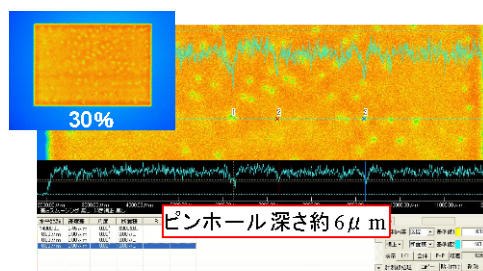
・実施内容⑫-5 「色素増感太陽電池サブモジュール、モジュールの製造プロセス技術の提案」10月～翌3月

色素増感太陽電池は、従来の半導体方式の太陽電池に比べ、製造時のエネルギー消費が少なく、高額な設備の真空プロセスを用いないことから、低コストの可能性を期待されている。しかしこれらの期待は、実際の製造プロセスの各工程において、問題点の把握や課題の抽出・対策といった具体的な検証はほとんど扱われてこなかった。そこで、平成 22 年度に、色素増感太陽電池モジュールの考え得る構造の中で低コスト化が最も進むと考えられるモノリス型モジュールを選定し、色素 Z907 とイオン性液体の組合せを前提に研究開発を進めた。光電極の酸化チタンや白金対極に替わるカーボン対極といった材料開発ならびに設計諸元を求めるため、セルの形状を変化させ、集電距離が一定であれば、長さ方向に延長しても単位面積あたりの出力に損失が無いことを確認した上で、サブモジュールを設計・試作した。また、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むための製造プロセスの工程設計を行い、それが設計値どおりに作ることができるか確認するための非破壊検査を中心に開発を進めた。各工程の課題を明確化したうえで、一部対策の効果を確認した。

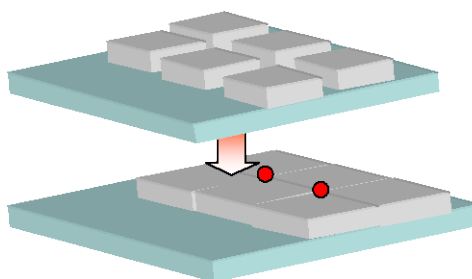
平成 23 年度は、セパレータ印刷時のピンホール発生防止を行った。ピンホールは対極のカーボンがその中を浸透し、内部ショートの原因になるため発生防止する必要がある。従来は、TCO ガラス基板上に酸化チタン電極を 10μm 形成した上に、スクリーン印刷にてセパレータであるルチルのペースト（固形分 30%）を印刷し 60°C×15min レベリング、170°C×15min 乾燥を行い、大気中にて焼成 500°C×1 時間焼成を行いガラス基板上に、酸化チタン

/セパレータ層を設け電極を形成した。

実験に用いたスクリーン版は A4 サイズ、#200 ステンレスメッシュ・バイアス 45 度・両耐性の乳剤を用いその厚さは 10 μ m である。図⑫-5 に、レーザー走査型非接触式 3 次元形状測定装置で確認したピンホールの発生状況ならびに推定した発生の箇所を示す。スクリーンのメッシュクロス部で発生が多くその深さは 6 μ m 程度であることが分かった。発生部位からペーストのレベリングの際に、材料自身の流動性の悪さと下地の酸化チタン電極にペーストの溶媒成分が吸い取られることがその原因であると推定された



ピンホール発生箇所



図⑫-5. セパレータのピンホール発生状況と発生箇所

ため、ペーストの固形分濃度、レベリング時間、印刷時のスキージ速度、印刷ギャップ、印刷回数を調査した結果、固形分濃度を 20wt% に低減した効果が高く、従来の印刷条件でもピンホール発生を無くすことできた。セパレータ印刷後のカーボン対極の形成に関しては、大気中焼成と窒素ガス中の焼成を試みた。カーボン対極は大気中焼成では酸化消失が懸念され、性能の大幅低下が危惧される。実験条件として、モノリス型色素増感太陽電池セルを電解液にイオン性液体、色素に Z907 を用いて、光電極を大気中で焼成後に対極を大気中で焼成、光電極を大気中で焼成後に対極を窒素雰囲気中で焼成、光電極を窒素雰囲気中で焼成後に対極を大気中で焼成、光電極を窒素雰囲気中で焼成後に対極を窒素雰囲気中で焼成した。大気中の焼成は酸素濃度 22%、500 $^{\circ}$ C \times 1h とし、窒素雰囲気での焼成は酸素濃度 1%、500 $^{\circ}$ C \times 1h で行った。

カーボン対極を窒素雰囲気中で焼成したセルは、色素吸着が進まず、色目が薄い。カーボン対極の大気中と窒素雰囲気中夫々の熱分析結果からは、光電極の焼成雰囲気の依存性が強く、カーボンは大気焼成でも窒素雰囲気でも性能への影響は小であるため、酸化チタンが高温で窒素雰囲気では変質する可能性がある。また熱分析結果より、窒素雰囲気では、大気中 350 $^{\circ}$ C あたりに見られる酸化発熱反応が小さく、カーボンペースト中に含まれる樹脂バインダーが残っている可能性が示唆される。

今までの製造プロセスの印刷や焼成の問題点の把握とその課題対策、バラツキを調査するため、140 個のサブモジュール (110mm \times 100mm) の試作を実施した。それぞれの初期特性と比較したところ、出力 (変換効率) は設計値 (規格化) 1.0 に対し、現状の実力は最大 1.06 倍、最小 0.93 で標準偏差は 0.02 であった。研究室レベルでの試験設備で製作した割には比較的安定化していると思われる。

また、今年度は、モジュール設計や製造プロセス技術開発の知見を活かし、自発光する電子看板を試作した。これは昼間太陽電池で発電したエネルギーを蓄電し、夜間に LED ユニ

ットを発光させサインボード上に記載された文字や絵柄を発光表示させるもので、ワイヤレスでランニングフリーであることから、店舗の看板や公共施設の案内板、バス停などへの展開を想定した。これは色素増感太陽電池モジュールを用いて機能する世界初の看板である。商品性を問うには、まずフィールド・モニター試験が必要であり、機能だけでなく、耐久性も調査する必要がある。市場はまず日本を想定し、寒冷地、多雨地域、日射量の少ない場所、ビルの拡散光がある場所、塩害地などを設定し色素増感太陽電池自発光看板のモニター機を企画・設計・製作を進め、設置を進めてきた。その外観と仕様を図⑫-6に示す

設置場所は、保守点検の利便性や盗難防止を考え、夜間も警備員の居る東京大学や弊社関連会社や敷地内に設置した。ビル拡散光や低日射量の影響を調査するため東京大学（東京都目黒区）に2機、寒冷地として北海道苫小牧市の事業所に2機、高温で多雨地帯の熊本県熊本市の事業所に2機、低日射のデータ採取のため愛知県安城市市街地にある事業所に2機、塩害調査のため愛知県碧南市の海浜地区にある事業所に2機を設置し、データの取得を始めたところである。

 <p>昼間：バッテリー充電</p>	項目	仕様	
	本体	寸法	幅600×奥450×高1600mm
		質量	重量約50kg
		色	SUSシルバーHL仕上げ
		看板部・文字	透明アクリルにカットシート又は印刷
	側面	通気口付きメンテナンス扉	
太陽電池モジュール	サイズ	240mm x 240 mm x 4.5 mm 電線等の突起物含まず	
	枚数・接続	片面4枚、両面で8モジュールを並列 切り離し機能	
電池固定法	ケース	ポリカーボネイト製	
発光LED	形式	12V作動白色LED（防水ユニットパッケージング）	
	個数・位置	48個・下面取り付け固定文字発光	
回路基板	回路	充放電回路/バッテリー保護機能付き	
	発光・動作	CDS検知により常時点灯と点滅	
設置環境	外観	屋外2年で外観変化なく看板として見栄えがよい事	
	冠水対策	回路/バッテリーは本体底面より100mm上方に設置	
安全性 その他	耐風圧	地表面相度区分1でS-1（風速34m/s相当）に耐え破損、転倒なきこと。	
	安全性	鋭利な突起が本体表面になき事	
 <p>夜間：LEDで文字発光</p>			

図⑫-6. 自発光看板の外観とその仕様

■サブテーマ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）

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久色素増感太陽電池を開発するため、サブテーマ⑬では、効率・耐久性は現状を維持しつつも、大幅に低コスト化するための革新的セル・モジュールを設計・試作した。

・実施内容⑬-1 「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
低温形成セラミックス多孔質膜の特性向上

プラスチック色素増感太陽電池の特性向上の為に、焼成プロセスの代替技術を開発した。平成 22 年度の成果をベースに、平成 23 年度は、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、TiO₂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た。

はじめに多孔質セラミック膜である TiO₂ 膜の表面改質および有機成分除去のプロセスとして、UV オゾン処理時の試料温度を 70、150、200、300℃、処理時間を 0～60 分として処理を行い、セル特性への影響を評価した。セルには、基板：FTO 付ガラス、TiO₂ 膜：4mm 角、膜厚 10um(スクリーン印刷)、色素：N719、電解質：アセトニトリル系電解液 (DMPH : 0.6M、TBP : 0.5M、I₂ : 0.05M、LI : 0.1M) を用いた。

評価の結果、処理温度とともにセルの変換効率が向上し、200℃で最大となる事が分かった。また、70℃では処理時間延長により大幅に特性が向上し、低温でも膜の改質効果が得られる事が分かった。

セルの特性改善には UV オゾン照射による TiO₂ 膜中の有機成分除去が必要であることを昨年度に明らかにした。とりわけ、TiO₂ ペースト中に初期的に含まれる有機成分が強く影響していることも分かってきた。そこで、本年度は、UV オゾン処理 (150℃30分) と並行して、新規バインダーを開発し、TiO₂ ペーストの改良検討を行った。

改善前のバインダーと新規バインダーを用いた場合の TiO₂ 膜厚に対するセル変換効率の応答を検証したところ、バインダーの変更により、最大 1 割程度効率を向上できることが分かった。

