

平成25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	高効率・高耐久色素増感太陽電池のための原理究明と材料・モジュールの開発 (東京大学 瀬川浩司)	①-1 「新規色素・電解質材料の開発と理論化学を用いた発電原理究明」 ①-2 「理論化学を用いた太陽電池の発電原理究明に関する基礎研究」 ①-3 「酸化チタンナノ微粒子の高速合成法の開発及び材料機能評価」 ①-4 「低コストプロセスの開発と高性能化のための要素技術開発」 ①-5 「高効率化のための材料・モジュール開発と環境試験」 ①-6 「色素増感太陽電池の用途開拓とそれに必要な要素技術の開発」 ①-7 「TCOレス色素増感太陽電池の材料開発とモジュール構造設計」			
②	高効率・高耐久有機薄膜太陽電池のための原理究明と材料・モジュールの開発 (京都大学 伊藤紳三郎)	②-1 「有機薄膜太陽電池の物性解析」 ②-2 「高効率材料・デバイス化技術開発」 ②-3 「高効率・高耐久素子・モジュールの開発」			
③	広帯域波長可変ハイブリッド太陽電池 (早稲田大学 西出宏之)	③-1 「新型湿式太陽電池創出のための複合機能をもつレドックスポリマーの開発」 ③-2 「ハイブリッド型太陽電池の高効率化と完全固体化のための研究」 ③-3 「革新的特長を有するハイブリッド型太陽電池素子の開発」 ③-4 「ガラス基板ハイブリッドモジュールの開発」 ③-5 「プラスチック基板ハイブリッドモジュールの開発」			
④	計測法の開発と標準化活動の推進 (東京大学 富田孝司→ 神奈川科学技術アカデミー 高木克彦)	④-1 「国際標準化活動の推進」 ④-2 「計測法の開発」			

(2)実施状況の説明

■概要

本課題は、色素増感太陽電池及び有機薄膜太陽電池について世界トップクラスの実績を有する研究機関を結集し、有機系太陽電池の早期実用化を目指して実施している。

最終目標は、色素増感型太陽電池では、小面積セルで変換効率 15%、サブモジュールで変換効率 10%、屋外耐久性 10 年相当以上を、有機薄膜型太陽電池では、小面積セルで変換効率 12%、サブモジュールで変換効率 8%、屋外耐久性 5 年相当以上を達成することである。併せて、定格値に対する総発電量、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革新的有機太陽電池を実現するため、色素増感太陽電池のメリットである効率と出力安定性と、有機薄膜太陽電池のメリットである高電圧と固体構造を両立させ、光起電力の向上を図る。

本研究開発により、最終的に、光電変換材料の選択で吸収スペクトルを広域にわたって変えることができる広帯域波長可変ハイブリッド太陽電池の実現を目指す。

以下、平成 25 年度の実施状況の詳細を報告する。

■サブテーマ①：高効率・高耐久色素増感太陽電池のための原理究明と材料・モジュールの開発(東京大学 瀬川浩司)

・成果の概要

サブテーマ①では、効率向上・耐久性向上に資する原理解明・材料開発(①-1~4)、効率・耐久性・低コスト性を両立する集積構造設計・モジュール試作(①-5~7)に分けて開発している。

色素増感太陽電池の高効率化に向けては、光エネルギー変換効率向上を図る上で近赤外光の利用が特に重要である。本研究では、基底状態から三重項励起状態へのスピン反転励起により、近赤外領域でスピン交換エネルギー分の損失なく励起エネルギーを利用できる画期的色素を開発した。このスピン反転励起を利用するホスフィン配位ルテニウム錯体色素 DX3 を用いた色素増感太陽電池は、有機系太陽電池として世界最高の短絡電流密度 $30.3\text{mA}/\text{cm}^2$ を得、単セルとしての光電変換効率 10.2% を得た。この DX3 を用いたセルと、N719 色素を用いたセルで分光タンデムセルを構築したところ、0.36sun で変換効率 15.0% となり、サブテーマ①のセル変換効率の目標値を達成した。このほか、シクロメタル化ルテニウム錯体色素やポルフィリン系色素も開発するとともに、新たな色素精製手法を確立した。

耐久性向上に向けては、ナノクレイを用いた電解液の擬固体化を行なった。大型セルを量産できるように製造ラインを整備し、電解液注入が不用な、真空貼り合せ技術を応用した約 10cm 角の色素増感太陽電池を提供できるようになった。これまで色素増感太陽電池は主にラボスケールの研究対象であり、製造ラインの設計は手探り状態から出発したが、量産化に向けての製造課題の洗い出しや、大面積化時の課題の洗い出しが可能となった。

効率・耐久性・低コスト性を両立する集積構造設計・モジュール試作では、高出力・高耐

久性を目指した実用性のある色素増感太陽電池モジュールを実現するため、モノリス型構造に着目し、それに必要となる貴金属触媒に代わるカーボン電極材料の開発やモジュールの製造プロセスを設計・開発した。各製造工程において課題を抽出し、その対策を実施することで得られたモジュールの作動耐久試験を行った。経時的な出力低下の原因究明を行うと同時に、電極設計やプロセス条件を見直し、大型モジュールで優れた耐久性（加速試験で、屋外設置 10 年相当で性能低下率 20%以下）を得た。また、さらなる将来に向けて、モジュール構成部材の中でも高コストな TCO（透明導電膜付）ガラスを使用しないモジュールの開発にも取り組み、集電電極作製条件の最適化と、酸化チタン光電極の剥離防止技術の開発により、TCO レスセルとして世界最高効率となるセル変換効率 9.8%を得るとともに、世界で初めてモジュール（5cm 角）の試作に成功した。

