

平成22年度戦略的基板技術高度化事業

「レアメタルフリー色素増感太陽電池用高機能材料の開発」

研究開発成果報告書

平成23年9月

委託者 近畿経済産業局

委託先 ヤマナカヒューテック株式会社

再委託先 学校法人 近畿大学

目次

第1章 研究の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的および目標	1
(1) 研究の背景と目的	1
(2) 研究の目標	2
1-2 研究体制	3
1-3 研究成果の概要	3
1-4 当該研究開発のプロジェクト連絡窓口	4
第2章 研究成果	5
2-1 研究開発の目標と課題	5
2-2 研究開発の内容	5
2-3 研究開発の成果	6
2-4 今後の課題	27

第1章 研究の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的および目標

(1) 研究の背景と目的

太陽電池は自然界に豊富に存在する太陽エネルギーを直接電力に変換できる素子であり、近年の化石燃料の大量消費型社会から自然との共存型社会へ転換していくためのキーテクノロジーとして今後その基盤技術は益々発展し、その需要が世界規模で広がることが大いに期待されている。現在、最も普及している太陽電池はシリコンベースの pn 接合型太陽電池で、特に単結晶シリコンを用いた太陽電池は高効率ではあるが単結晶シリコン自身が高コストであり、デバイスの製造コストが抑制できない第一の要因となっている。そこで近年では単結晶シリコンとアモルファスシリコンのハイブリッド型の HIT 太陽電池が開発され、20%を超える変換効率が達成され、家庭用発電システムとして普及し始めている。しかしながら、それでも一般消費者にとっては高価な発電システムであり、今後太陽電池をより普及させ、更に多様なニーズに応えるためには、より安価で高効率な太陽電池の開発と多種多様な太陽電池の技術革新が強く求められている。

現在研究されている太陽電池の中で将来実用化が期待されているものの一つとして有機太陽電池が挙げられる。その中で特に1990年にスイスのローザンヌ工科大学のグレッツェル教授によって発表されたルテニウム錯体を増感色素とした色素増感太陽電池は、酸化チタン表面に色素を吸着させ作製した光電極と白金電極との間を電解液で満たすという単純な素子構造(図1)であるにもかかわらず高効率であり、現在では 10%を超える高い変換効率が実現しているため、次世代太陽電池の一つとして実用化が大いに期待されている。

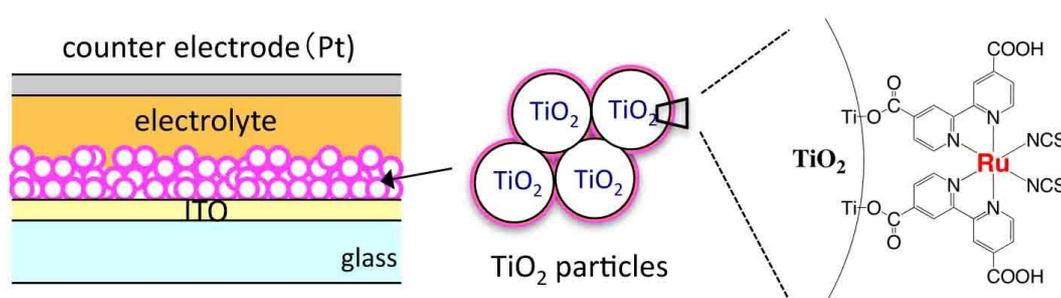


図 1, 色素増感太陽電池の素子構造

色素増感太陽電池の増感色素としては一般に、レアメタルの一種であるルテニウムが用いられているが、供給リスクや資源枯渇などの問題が深刻化しており、低コスト化の障害にもなっている。このため、色素増感太陽電池の実用化においてレアメタルを用いない代替増感色素材料の開発が必要不可欠である。

近年、副総括研究代表者(近畿大学大久保)らは比較的クラーク数上位の銅イオンを用いた系で新たな色素増感太陽電池の作製に成功した[1]。また、従来陰極として用いられる白金(Pt)電極の代わりに、PEDOT-TMA という有機導電性ポリマーからなる電極を新たに用いた場

合、白金電極を用いた素子と遜色ない変換効率を示す事を見いだしている[2]。そこで本提案では、上記の新規色素増感太陽電池を技術シーズとし、新たな高効率色素増感型太陽電池用高機能材料の開発を目指す。

[1] 特願 2010-187045、色素増感太陽電池およびその製造方法

[2] “Low-Temperature Dye-Sensitized Solar Cells using Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Tetramethacrylate Counterelectrode” THE PROCEEDINGS OF AM-FPD '10, 159-162.

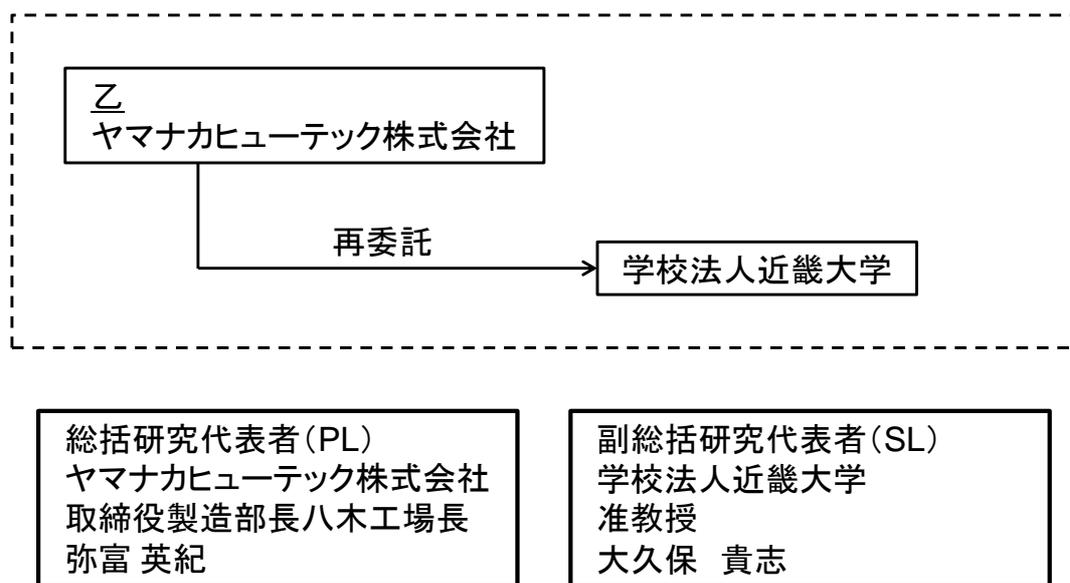
(2) 研究の目標

現在の色素増感太陽電池の増感色素としては一般にルテニウム錯体が用いられているが、レアメタルの一種であるルテニウムは供給リスクや資源枯渇などの問題が深刻化しており、色素増感太陽電池の低コスト化の障害にもなっている。このため、低コストであることを特徴とする色素増感太陽電池の実用化において、レアメタルを用いない代替増感色素の開発は必要不可欠である。そこで本研究開発では、汎用金属で安価である銅イオンを含む配位高分子を増感色素として応用した新規の高変換効率色素増感太陽電池作製の基本技術を確立し、当該材料を色素増感太陽電池用のレアメタルを用いない新規増感色素として実用化することを目指す。本研究開発の銅イオンを含む配位高分子からなる増感色素はレアメタルを含まないため、「グリーン・イノベーションによる環境・エネルギー大国戦略」において要請されている「レアメタル、レアアース等の代替材料などの技術開発の推進」に応える技術としても大いに期待される。

また、色素増感太陽電池では一般に、対極(陽極)にレアメタルである白金を用いるため、増感色素同様、供給リスクや資源枯渇の問題、低コスト化の障害にもなっている。そこで、本研究開発では上記色素材料とともに白金を用いない対極材料を開発し、色素増感太陽電池のさらなる低コスト化を図る。

また、色素増感太陽電池には構成部材の一つに電解質があり、上記の新規色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させるための手段の一つとして、上記増感色素に適した新規の電解質を開発することがあげられる。電解質は一般に電解質を溶解した溶液であるため、デバイス化においては電池や液晶素子などと同様に漏液による劣化が問題となる。そのため、近年では電解質を固体にしたものが開発されている。そこで、本研究開発では、漏液の問題を解消する目的と合わせて新規の固体電解質の開発を行う。

1-2. 研究体制



1-3 研究成果の概要

今回、「レアメタルフリー色素増感太陽電池用高機能材料の開発」を目的として以下の項目に関して研究を行った。

①. 銅イオンを用いた配位高分子増感色素の高性能化

①-1. 銅イオンを用いた配位高分子の可視領域の吸収強度の増大に関する研究開発

可視領域から近赤外領域まで幅広く強い吸収を有する一連の新規配位高分子の合成に成功した。今回合成した一連の配位高分子に関してはインピーダンス分光測定からそのキャリア輸送特性を明らかにした。また、光電子分光測定を行う事で HOMO のエネルギーレベルを明らかにし、拡散反射スペクトルから HOMO-LUMO ギャップを見積もった。また、これらを用いた色素増感太陽電池を作製し、その光電変換効率を評価した。加えて今回特に、強誘電性を示す半導体 $[\text{Cu}_5\text{Br}_6(\text{n-Pr}_2\text{dte})_2]_n$ の合成に成功した。強誘電性半導体では光励起キャリア寿命が極端に長寿命化するため、励起子の拡散長が長くなり、太陽電池の大幅な高効率化が実現できる。また、Ni ジチオカルバミン酸錯体を含む新規配位高分子の合成にも成功した。Ni の系ではバンドギャップが大きく酸化チタンの伝導帯へ効率良くキャリア注入を行う事ができる。

①-2. 銅イオンを用いた配位高分子の高耐熱性化に関する研究開発

耐熱性の向上を目指し低沸点溶媒を含まない配位高分子の開発を試みたところ、今回新たに $[\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{I}_3(\text{Pip-dte})_4]_n$ の合成に成功した。この配位高分子は光吸収ユニットと電荷輸送パスとが分離した光増感材料として理想的な構造を有していた。ただし、実際に色素増感太陽電池の増感色素として応用したところ、LUMO のエネ

ルギー準位が酸化チタンの伝導帯よりも低かったために、光電変換効率の向上は実現できなかった。また、この配位高分子をバルクヘテロ型太陽電池の増感色素として応用したところ、変換効率の向上が確認された。その他にも今回、ビシンコニン酸を用いた銅錯体を合成し、その光電変換特性を評価した。

②. レアメタルフリー色素増感太陽電池用周辺材料の開発

②-1. 白金フリー高効率対極材料の開発

白金に代わる対極材料として PEDOT-TMA の有用性を実証した。特に PEDOT-TMA を用いたときの素子構造の最適化を行い、光電変換特性を改善することができた。ただし、高伝導性 PEDOT-PSS に関しては輸入禁止になってしまったため、今回実験を行うことができなかった。

②-2. 新しい固体電解質の探索

新しい固体電解質として P3HT と PCBM からなるバルクヘテロ型レイヤーが有用であることが明らかとなった。また、レーザーアブレーション法による配位高分子の微粒子化と静電スプレー法による成膜技術を色素増感太陽電池へと応用することで、開放電圧とフィルファクターが増大し、比較的高効率な素子が作製できることを見いだした。

②-3. 新規固体電解質前駆体の開発

新規固体電解質前駆体としてチオエーテル基を有する有機物が配位したヨウ化銅(I)の多核錯体を合成した。

1-4 当該研究開発のプロジェクト連絡窓口

ヤマナカヒューテック株式会社 八木工場 弥富 英紀

連絡先 TEL: 0771-42-5001 FAX: 0771-42-5987

第2章 研究

2-1 研究開発の目標と課題

第1章の研究目標を達成するために、具体的には下記のサブテーマの課題に沿って研究開発に取り組んだ。

- ①. 銅イオンを用いた配位高分子増感色素の高性能化
 - ①-1. 銅イオンを用いた配位高分子の可視領域の吸収強度の増大に関する研究開発
 - ①-2. 銅イオンを用いた配位高分子の高耐熱性化に関する研究開発
- ②. レアメタルフリー色素増感太陽電池用周辺材料の開発
 - ②-1. 白金フリー高効率対極材料の開発
 - ②-2. 新しい固体電解質の探索
 - ②-3. 新規固体電解質前駆体の開発