また、この新規バインダーの濃度とセル特性の応答性を検証したところ、TiO₂ 膜厚 10.5um の時に、バインダー濃度 0.2M 調整時で変換効率が最大となった。

以上の結果から、今回開発したバインダーでは、UV オゾンを含む 150℃以下の改質処理で、TiO₂ 膜中から不要な有機成分を除去できている事が分かる。また、バインダー濃度に最適量がある事から、今回開発したバインダーには TiO₂ 膜の剥離やクラックを抑制する機能以外の機能も有する可能性があり、今後、その機能および発現メカニズムも含め、解明していく。

また、最大の変換効率を示した太陽電池セルの性能測定をしたところ、変換効率は 5.5% であった。150℃以下の低温処理のみで得られた値である事、また反射防止膜等を使用しておらず、TiO₂ 膜だけで得られている点を考慮すると今後の高効率化が期待できる結果である。今後、光学的な最適化や、今回報告した以外の検討内容を適用する事により、更なる特性改善を図る。

低コスト新構造探求と原理検証

プラスチック色素増感太陽電池の実用化における課題の抽出の為に、100mm² 程度の中型セルを開発し、用途開拓を目的とした仕様の策定や作製プロセス等の検討を進めた。

色素増感太陽電池の特徴である、「変換効率の光入射角度が少ない」、「弱い照度の光でも変換効率が低下しない」という点及びプラスチック色素増感太陽電池の軽量・薄型・割れないといった点に着目し、どこにでも設置でき、使用が可能な色素増感太陽電池セル及びパネルの開発を行った。

図⑬-1 は、今回試作した光ディスク型色素増感太陽電池である。このセルで特徴的なのは、透明電極/ TiO₂膜に接続される負極側電極端子と、触媒に接続される正極側電極端子が同一方向（ここでは受光面とは反対側）にあり、それらが同心円状にオフセットされた位置に配されている点である。



図⑬-1. 光ディスク型セル

正極側電極は、通常、透明電極と対向した位置（正極側基板の上側）に形成されているが、正極側基板の孔の内側（側壁）にも金属電極を配置する事で、正極側基板の表裏（上下）面を電氣的に接続させた。

開発した光ディスク型色素増感太陽電池セル同士を接続するフレキシブル大型パネル等の基板を数種類開発した。図⑬-2 は、ポリイミドフィルムを基板とした銅箔配線基板(0.2mm)を用いており、9枚の太陽電池セルを直列に接続できる設計になっ



図⑬-2. フレキシブルパネル基板

ている（出力は 4.5V）。光ディスク型色素増感太陽電池とパネル基板を用いる事で、可搬性に優れ、パネル化が容易な太陽光発電パネルが実現できる。光発電が不要な時は、コンパクトに格納しておき、必要になった時に、パネルを組み立て、発電できる。今回、光ディスクと同じ形状にしたため、CD や DVD といった光ディスク用のケースに収納できる。またプラスチックフィルム基板を用いた事で、セルの厚みは光ディスクの半分以下の 0.3mm 厚にできるので、例えば、50 枚入りの光ディスク用バルクケース（スピンドルケース）には 100 枚収納できる。仮にセル 1 枚 0.5~1W の発電が可能とすると、バルクケースに 50~100W が収納でき、その重量は 400g 程度と、十分に可搬できる寸法、重量となる。これは、太陽光発電パネルとしては画期的な収納性、可搬性であり、災害時用緊急電源、仮設・移動住居用パネル等、様々な用途に適用が可能である。

低コスト化・高耐久化検証

色素増感太陽電池の電解液は、一般には溶媒として揮発性のアセトニトリルを使用するため、室温でも蒸発しセルの耐久性を低下させてしまうという課題がある。また、電解液が漏

れた場合に、発火の恐れや人体に中毒を及ぼす危険性が有り、低揮発性非アセトニトリル系電解液の開発が急務となっている。そこで、アセトニトリルを使わない電解液として注目されているイオン液体や高沸点溶媒を用いた電解液の検討を行った。

Merck 製の 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (EMIM-BF₄) を溶媒として調製した電解液についてそれぞれ電気特性を測定し、性能を向上させる条件を検証した。

はじめに、EMIM-BF₄ を溶媒として使用した電解液における BMII 濃度(0.5~10M)の効果調べたところ、レドックス濃度が高くなるにつれ、徐々に I_{sc} は高くなる一方、レドックス濃度が 5 M 以上では I_{sc} の上昇は小さくなり、徐々に低下する傾向が見られ、結果としては、BMII の含有量が 5 M の時が最適と分かった。

次に EMIM-BF₄ 電解液の BMII(0.5~10M)の各濃度における BMII / I₂ 比率の効果を検証したところ、BMII / I₂ の比率に対して I_{sc} の極大値が存在し、BMII / I₂ = 50 の時に電流値が最も大きくなると分かった。

イオン液体を用いた検討では、アセトニトリルに比べ電気特性が著しく低下した。また、イオン液体は高価でもあるため、特性向上と低コスト化を鑑み、高沸点有機溶媒の検討を進めた。今回は、溶媒の沸点、融点、粘性率、非誘電率に着目し、EiPS、PC、EC を用いて検討した。

EiPS, PC, EC に対して、各溶媒を単体で用いた電解液と 2 種類の溶媒を各種割合で混合した溶媒を用いた電解液を調製し、各電解液単体での電気物性評価及びそれらの電解液を用いて色素増感太陽電池セルを作製し、その電気特性の評価を行った。その結果が図⑬-5 である。変換効率 (Eff) に着目すると、二溶媒混合系ではいずれも極大点が存在し、EiPS 単体および PC 単体と比較して、発電効率が高くなる比率が存在する。特に、EiPS 対 PC が 50 対 50 の場合と、PC 対 EC が 75 対 25 の電解液の発電効率が高い。PC と EC を混合した場合には、EC 添加量の増大に従って J_{sc} 値 (短絡電流値) 増加して、V_{oc} (開放電圧) が低下している。電解液単体の評価では EC 添加量の増大に従って拡散係数と比誘電率が向上していたため、電解液中のヨウ素イオン濃度、すなわち電子を運搬するキャリア数が増大したことを示唆している。一方で、EC 添加量に伴う V_{oc} (開放電圧) の低下は、電解液中のキャリア数が増加したため、発電層から電解液への逆電子移動が促進され、見かけのチタニアの準位が低下したためだと考えられる。一方、EiPS と PC を混合した場合には、溶媒の比誘電率が PC/EC 系と比較して低いため、発電層から電解液への逆電子移動が起こりにくく V_{oc} が高く保たれている。

以上の結果より、高沸点溶媒を混合することで溶媒の比誘電率がコントロールでき、比誘電率を高くすると J_{sc} の増大と V_{oc} の低下につながり、比誘電率を低くすると V_{oc} の向上につながる傾向が判明した。いずれの混合溶媒でも単体溶媒の発電効率を凌駕しており、高沸点溶媒を用いた場合でも高い発電効率を示す電解液が設計できることが明らかとなった。

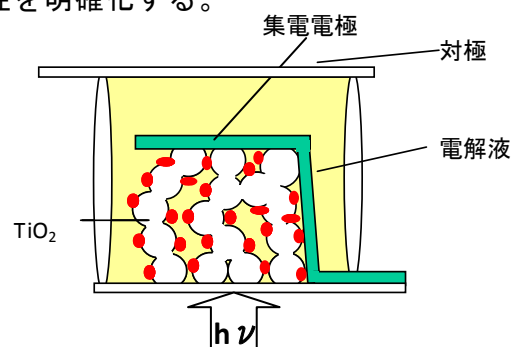
また、EiPS と PC の 1 対 1 混合溶媒を用いて作製した電解液の電気特性と、アセトニトリルを用いた電解液との比較を行ったところ、高沸点溶媒を使用した電解液では、アセトニ

トリルを用いた電解液と比較して V_{oc} 、 FF が劣るものの、 J_{sc} はアセトニトリルを用いた電解液を上回った。結果として、アセトニトリル系電解液を使用したセルの変換効率に対して 0.88 倍まで向上し、高沸点溶媒がアセトニトリルを代替できると分かった。今後、添加剤を加え、高沸点溶媒を改良することで、高耐久性・低コスト性を両立する電解液を得られると考えている。

・実施内容⑬-2 「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

現在、色素増感太陽電池には透明電極膜付きガラス (TCO ガラス) が用いられているが、材料費が高価であり、低コスト化には、TCO ガラスを使わないモジュールの実現が必要である。TCO レス構造については、各研究機関から報告がなされており、様々な構造が考えられているが、TCO ガラスを用いた従来構造セルのレベルには至っていない。そこで、TCO 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こととした。種々の TCO レス構造では、TCO の代わりに形成する集電電極の適正化と酸化チタン (TiO_2) 膜の形成の適正化が一つの開発ポイントとなる。そこで、集電電極の形成条件について、さらに検討をし、TCO レス構造に適用可能な集電電極構造を明らかにする。また、平成 22 年度の成果として明らかにした TiO_2 構造の最適化もフィードバックする中で、TCO レス構造における性能向上の可能性を明確化する。

TCO レスセルは、図⑬-3 に示すように、ガラス基板上に色素を吸着させた TiO_2 、集電電極を形成し、対極とガラス基板の間に電解液を充填させている。通常のセルの構造上の違いは、受光面側の TCO の有無と、 TiO_2 上 (非受光面側) の集電電極の有無となる。開発当初は従来型セルに対して J_{sc} は 38% 低かったが、平成 22 年度の開発の結果、 J_{sc} 低下率を 17% まで改善した。