・実施内容①-1：「新規色素・電解質材料の開発と理論化学を用いた発電原理究明」

◇吸収帯の長波長化による超高効率増感色素の開発

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、長波長側の吸収が基本的に金属-配位子間電荷移動遷移に由来しており、光励起により励起一重項状態を生成した後、直ちに励起三重項状態へと項間交差を起こす。この一重項と三重項のエネルギー差（スピン交換エネルギー）は、多くのルテニウム錯体では数百ミリ eV である。一般に、ルテニウム錯体の酸化チタンへの電子注入過程は、多くが励起三重項状態からの電子注入によることが明らかになっている。このため、既存のルテニウム錯体色素では、スピン交換エネルギー分相当のエネルギーロスが避けられない。本項目では、このエネルギーロスを低減することを目的として、基底一重項状態から励起三重項状態へ直接遷移するスピン反転励起（S-T 遷移）を利用し、高効率な近赤外光電変換の実現を目指した。

スピン反転励起は禁制遷移であり、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が、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。本項目では、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について検討した。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た。ルテニウムターピリジン錯体の一つであるブラックダイでは、吸収ピーク波長と発光ピーク波長の差が大きいが、本色素の長波長吸収ピークは発光ピークに近づいており、時間分解発光分析や TD-DFT の結果と合わせ、この吸収帯がスピン軌道相互作用によるスピン反転励起に由来する事が明らかとなった。

この結果を用い、ホスフィン配位子を調整し、ルテニウム周りの配位子場を変化させた増感色素 DX3 を開発した。短絡電流密度は $J_{sc}=30.3\text{mA}/\text{cm}^2$ に達し、単セルでの光電変換効率 10.2%を得た。

◇高効率タンデムセルの開発

太陽光はかなり広い帯域に光子を有しており、単一のセルでの光電変換には熱的なエネルギー損失が必ず生じるため理論的な変換効率の限界がある。タンデム型太陽電池は、そ

それぞれ異なる波長域の光電変換を行うセルを複数積層させることによって熱的なエネルギー損失を最小限に抑えることができ、pn 接合型の無機系太陽電池を中心に数多くの研究開発が行われている。一方、色素増感太陽電池でも同様の試みがなされており、トップセルに可視光を吸収する N719 色素や有機色素、ボトムセルに長波長の光を吸収するブラックダイを用いたタンデム型色素増感太陽電池などが報告されている。しかし、長波長感度に優れた高効率色素があまり存在しないことから、ボトムセルの改良が課題となっている。本項目で開発した色素 DX1 は、長波長に高い感度を有し、さらに無機系太陽電池に匹敵するほどの大電流を得ることができるため、これをボトムセルに用いたタンデム型太陽電池の検討を行なった。タンデム型太陽電池は、2つのセルを直列に配線し、メカニカルスタックにより構築した。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、平成 23 年度に光電変換効率 11.5%を得ていた。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った。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。

今回新たに開発した色素 DX3 をボトムセルに用い、N719 色素を用いたトップセルとのメカニカルスタックにより構築したタンデムセルを開発したところ、初期の試作品で $V_{oc}1.34V$ 、 $J_{sc}13.89mA/cm^2$ 、光電変換効率 13.0%を得た。さらに構造を工夫し、ダイクロイックミラーを用いて分光タンデムセルを作製したところ、光電変換効率 14.1%が得られた。このタンデムセルで入射角依存性を調べたところ、45 度入射とした場合に、90 度入射よりも高い効率が得られた。この 45 度入射の配置で照射光強度依存性を調べたところ、0.36sun で光電変換効率 15.0%を得た。

◇新規電解質材料による高電圧化

色素増感太陽電池の出力電圧向上に向けて、ヨウ素レドックスよりも深い酸化還元電位を持つ電解質材料として臭素系レドックスを検討した。従来の I^-/I_3^- を主成分とした電解液の酸化電位 +0.23V に対して、 Br^-/Br_3^- を主成分として調製した電解液の酸化電位は +0.64V となり、酸化チタン伝導帯との電位差が広がるため、出力電圧の向上が期待できる。

実際にデバイスの性能を向上させるには、電解液と色素の組み合わせも重要である。そこで、各種中心金属をもつ 5-(4-carboxylphenyl)-10,15,20-trisimesityl porphyrin (CPTMP) 誘導体を用い、臭素電解液およびヨウ素電解液を用いたセルを作製し、その光電変換特性を調べた。 V_{oc} はどの色素でも、臭素電解液を用いることによってヨウ素電解液を用いた場合に比べて高い値を示した。これは臭素とヨウ素のレドックス電位の差に起因する。一方、 J_{sc} は色素ごとに違いが見られた。どちらの電解液においても CuCPTMP の J_{sc} が小さな値となったが、これは銅イオンの電子スピンの影響で励起状態の寿命が短くなっていることが主な原因と考えられる。その他の CPTMP 錯体では、ヨウ素電解液を用いた場合は J_{sc} に大きな差が見られないのに対し、臭素電解液を用いた場合は色素の酸化電位が増加するに従って J_{sc} が

大幅に増加している。これは、色素の HOMO と臭素レドックスとの電位差が大きくなるにしたがって、レドックス対から色素への電荷移動がスムーズに行われるようになったためであると考えられる。結果として、臭素電解液を用いて、色素の酸化電位を正側にしていくことで、 V_{oc} を高く保ったまま J_{sc} を向上させることができ、PdCPTMP においてはヨウ素電解液を上回る変換効率を得た。PdCPTMP 増感セルで Br^- の濃度依存性を検討したところ、0.7mol で最も高い性能を示し、ヨウ素の最適濃度のもものと比較しても高い光電変換特性を示した。電解液に 4-tert-butylpyridine (TBP) を加えたセルでは、0.94V と高い V_{oc} が得られることが分かった。