2-2 研究開発の内容

①. 銅イオンを用いた配位高分子増感色素の高性能化

①-1. 銅イオンを用いた配位高分子の可視領域の吸収強度の増大に関する研究開発

副総括研究代表者らがこれまで独自に開発してきた本研究開発の銅イオンを含む配位高分子を増感色素として用いた色素増感太陽電池は、従来のルテニウム錯体を用いたものより変換効率が低いという問題がある。そのため、本研究開発の銅イオンを含む配位高分子を従来のルテニウム錯体の代替増感色素として実用化するためには、変換効率向上のための当該増感色素の高性能化が必要不可欠の課題である。高性能化の具体的な内容としては、可視領域の吸収強度の更なる増大とキャリア輸送特性の向上を実現させることで、この配位高分子を増感色素として使用した色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させる。これまでの研究で銅(II)イオンとジチオカルバミン酸誘導体を組み合わせることで、可視領域に強い吸収を示す錯体が合成できることが明らかになっている。そこで、カルボキシル基を置換基としてもつジチオカルバミン酸誘導体を新たに合成し、その配位子を用いた銅錯体を色素増感太陽電池の増感色素とすることで太陽電池の高効率化を実現する。

①-2. 銅イオンを用いた配位高分子の高耐熱性化に関する研究開発

色素増感太陽電池は一般に、図 1 に示したプロセスにより作製される。一方、本研究開発の銅イオンを含む配位高分子を増感色素として用いた色素増感太陽電池は酸化チタン成膜時に酸化チタンの前駆体となる酸化チタンペーストに増感色素を混合して成膜した後焼成処理することにより作製した方が良好な特性が得られ、作製プロセスの短縮にも有効であることが今までの研究からわかっている。そして、この際の焼成処理温度を上昇させることで効率を向上できるため、その高温の焼成温度に耐えられる配位高分子を新たに開発する必要がある。そこで、現在配位高分子骨格に組み込まれているアセト

ニトリルをよりベンズニトリルなどの高沸点配位子に変えることで、耐熱温度を上昇させ、本研究開発のレアメタルフリー色素増感太陽電池の変換効率をより高いものになるようにする。

②. レアメタルフリー色素増感太陽電池用周辺材料の開発

②-1. 白金フリー高効率対極材料の開発

副総括研究代表者らのこれまでの研究で、PEDOT-TMA を透明電極 ITO 上にスピコートした電極を陰極として用いると、白金電極を用いた場合とほぼ同じ変換効率を実現できることを見いだしている。このことは、レアメタルである白金を用いずに安価に素子を作製できることを意味している。そこで本研究課題ではより高伝導性 PEDOT-TMA 膜の作製法の開発や PEDOT-TMA に代わる新たな導電性ポリマーを探索することでレアメタルフリーの対極(陽極)作製技術を開発する。

②-2. 新しい固体電解質の探索

色素増感太陽電池の固体電解質としてはこれまで、ヨウ化銅(I)や臭化銅(I)の他に、有機 p 型半導体材料である P3HT や PEDOT-TFSI が有用であることが報告されている。ただし、実際固体電解質の探索はそれほど積極的には行われておらず、ヨウ素系電解液を超えるものは開発されていない。しかしながら、実用化を行う上では溶液系の素子を用いることは耐久性などを考慮した場合、致命的であり、新たな固体電解質の開発が期待されている。そこで、本研究では、P3HT や PEDOT などの有機 p 型半導体材料にヨウ素もしくは PCBM などのアクセプター分子をドープした系で導電性の向上を実現し、固体電解質へと応用する。また、下記のサブテーマ2-3で合成した新たなヨウ化銅前駆体を用いて固体電解質の成膜性の改善を行い、変換効率を向上させる。

②-3. 新規固体電解質前駆体の開発

最も一般的な固体電解質はヨウ化銅(I)があるが、以前実際ヨウ化銅(I)を酸化チタン上に成膜し色素増感太陽電池を作製したところ、成膜性が非常に悪く、リーク電流が流れてしまったため、太陽電池として動作しなかった。従って、ヨウ化銅(I)を色素増感太陽電池の固体電解質として利用するためには成膜性の向上は重要な課題の一つである。そこで本研究では成膜性を向上させるために種々の有機溶媒に可溶性な新たな前駆体を合成し、それらを用いることで成膜性の向上と変換効率の改善を実現する。具体的にはチオエーテル基を有する有機物が配位したヨウ化銅(I)の二核錯体などを考えている。

2-3 研究開発の成果

①. 銅イオンを用いた配位高分子増感色素の高性能化

①-1. 銅イオンを用いた配位高分子の可視領域の吸収強度の増大に関する研究開発

本研究では色素増感太陽電池へと応用することでより高効率な光電変換特性を示す配位高分子を新たに開発することを目的に新規配位高分子の合成をおこなった。その過

程でいくつかの配位高分子を新たに合成し、その物性測定を行った。以下のまず初めに本プロジェクトのきっかけとなったヘキサメチレンジチオカルバミン酸誘導体 (Hm-dtc⁻) を配位子とした配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{Hm-dtc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (X = Br (**1a**), X = I (**1b**)) の構造、物性、およびそれらを用いた色素増感太陽電池の製法と光電変換特性を記した後、今回新たに合成した新規配位高分子のうちいくつかの結晶構造やその物性を記す。

(i) $\text{Cu}(\text{Hm-dtc})_2$ を用いた一次元配位高分子

図2に混合原子価一次元配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{Hm-dtc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (Hm-dtc = hexamethylene-dithiocarbamate; **1a**) の結晶構造とそのインピーダンス特性、およびマイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度 (FP-TRMC) の測定結果を示す。この配位高分子はジチオカルバミン酸銅二価単核ユニット $\text{Cu}(\text{Hm-dtc})_2$ の磁気軌道と架橋している銅一価二核ユニット $\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ の HOMO のエネルギー

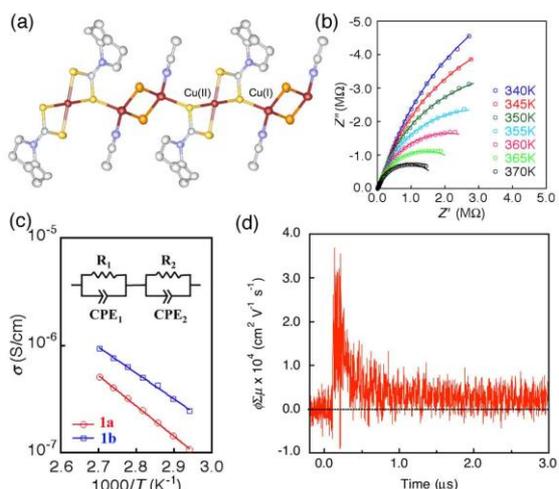


図2, 混合原子価配位高分子の構造とキャリア輸送特性

レベルが近接しているために、ナローバンドを形成し、そのため金属イオン間の強い磁氣的相互作用と高いキャリア輸送特性を実現している。図2(c)は配位高分子 **1a** および架橋しているハロゲンをヨウ素イオンで置き換えた配位高分子 **1b** のインピーダンスのフィッティングより得られたバルク伝導度の温度依存性である。どちらも熱活性型の挙動を示し、配位高分子としては比較的小さな活性化エネルギーをもっている。更に

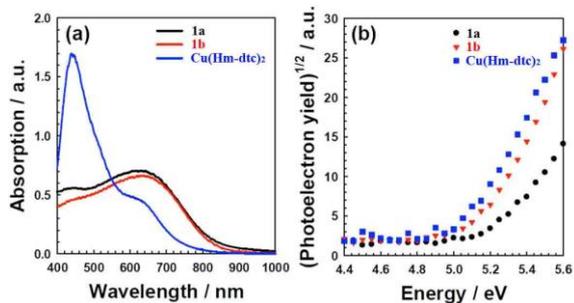


図3, 配位高分子 **1**, **2** および単核錯体の紫外可視吸収スペクトル (a) と光電子分光スペクトル (b)

更に FP-TRMC の測定 (図2(d)) から配位高分子 **1a** に関して、そのキャリア移動度 $\Sigma \mu$ を見積もった結果、 $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と有機トランジスタや有機太陽電池に利用される代表的な有機半導体と同程度の高いキャリア移動度を有することが明らかになった。ただし、これらの化合物は常誘電体であり、誘電率は通常の金属錯体と同程度であった。

光電子分光測定によって得られた金属錯体の光電子強度を図3(b)に示す。配位高分子 **1a**, **1b**, および単核錯体 $\text{Cu}(\text{Hm-dtc})_2$ の HOMO のエネルギーレベルは、それぞれ -5.20 eV , -5.10 eV , -4.95 eV である。それらの値は電解液 (4.8 eV) から十分電子

を受け取れる範囲ある。LUMO の値は吸収スペクトルの吸収端より見積もり、それぞれ -3.72 eV、 -3.62 eV、 -3.50 eV であった。それらのエネルギーレベルは、酸化チタン TiO_2 の価電子帯 ECB に対して十分適合しており、色素からの電子注入が可能である事を示している。

この配位高分子および比較としての単核銅錯体を用いて色素増感太陽電池 (DSSCs) を作製し、その光電変換特性を明らかにした。その DSSCs の作製法を以下に示す。まず、低温焼結用酸化チタンペーストはペクセル・テクノロジーズ株式会社より購入した。この酸化チタンペースト 0.1ml に 0.3mol の配位高分子

$[\text{Cu}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{Hm-dtc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**1a**) and I (**1b**)) を乳鉢の中で直接混ぜ合わせ、透明電極 (ITO) 上に $50\ \mu\text{m}$ の厚さに塗布した。この電極を 50 度で 30 分間乾燥させ陽極とした。陰極は透明電極 ITO 上に PEDOT-TMA を 3 回スピコートし、乾燥させることで作製した。電解液は溶媒としてのポリエチレングリコール 200 に $0.5\ \text{mol/L}$ のヨウ化リチウムと $0.005\ \text{mol/L}$ のヨウ素を溶かして調製した。作製した陽極と陰極を $50\ \mu\text{m}$ のスペーサーを挟んで貼り合わせ、電極の間に上記の電解液を注入し、太陽電池を作製した。太陽電池の評価はソーラーシミュレーターを用いて行った。 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (AM 1.5) の光を照射しながら電流密度-電圧特性を測定した。図4(a)は配位高分子 **1a**、**1b**、および単核錯体を用いた DSSCs の光電流密度-電圧 ($J-V$) の曲線を示している。銅の一価二価の配位高分子と単核錯体を用いた色素増感太陽電池 (DSSCs) を比べると、短絡電流密度と開放電圧に明確な違いが観測された。得られた太陽電池の特性パラメーター、 J_{sc} 、 V_{oc} 、フィルファクター (FF) および光電変換効率 (PCE, η) は Table 1. にまとめた。錯体 **1a** を用いた DSSCs の J_{sc} 値は、錯体 **1b** を用いた DSSCs のものよりわずかに高い値を示した。これは図1a で示した吸収スペクトルの結果と比較しても矛盾がない。配位高分子 **1a** と **1b** を用いた DSSCs は、単核錯体と比較して、短絡電流密度が増大していることがわかる。これは、配位高分子 **1a** と **1b** の LUMO レベルが TiO_2 の価電子帯 E_{CB} により近いことに起因している。また、配位高分子 **1a** と **1b** を用いた DSSCs の V_{oc} 値は $0.50\ \text{V}$ であり、単核錯体より小さい。これは配位高分子 **1a** と **1b** を用いた DSSCs において価電子帯 ECB のエネルギーレベルが低下したことによると考えている。

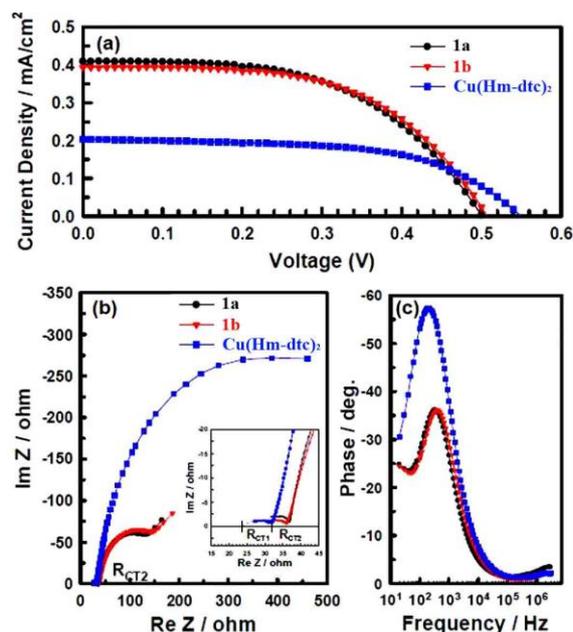


図4, 配位高分子 **1a**, **1b** および単核錯体を用いた色素増感太陽電池の電流電圧特性 (a) とインピーダンス特性 (b) (c)

Dye*	J_{sc} /mAcm ⁻²	V_{oc} /V	FF /-	η /%	τ /ms
1a	0.41	0.50	0.53	0.11	0.51
1b	0.39	0.50	0.56	0.11	0.41
単核	0.20	0.55	0.58	0.06	0.84