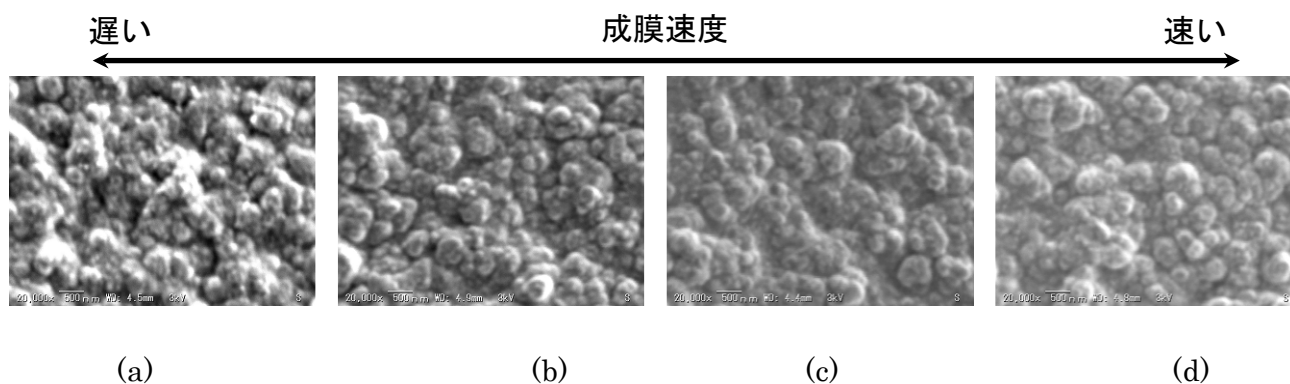
図⑬-3. TCO レスセル構造

平成 23 年度も引き続き構造の改良による性能向上を目指した。まず、集電電極の構造最適化を進めた。TCO レス構造では、集電電極に光を透過させる必要がないため、シート抵抗の低抵抗化が可能となる。一方で、TCO レス構造では、この集電電極が TiO_2 上に形成されることによって、色素吸着や電解質移動に影響するため、集電電極構造とセル特性への相関関係を調べておく必要がある。検証の結果、表⑬-1 のとおり、集電電極の膜質によって各種パラメータを制御することが可能と分かった。

表⑬-1 集電電極構造によるセル性能への影響予測

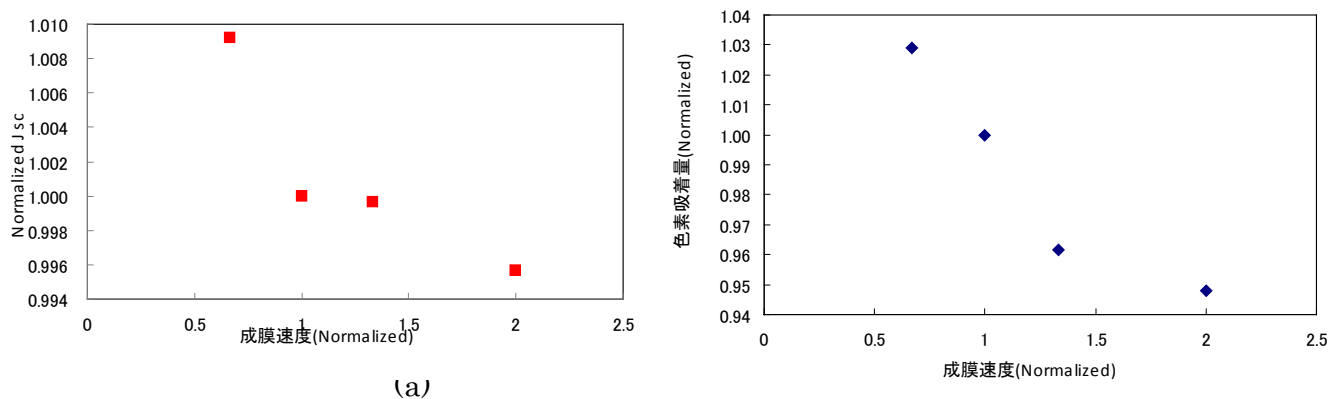
集電電極の膜質	色素吸着量	シート抵抗	電解液の抵抗成分
密	低下 (J_{sc} 低下)	低下 (FF 向上)	増加 (FF 低下)
粗	増加 (J_{sc} 向上)	増加 (FF 低下)	低下 (FF 向上)

ついで、集電電極形成条件による TCO レスセルの特性向上を図った。図⑬-4は、集電電極の成膜速度を変えたときの集電電極表面の SEM 像である。この結果から、成膜速度によって集電電極の膜構造が変化していることが分かった。つまり、成膜速度が遅い時、集電電極が粗く形成されシート抵抗が大きな値となり、速いときは密に形成されシート抵抗が小さくなっている。これらの条件で形成した集電電極を用いて TCO レスセルを作製すると、図⑬-5(a)に示すように、成膜速度の減少に伴い J_{sc} が向上していることが分かった。また色素吸着量を調べたところ、図⑬-5(b)に示すように、成膜速度の減少に伴い色素吸着量が増加していることを確認した。これらは、表 1 に示した想定を強く示唆する結果である。この結果から、セル性能向上のためには、集電電極には色素吸着が可能な適切な細孔が必要であることを見出した。



図⑬-7 各種集電電極の表面 SEM 像

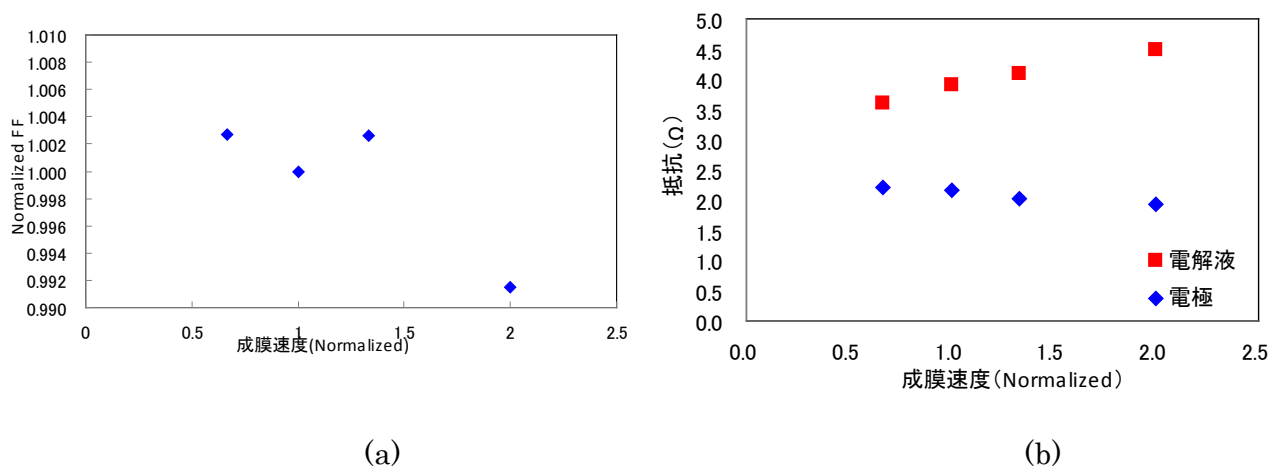
((a)シート抵抗 $10.7\Omega/\square$ 、(b) $9.6\Omega/\square$ 、(c) $9.0\Omega/\square$ 、(d) $7.8\Omega/\square$)



図⑬-5 (a) J_{sc} と (b)色素吸着量の成膜速度依存性

図⑬-6(a)には FF の成膜速度依存性を示している。FF は成膜速度の減少に伴い向上する傾向を得た。この現象を詳細に解析するために、インピーダンス測定を行い、電解液の抵抗成分(電解液の抵抗)と集電電極の抵抗成分(電極の抵抗)の成膜速度依存性を調べた。その結果を図⑬-6(b)に示す。成膜速度の減少(集電電極形状が粗)とともに電極の抵抗は増加し、電解液の抵抗は減少した。つまり、電極の抵抗は、シート抵抗の増減傾

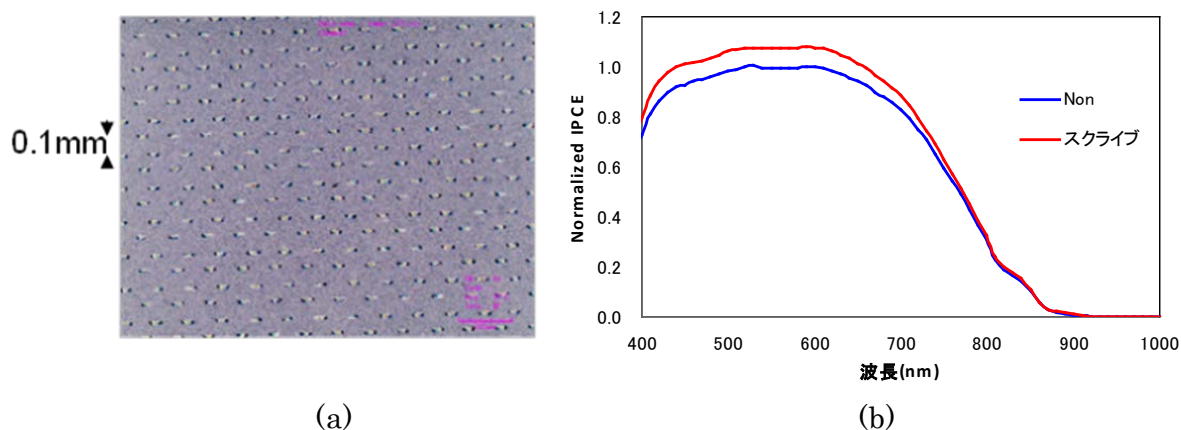
向と一致するが、FF の増減傾向とは不一致であり、電解液の抵抗は、シート抵抗の増減傾向とは不一致だが、FF の増減傾向と一致する結果を得た。すなわち、TCO レス構造の集電電極の細孔は、電解液の抵抗の寄与率の方が大きいことを示した結果である。これらから、セル性能向上には、集電電極に電解液透過用の適切な細孔が必要であることを見出した。



図⑬-6 (a)FF と(b)電解液の抵抗及び電極の抵抗の成膜速度依存性

以上のように TCO レス構造のセル性能向上には、集電電極には色素吸着が可能な適切な細孔が必要、集電電極に電解液透過用の適切な細孔が必要であることをそれぞれ見出した。