・実施内容①-2:「理論化学を用いた太陽電池の発電原理究明に関する基礎研究」

◇高効率色素の理論設計

色素増感太陽電池は、非常に複雑な原理に基づいて作動していることから、一層の性能向上に向けては、実験的なデータによる解析のみでは限界があることが多いと考えられる。そこで、量子化学的手法により、高分子の電子状態計算を行うことで、高効率の太陽電池の設計指針の提供を目指した。

中心研究者が開発したルテニウム錯体のさらなる高効率化指針を得るため、時間依存密度汎関数(TD-DFT)法に基づく摂動理論により、アセトニトリル溶液におけるヨウ素レドックスとの反応経路に関する量子化学計算を行った。また、分子の核の振動状態をも考慮した光スペクトル理論を開発し、並行して、発光スペクトルの理論的考察も行った。これらの情報から、太陽電池に用いられる分子などの基礎特性を明らかにし、太陽電池設計への指針を示すこととした。

太陽電池変換効率を決定する最大要因の一つは、ヨウ素酸化還元反応に伴う反応速度、特に、ヨウ素系原子(分子)との会合による色素分子の遷移状態のエネルギーである。遷移状態のエネルギーがヨウ素系との反応前、反応後の準安定状態のエネルギーと相対的に低い程、効率が良いと考えられる。この一連の反応の量子化学計算の結果、効率を高める一つの指針として、色素分子とは安定な結合を生成しないが、色素との効率の良い電子授受を保つような、レドックスと有機色素分子の組み合わせを用いることが必要であると明らかにした。

◇ハイブリッド型太陽電池の発電メカニズムの解明

サブテーマ③で主に開発を進める有機—無機ハイブリッド太陽電池(メチルアンモニウム金属塩化物ペロブスカイト)は、三次元金属塩化物半導体骨格、有機分子、カチオンから成り、そのうち、カチオンの役割は、負に帯電しないようにチャージバランスを取ることである。有機—無機太陽電池では、ヨウ化鉛ペロブスカイト($CH_3NH_3PbI_3$)が、光吸収体、そして、キャリア輸送体としての、二つの基本的な役割をはたす。作成技術は未発達段階にあるが、有機—無機ペロブスカイトを利用したデバイスは、高エネルギー変換効率(PCE)を達成している。そのような高エネルギー変換効率は、ペロブスカイト材料の同時二極性輸送特性と関連すると考えられている。

そこで、密度汎関数法 (DFT) を用いて、ヨウ化鉛メチルアンモニウムペロブスカイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) における光キャリアの有効質量、すなわち、キャリア輸送特性の顕著な物性を見積もった。ヨウ化鉛メチルアンモニウムペロブスカイト結晶は、室温において、立方格子構造と面心正方構造とを持ち、擬立方格子構造 ($\text{Pm}3\text{m}$, $Z=1$) を取ることが分かった。

また、価電子バンド端と伝導体の底との両方が、R-点にあることを見出した。最後に、放物線近似に基づき、光生成電子、正孔の有効質量は、各々、電子質量の 0.32 倍、0.36 倍であることを見出した。この結果は、ペロブスカイトにおける長距離同時二極性輸送特性、正孔に比べて電子の拡散定数が大きいことと一致し、ヨウ化鉛メチルアンモニウムペロブスカイト太陽電池が、市販されているシリコン太陽電池とほぼ同じであることが判明した。

・実施内容①-3 : 「酸化チタンナノ微粒子の高速合成法の開発及び材料機能評価」

◇酸化チタンナノ構造制御法開発

マイクロ波水熱反応および超臨界水反応場を利用して、チタン酸コロイドやチタンアルコキシド等の加水分解・縮合反応のスクリーニングを様々なナノ構造制御試薬の共存下で実施し、酸化チタン微粒子のナノ構造制御に関して基礎的知見を得た。具体的には、マイクロ波水熱反応を利用して異方性ロッド型酸化チタン微粒子のアスペクト比の制御手法を見出し、超臨界水中での合成で、101 面を優先露出した単結晶アナターゼ酸化チタン微粒子を得た。また、高速で合成した酸化チタン微粒子を含有するセルロースベースのペーストを開発し、色素増感太陽電池の光電極製膜プロセスを確立した。上記のロッド型酸化チタンでは、N719 を用いる色素増感太陽電池で光電変換の外部量子効率最大 86% となり、光電極として優れていることを明らかにした。

◇酸化チタンの結晶構造と太陽電池機能との関係性の解明

酸化チタン微粒子の合成スクリーニング技術を用い、高速・高度ナノ構造制御手法を確立し、高効率化のための因子を明確化した。具体的には、マイクロ波加熱反応および超臨界水反応場を利用して、結晶型、サイズ・分布、形態、露出結晶面、表面積、バンドエネルギー等の基礎物性の独立制御が可能な合成手法を確立した。また、製膜したロッド型酸化チタン微粒子から構成される多孔質電極を用いて、N719 や D149 色素、ヨウ素系電解液を用いた湿式型太陽電池のみならず、鉛ハライド系ペロブスカイト光吸収材料とホール輸送材料としてのポリチオフェンを導入した固体型太陽電池に対し、最適な形態、電子物性を有する酸化チタンナノ材料について明らかにした。特に、高性能化手段のひとつとして、開放端電圧を向上することができる金属イオンドープ酸化チタンナノロッドについての新たな設計指針を得ることに成功した。以上のように、太陽電池の高性能化に向けて、光吸収材料や電解質機能を最適化する上での技術基盤を構築した。