Table 1, Hm-dtc 配位子をもちいた金属錯体の DSSCs の光電変換特性

(ii) Cu(3,5-DmPip-dtc)₂ を用いた新規二次元配位高分子

単核銅二価錯体 Cu(3,5-DmPip-dtc)₂ (図5) 臭化銅(II)をクロロホルム/アセトン混合溶媒中で反応させることで二次元シート構造を有する新規混合原子価配位高分子 [Cu^I₃Cu^{II}Br₃(D3,5-DmPip-dtc)₂]_n (**2**) を合成した。その配位高分子の結晶構造を図6に示す。銅二価錯体 Cu(3,5-DmPip-dtc)₂ を臭化銅(I)が架橋することで二次元シート構造を形成している。この化合物の電気伝導特性をインピーダンス分光法にて測定したところ、室温での電気伝導度(σ_{300K})は 7.78×10^{-8} S/cm、また 0.51eV という比較的小さな活性化エネルギー(E_a)をもつ半導体であることが明らかとなった(図7)。

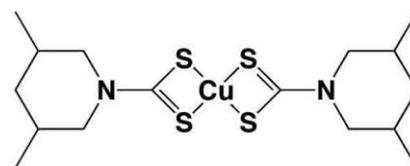


図5, Cu(3,5-DmPip-dtc)₂

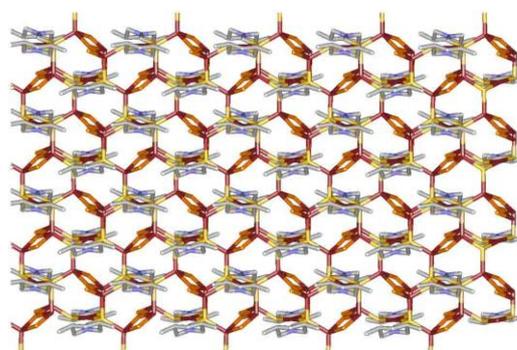


図6, 二次元配位高分子 **2** の構造

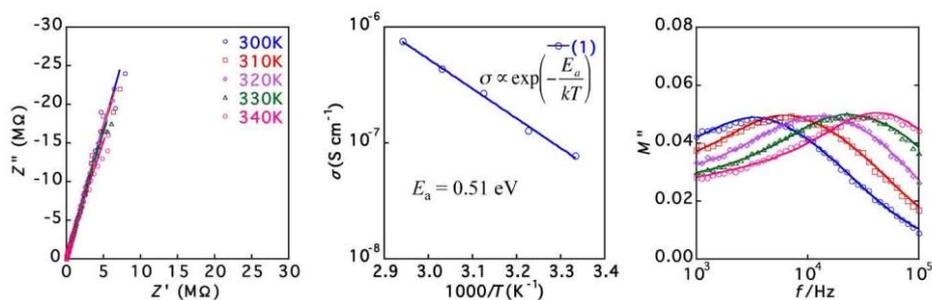


図7, 配位高分子 **2** の電気伝導特性

この配位高分子を用い、上記の Hm-dtc の場合と同様の方法で色素増感太陽電池を作製し、その光電変換特性を測定した結果を図8に記す。図8の青で示したプロットが配位高分子 **2** の光電流-電圧特性で、黒が上記の配位高分子 **1**、赤が三次元骨格を有する配位高分子 [Cu^I₄Cu^{II}₂Br₄(Pyr-dtc)₄ · CHCl₃]_n の測定結果である。配位高分子 **2** を用いた太陽電池の特性パラメーター、 J_{sc} 、 V_{oc} 、フィルファ

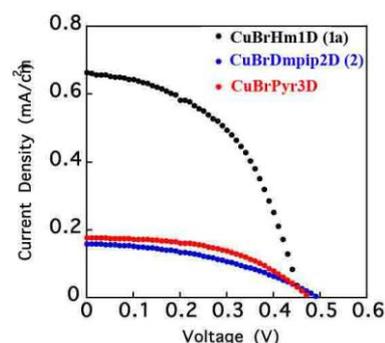


図8, 配位高分子を用いた

DSSCs の光電流特性

クター (FF) および光電変換効率 (PCE, η) は、それぞれ 0.159 mA/cm^2 、 0.493 V 、 0.410 V 、 0.033% であり、 Hm-dtc を用いた配位高分子 **1** よりも変換効率が低下することが明らかとなった。これはこの配位高分子が二次元構造をとることでバンドが広がり、電気伝導度が向上した反面、LUMO (伝導体) のエネルギーレベルが低下してしまったため、効果的に酸化チタンへの電流注入ができなかったためであると考えている。

(iii) 新規強誘電性配位高分子

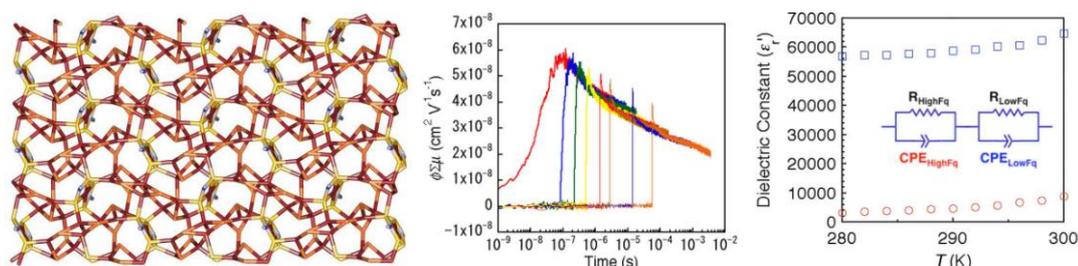


図 9, $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_6(n\text{-Bu}_2\text{dtc})_2]_n$ の結晶構造 (左)、過渡伝導度 (中)、誘電率の温度依存

本研究ではこれまで、混合原子価二次元配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_6(n\text{-Bu}_2\text{dtc})_2]_n$ (**3**) がアモルファスシリコンに匹敵する高いキャリア移動度を示し、更に強誘電的性質も示すことを見いだしてきた (図 9)。従来キャリア移動特性と強誘電性は相容れない性質である。しかしながらこの配位配位高分子では骨格内の銅イオンの変位による強誘電性とナローバンド形成による高いキャリア移動特性とが共存している。この強誘電性は太陽電池において革新的な結果をもたらすと考えている。すなわち、光励起によって生じる励起子とは、光誘起によって生じたホールと電子がお互いクーロン力によって引き合っている状態にある。このときその骨格の誘電率が大きければ大きいほどクーロン力は弱められ励起子ボア半径は大きくなる。通常有機半導体材料では誘電率 ϵ は 5 以下であるが、上記の配位高分子の室温における誘電率 ϵ は 65000 である。すなわち、単純にはホールと電子の間に働くクーロン力は通常有機半導体の $1/130000$ 以下であり、励起子ボア半径は飛躍的に大きくなるはずである。この励起子ボア半径の増大は励起子の再結合を抑制するため励起子の長寿命化を引き起こす。一般的に励起子ボア半径が小さい時は生成したホールと電子の再結合により励起子は瞬時に失活してしまうが、励起子ボア半径が大きな強誘電体においてはホールと電子の再結合が抑制され、励起子寿命が増大する。上記の配位高分子の励起子寿命が極めて大きいことがマイクロ波空洞吸収法を用いた過渡伝導度測定 (FP-TRMC) から既に明らかになっている。通常、光誘起によって生成したキャリアは 1μ 秒以内でほとんど失活してしまうが、上記の強誘電性配位高分子では励起子寿命が極めて長く 1 秒経過してもすべてのキャリアは失活して

いない。すなわち、励起子寿命は最低でも 1000 倍以上は大きくなっている事を示している。このような強誘電性配位高分子を太陽電池材料として用いた場合、光照射によって生成した励起子がほとんど失活しないため、有機半導体層の膜圧を大きくする事ができ、そのため光吸収効率を増大させることができる。従って、このような強誘電性半導体を用いた太陽電池では変換効率の飛躍的な改善が期待できるものと期待してる。ただし、上記の配位高分子はバンドギャップ (HOMO-LUMO ギャップ) が 0.5eV 以下と非常に小さく、このため太陽電池へと応用した場合、開放電圧 V_{oc} が小さくなりすぎてしまい、高い光電変換特性は期待できない。従って、よりバンドギャップの大きな強誘電性配位高分子を新たに合成する必要がある。今回、 $\text{Cu}(\text{Pip-dtc})_2$ と臭化銅(I)をベンズニトリル/クロロホルム/アセトン溶媒中で反応させたところ、強誘電性を示しなおかつ比較的大きなバンドギャップを有する二次元配位高分子 $[\text{Cu}^I_6\text{Cu}^{II}\text{Br}_6(\text{Pip-dtc})_2]_n$ (4)を合成した。その構造を図 1 0 に示す。この化合物は銅二価単核ユニット $\text{Cu}(\text{Pip-dtc})_2$ が臭化銅(I)に架橋された二次元シート構造を有している。この骨格の中にディスオーダーした銅一価イオンが存在し、この銅一価イオンの電場に対する変位が強誘電性発現の起源になっているものと考えている。図 1 1 は

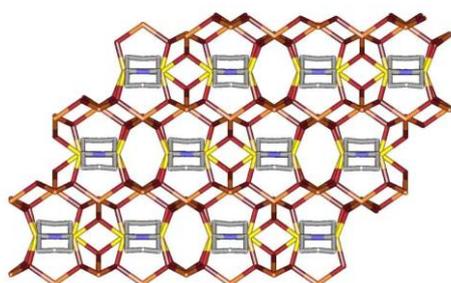


図 1 0, 配位高分子 4 の結晶構造

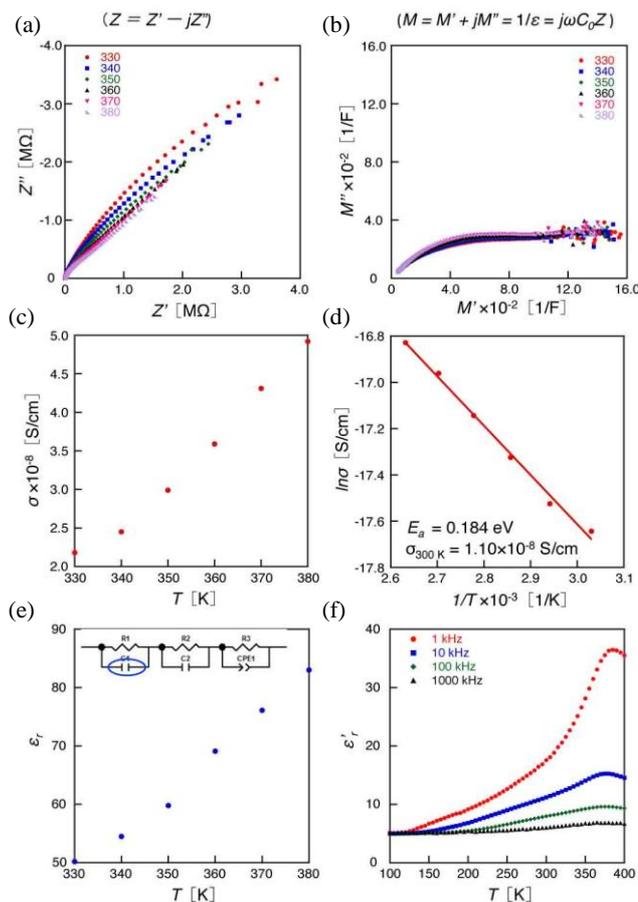


図 1 1, 配位高分子 4 のインピーダンス特性

配位高分子 **4** のインピーダンス特性である。図 1 1 (a) はインピーダンスのコールコールプロットで、低周波側の抵抗成分およびキャパシタ成分に起因する円弧の一部が見えている。図 1 1 (b) はモジュラスのコールコールプロットで、2つの円弧の一部が観測されていること