そこで集電電極への細孔をメカニカルで形成し、色素吸着が可能な細孔並びに電解液透過用の細孔を形成し、セル性能向上を目指した。具体的には、レーザースクライブ装置を用いて、集電電極のみをスクライブした。そのスクライブを行った集電電極の形状例を図⑬-7(a)に示す。



図⑬-7 集電電極の(a)スクライブ形状の例と(b)セル特性結果

集電電極には、集電電極に 0.1mm 間隔(横方向のドット間)で、0.1mm ピッチ(縦方向の間隔)の設計でスクライブを行った。図⑬-7(a)からおおむね設計通りのスクライブが

形成されていることがわかる。この基板を用いて、TCO レスセルを作製したところ、スクライブをしていないサンプル(図⑬-7 (b)の non)に比べ、IPCE が向上することがわかった。スクライブを行ったセルの方がスクライブを行わなかったセルに比べ、色素吸着量が増加したことを確認した。また、電解液の抵抗の値も、スクライブを行ったセルの方がスクライブを行わなかったセルに比べ、減少したことを確認した。

これらから、TCO レス構造のセル性能向上のために、スクライブを行うことが重要な技術となることを示すことができた。

以上の検討を基に、更なるセル特性向上に向け集電電極ならびに TiO₂ 構造の検討を行った結果、TCO レス構造のセルの J_{sc} 低下率 2% を達成した。

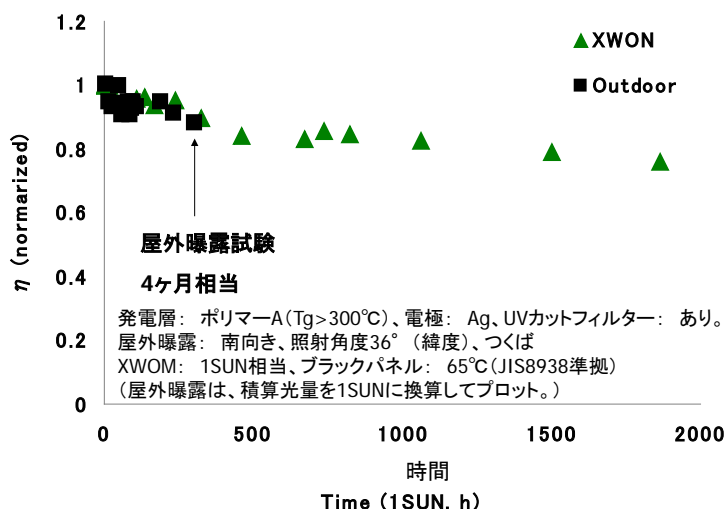
■サブテーマ⑭：高効率有機薄膜太陽電池の作製(久保貴哉)

2015 年前後の実用化を目指した高効率・高耐久有機薄膜太陽電池を開発するため、サブテーマ⑭では、⑭-1・⑭-3 で耐久性予測手法と高耐久性素子を開発、⑭-2 では高効率有機半導体材料を開発し、⑭-4 では色素増感太陽電池にも適用できる固体型有機半導体を開発した。

- ・実施内容⑭-1 「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大きく異なり、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が必要である。これらは産業技術総合研究所、京都大学等の本プログラム参加メンバーと協力して実施した。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目的で実施した。

屋外曝露試験と加速試験の劣化挙動比較による寿命予測手法の検討

1 ヶ月程度の試験で 1 年以上の寿命が予測できるようにするため、高耐久性有機薄膜太陽電池セルを用い、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を行った。その結果、キセノンアークランプ式耐候性試験機 (XWOM) での連続照射試験(光量：1 SUN 相当、65℃) (JIS C8938 (アモルファス太陽電池)) と、屋外曝露の劣化挙動に良好な相関関係を確認し、XWOM による連続照射試験で、屋外曝露試験の寿命予測が可能であることが判明した (図⑭-1 参照)。また、連続照射時間 100 時間が、屋外曝露での約 1 ヶ月に相当し、1.5 ヶ月程度で 1 年程度の寿命が予測できる可能性のあることがわかった。今後、更なる長期の屋外曝露試験を継続し、長期の相関を確認予定。また、より厳しい加速試験条件下 (高光強度、高温下) での検討を開始し、より加速倍率の高い加速試験条件の確立を目指した。

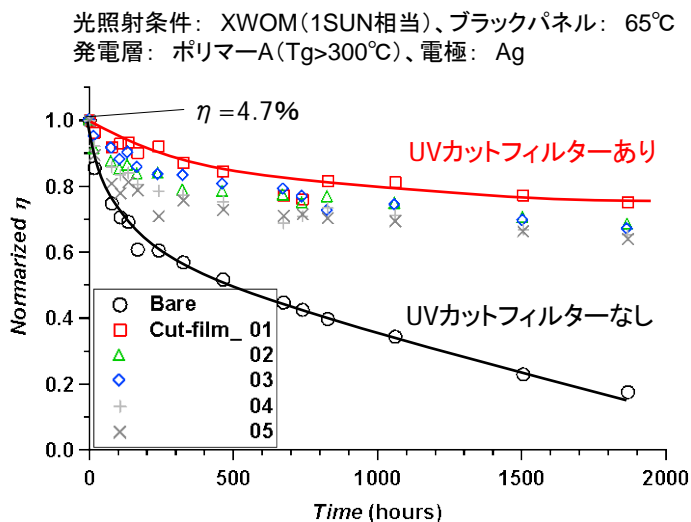


図⑭- 1. 屋外曝露試験とXWOM連続照射試験における経時変化の比較

耐久性改良検討および劣化因子解析

平成 22 年度は、電極として腐食しにくいと考えられる Ag、TiO_x などの負極バッファ層の導入、活性層ポリマーとして高 T_g ポリマーの適用、正極バッファ層として MoO₃、UVカットフィルターなどの適用により耐久性が改良されることが明らかとなった。平成 23 年度は、更なる耐久性の向上を目的として、これらの部材の組み合わせによる耐久性向上を検討した。

その結果、電極に Ag、活性層ポリマーとして T_g > 300°C のポリマー A、UV カットフィルターを組み合わせた素子で、XWOM による連続照射試験において 2000 時間経過後（2 年相当）の効率保持率 80% を達成した（図⑭- 2）。今後、耐久性改良効果が認められている部材を更に適用し、更なる耐久性改良を目指す。

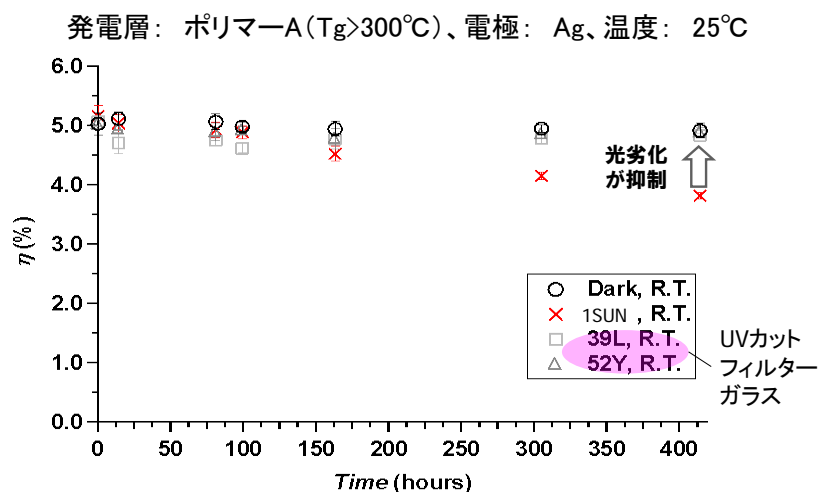


図⑭- 2. XWOM連続照射試験による変換効率の経時変化

また、連続光照射試験（1 SUN）における劣化解析にも着手した。光照射試験時の素子温度は、55℃の高温になるため、熱と光の両者による劣化が同時に進行する可能性が考えられる。そこで、熱と光劣化の影響を切り分ける実験を行った。

その結果、暗所、25℃では大きな劣化は認められないのに対し、25℃温調下、光照射下（1 SUN）での劣化が認められたことから、光劣化が進行することが判明した。また、55℃温調下、暗所条件でも劣化が認められたことから、熱劣化も進行することがわかった。この結果から、連続光照射試験時の劣化は、熱と光劣化が同時に進行することが判明した。また、25℃温調下、光照射（1 SUN）条件下、UVカットフィルターを適用したところ、図⑭-3のとおり、光劣化が大幅に抑制されることも判明した。

今後は、活性層や電極などの各種部材のより詳細な経時変化（吸収スペクトル、蛍光スペクトル、組成変化など）を解析し、耐久性改良方法を提案する。



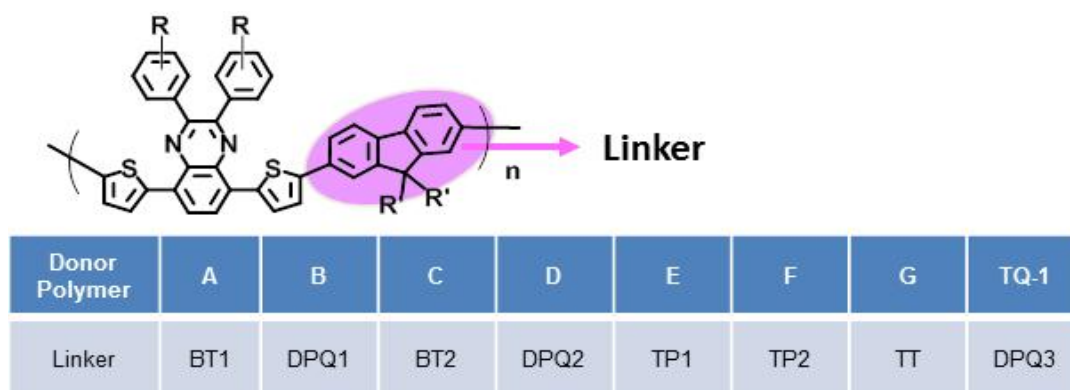
図⑭-3. UVカットフィルター有無による劣化挙動の比較

・実施内容⑭-2 「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

種々の新規ドナーポリマーを合成し、光学特性などの基礎物性と太陽電池特性を検証した。本検討の中で、10%以上の効率を得るために必要な光学物性 ($E_g < 1.7\text{eV}$, $\alpha > 15\text{万 cm}^{-1}$, $\text{HOMO} < -5.2\text{eV}$) を兼ね備えたドナーポリマーを得た。また、3次元 TEM が BHJ 構造解析法として有用であることが判り、京都大学と共同で当社従来ドナー N-P7 の光電変換素過程を明らかにした。さらに、新たに獲得した上記の構造解析法と素過程解析法を材料開発の下支えとしながら、有望ドナーポリマーの最適化を進め、効率 10% 超の達成を目指して実施している。