・実施内容①-4 : 「低コストプロセスの開発と高性能化のための要素技術開発」

長波長吸収色素と酸化チタンとの相互作用の解明による高効率化提言を目指し、水晶振動

子を具備した分子間相互作用解析装置を用いて色素吸着過程を詳細に検討した。

色素のアルキル置換基の長さ、極性を変化させ、吸着特性、吸着量の変化を水晶振動子で測定するとともに、膜の粘弾性を測定し膜の緻密さとの相関について調べた。さらに、共吸着材と色素のカクテル色素溶液にチタニア基板を浸漬させた時の吸着挙動を検討し、共吸着材の吸着、脱着と太陽電池性能の相関を調べ、高性能化が可能な共吸着材構造を検討した。これまでフラットなチタニア膜を用いて検討を続けてきたが、ポーラスなチタニア層を有するセンサーの作製に成功し、太陽電池に近い吸着過程を検討できるようになった。ポーラス構造を用いるとフラット構造よりもナノポア内での拡散の影響が大きくなり、吸着時間が長くなる傾向が水晶振動子でも観測された。

これらの観測の中で、ブラックダイとともに用いられ、効率向上に重要な役割を果たす会合防止剤(CDCA)が、色素とともに吸着した後、溶剤による洗浄過程でチタニア表面から脱離するなど、その吸着挙動を明らかにした。

ルテニウム色素ブラックダイと有機系色素 D149 は性能向上に対する相乗効果を持ったカクテル色素の組み合わせとして知られている。ポーラスチタニア層を有する水晶振動子を使い、このカクテル色素の吸着過程を調べた。ブラックダイ単体よりもカクテル化色素の場合に吸着量が多く、さらに形成された膜が柔らかい膜であることがわかった。これらのことからブラックダイは会合してランダムに基板に強く吸着しているが、カクテル色素はブラックダイ間にD149がスペーサーとして侵入することによりD149がブラックダイの会合を防止するとともに色素の総吸着量を増大させているものと推定できた。また色素吸着過程での粘弾性の変化からポア内で色素が会合しているかどうか判断できることを初めて見出した。ブラックダイは単体では溶液中でも会合していると考えられポア内の粘弾性は高いが、D149とのカクテル色素の場合には会合が防止され粘弾性が低く測定された。

以上のことから、本試験法を活用すれば、高効率化を狙い、一枚の電極層に複数の増感色素を吸着させる場合の最適な吸着条件を明らかにすることができることが分かった。

・実施内容①-5：「高効率化のための材料・モジュール開発と環境試験」

①-1で開発した色素DX1を用いて、サブモジュールのプロトタイプを作製した。DX1のアンカー基はターピリジンのカルボン酸3つであり、TBAで中和されていないがブラックダイと同様の吸着様式であると予想された。そうであるならば2種の増感色素による協奏効果が適用できると判断した。ここまでに最適化したDX1の濃度をそのままに、有機色素(D131)を混合した。その結果、D131(吸着様式がシアノ酢酸系)を混合していくと、濃度によっては高性能になる様子が見ることができた。電流値も増えているが、フィルファクターも向上した。これらの色素混合条件とその他の「酸化チタン膜厚最適化」「高出力対極」「プロセスの最適化」を組み合わせることによって、サブモジュールで変換効率9.0%を得た。

次に、同じく本プログラムで開発したルテニウム金属錯体色素のFT89を用いて、サブモジュールのプロトタイプを作製した。FT89のアンカー基はターピリジンのカルボン酸3つであり、TBAで中和されていないがブラックダイと同様の吸着様式であると予想された。その

ため、FT89 についても協奏効果が適用できると判断した。「色素混合」「酸化チタン膜厚最適化」「高出力対極」「プロセスの最適化」を組み合わせることによって、サブモジュールで変換効率 9.2%を得た。

・実施内容①-6：「色素増感太陽電池の材料開発と用途開拓」

本テーマでは、色素増感太陽電池の特徴であるカラーバリエーションと低日射での発電特性が優れる点に着目し、材料・モジュール、新たな用途を目指した応用製品の開発を行なった。

はじめに、高出力、高耐久性（屋外使用）を目指した意匠性のある色素増感太陽電池を実現するために、カラフルで屋外使用に耐え得る実用性を備えた色素を探索し、様々な有機色素の構造と、太陽電池の耐久性のデータベースを構築して、色素安定性の分子構造依存性を明らかにした。多色化色素のセルの加速耐久試験と屋外暴露試験を実施し、セルの劣化機構を明らかにした。酸化チタンとの結合基としてシアノカルボン酸を有する有機色素では、結合基（アンカー分子）の脱炭酸と色素脱離が劣化要因であることを突き止めた。色素の脱離と変質を防止するために独自の結合基（ホスホン酸、フタル酸、イソフタル酸等）を有する有機色素を設計・合成し、太陽電池の耐久性を向上させた。赤以外の色調（緑色、青色、黄色）で、長期間の屋外暴露（作動条件）試験において劣化を抑制できる多色色素を見出した。

次に、高出力・高耐久性を目指した実用性のある色素増感太陽電池モジュールを実現するために、使用する部材を最小化できるモノリス型構造に着目し、それに必要となる貴金属触媒に代わるカーボン電極材料の開発やモジュールの製造プロセスを設計・開発した。各製造工程において課題を抽出し、その対策を実施することで得られたモジュールの作動耐久試験を行った。経時的な出力低下の原因究明を行うと同時に、電極設計やプロセス条件を見直し、大型モジュールで色素増感太陽電池として優れた耐久性（加速試験 15,000 時間（屋外設置 15 年相当）で効率低下率 20%以内）を達成した。