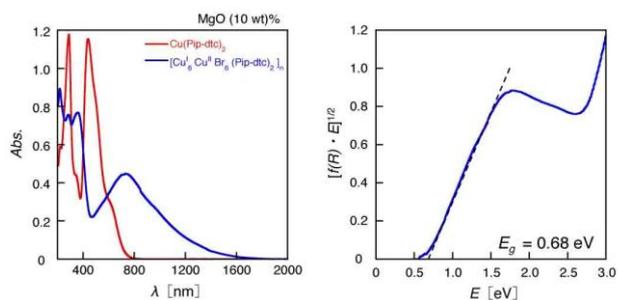


図 1 2, 配位高分子 **4** の拡散反射スペクトル

から最低でも 2 成分以上の電場に応答する成分が存在していることを示している。このとき右側の円弧は高周波側の応答に相当し、円弧の半径は温度変化によって一定であるが、左側の低周波側の円弧は温度変化に対し、その半径が変化している。すなわち、低周波側の円弧は誘電応答に起因する応答であり、この物質内のディスオーダーした銅イオンの変位に起因する応答であることが推察される。実際、図 1 1 (e) の等価回路を用いてフィッティングしたところ、330K から 380K の温度領域でインピーダンス特性をうまく表すことができ、このことから最も高周波側の応答がバルク抵抗に起因する応答、真ん中の周波数の応答が粒界抵抗に起因する応答、最も低周波数側の応答が骨格の銅イオンの変位に起因する応答であると結論づけた。このとき、バルクサンプルの室温での伝導度(s)は 1.1×10^{-8} S/cm であり、0.18 eV と比較的小さな活性化エネルギー (E_a) をもつ半導体であることが明らかになった。また、図 1 1 (e) と (f) は誘電率が温度の上昇に伴い増大していることを示しており、このことからこの物質は強誘電性的な挙動を示す半導体であることが明らかとなった。また、図 1 2 (a) に配位高分子 **4** および単核錯体 Cu(Pip-dtc)_2 の拡散反射スペクトル、図 1 2 (b) は $[f(R) \cdot E]^{1/2}$ をエネルギー (E) に対してプロットした図である。図 1 2 (a) から吸収は可視から近赤外領域まで裾が広がっており、非常に幅広い領域での強い吸収を示す化合物であることが理解できる。また、図 1 2 (b) からバンドギャップ (HOMO-LUMO ギャップ) を見積もることができる。得られたバンドギャップは 0.68 eV であり、このことから上記の配位高分子 **3** よりも大きなバンドギャップを有しており、このことから太陽電池材料として応用することで高い開放電圧 V_{oc} が期待できる材料であることが明らかとなった。

また、最近ジプロピルジチオカルバミン酸 (Pr_2dtc^-) を配位子とした銅二価錯体と臭化銅 (II) をクロロホルム/アセトン溶媒中で反応させることで

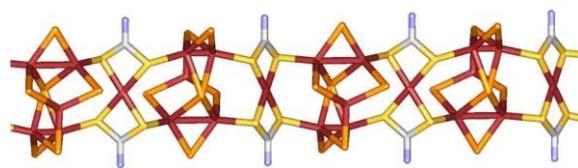


図 1 3, 一次元配位高分子 **5** の結晶構造

上記と同様のディスオーダーした銅イオンを含む一次元配位高分子 $[\text{Cu}_5\text{Br}_6(m\text{-Pr}_2\text{dtc})_2]_n$ (5)の合成に成功した(図13)。これまでの一連の研究で、バンドギャップを大きくするには一次元系骨格を有する方が有利であることが明らかになってきており、このことからこの系は比較的大きなバンドギャップを有する強誘電性半導体であり、太陽電池材料として非常に興味深い材料である。ただし、この配位高分子に関しては今のところ物性測定には至っていない。

(iv) Ni ジチオカルバミン酸錯体を用いた新規配位高分子

これまでの一連の研究で Cu ジチオカルバミン酸錯体を用いた配位高分子では比較的高いキャリア輸送特性と可視領域での強い吸収を示す反面、結晶構造における次元性が高くなるとバンドギャップが小さくなりすぎてしまうために、太陽電池の材料としては不向きであることが明らかになってきた。そこで、バンドギャップの減少を抑える目的で Ni ジチオカルバミン酸錯体を出発原料とした配位高分子の合成にも取り組んだ。以下、その結果を記す。

ヘキサメチレンジチオカルバミン酸 (Hm-dtc⁻)を配位子としたニッケル単核錯体と臭化銅(I)もしくはヨウ化銅(I)を反応させることで、銅錯体で得られた配位高分子 **1a**

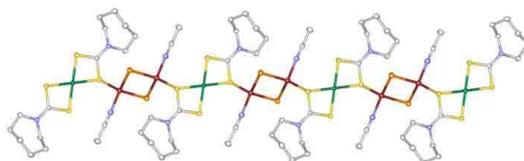


図14, 配位高分子 6a の結晶構造

および **1b**と同様の結晶構造を有する配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{Hm-dtc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (X = Br (**6a**), X = I (**6b**))を得た。これらの化合物はニッケル(II)ジチオカルバミン酸の単核ユニット $\text{Ni}(\text{Hm-dtc})_2$ が $\text{CuX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ の銅一価二核ユニットにより架橋された一次元構造を形成している。

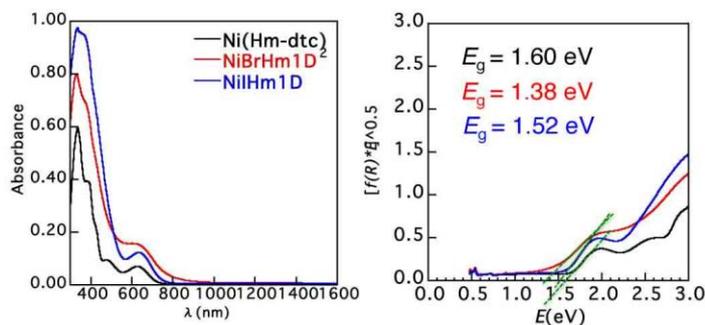


図15, 配位高分子 6 の拡散反射スペクトル

図15に配位高分子 **6a** (NiBrHm1D)、**6b** (NiIHm1D)、単核錯体 $\text{Ni}(\text{Hm-dtc})_2$ の拡散反射スペクトルを示した。可視領域の吸収の吸収強度は銅錯体の場合に比べて小さくなっているものの、バンドギャップは配位高分子 **1a**と同程度の大きさであった。図16は **6a** の電気伝導度の温度依存性である。ただし、この化合物は非常に伝導度が悪く、

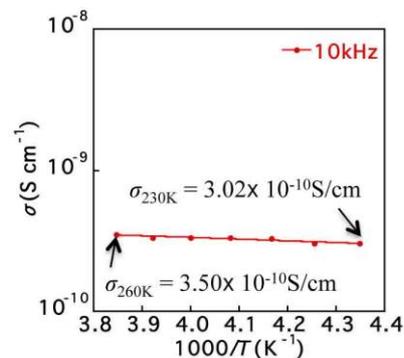


図16, 配位高分子 **6a** の伝導特性

他の銅錯体同様の等価回路を仮定したフィッティングは行うことができなかったため、今回誘電率の虚部から電気伝導度を見積もったものをプロットした。このとき、電気伝導度は非常に小さく、260Kにおける伝導度は 3.5×10^{-10} S/cm であった。また、傾きから外挿し 340K における伝導度を見積もったところ 4.1×10^{-10} S/cm と **1a** よりも3桁低い伝導度を示すこ

とが明らかになった。これら配位高分子を用いて色素増感太陽電池を作製した。その結果を図17およびTable 2に示す。これら Ni ジチオ

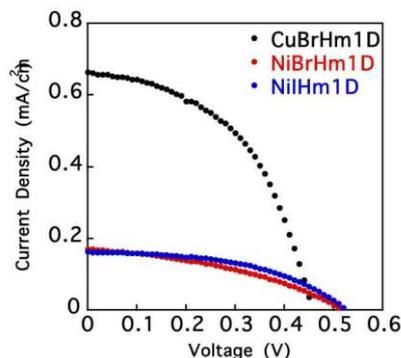


図17, 配位高分子を用いた DSSCs の光電流特性

	CuBrHm	NiBrHm	NiHm
Jsc (mA/cm ²)	0.663	0.171	0.163
Voc (V)	0.457	0.519	0.527
Fill factor	0.492	0.387	0.489
PCE (%)	0.149	0.034	0.041
E _g (eV)	1.5	1.4	1.5
σ _{340K} (S/cm)	1.07x 10 ⁻⁷	4.07x 10 ⁻¹⁰	

Table 2, 配位高分子を用いた DSSCs の光電流特性

カルバミン酸配位高分子 **6a**、**6b** を用いた DSSCs は **1a** よりも短絡電流密度 J_{sc} が小さいものの、配位高分子 **2** や CuBrPyr3D を用いた DSSCs と同程度の短絡電流密度 J_{sc} および光電変換効率(PCE)をもつことが明らかになった。すなわち、Ni ジチオカルバミン酸を用いた配位高分子は Cu の場合に比べ、可視領域の吸収が小さく、電気伝導度も低いにも関わらず、バンドギャップを制御し、LUMO のエネルギーレベルを最適化することで、より高効率な DSSCs が作製可能であることを示している。

上記の配位高分子の他にも最近3次元構造を有する新規 Ni 配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{Hm-dtc})_2]_n$ (**7**)の合成に成功した。同様の結晶構造を有する Cu 配位高分子は既に得られており、この配位高分子はバンドギャップが小さく非常に高い伝導度を有している。今回、新たに合成した配位高分子は高い伝導性は期待できないがバンドギャップが大きく、色素増感太陽電池の増感色素として利用できるものと考えている。現在、その物性測定および DSSC への応用には至っていないが、今後これら一連の Ni を用いた配位高分子に関しても DSSCs の増感色素としての可能性を探索していく。

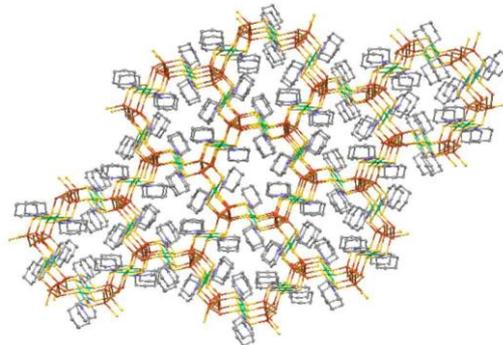


図18, 配位高分子 **7** の結晶構造

①-2. 銅イオンを用いた配位高分子の高耐熱性化に関する研究開発

(i) 低沸点溶媒を含まない新規一次元配位高分子の合成

上述したとおり、これまでのこれまでの我々の研究で最も高効率な DSSC は $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{Hm-dtc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (X = Br (**1a**) and I (**1b**)) を増感色素として用いた場合

に得られている。ただし、この化合物は低沸点なアセトニトリル(CH₃CN)を骨格に含んでいるため、低温焼結用酸化チタンペーストに混合し、配位高分子の分解温度より低い50度で焼結することで光電極を作製している。ただし、本来この低温焼結用酸化チタンペーストにおける最適な焼結温度は 120 度であり、より高効率な太陽電池を作製するためには低沸点なアセトニトリルではなく、プロピオニトリルやベンゾニトリルなど高沸点の溶媒を含む、あるいは全く溶媒を含まない配位高分子を新たに合成する必要がある。またこのとき、二次元、三次元骨格を有する配位高分子においてはバンドギャップが減少してしまうために、色素増感太陽電池の増感色素としては適さないことがわかっている。従って、一

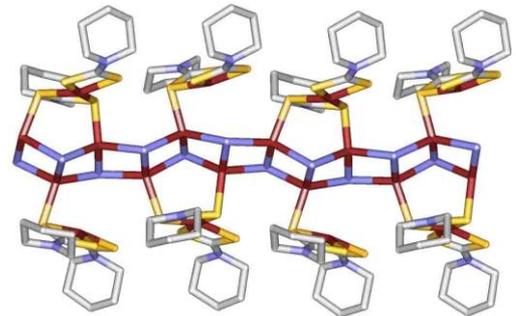


図19, 配位高分子 8 の結晶構造

次元骨格を有し、なおかつ低沸点溶媒を含まない配位高分子の合成を試みた。

本研究では上記の目的を達成するために 1a、1b の合成時にアセトニトリルの代わりにプロピオニトリルもしくはベンゾニトリルを用いた新たな配位高分子の合成を試みた。しかしながら、現在まで目的の配位高分子の単離に至っていない。これまでのところ、Pip-dtc⁻を配位子とした銅二価錯体を原料にプロピオニトリルもしくはベンゾニトリルを用