有機半導体材料合成

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。平成 23 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 の主鎖構造を出発点として主鎖構造と側鎖構造を



図⑭-4. N-P7の主鎖構造及び連結基 (Linker) を変更した新規ドナーポリマー (BT: ベンゾチアジアゾール、DPQ: ジフェニルキノキサリン、TP: チエノピロール、TT: チエノチオフェン。)

表⑭-1. ドナーポリマーの分子量、多分散度ならびに重合度^a

ドナー	M_n	M_w	多分散度	重合度
Polymer-A	— ^b	— ^b	— ^b	— ^b
Polymer-B	— ^b	— ^b	— ^b	— ^b
Polymer-C	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c
Polymer-D	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c
Polymer-E	64800	171900	2.65	152
Polymer-F	11500 ^d	31700 ^d	2.76 ^d	32
Polymer-G	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c
TQ-1	78000	217000	2.78	350

a. ポリスチレン換算によるSECより算出。b. 生成物が有機溶媒に溶解せず。c. 生成物がクロロホルムに溶解せず。クロロベンゼンには可溶。d. クロロホルム可溶物のみで測定。

検討し、種々の新規ドナーポリマーを合成した。図⑭-4に示すドナーポリマーのうち、Polymer-A~Polymer-Gは新規材料、TQ-1は比較用の公知材料である。Stilleカップリング法により重合した結果を表⑭-1に示す。

Polymer-A、Polymer-Bは共に有機溶媒に対する溶解性が低いために、諸物性を測定することができなかった。Polymer-AおよびPolymer-Bの溶解性を向上させるために、バルキーなアルキル側鎖を導入した誘導体^gがPolymer-CおよびPolymer-Dである。Polymer-CおよびPolymer-Dは共に期待通り有機溶媒(クロロベンゼン)に可溶であった。ただし、液体クロマトグラフィ溶離液に用いるクロロホルムに難溶であったため、分子量測定はしていない。

TP骨格を導入したPolymer-Eは溶解性が高く、高分子量体が得られた。Polymer-FはPolymer-Eよりも溶解性が低く、高分子量体はクロロホルムには不溶であるため、クロロホルム可溶成分を抽出して物性測定と各種評価を行った。

TT骨格を導入したPolymer-Gは溶解性がやや低く、クロロベンゼンには可溶である

が、クロロホルムには不溶であった。このため、分子量測定はしていない。

また、光学特性を分析し、これらのドナーポリマーの薄膜吸収スペクトルの吸収開始波長から求められたバンドギャップとエネルギー準位の結果が表⑭-2である。HOMO準位については AC-2 を用いた紫外線光電子分光測定によって求め、LUMO 準位は HOMO 準位とバンドギャップのエネルギー差から算出した。

TQ-1 に比べ、DPQ 骨格または BT 骨格を用いた Polymer-C、Polymer-D では、バンドギャップが狭くなるにつれて HOMO 準位が浅くなった。これに対して、TP 骨格を用いて狭バンドギャップ化したドナーポリマー Polymer-E および Polymer-F では、HOMO 準位は深くなっており、これは TP 骨格の電子吸引力がより強いためと考えられる。これら Polymer-E および Polymer-F については TQ-1 に比べてバンドギャップが狭く、かつ HOMO 準位が深くなっており、ドナーポリマーとしてはより望ましい光学特性を有している。

表⑭-2. ドナーポリマーの光学特性および HOMO-LUMO 準位

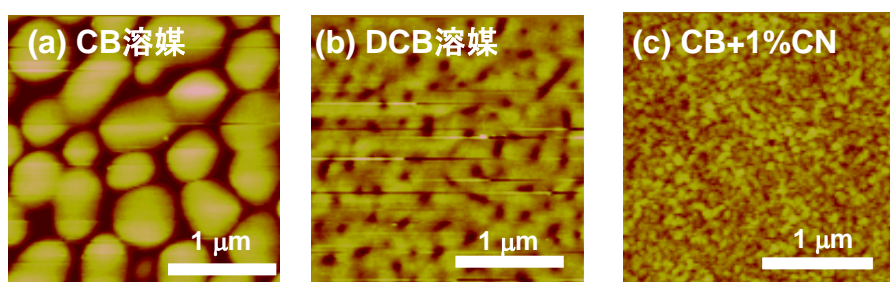
ドナー	λ_{\max}	λ_{onset}	E_g	HOMO ^{a)}	LUMO
	(nm)	(nm)	(eV)	(eV)	(eV)
Polymer-A	-b)	-b)	-b)	-b)	-b)
Polymer-B	-b)	-b)	-b)	-b)	-b)
Polymer-C	372, 714	790	1.57	-5.05	-3.48
Polymer-D	368, 652	769	1.61	-5.06	-3.45
Polymer-E	612, 664	738	1.68	-5.32	-3.64
Polymer-F	610, 648	740	1.68	-5.28	-3.60
Polymer-G	726	925	1.34	-4.78	-3.44
TQ-1	362, 629	710	1.75	-5.18	-3.43

a) 紫外線電子分光測定により算出。b) ポリマーが難溶のため測定できず。

TT 骨格を導入した Polymer-G が最もバンドギャップが狭くなっており、 $E_g=1.34\text{eV}$ となった。しかしながら、Polymer-G の HOMO 準位は -4.78eV となっており、ドナー材料の HOMO 準位としては浅い値であった。

次に、光起電力特性を評価した。合成したドナー材料のうち、有機溶媒に可溶性ポリマーについて、アクセプターに [70]PCBM を用いたバルクヘテロ接合 (BHJ) 型有機薄膜太陽電池を作製し、擬似太陽光 (AM1.5 , 100mWcm^{-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/ドナーポリマー:[70]PCBM/(LiF)/Al である。BHJ 薄膜表面のモルフォロジーは AFM で観察した。

TQ-1 を用いて行った素子作製条件と素子構成の予備的な検討結果を示す。TQ-1 と [70]PCBM を用いて作製した光電変換層のドナー・アクセプター相分離構造は、スピンコーティングに用いる溶媒によって大きく変化した (図⑭-5)。スピンコーティングの溶媒にクロロベンゼンを用いたとき、ドナーとアクセプターの相分離のサイズは $1\mu\text{m}$ 程度となっており、 o -ジクロロベンゼンを用いると相分離のサイズは 100nm 程度まで小さくなった。また、高沸点成分である 1-クロロナフタレンを添加することで相分



図⑭-5. 光電変換層のAFM高さイメージ

(a)溶媒はクロロベンゼン、(b)溶媒は*o*-ジクロロベンゼン、(c)溶媒はクロロベンゼン+1-クロロナフタレン。

離構造はより小さくなり、溶媒をクロロベンゼン、1-クロロナフタレンを1%添加した時、相分離は数十nm程度の大きさとなった。

次に、TQ-1を用いて作製した素子で光起電力特性を評価した結果を表⑭-3に示す。相分離構造が約1 μ mの場合（溶媒にクロロベンゼンのみを用いた場合）、VocおよびFFの値は他の条件と同等の値であるが、Jscの値が小さい。これは相分離構造が大きすぎるために電荷分離の効率が低いと考えられる。TQ-1の最適化条件は溶媒クロロベンゼン、DA比1:2、添加剤を用いて相分離サイズを数十nmにコントロールした上で、陰極バッファ層としてフッ化リチウムをアルミニウムと活性層との間に挿入した構造であり、5.9%の変換効率（Jsc=10.2mA/cm²、Voc=0.89V、FF=0.65）を得た。

表⑭-3 TQ-1の光起電力特性^{a)}

溶媒	DA比	添加剤 ^{a)}	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	変換効率 (%)	相分離 サイズ
		-	3.9	0.88	0.63	2.1	~1 μ m
クロロ ベンゼ ン	1:4	TCB 10%	3.9	0.88	0.62	2.1	~200nm
		CN 10%	8.5	0.88	0.45	3.3	数十nm
	1:2	CN 1% + LiF	10.2	0.89	0.65	5.9	数十nm

a) 添加剤にはTCB=1,2,4-Trichlorobenzene、CN=Chloronaphthaleneを使用。

合成したドナー材料のうち、有機溶媒に可溶性ポリマーについても、同様に[70]PCBMを電子アクセプター材料として用い、光起電力素子を作製した。これらのドナーポリマーにおいて、スピコーティング溶媒の違いによるドナー・アクセプター相分離構造の変化はTQ-1の場合とほぼ同様であり、低沸点溶媒やクロロナフタレン、ジヨードオクタン等の添加剤を加えることで、相分離の大きさをコントロールできた。