さらに、ここで開発した色素増感太陽電池モジュールを利用した応用製品を複数提案し、全国でフィールド試験を行い、ユーザーの意見を収集した。

・実施内容①-7：「TCO レス色素増感太陽電池の材料開発とモジュール構造設計」

本テーマでは、モジュール構成部材の中でも高コストな TCO（透明導電膜付）ガラスを使用しないモジュールを開発した。TCO レス構造は、従来型構造に比べ短絡電流密度（ J_{sc} ）が低いことが課題であった。この要因を抽出するため、インピーダンス解析を行った結果、多孔質層の界面抵抗の影響が大きいことを明らかにした。これらの結果を基に、集電電極作製条件の最適化と、酸化チタン光電極の剥離防止技術の開発により、TCO レスセルとして世界最高効率となるセルでの変換効率 9.8%を得るとともに、世界で初めてモジュール（5cm 角）の試作に成功した。

■サブテーマ②：高効率・高耐久有機薄膜太陽電池のための原理究明と材料・モジュールの開発（京都大学 伊藤紳三郎）

・成果の概要

サブテーマ②は、効率向上に資する原理解明、材料・素子開発（②-1）、効率向上に資する光電変換材料開発・デバイス化技術開発（②-2）、効率・耐久性・低コスト性を両立する集積構造設計・モジュール試作（②-3）に分けて開発を推進している。

②-1 で得られた有機半導体内部でのエネルギー変換素過程の解析結果を基に、ドナー材料の開発とセル作製条件の最適化を進め、その結果、有機薄膜太陽電池のシングルセルとしては世界最高効率となる変換効率 10.6%を達成した。モジュール開発では、開発した高効率有機半導体を用い、昨年度までに開発した集積構造最適化技術と耐久性のある周辺部材を用いてサブモジュールを試作し、加速試験条件下で、屋外設置 10 年相当で性能保持率 90%以上を実現した。

・実施内容②-1：「有機薄膜太陽電池の物性解析」

○高分子/フラーレン型太陽電池の電荷生成・再結合機構の解明

代表的な狭バンドギャップ高分子 PCPDTBT を用いて、高分子/フラーレン型太陽電池における電荷生成・再結合機構について研究を行った。その結果、この系ではヘテロ界面において電荷移動による charge transfer (CT) 状態を形成することがわかった。界面 CT 状態は対再結合により基底状態に失活するため電流として取り出すことができないが、素子作製過程において添加剤を用いることで 7 割程度の界面 CT 状態が解離し、自由電荷として回収できることを明らかにした。

次に非晶性でありながら比較的高い電荷解離効率を示す狭バンドギャップ高分子 N-P7（東レ提供試料）を用いて、解離効率の決定因子について検討した。解離効率の内部電場依存性を Braun-Onsager モデルを用いて解析することで、N-P7 の比較的高い解離効率は CT 状態における電子-正孔間距離が長いことに起因することを明らかにした。この結果はポーラロンが非局在化し、実効的な電子-正孔間距離が広がることで CT の解離が促進されることを示唆している。

○高分子/フラーレン型太陽電池の劣化機構の解明

高分子/フラーレン型太陽電池の光劣化および熱劣化要因について種々の分光法を用いて検討した。試料には高分子/フラーレン型太陽電池のベンチマーク材料である P3HT と先端材料 JX-P（JX 提供試料）を使用した。まず JX-P/PCBM 素子の光劣化要因を検討したところ、励起子生成から電荷解離までの過程では目立った劣化が確認されなかったことから、この系の光劣化の主要因は電荷回収過程であることがわかった。次に P3HT/PCBM および JX-P/PCBM 素子の熱劣化要因について検討したところ、これらの系における熱劣化の主要因は PCBM の凝集による相分離構造の変化、およびそれにともなう励起子捕集・電荷回収効率の低下であることがわかった。一方、アクセプターをフラーレン二置換体の ICBA に変えると凝集およ

び熱劣化を抑制できることがわかった。

・高分子/高分子型太陽電池の開発

電子ドナー性材料 P3HT と電子アクセプター性材料 PF12TBT（住友化学提供試料）からなる高分子/高分子型太陽電池の高効率化に取り組んだ。高分子/高分子型素子の光電変換特性が低い要因の一つである相分離構造の粗大化を抑制するため、沸点が低く揮発性の高い溶媒を用いて製膜、PF12TBT の分子量を最適化することでブレンド膜内部のナノ構造を制御した。次に近赤外域まで吸収帯を拡張するため、狭バンドギャップ高分子 PTQ1 と N2200 を用いて素子を作製することで、高分子/高分子型太陽電池として世界最高となるセル変換効率 5.3% を達成した。この系における光電変換メカニズムを解析したところ、PTQ1 から N2200 へのエネルギー移動により、励起子を界面に効率良く捕集できていることが明らかとなった。

・実施内容②-2：「有機薄膜太陽電池の高効率材料・デバイス化技術開発」

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 12% 以上の高変換効率を得るため、昨年度に変換効率 10.6% を達成した Polymer-X の改良検討をおこない、種々の新規ドナーポリマーを合成した。これら新規ドナーポリマーの中から、Polymer-X と同等の光吸収特性 ($E_g=1.6\text{eV}$ 、吸光係数： $190,000\text{cm}^{-1}$) と高いキャリア移動特性 (FET ホール移動度： $2\times 10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$) を有し、かつ、高い Voc の発現に必要な深い HOMO 準位を有する新規ポリマー系ドナー材料 (Polymer-X4) の開発に成功した。

次に、Polymer-X4 をドナー、70PCBM をアクセプターとしたバルクヘテロ接合型太陽電池の設計と作製、評価を行った。典型的な素子構成 (ガラス/ITO/PEDOT:PSS/ドナー:アクセプター (膜厚 $\sim 100\text{nm}$)/Al) を有するバルクヘテロ接合型太陽電池素子を作製、光起電力特性を評価し、発電層膜厚 130nm の素子において Polymer-X 対比で同等の変換効率と 0.12V 高い Voc を確認した。Polymer-X の素子と比較して Jsc と FF がやや低めのため変換効率は同等であるが、逆バイアス方向に電圧を掃引すると光起電流は Polymer-X の素子と同等に発生していることが確認でき、バルクヘテロ構造やバッファ層など素子構造の最適化で並列抵抗を改善することで変換効率 12% が達成可能であることを原理確認できた。