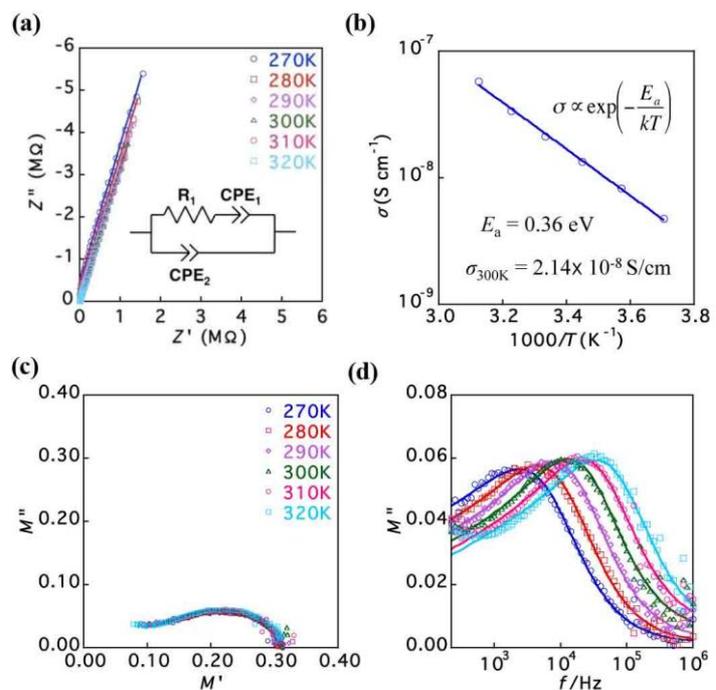


図20, 配位高分子 8 のインピーダンス特性

いて配位高分子の合成を試みたところ、溶媒を含まない新たな一次元配位高分子[Cu^I₃Cu^{II}₂I₃(Pip-dtc)₄]_n (8)が生成することを見いだしている。その結晶構造を図19に示す。この配位高

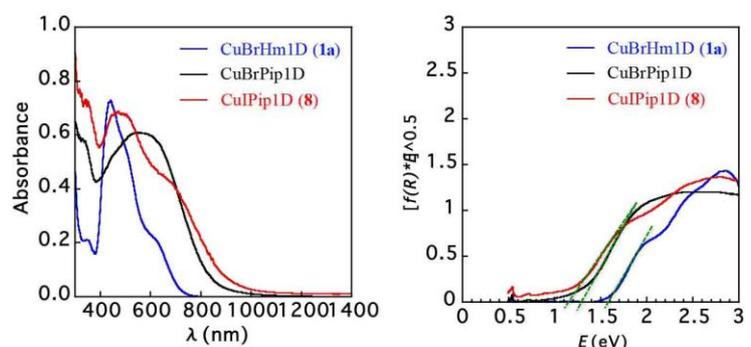


図21, 配位高分子 8 の拡散反射スペクトル

分子はヨウ化銅(I)の一次元ラダーの両端に単核銅二価ユニット $\text{Cu}(\text{Pip-dtc})_2$ がぶら下がった構造を有している。従って、この配位高分子は光吸収ユニットと電荷輸送パスとが分離した光増感材料として理想的な構造を有する。図20に配位高分子 **8** のインピーダンス特性を示す。インピーダンスの測定データを図20(a)の等価回路を用いてフィッティングし、得られた抵抗成分 R_1 を温度に対してプロットしたものが図20(b)である。アレニウス型の温度依存性を

示すことから、この応答が熱活性型の伝導キャリアによるものであることが理解できる。また、図20(c)はモジュラスのコールコールプロットである。円弧の半径は温度変化に対して変化せず、このことから、このインピーダンスの応答が伝導キャリアの応答によるものであることがわかる。図20(d)はモジュラスの虚数部の周波数依存性である。共鳴周波数は温度の上昇に伴い増大し、この共鳴周波数から緩和時間を見積もり、緩和時間のアレニウス

プロットから共鳴している成分の活性化エネルギーを見積もったところ、0.39 eV であった。電気伝導度のアレニウスプロットから見積もった活性化エネルギーは 0.36 eV であり、上記の活性化エネルギーとほぼ一致することから、モジュラスの応答は伝導電子の電場応答成分を観測しているものと考えられる。

また、光電子分光法にて配位高分子 **8** の HOMO のエネルギー準位を見積もったところ、-5.09 eV であった。また、拡散反射スペクトル(図21)より求めたバンドギャップ (HOMO-LUMO ギャップ)は 1.17 eV であることから、LUMO の値は-3.92 eV と見積もることができる。この値は酸化チタンの伝導帯 (-3.8 eV) より僅かに低く、色素増感太陽電池の増感色素としては不向きであることが予想された。実際この配位高分子を色素

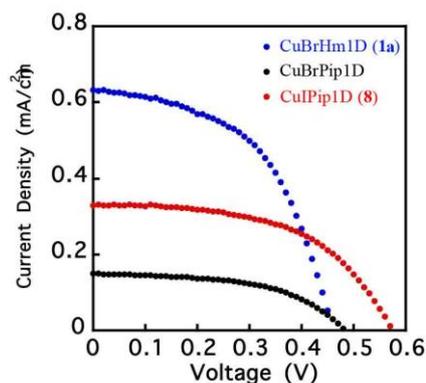


図22, 配位高分子を用いた DSSCs の光電流特性

	CuBrHm1D(1a)	CuBrPip1D	CuIPip1D (8)
Jsc (mA/cm ²)	0.633	0.149	0.329
Voc (V)	0.460	0.482	0.575
Fill factor	0.519	0.527	0.537
PCE (%)	0.151	0.038	0.102
E _g (eV)	1.48	1.3	1.2

Table 3, 配位高分子を用いた DSSCs の光電流特性

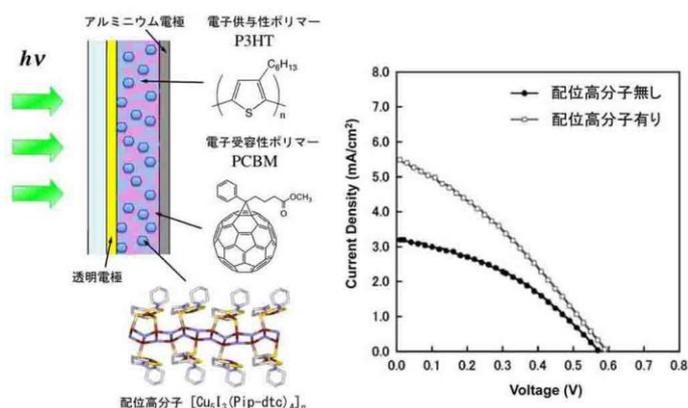


図23, 配位高分子を添加したバルクヘテロ型太陽電池の素子構造と光電変換特性

増感太陽電池の増感色素として利用し、セルを作製したところ、図22に示す光電流特性が得られた。赤で記したプロットが配位高分子 **8** を用いた色素増感太陽電池の光電流特性である。LUMO が酸化チタンの伝導帯より低いため CuBrHm1D (**1**)よりも短絡電流密度は小さいものの、他の配位高分子に比べれば比較的高い光電変換効率 (PCE) を示した。これは可視から近赤外にかけての強い吸収と効率的な電荷輸送を可能にする構造に由来するものと考えている。

また、この配位高分子 **8** をバルクヘテロ型太陽電池の増感色素として利用することで、変換効率が向上することが確認された。図23左は電子供与性ポリマーP3HT と電子受容性分子PCBMからなるバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池に配位高分子 **8** を添加したときのデバイス構造のイメージ図である。配位高分子 **8** を添加することで変換効率は 0.71%から 1.08%へ上昇した。このデバイスにおいて配位高分子の HOMO は P3HT の HOMO よりも低く、また配位高分子の LUMO は PCBM の LUMO よりも高いことから、配位高分子が増感色素として働くことで、光電変換特性が向上したものと考えている。ただし、素子の変換効率を向上させるためにアニールしたところ配位高分子を添加した素子の変換効率はかえって小さくなってしまった。

(ii) 銅錯体による低分子増感色素の開発

本研究では配位高分子以外でも銅錯体を用いて増感色素として機能する分子が新たに開発できないか試みた。具体的には酸化チタン表面に化学結合できるサイトとしてのカルボキシル基を有するビスニコニン酸 (BCA) を配位子とした銅錯体 $[\text{Cu}(\text{BCA})_2]\text{I}_3$ (**9a**)、および BCA とジチオカルバミン酸誘導体が結合した銅錯体 $[\text{Cu}(\text{Bu}_2\text{dte})(\text{BCA})]$ (**9b**) を合成し、それらを増感色素とした DSSCs を作製し、その特性を評価した。それぞれの素子の作成条件、および光電流特性を図24, 図25に示す。どちらの錯体も変換効率はルテニウム錯体 (N719) に比べ極めて悪く、増感色素として

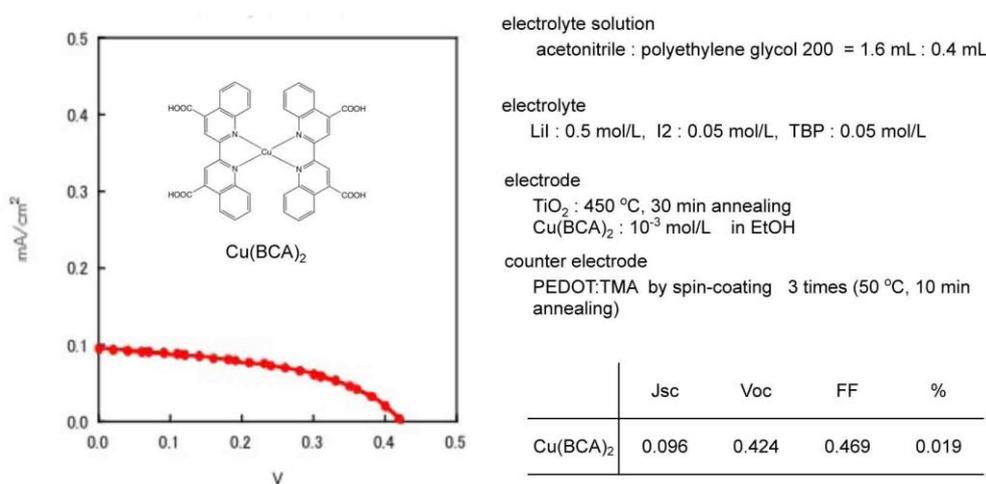


図24, 銅錯体 **9a** を用いた DSSC の光電変換特性

は適していないことが明らかになった。今後この系に関しては、コバルトイオンや鉄イオンを用いて同様の錯体を合成し、増感色素としての可能性を探索する。

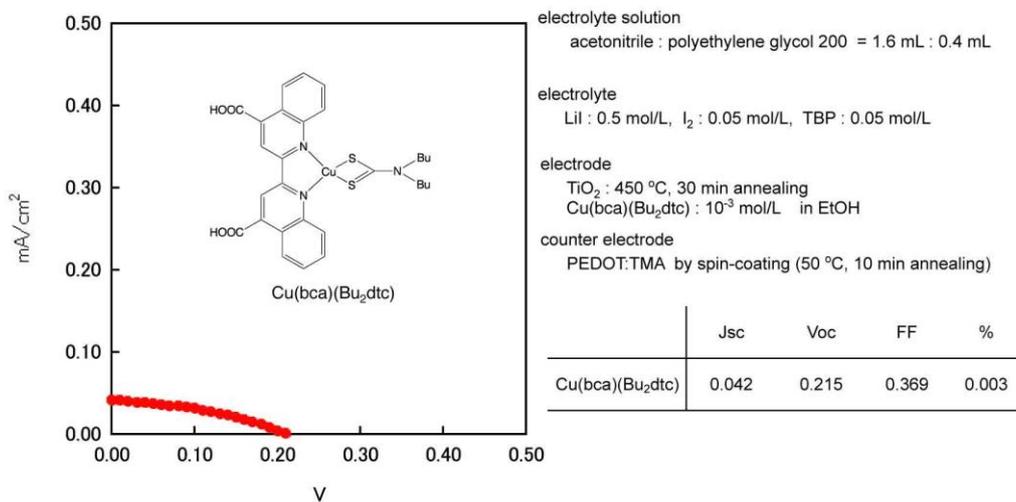


図25, 銅錯体 **9b** を用いた DSSC の光電変換特性

②. レアメタルフリー色素増感太陽電池用周辺材料の開発

②-1. 白金フリー高効率対極材料の開発

副総括研究代表者らのこれまでの研究で、PEDOT-TMA を透明電極 ITO 上にスピコートした電極を陰極として用いると、白金電極を用いた場合とほぼ同じ変換効率を実現できることを見いだしている。このことは、レアメタルである白金を用いずに安価に素子を作製できることを意味している。そこで本研究課題ではより高伝導性 PEDOT-TMA 膜の作製法の開発や PEDOT-TMA に代わる新たな導電性ポリマーを探索することでレアメタ