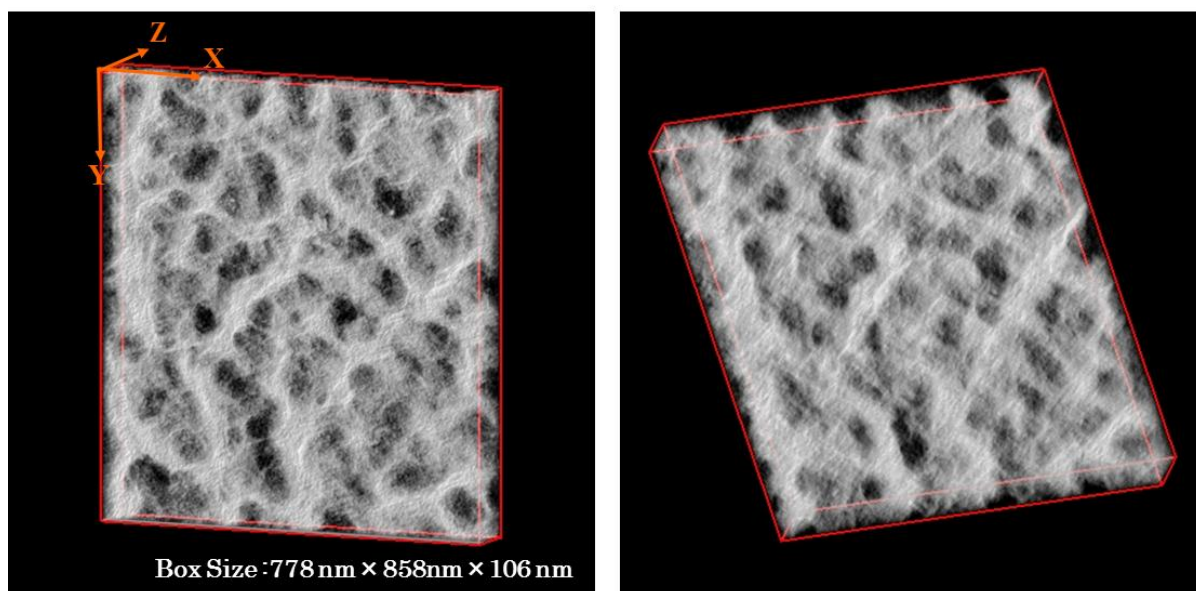
合成したドナーポリマーの光起電力を評価したところ、Polymer-Fで最も高い変換効率4%が得られた。現時点では比較材料のTQ-1の効率には及んでいないものの、光学物性は優れていることから、高効率を発現するポテンシャルを有していると期待でき、平成24年度に、側鎖の最適化検討と主鎖構造の改良検討を進める予定である。

バルクヘテロ接合構造解析

有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ構造解析において有効な手法を見出すことを主眼として、東レリサーチセンターに外注して各種分析手法（ラマン分光，固体 NMR，放射光 X 線，赤外分光，TEM 等）を試みた。

平成 23 年度は、当社従来ドナー材料 N-P7 を用いたバルクヘテロ接合薄膜について、3次元 TEM によりバルクヘテロ構造に由来する可能性がある明瞭な膜面方向ネットワーク構造を観察することに成功した（図⑭-6 参照）。現在、膜厚方向にもネットワークが形成されているか確認を進めている。

平成 24 年度以降、昨年度までに見出しているバルクヘテロ構造解析手法として有用な解析法（固体 NMR の緩和時間測定、赤外分光変角測定など）と共に、新規ドナー材料の分析に適用し、バルクヘテロ構造制御法探索に反映させていく予定である。



図⑭-6. 三次元 TEM 像。（サンプル：N-P7/[70]PCBM (1/4) バルクヘテロ接合薄膜、OsO4 染色）

基礎光物性解析

ドナーポリマーの分子構造と光電変換素過程との相関関係を調べるため、京大・伊藤教授チームと連携してまず既に弊社で開発されているドナーポリマー（N-P7）から過渡吸収測定による基礎光物性解析を試みた。

N-P7/PCBM バルクヘテロ系の光電変換素過程の収率は、励起子拡散：1、電荷分離：1、電荷解離：0.7、電荷回収：0.7-0.8 と見積もられ、当社従来ドナー材料 N-P7 の系は主に後半の素過程が律速であることが明らかとなった。

平成 24 年度以降、ドナーポリマー分子構造と光電変換効率の相関解明を目指し、新規ドナーにも本手法を適用していく予定である。

・実施内容⑭-3 「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、以下の開発に取り組み、最終的に集積構造を有するサブモジュールで、JIS 8938 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目指した。

耐久性への影響因子把握

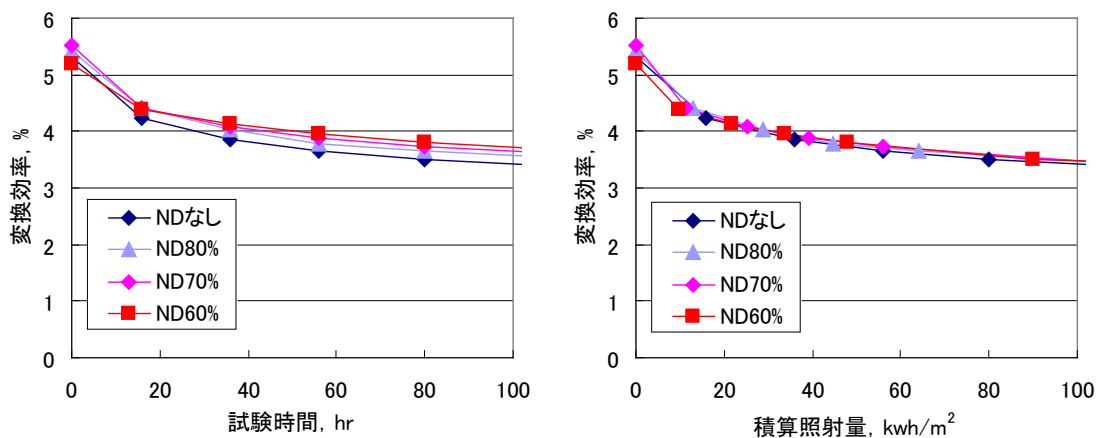
加速耐光試験では常に一定の照射光強度、雰囲気温度で試験を実施するのに対して、屋外暴露試験では、照射光強度や雰囲気温度は常に変化する。加速試験と屋外暴露の相関解析を行うためには、加速耐光試験での照射光強度や雰囲気温度による影響を把握する必要がある。そこで、各種透過率の ND フィルタを装着した素子の耐光試験を行い、照射光強度を変えた場合の加速耐光試験での性能低下への影響検証を行った。また、雰囲気温度を変えて加速耐光試験を行うことで、雰囲気温度による性能低下への影響検証を行った。

その結果を図⑭-7、⑭-8 に示す。この結果から、照射光強度を変えた場合の性能低下は積算照射量で整理できること、照射光強度依存性はないこと。雰囲気温度が高くなるほど、初期の性能低下速度は速くなるが、最終的な性能低下量としては温度によらずほぼ一定であることが分かった。この結果から、加速耐光試験結果と屋外暴露試験の結果は、積算照射量で整理すれば初期の劣化速度に違いはあるが、性能低下量としては同等になることが推定できることが分かった。

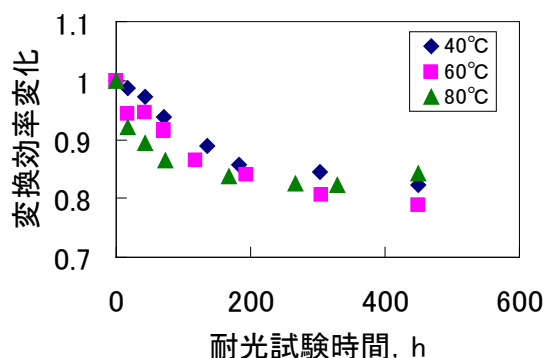
◆ 試験条件



照射強度	フィルター
100%	無し(白板ガラス)
80%	sigma光機 FND-80
70%	sigma光機 FND-70
60%	sigma光機 FND-60



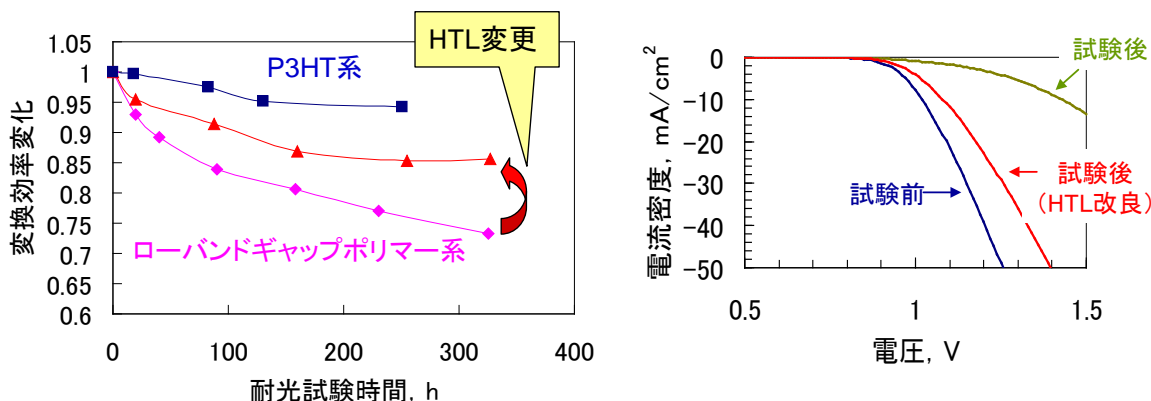
図⑭-7. 耐光試験時の照射光強度依存性影響検討結果



図⑭-8. 耐光試験時の雰囲気温度の影響検討結果

ポリマー材料の影響検討

P3HT 以外のポリマー材料として、高効率化が期待できるローバンドギャップポリマー材料を用いた場合の耐光性への影響に関して検討した。その結果、P3HT に比べ、性能低下が大きく、HTL 材料の変更で性能低下が抑制できること、加速耐光試験前後の暗電流の比較から、直列抵抗成分の増加が見られ、HTL 材料変更でその増加が抑制されることが分かった (図⑭-9 参照)。



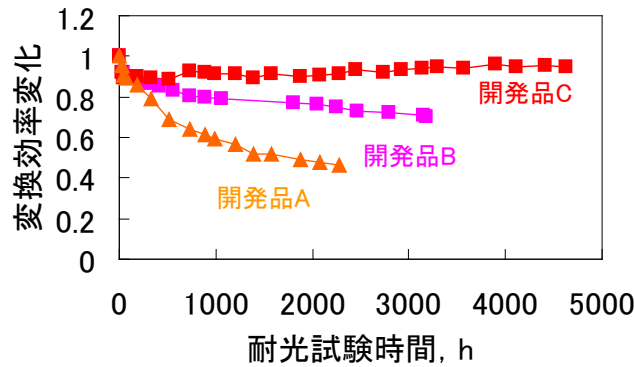
図⑭-9. P3HT およびローバンドギャップポリマー材料の耐光性比較

(左：変換効率変化の比較、右：ローバンドギャップポリマー系の耐光試験前後の暗電流変化)