・実施内容②-3：「高効率・高耐久素子・モジュールの開発」

昨年度までに開発した高効率集積構造モジュール作製技術、加速試験方法を用い、引き続き効率と耐久性を両立する有機薄膜太陽電池モジュールの開発を進めた。

集積構造モジュールの耐久性をさらに向上させるため、封止材、封止手法・条件の改良 (枠封止、UV 硬化型 \Rightarrow 面封止、熱硬化型) と発電層に用いるフラーレン誘導体の改良をさらに進めることで、耐熱性が大幅に改善され、 85°C 、1,000 時間後の性能低下を初期比 10% 以内とすることができた。また、耐光試験での性能低下要因と判明した LiF に代わる電極材料の探索を行った結果、塗布、低温で作製可能な新規電極材料を開発し、この適用の結果、耐光性

を大幅に改善することができ、小型素子で 12,000 時間経過後も 10%程度の性能低下を達成した。さらに、試作した集積構造サブモジュールの加速耐久試験、屋外暴露試験を実施した結果、耐湿（85℃85%RH）試験 5,000 時間でもほとんど性能低下ないこと、耐光試験 10,000 時間経過しても、性能低下は 10%程度であること、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、耐光試験 1,000 時間が横浜での屋外暴露約 1 年相当になることが確認でき、これらを総合的に勘案すると P3HT 系では目標である耐久性 10 年相当が見込めることが分かった。

また、②-2 より高効率有機半導体の材料提供を受け、集積構造サブモジュールの最適化を進めたところ、初期の試作品で初期効率 8%が得られた。

■サブテーマ③：

色素増感太陽電池・有機薄膜太陽電池をハイブリッドした革新的太陽電池創出のための基盤研究（早稲田大学 西出宏之）

・本サブテーマにおいて本年度達成した内容のまとめ

サブテーマ③では、色素増感太陽電池のメリットである効率と出力安定性と、有機薄膜太陽電池のメリットである高電圧と固体構造を両立させ、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革新的ハイブリッド型太陽電池の開発を進めている。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共に、それに必要な材料を開発する。そのために、耐久性向上に資するレドックス材料開発（③-1）、光電極材料および周辺部材の開発（③-2）、高効率素子開発（③-3）、モジュール試作（③-4,5）に分けて開発を推進している。

今年度の主な成果として、東京大学で、ヨウ化メチルアンモニウムと塩化鉛の混合溶液から作製したペロブスカイト層を用いた全固体セルで、初期変換効率 17.3%が得られた。また、安定化効率 12%のペロブスカイト太陽電池を、DX3 を用いた色素増感太陽電池と分光タンデムで組み合わせたと、16.2%の光電変換効率を得た。

・実施内容③-1：「新型湿式太陽電池創出のための複合機能をもつレドックスポリマーの開発」

レドックスポリマーに増感色素分子を組み込んだハイブリッド系を対象として、色素増感太陽電池の多様化に必須となる電荷分離・輸送・貯蔵ポリマーを創出するとともに電池性能として完成することを目的として実施した。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、迅速かつ速い自己電子交換反応や電荷拡散に基づく極めて高い光電変換効率を実現するとともに、酸化還元電位の制御により高い出力電圧を得ることを目指した。

まず、長寿命ラジカル種であるニトロキシド誘導体およびそのポリマー、フェロセン誘導体、バナジル錯体などを一連のレドックス分子を色素増感太陽電池電解質における新しい有

機系メディエータとして着目し合成するとともに、レドックス分子の電位、電極反応速度定数、自己電子交換速度定数など、基礎特性を明らかにし、従来にない高性能メディエータとして候補分子を絞り込んだ。

高反応性レドックス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て色素増感太陽電池メディエータとして適用し、0.9 V 近い開放電圧、0.8 近い曲線因子と変換効率 8.6 % を達成した。高い変換効率、極めて近いセル抵抗が、レドックスメディエータの高い反応性に基づくことを明らかにした。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。

同メディエータをゲル電解液として液漏れない擬固体化した色素増感太陽電池セルでも変換効率 8.6 % を実現した。高出力な有機二次電池の蓄電極として開発しているレドックスポリマー対を色素増感光負極とした 3 極から成る色素増感太陽電池セルを作製し、光発電に伴う充電と暗所での一定電圧放電を完成し、蓄電能を付加した色素増感太陽電池を試作した。

以上のように、色素増感太陽電池の原理に立脚しながらも、有機薄膜太陽電池の特徴である固体構造と高電圧を取り入れ、材料設計などにより擬固体化や蓄電にも対応可能なハイブリッド型太陽電池セルを実現できた。

・実施内容③-2：「ハイブリッド型太陽電池の高効率化と完全固体化のための研究開発」

○完全固体型の色素増感太陽電池及び周辺部材開発

固体型色素増感太陽電池の製造プロセスとして、従来はホール輸送材料をスピンコートにて製膜する手法が用いられてきたが、液晶性ホール輸送材料と基板加熱しながらスプレー塗布する手法、あるいはホール輸送材料を超臨界流体 CO₂ にて充填する手法を用いることにより、多孔質 TiO₂ 内部に空壁が無く、ホール輸送材料にて充填することを断面 SEM 画像より確認した。

ホール輸送材料に関しては、従来から検討されてきたアリアルアミン化合物だけでなく、チオフェン化合物類や Co 錯体を用いて作製した固体型色素増感太陽電池においても動作確認することが見いだされ、特に Co 錯体から形成された固体型色素増感太陽電池は、直列抵抗 (Rs) が 83Ω と、spiro-OMeTAD などの有機ホール輸送材料を用いて形成された従来型に比較して非常に低い値を得ることができた。