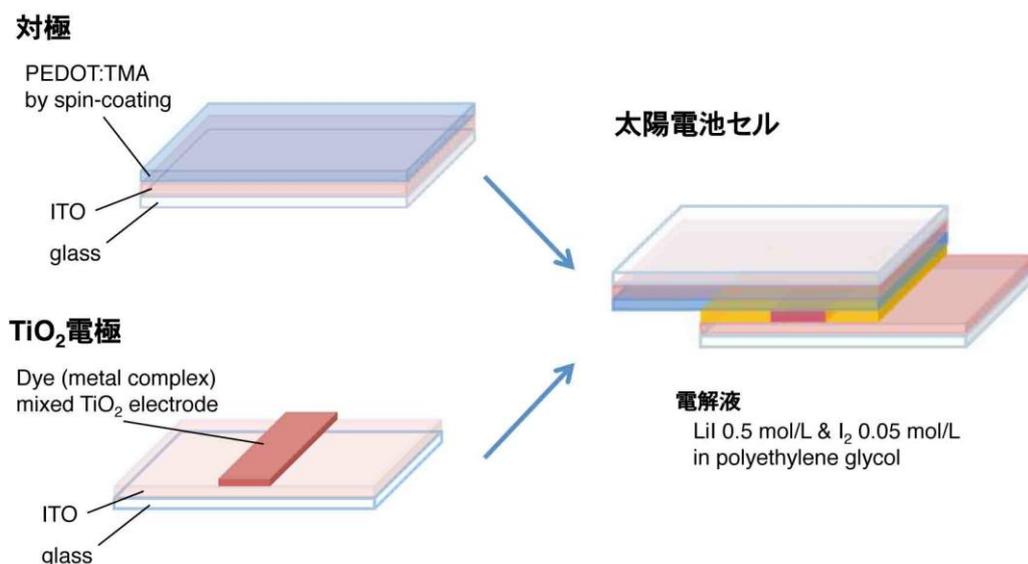


図26, PEDOT-TMA を対極とした DSSCs の素子構造

ルフリーの対極作製技術を開発することを目的とした。

ただし、当初 PEDOT-TMA に代わる導電性高分子として Aldrich Co.より販売している高伝導性 PEDOT-PSS を用いることを計画していたが、いずれの高伝導性 PEDOT-PSS も輸入禁止の薬品となってしまったため、高伝導性 PEDOT-PSS を対極に用いての実験を行うことができなかった。そこで、今回 PEDOT-TMA を用い電極表面の修飾や電解液、酸化チタン電極の表面処理の方法を最適化することで PEDOT-TMA の優位性を実証す

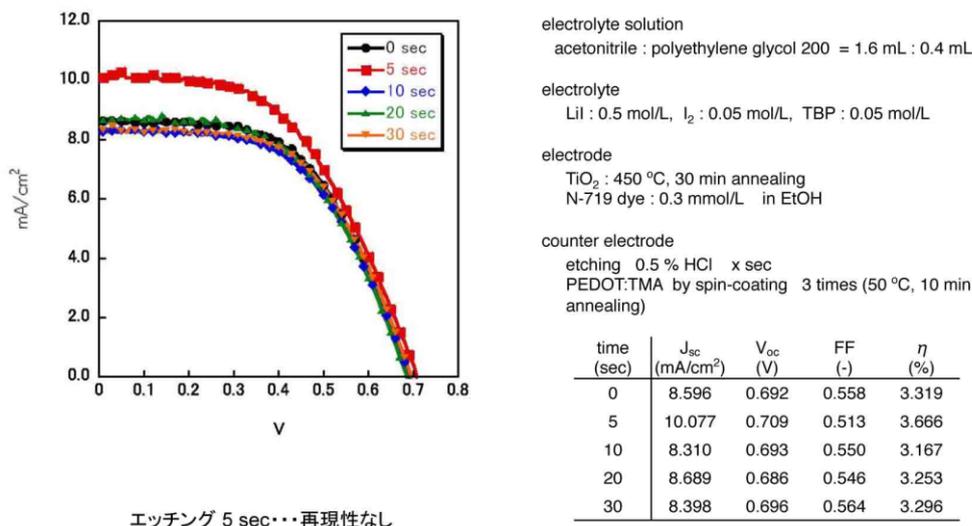


図27, 対極の ITO をエッチング処理した DSSCs の光電変換特性

ることを試みた。

図27は対極の ITO 基板を塩酸でエッチングし、表面荒さ(表面積)を変化させた後、PEDOT-TMA をスピコートすることで作製した対極を用いた色素増感太陽電池の光電変換特性である。今回示したデータでは5分間塩酸エッチング処理したものが短絡電流密度が増大し、光電変換特性が向上しているが、実際いくつかのサンプルに対して実験を行ったところ、再現性良く上記の結果を得ることはできなかった。従って、本実験では塩酸処理による太陽電池特性の向上は実現できなかった。

次に酸化チタン表面の四塩化チタン処理による変換効率の改善を試みた。具体的には図28の様に、焼結した酸化チタン電極上に四塩化チタン溶液を滴下し、20 °Cで 6 h 保温後、ルテニウム色素(N-719 dye)で染色、4-tert-ブチルピリジン(TBP)処理をし、測定を行った。ただし、当初 Aldrich Co.より購入した四塩化チタンを蒸留水で希釈して調製した四塩化チタン水溶液を用いていたが、四塩化チタン水溶液処理することで光電変換特性はかえって低下してしまっていた。そこで、東邦チタニウム株式会社から 0.1 mol/L の四塩化チタン水溶液を購入し実験を行った。ただし、原液の四塩

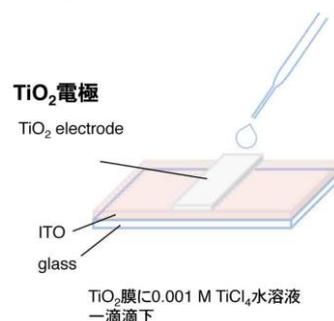


図28, 四塩化チタン処理

化チタン溶液を直接酸化チタン電極に滴下した場合、酸化チタン電極が溶けてしまったので、その希釈水溶液を用いることにした。

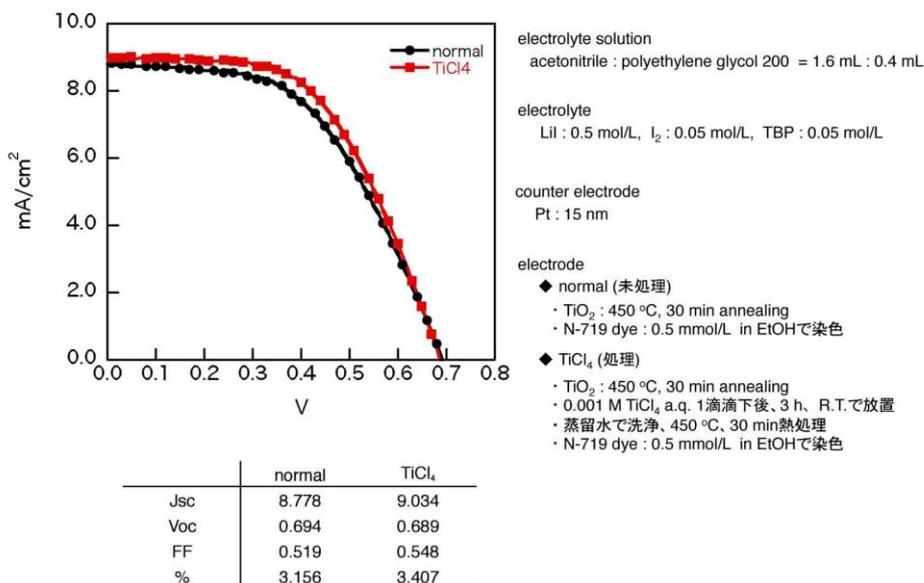


図29, 四塩化チタン処理による DSSCs の光電変換特性の変化

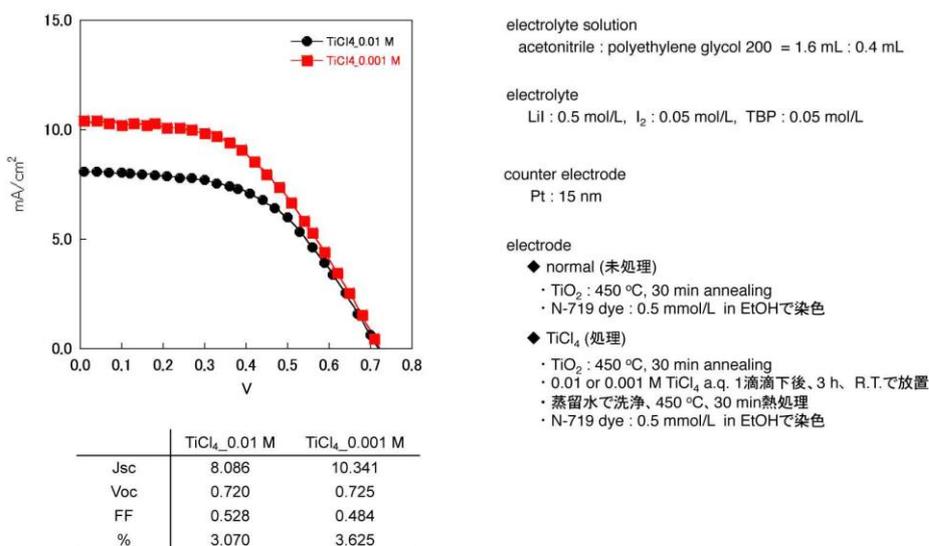


図30, 四塩化チタン水溶液の濃度の違いによる DSSCs の光電変換特性変化

実際の実験条件および結果を図29、図30に示す。図29の実験では 0.001 mol/L の四塩化チタン水溶液を酸化チタン電極上に1滴滴下後、3時間室温で放置し、蒸留水で洗浄後、450度で30分熱処理した。この場合、酸化チタン処理していないものに比べ、フィルファクターが向上することで変換効率は僅かに向上した。次に四塩化チタンの濃度を変えて基板を四塩化チタン水溶液処理したところ、0.001 mol/L の溶液の方が 0.01 mol/L 溶液よりも短絡電流密度が増大し、光電変換効率が上昇することが明らかになった。最終的には図30のように変換効率を 3.6%まで引き上げることができた。

変換効率を更に向上させるため、四塩化チタン処置を行わず、TBP(ターシャリーブチ

ルピリジン)処理のみで効率に変化があるかを確認することを目的に以下の操作を行った。まず、酸化チタン膜を焼成(450 °C, 30 min)後、ルテニウム色素を染色し、2 mol% TBP/アセトニトリル溶液に 15 min 浸した。電解液についても TBP(0.05 mol/L)を添加したもの、

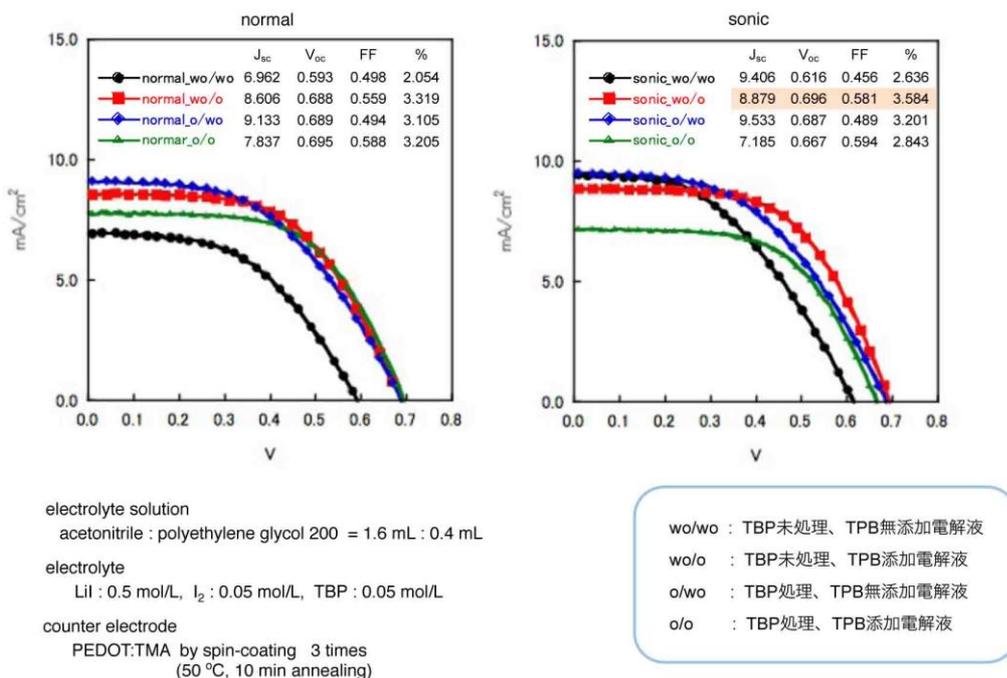


図31, DSSCs の TBP 依存性

不添加のものを作製し、それぞれ測定を行った。その結果、酸化チタン電極の TBP 処理をせず、電解液に TBP を添加した DSSC の効率ももっとも高い光電変換効率を示した。