デバイス耐久性向上検討

平成 22 年度の検討で、耐光試験前後の素子 (Al/LiF/光電層/PEDOT・PSS/ITO) の分析を行った結果、光電層の吸収スペクトルや蛍光スペクトルには大きな変化はなく、光電層の SIMS 分析より、光電層内の Li 濃度の増加が確認され、電極材料として用いている LiF からの光電層への Li の拡散が劣化要因の一つと考えられる。

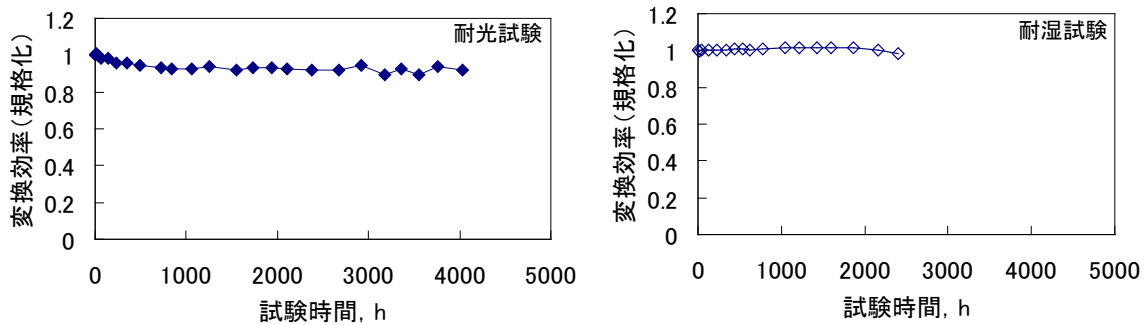
そこで、各種電極材料の検討を行い、耐久性への影響に関して検討を行った。その結果、開発品 C を用いた場合に、耐光性が大幅に改善されることが分かり、10%性能低下時間約 5000h を達成した (図⑭-10)。



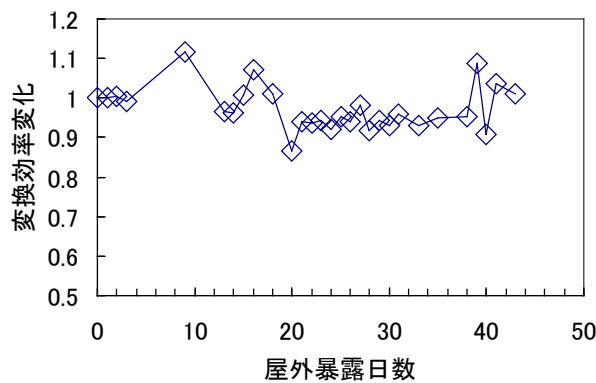
図⑭-10. 各種電極材料を用いた封止素子の耐光性試験結果

集積構造サブモジュールの耐久性評価

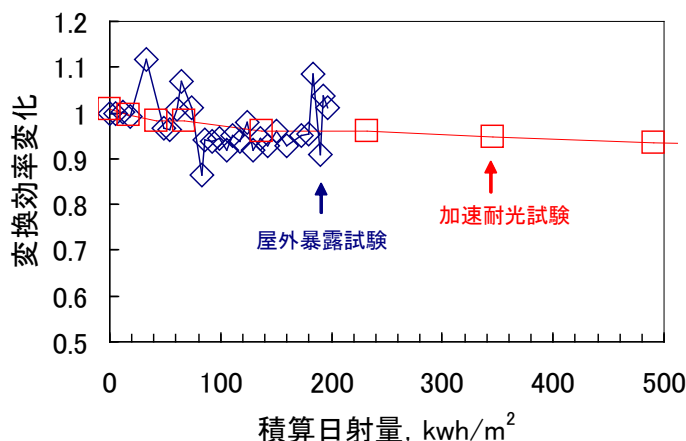
試作した高耐久性集積構造サブモジュールを用い、加速耐久試験、屋外暴露試験を実施した（図⑭-11、12、13 参照）。その結果、耐湿（85℃85%RH）試験 2000h 以上、耐光試験 4000h 以上で、性能低下 10%以下となること。屋外暴露と耐光試験の性能劣化挙動の比較から、耐光試験での性能低下は積算日射量で整理できることが分かった。



図⑭-11. 高耐久性集積構造サブモジュールの各種耐久試験結果



図⑭-12. 高耐久性集積構造サブモジュールの屋外暴露試験結果



図⑭-13. 高耐久性集積構造サブモジュールの屋外暴露試験と加速耐光試験との劣化挙動比較

変換効率向上のための検討

平成 22 年度のパターンニング予備検討結果から、レーザーによるパターンニングが高効率な集積構造サブモジュール作製に最適であることが分かった。そこで、平成 23 年度は、レーザーパターンニング装置を導入し、レーザーによるパターンニング条件検討を実施した。また、比較として、刃物を使用した手動メカニカルスクライブによる集積構造サブモジュールを試作した。また、レーザースクライブの作製条件を検討した。レーザースクライブで試作したモジュールは、熱封止により大幅に性能低下することが分かった。そこで、モジュール作製条件の改良を行った結果、熱封止してもほとんど性能低下しないモジュールを作製することができた。レーザースクライブで作製したサブモジュールは面積効率が高く、開口部面積基準で、手動メカニカルスクライブ品より約 1.5 倍高い変換効率のサブモジュールを作製することができた（手動メカニカルで 2.4%→レーザースクライブで 3.8%に改善）。

・実施内容⑭-4 「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。

リコーは、材料開発から最終製品までを開発しているメーカーであり、過去、有機感光体や有機トランジスタ分野で培ってきたホール輸送材料技術がある。そこで、ホール輸送材料に関する基礎的知見を基に、固体型色素増感太陽電池の開発を行う。また、固体型色素増感太陽電池の高効率化のため、長波長領域まで光電変換する増感色素の開発も行った。

ヨウ素レドックスに代わる有機半導体材料の開発

ホール輸送材料としては平成 22 年度に引き続きアクセプター骨格を導入したホール輸送

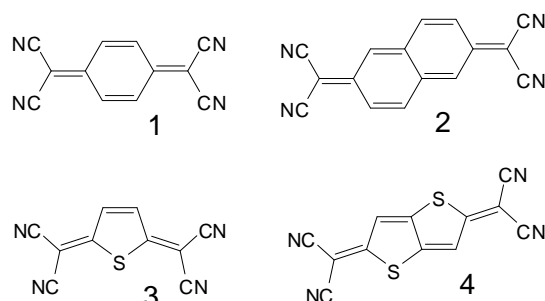
材料を 3 種類合成した。何れの材料も平成 22 年度に開発した HT-25 には特性が及ばなかった。

長波長吸収増感色素の開発

長波長領域まで光電変換できる増感色素として、東京大学瀬川研究室で開発されたテトラシアノキノジメタン (TCNQ) 誘導体と、メタルフリー増感色素の二種類を基に、分子設計指針を明らかにする目的で実施した。TCNQ 誘導体はチオフェン骨格を有する化合物とナフタレン骨格を有する ET-5 を合成、評価した。何れも TCNQ に比較して低い特性しか得られていないが、ナフタレン環の導入するジシアノメチレンの位置による吸収端長領域を把握することができたため今後の分子設計に有効活用できることがわかった。メタルフリー増感色素は、D- π -A 型色素において、 π 部位に「X」というヘテロ環を導入することで、チオフェン環に比較して IPCE 特性が向上する結果を得た。特に、酸化チタンと結合するアンカーとしてダブルローダニンを用いた時に顕著な IPCE 特性向上が観測された。

TCNQ 誘導体を増感色素として用いた検討例は少なく、高効率化へと導く主骨格の設計指針がないのが現状である。そこで、まずはチオフェン系誘導体を検討した。検討した化合物は、下記図⑭-14 に示すチオフェン化合物 3 とチエノチオフェン化合物 4 である。

電極として用いた TiO₂ は Solaronix T/SP を約 15 μ m 設けた FTO 電極、電解液は LiI (1.0M)、I₂(0.05M) を溶解したアセトニトリル/バレロニトリル=17/3、対極には Pt をスパッタした FTO 電極を用いた。TCNQ 誘導体は、3mM に調整したアセトニトリル溶液に室温で 15 時間 TiO₂ 電極を沈めて吸着させた。



図⑭-14. 合成した TCNQ 誘導体の骨格 (3、4)

T-TCNQ (化合物 3) のアセトニトリル中の吸収スペクトルは、TCNQ (化合物 1) に比べて若干長波長を示したが、TT-TCNQ (化合物 4) は TCNaQ (化合物 2) よりも波長が短かった。

TCNQ は、共吸着剤を併用することで吸収スペクトルの波形が変化することが知られている。T-TCNQ は TCNQ に比較して大きく特性が低下してしまうものの、共吸着剤として CDCA (ケノデオキシコール酸) を併用すると TCNQ と同様の波形の変化が観測された。次に、ソーラーシミュレータ (AM1.5) にて測定した結果を表⑭-4 に示す。電流だけでなく、電圧もほとんど得られなかった。

表⑭-4. AM1.5 で測定した TCNQ 誘導体の PV 特性

	Voc V	Jsc mA/cm ²	ff	η %
TCNQ	0.393	6.99	0.579	1.59
TCNQ+CDCA	0.416	4.08	0.513	0.87
T-TCNQ	0.032	0.12	0.253	0.00097
T-TCNQ+CDCA	0.083	0.188	0.308	0.0048