得られた成果については、③-1、③-2 へ展開した。

・実施内容③-3：「革新的特長を有するハイブリッド型太陽電池素子の開発」

○ペロブスカイト型太陽電池のチタニア/ペロブスカイト界面に関する研究

ペロブスカイト型太陽電池は、チタニア層/ペロブスカイト層/p 型半導体層からなる。従来の色素増感太陽電池と異なり、ペロブスカイト太陽電池に用いるペロブスカイト光吸収層はポラスチタニア上にスピンコートして作製されているだけであり、ポラスチタニア層とペロブスカイト層の界面構造については分かっていなかった。そこで、本テーマでは、ペ

ロブスカイト太陽電池を二段階法で作製する場合の一段目に用いられる PbI_2 のポーラスチタニア上への吸着現象について、水晶振動子を具備した分子間相互作用解析装置を用いて研究した。

その結果、チタニアに吸着している PbI_2 は、表面の Ti-OH と反応し Ti-O-Pb 結合として吸着していることが分かった。二段法により作製されるペロブスカイト層は、 Ti-O-Pb 結合でチタニア表面に結合された Pb を起点として結晶が成長するものと分析された。そのため、界面に緻密な Ti-O-Pb 結合を作製することにより、チタニア界面のパッシベーションおよびペロブスカイト結晶との接合がよくなり、ペロブスカイト太陽電池の性能向上が期待できることが判明した。

○ペロブスカイト型太陽電池の高効率化

昨年度、固体ハイブリッド太陽電池として世界最高となる変換効率 10.9% を達成したペロブスカイト型太陽電池をさらに高効率化するために、Buffer 層の高質化、scaffold 層の材料と構造の最適化、ペロブスカイト結晶膜の製膜方法と均一性の改善、正孔輸送層 spiro-OMeTAD の物理特性(導電性)の改善を試みた。将来の低コスト製造を念頭に、本テーマでは、スピンコーティング法を使った塗布材料の組成調整と製膜法の最適化を行った結果、高効率化につながる重要な要素は、Buffer 層の高質化と、正孔輸送層 spiro-OMeTAD の物理特性(導電性)の改善であることが分かった。

これらの知見を踏まえ、ブロッキング層(TiO_2 緻密層)を設けた透明導電電極 (FTO) 上に、ヨウ化メチルアンモニウムと塩化鉛の混合溶液をスピンコートし、ペロブスカイト層を作製した。この上に spiro-OMeTAD を主成分とする正孔輸送層をスピンコートし、金を蒸着して全固体型の太陽電池セルを作製した。このうち最も高い性能を示したセルは、 $V_{oc} = 1.05 \text{ V}$, $J_{sc} = 23.5 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.70$ 、変換効率 17.3% であった。この光電変換効率は、溶液プロセスで作製された太陽電池としては、すべての太陽電池の中で、世界最高効率となる。

○ペロブスカイト型太陽電池と色素増感太陽電池によるタンデム太陽電池の試作

ペロブスカイト型太陽電池は今のところ、吸収波長領域が 800 nm 程度までに限られているものの出力電圧が高いことが特徴であり、タンデム太陽電池のトップセルとしてのポテンシャルがある。単セルで初期変換効率 12% のペロブスカイト太陽電池と、初期変換効率 9.39% の DX3 を用いた色素増感太陽電池を用い、ダイクロイックミラーで分光した光が照射されるようにした分光タンデムセルを構築した。試作したタンデムセルとしての変換効率は 15% を超えた。さらに照射光強度依存性を調べたところ、約 2 倍集光した場合に、変換効率 16.2% が得られた。その後、同様の構成で改良を行い、最大 17.7% の効率を得ている。

・実施内容③-4: 「ガラス基板ハイブリッド太陽電池モジュールの開発」

○蓄電一体型太陽電池モジュールの開発

太陽電池の普及拡大時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。昨年度までは、酸化タングステンを用いた電荷蓄積電極セルを用いた光電極、対極と電荷蓄積電極の3電極型セルを試作していたが、今年度は光電極と電荷蓄積電極を一体化した2電極型セルを開発した。2電極型セルとすることで、太陽電池構造を簡素化できること、使用する材料を削減できることなどのコスト面でのメリットに加え、電荷蓄積電極材料に使っている酸化タングステンのエレクトロクロミック特性を利用することが可能となり、充電状態を色の濃さで確認できるインジケータ機能の付与も可能となった。さらには、色調変化を利用して意匠性を高めることなどコスト低減や機能性向上以外の有用性を高めることもできるようになった。

この2電極型セルの基本構造を用いて、一つの太陽電池モジュールの中に発電・蓄電機能を併せ持つコンセプトモデル、「Annabelle」と「陽花灯-Hikari-」を試作した。これらは、色素材料や色素の吸着量の濃淡を変えること等により意匠性も併せ持つ蓄電一体型太陽電池であり、系統接続を前提としていた従来型の太陽光発電では実現できなかった付加価値をもつ独立電源型太陽電池として近い将来の実用化が期待される。

○ペロブスカイト型太陽電池モジュールの開発

本テーマでは、将来の実用化開発に備え、ペロブスカイト型太陽電池のモジュール作製に取り組んだ。色素増感太陽電池のカーボン対極を用い、真空プロセスを利用しないモノリス型の大型モジュールを世界に先駆けて試作し、製造プロセス上の課題を抽出した。

今回の試作では、p型半導体を省き、常圧プロセスで110mmX100mm、9直列のモノリス型モジュールを開発した。短絡電流 I_{sc} は同構成のセルと同じ程度確保できるが、 V_{oc} とFFは低く、特にカーボンペーストが起因するマイクロショートが生じている可能性が分かった。一方で金属蒸着等の真空系は使用しないため、モジュール内ではペロブスカイトは比較的安定に機能しているものと思われる。初期段階での試作ではあるものの、ハイブリッドモジュールはその電極の薄さ故、マイクロショートの防止がキーとなり、安価なショート防止のプロセス開発が重要になることが分かった。