②-2. 新しい固体電解質の探索

色素増感太陽電池の固体電解質としてはこれまで、ヨウ化銅(I)や臭化銅(I)の他に、有機 p 型半導体材料である P3HT や PEDOT-TFSI が有用であることが報告されている。ただし、実際固体電解質の探索はそれほど積極的には行われておらず、ヨウ素系電解液を超えるものは開発されていない。しかしながら、実用化を行う上では溶液系の素子を用いることは耐久性などを考慮した場合、致命的であり、新たな固体電解質の開発が期待されている。そこで、本研究では、P3HT や PEDOT などの有機 p 型半導体材料にヨウ素もしくは PCBM などのアクセプター分子をドープした系で導電性の向上を実現し、固体電解質へと応用する。また、下記のサブテーマ2-3で合成した新たなヨウ化銅前駆体を用いて固体電解質の成膜性の改善を行い、変換効率を向上させることを目的に研究を行った。以下、それぞれの取り組みに関して詳細を記す。

(i) ヨウ化銅(I)を固体電解質とした DSSCs の作製

本研究では新たな固体電解質を探索するまえに、まずよく知られているヨウ化銅(I)を固体電解質とした DSSCs を作製することを試みた。そのデバイス構造を図32に、太

陽電池特性の測定結果を図33に示す。ルテニウム色素(N719)を担持した光電極をホットプレートで 110°Cに加熱し、その基板の上にアセトニトリルに溶解した CuI を滴下し

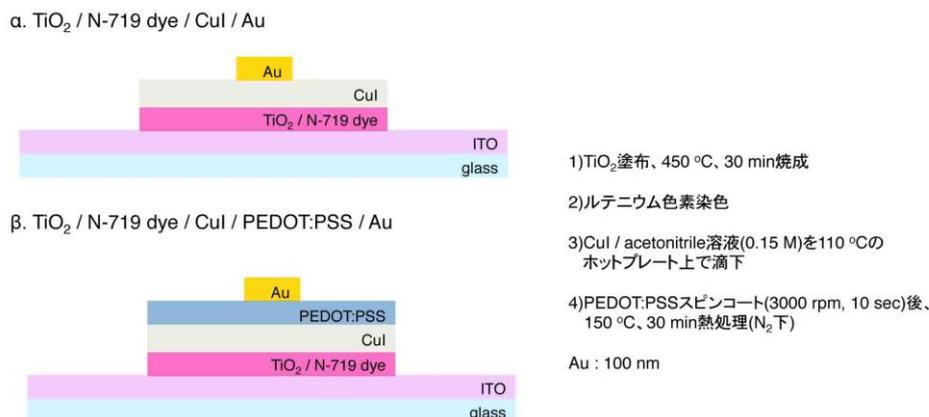


図32, CuI を固体電解質とした DSSCs の素子構造

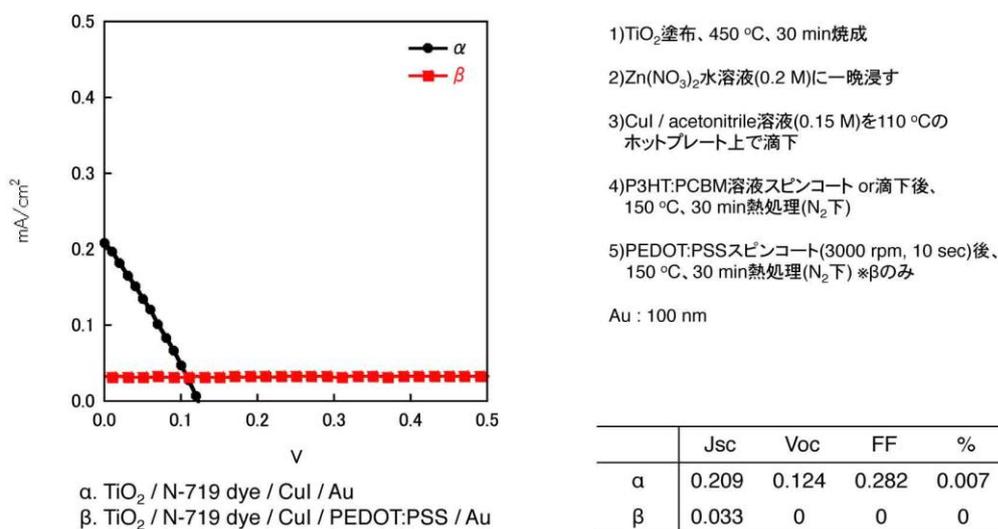


図33, CuI を固体電解質とした DSSCs の光電変換特性

た。その後片方の基板(β)に対して PEDOT:PSS をスピンコートした後、PEDOT:PSS をスピンコートしていない基板(α)とともに Au 電極を真空蒸着法によって作製した。これらの DSSCs の光電流特性を観測したところ、PEDOT:PSS をスピンコートした基板(β)は絶縁体で光電変換特性を全く示さなかったが、PEDOT:PSS をスピンコートしていない基板(α)は僅かながら光電変換特性を示すことが明らかになった。αの基板に関してはより光電変換特性を向上させるために CuI の厚みを変えた素子を作製し、その特性を調べたところ、膜厚を薄くすると全く光電変換特性を示さないことがわかった。ただし今回、時間的な制約のため素子構造の最適化を行う事ができなかった。

(ii) 自己組織化単分子膜(SAMs)を用いた酸化チタン表面への配位高分子結晶成長とその基板を光電極とした固体色素増感太陽電池の作製

配位高分子を用いた色素増感太陽電池の高効率化と固体化を行うにあたり、酸化

チタン電極上に配位高分子が規則正しく配列した基板を作製することは重要な課題の一つである。そこで、金属イオンと酸化チタンそれぞれに結合可能なピラジンカルボン酸を酸化チタン光電極表面に担持し、自己組織化単分子膜(SAMs)を作製したのち、配位高分子の反応溶液中に上記の基板を浸すことで、SAM上に配位高分子を結晶成長させた。用いた配位高分子はこれまでの研究で最も高い光電変換効率を発現している CuBrHm1D (1a)である。ここで、SAMs 表面に成長させる配位高分子 1a の膜厚は反応溶液の容量によって変化させている。図34は配位高分子 1a の反応溶液 8 ml に上記の SAM 基板を一晩浸して作製した配位高分子膜の写真である。



図34, 酸化チタン上への SAM の形成と SAM 基板上への配位高分子の結晶成長

この基板を用いてまずは通常の電解液を用いた色素増感太陽電池を作製し、その光電流測定を行った(図35)。一連の素子に関しては僅かに光電変換特性が観測されたものの、低温焼結用酸化チタンペーストと配位高分子を混合したこれまでの素子に比べ非常に小さな光電変換特性しか示さなかった。また、変換効率の膜厚依存性に関しても再現よく測定結果が得られなかった。

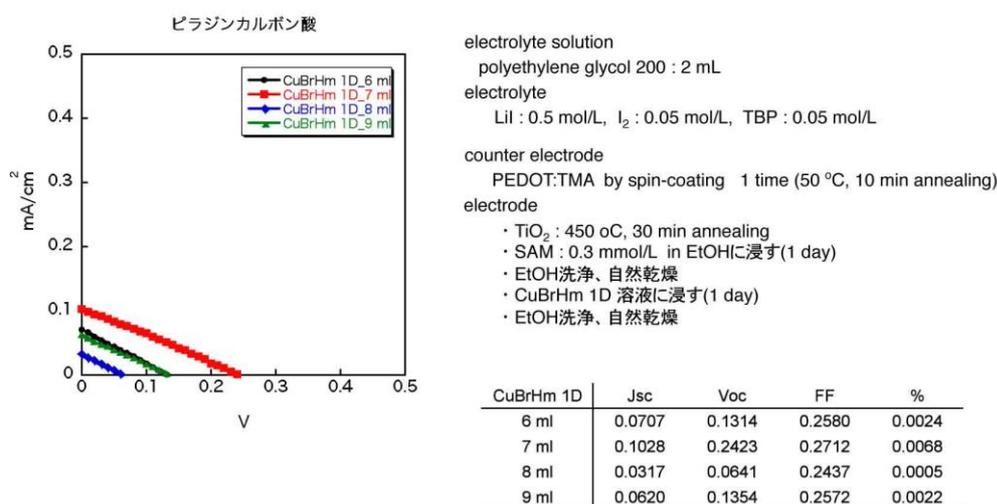


図35, SAMs 上に配位高分子を結晶成長させた基板を用いた DSSCs の光電変換特性

次に上記の基板を用い図36に示すような固体色素増感太陽電池の作製を試みた。具体的には酸化チタン電極を作製し、ピラジンカルボン酸の SAM を作製し、その上に配位高分子を結晶成長させ、更にホール輸送材料である P3HT をディッピングし、最後に金電極を真空蒸着法により作製した。比較のためにルテニウム錯体(N719)を担

持した光電極および銅錯体 9b を担持した光電極上への配位高分子 1a の結晶成長も試みた。しかしながらどちらの電極上でも配位高分子は結晶成長しなかった。また、図 37 にその光電流特性を示したが、いずれのデバイスでもこの素子構造では全く太陽電池として動作しなかった。

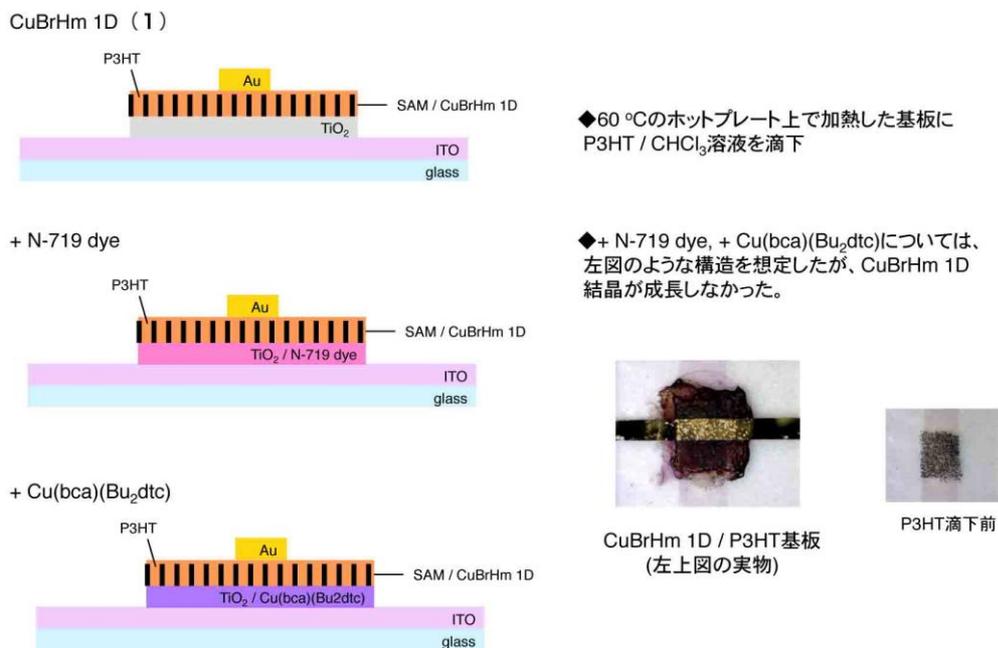


図36, SAMs 上に配位高分子を結晶成長させた基板を用いた固体 DSSCs の素子構造

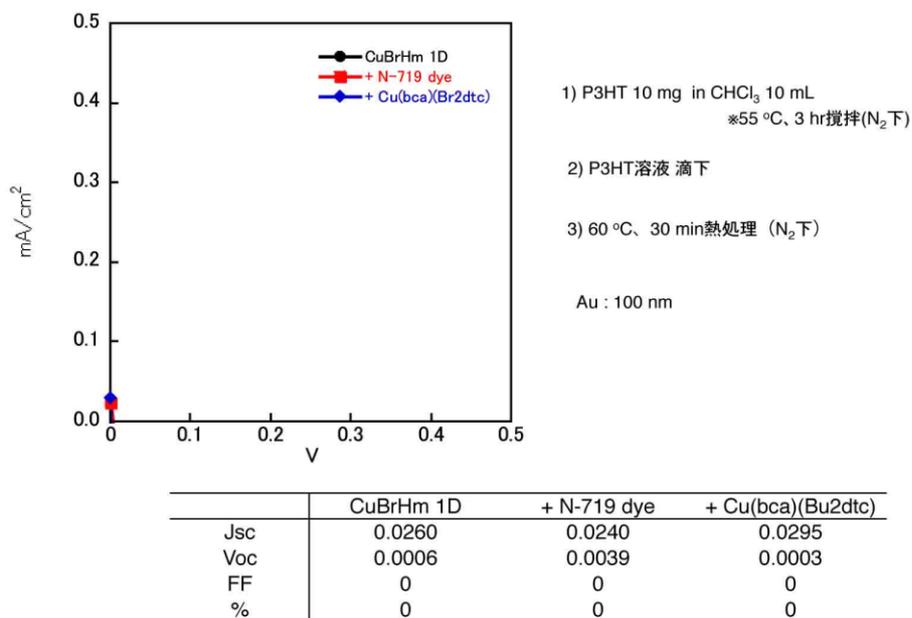


図37, SAMs 上に配位高分子を結晶成長させた基板を用いた固体 DSSCs の光電変換特性

(iii) 静電スプレー法による配位高分子の成膜

レーザーアブレーション法による配位高分子の微粒子化と静電スプレー法による配

位高分子の成膜プロセスを利用することで、配位高分子を用いた色素増感太陽電池の高効率化を試みた。図38は酸化チタン基板表面に静電スプレー法にて配位高分子 **1a** を塗布し、通常のエレクトロリットを用いて作製した素子の光電変換特性である。ここで10、20、30という数字は静電スプレー法による塗布回数であり、それによって膜厚制御が可能となる。結果はグラフからも明らかなようにフィルファクターが非常に高く、開放電圧も従来の配位高分子 **1a** を用いたデバイスよりも大きくなった。ただし、光電流密度があまり増大しなかったため、従来の素子の変換効率を上回ることができなかった。