TCNQ 誘導体は、色素増感太陽電池で用いられる増感色素に比較して TiO₂ 上での吸光度が比較的低い。そこで、吸光度を増加するためにベンゼン環を付与した化合物として、下記に示す ET-5 を合成し評価した。今回の評価における ET-5 と TCNQ は 3mM に調整したアセトニトリル溶液中、50°C、15 時間という条件で吸着処理を施した。ET-5 は同じナフタレン骨格を有する TCNaQ や、TCNQ よりも IPCE の吸収端が短かった。更に、共吸着剤と併用しても TCNQ のような波形変化 (λ_{max} の長波長シフト) もほとんど観測されなかった。この現象は、ナフタレン環を有することによって分子間の相互作用が低くなり、共吸着剤が無くても単分子に近い形で TiO₂ と結合していることが推測される。

AM1.5 照射下での ET-5 の太陽電池特性を表⑭-5 に示す。共吸着剤の有無に係わらず TCNQ に比較して低い変換効率ではあるが、比較的良好な特性が得られている。T-TCNQ と同様、より詳細な吸着条件などの検討によって高効率化を図る予定である。

以上、ナフタレン環に導入したジシアノメチレン基の位置によって特性に大きな差が生じることが明らかとなった。今後の分子設計としては、ジシアノメチレン基間の π 共役数を、ジシアノメチレン方向に増加するだけではなく、ジシアノメチレンとは横の方向、すなわちベンゼン環を大きな縮合環へと増加していきたい。これにより色素間の相互作用も減少し、良好な特性が得られと考えている。

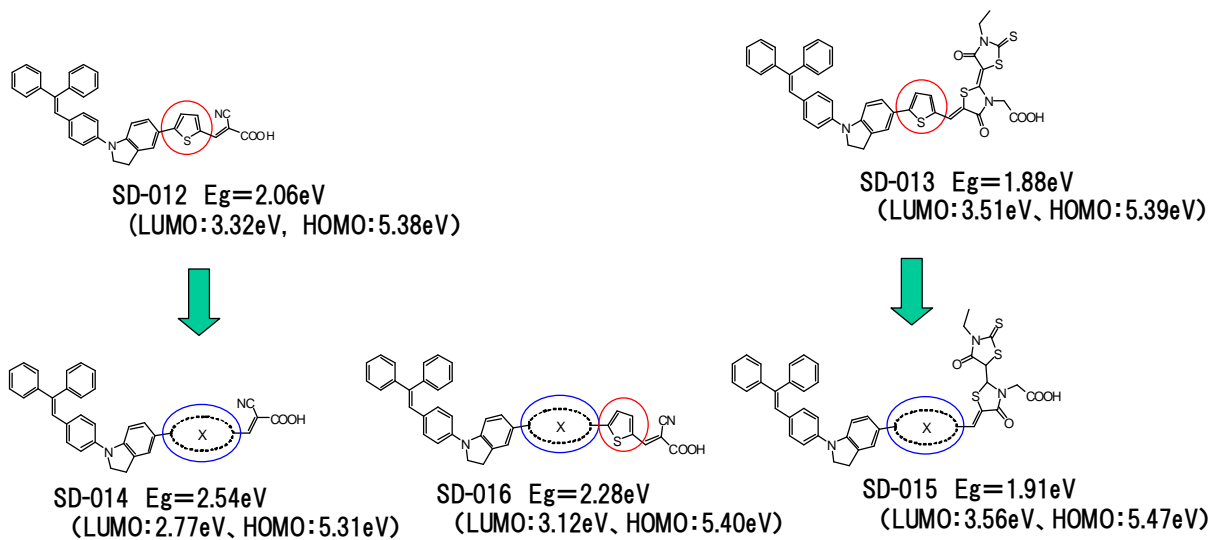
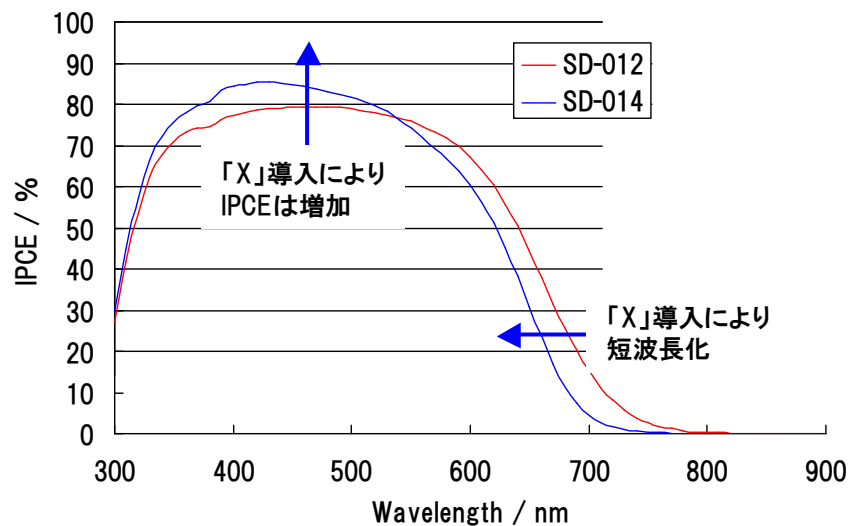
表⑭-5. AM1.5 で測定した TCNQ 誘導体の PV 特性

	Voc V	Jsc mA/cm ²	ff	η %
ET-5 -	0.314	6.94	0.52	1.14
ET-5 CDCA	0.399	7.44	0.51	1.52
TCNQ -	0.394	6.53	0.54	1.39
TCNQ CDCA	0.439	8.48	0.54	2.01

長波長吸収メタルフリー増感色素の開発

近年、メタルフリー増感色素の開発として D- π -A 型が主流である。我々は、この D- π -A の π にチオフェン以外の骨格を導入することを検討し、太陽電池特性がどのように変化するかを観測した。最初にモデルとして D にインドリンを、A にシアノ酢酸、あるいはダブルローダニン環を用いて検討した。リファレンスはチオフェンを導入したものをを用いた。

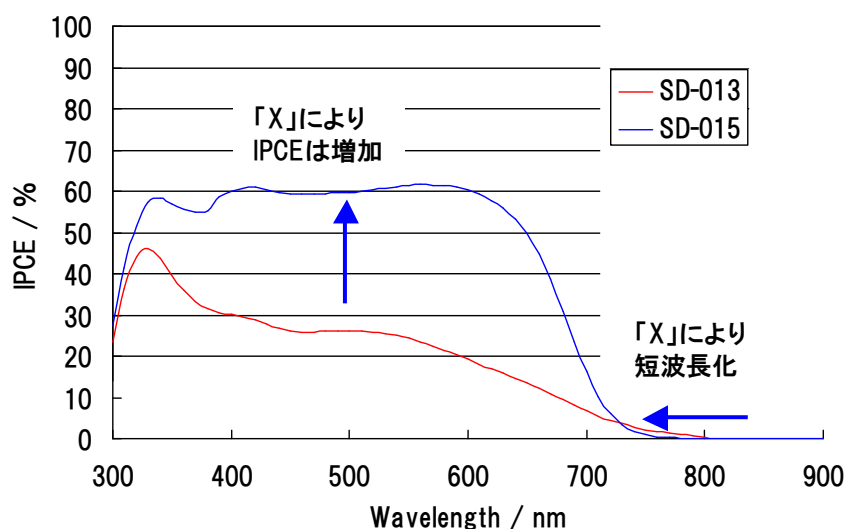
図⑭-15 に示すように、置換基 X を導入すると、エネルギーギャップは広がる傾向であった。また、ダブルローダニン環を用いた色素に同様に置換基 X を導入すると、チオフェンに比較してギエネルギーギャップが広がることが分かった。

図⑭-15. Π にチオフェン以外の化合物を導入した色素の化学構造

図⑭-16. SD-12 と SD14 の IPCE スペクトル

また、X を導入した SD14 は、図⑭-16 に示すように、チオフェン環を導入した SD-12 に比較して、IPCE は短波長シフトしているが IPCE は高くなることが分かった。吸収端の短波長化はエネルギーギャップの結果と一致している。AM1.5 照射下における太陽電池特性は、SD-14 は SD-12 に比べて電流値が若干低下するものの、電圧は高くなる傾向であった。また、何れの色素も共吸着剤として用いた CDCA (ケノデオキシコール酸) とは相性が悪く、共吸着剤併用によって特性は低下してしまった。結果として、*t*-BP 混合電解液を用いた時、SD-12 の変換効率は 4.36% であるのに対して、SD-14 は変換効率 5.03% を示した。X を導入した後、チオフェン環で連結した SD-16 は、SD-14 よりも更に短波長化してしまうことが分かった。X を導入した後でチオフェン環を連結する手法は長波長化を狙う骨格としては不適切であることがわかった。

次に、A（アクセプターユニット）にダブルローダニン環を導入した SD-13 と SD-15 の太陽電池特性を評価した。図⑭-17 に示すように、ダブルローダニン環においても、シアノ酢酸と同様の振る舞いを示し、X の導入によって IPCE の吸収端は若干短波長化するが、IPCE の値は高くなる傾向であった。また、シアノ酢酸の時と同様に、CDCA との相性は悪く、共吸着剤併用によって特性は低下してしまう傾向であった。X の導入は、長波長化を狙うには不適切ではあるが、IPCE を向上するには適した骨格であることが確認できた。特に、ローダニン環を導入した色素の場合、 π 部位への導入によって IPCE が高くなった例はほとんど無かった。この知見は重要な設計指針として今後も有効活用できるものである。



図⑭-17. SD-13 と SD-15 の IPCE スペクトル

色素増感型太陽電池の完全固体デバイスの開発

固体型色素増感太陽電池に適した製造プロセスの開発として、従来検討されていたスピコートに対して、製造プロセスが容易で大面積化が可能なスプレーコートによる製膜を検討した。結晶性の高い有機半導体材料はスピコートに比較して特性低下が顕著であったが、結晶性の低い材料はスピコートと同等の性能を示した。これにより、固体型色素増感太陽電池の大面積化への製造プロセスの可能性を見出すことができた。

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