・実施内容③-5：「プラスチック基板ハイブリッド太陽電池モジュールの開発」

有機系太陽電池は、「変換効率の入射光の角度依存性が少ない」、「弱い照度の光でも変換効率が低下しない」という発電特性と、塗って作れることから、基板にプラスチックを洗濯できるというメリットがある。昨年度までに、低温焼成を可能とする光電極の処理技術、脱離しにくい色素材料を開発してきた。今年度は、劣化要因となるアセトニトリル電解液の代替を目指し、新たな電解質の探索と、製造方法について研究した。その結果、性能を維持しつつ、劣化を促進しない電解質として、エチルイソプロピルスルホンを中心とする高沸点混合溶媒が最適と分かった。

次に高沸点溶媒を用いた場合の太陽電池モジュールの製造方法について検討した。高沸点溶媒は、粘性率が低いため流動性に富み、液体としてセルに注入する工程が必要となる。仮に電解液が半固形化あるいは固形化すれば、スクリーン印刷プロセスに切り替えて電解液を

塗布できると考えた。電解液を半固形化あるいは固形化させる方法として、中心研究者が開発したゲル化剤（シリカ系ナノコンポジット）を使用し、太陽電池セルの試作に着手した。今後の自主研究で高沸点溶媒を用いたプラスチック基板ハイブリッド太陽電池モジュールを試作する予定である。

■サブテーマ④：計測法の開発と標準化活動の推進

（東京大学 富田孝司 → 神奈川科学技術アカデミー 高木克彦）

・本サブテーマにおいて本年度達成した内容のまとめ

有機太陽電池の分野では、現時点で IEC 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、当課題においては、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。

・実施内容④-1：「国際標準化活動の推進」

有機系太陽電池の国際標準化に向け、④-2 で得た評価法に関する成果を国際標準に反映させる事を目的として、IEC- TC113 での活動を継続した。今年度は、ドイツ ナショナルコミッティが提案した“有機薄膜太陽電池の信頼性”が、IEC- TC113 において正式にプロジェクトとしてスタートした。ポイントとなる会議は5月のベルリンと10月のインド ニューデリーの会議である。本プロジェクト参画機関の課題意識と、日本の国内審議委員会での議論を整合させた上でこれらの会議に臨んだ。当のドイツの提案者が現れなかったり、あるいは当初の見解に大きな開きがあったりという状況があったものの、何度かのウェブ会議を経て、多くの点で日本の見解の多くがドラフトの中に取り込まれる結果となった。

独からの当初の提案と、本年度の暫定合意案は下記の通りである。

○当初提案内容（2011年10月 ドイツより提案）：

- ・ ISOS (International Summit of Organic PV Stability) グループ提案をベースに、より条件を限定的した地上太陽光下での有機太陽電池の耐久性テスト仕様とする。
- ・ 対象： OPV (有機薄膜太陽電池)、モジュールではなくセルを対象とする。
- ・ 商品の形式認定を目的とはしないものの、試験機関の関与を含む。

○暫定合意した修正案

- ・ 対象は有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池および有機無機ハイブリッド太陽電池。
- ・ 試験機関の関与を除外し、開発の為にガイドと位置づける。
- ・ 拘束力の大きい IS (International Standard) ではなく、

TS (Technical Standard) として自由度を残す。

- ・ 地上太陽光下という限定をはずし、有機太陽電池の市場ニーズに合ったものを
目指す（含 室内用途）。
- ・ 地上太陽光下という限定をはずす事に起因する測定上の新たな課題、
および時間応答の遅いデバイスの為の測定上の新たな課題を特定し、備考に記載。
- ・ 耐久性テストの仕様を元の I S O S でまとめられているレベルまで緩める。

尚、今年度は、日本から再三要請してきた IEC-TC82 とのリエゾンを立ち上げる動きがようやくあり、ドイツおよびカナダの IEC-TC82 国内委員会メンバーが会議に参加あるいは参加予定となった。

・ 実施内容④-2 : 「計測法の開発」

本テーマでは、さまざまな機関で研究・開発される有機系太陽電池の性能評価と素材等の基本特性評価を行う「計測センター」機能を構築するとともに、有機系太陽電池を構成する各要素技術について、より高い光電変換効率や耐久性をもつ素材等の開発や一連の構成要素の機能評価方法の確立に取り組んだ。

有機系太陽電池は、従来のシリコン系にはない特異な発電機構をもつため、色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池などの有機系太陽電池の国際標準化が確立していない。そこで、中立の第三者機関として、トレーサビリティのある高信頼性を持つデータを測定することに取り組んで来た。有機系、特に、色素増感太陽電池の性能評価では、光電変換速度の時定数が大きい上に、照射光強度と光電流との間には比例関係がない（非線形性）。そのため、I-V 測定による変換効率解析および IPCE 測定による分光感度解析・照射光校正において誤差が大きくなり高信頼性の認証データが得られないという特徴がある。そこで、本年度は、これらの課題を解決して、標準化の早期実現に寄与するべく、非線形応答に対応可能な「微分分光感度法 (DSR 法)」を用いた IPCE 測定を行った。DSR 法は、様々な分光感度を持つがゆえに、吸収光量校正用に個別の基準電池が必要とされる有機系太陽電池には極めて有力な性能評価法を提供できることを確認した。これまで膨大なコストと時間を要していた有機系太陽電池の標準的な性能評価法として活用できるものと考えている。

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	独立行政法人 新エネルギー ・産業技術総 合開発機構	1～4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