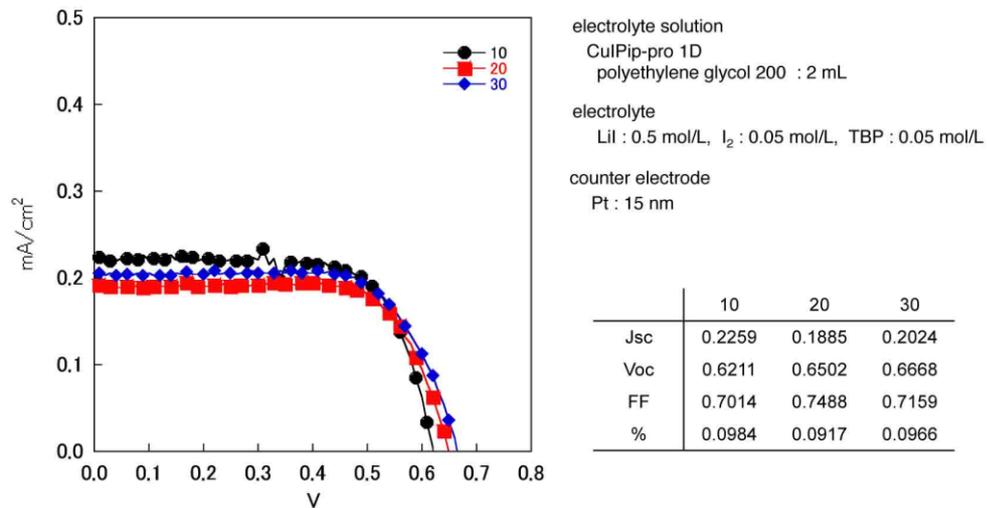


図38, 静電スプレー法にて配位高分子を塗布した DSSCs の光電変換特性

(iv) P3HT/PCBM バルクヘテロ層を固体電解質とした DSSCs

これまでの研究で CuI や P3HT などを固体電解質として DSSCs を作製した場合、ほとんど光電変換特性が観測できなかったため、今回 P3HT/PCBM バルクヘテロ層を固体電解質とした DSSCs を作製し、その光電変換特性を評価することにした。まず、

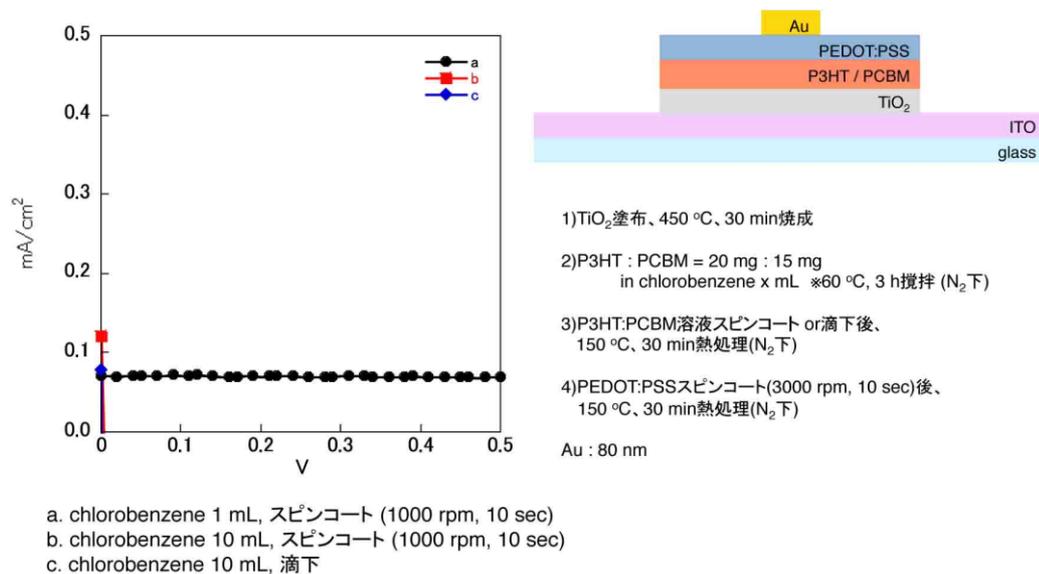


図39, バルクヘテロ層を導入した固体 DSSCs の光電変換特性

増感色素無しで酸化チタン電極上に直接バルクヘテロ層をスピコートして素子を作製した場合、全く光電変換特性は発現しなかった(図39)。一方、増感色素としてルテニウム錯体を担持した酸化チタン電極(図40)および酸化チタン電極上に配位高分子 **1a** を静電スプレー法にて塗布した光電極(図41)を用いた DSSCs は僅かではあるが光電変換特性を示すことが明らかとなった。

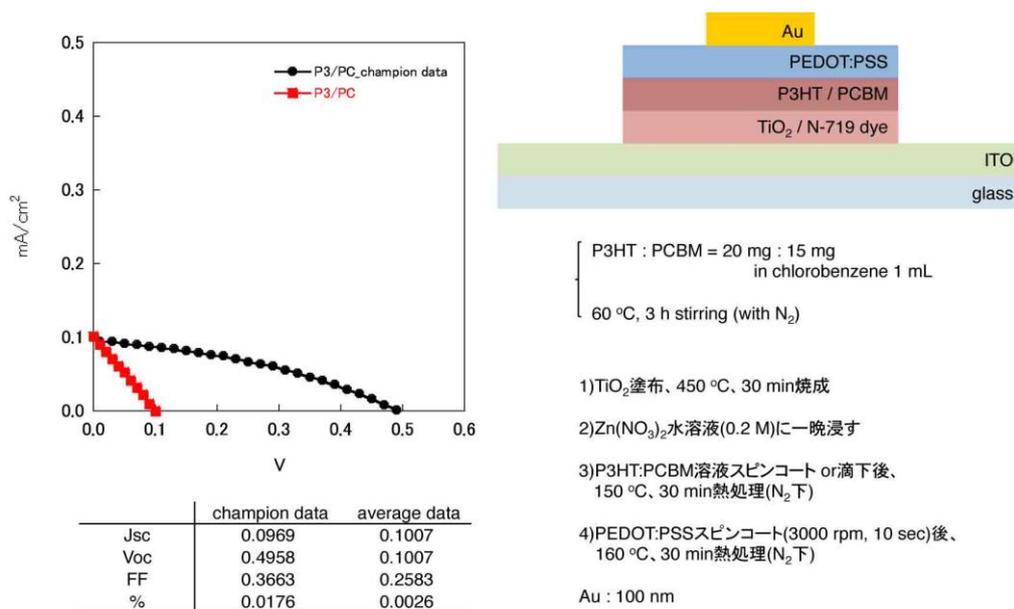


図40, ルテニウム錯体およびバルクヘテロ層を導入した固体 DSSCs の光電変換特性

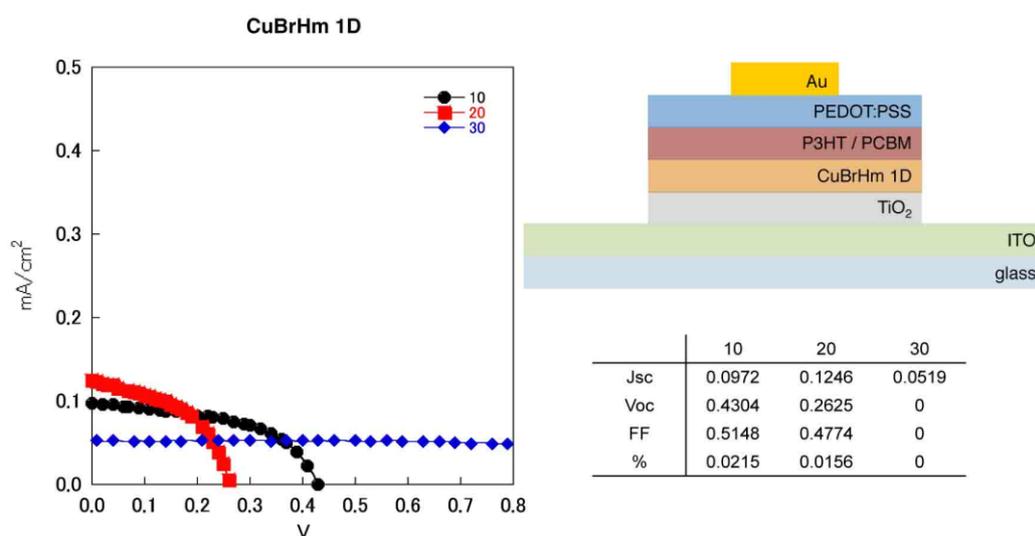


図41, 配位高分子 **1a** およびバルクヘテロ層を導入した固体 DSSCs の光電変換特性

②-3. 新規固体電解質前駆体の開発

本研究では成膜性を向上させるために種々の有機溶媒に可溶性な新たな前駆体を合成し、それらを用いることで成膜性の向上と変換効率の改善を実現することを目的とした。具体的には図42に示すチオエーテル基を有する有機物が配位したヨウ化銅(I)

の多核錯体を合成した。合成した化合物に関しては元素分析から目的の化合物が生成していることを確認した。また、TG-DTA の測定からいずれの錯体も150度以下の温度でチオエーテル基を有する有機物が完全に脱理し、ヨウ化銅(I)になることを確かめた。実際、これらを用いて図32に相当する素子を作製し、その光電流特性を調べたが、光電変換特性は発現しなかった。また、時間的な制約から、今回下記の固体電解質前駆体を用いた素子の最適化は行うことができなかった。

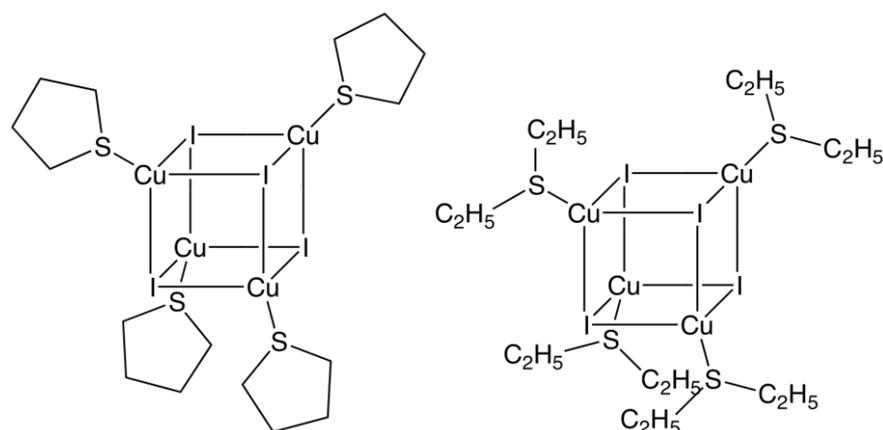


図42, 新規固体電解質前駆体

2-4 今後の課題

今回の研究によって一連の新規配位高分子の合成に成功し、そのキャリア輸送特性や電子状態を明らかにした。また、それらを用いた色素増感太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価したものの、副総括研究代表者らが以前に合成した配位高分子の特性を超えるものは得られなかった。ただし、強誘電性半導体など、これまでにない新しい概念を有する新材料の開発に成功している。今後、我々の配位高分子特有の性質である「強誘電性」という特徴を生かした革新的な太陽電池を開発していく必用がある。また、今回の一連の研究で我々の配位高分子はバルクヘテロ型太陽電池と組み合わせて利用することが一つの道であることが示された。特にバルクヘテロ型の逆型太陽電池へと応用することで大幅な高効率化が実現できるのではないかと考えている。今後は今回の研究によって得られた知見を生かし、更なる効率化を実現し、実用可能な高効率太陽電池を開発していく。