

色素増感型太陽電池技術の流れ

1. 光電極

1970年代に半導体電極に関する研究が熱心に行われその中の一つのテーマとして色素増感効果があった。半導体光電極としては TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 等が取り上げられたが、現象の理解が進みやすいとの認識から n-型半導体の単結晶を使用した研究が主になされていた¹⁾。その中で松村等によって ZnO の焼結体にローズベンガルを吸着させた光電極を用いた現在の色素増感型太陽電池の原型が提案された²⁾。しかし、変換効率が 1.5%と低かったのでその後の研究は下火となっていた。1991年に Graetzel 等によってナノポーラス TiO_2 電極と Ru 錯体色素の組み合わせによって太陽電池として変換効率 10%の高効率を実現したとの発表³⁾を受けてにわか研究が活発化した。高性能の色素増感型太陽電池の開発にとって最も基本的なパーツは酸化物半導体と色素を組み合わせた光電極である。はじめに酸化物半導体について技術的な流れと着目点につき概要を述べる。

前述したように Graetzel の発表以来 10 年以上経過するがいまだに TiO_2 と Ru 錯体以上の組み合わせは見出されていない。酸化物半導体として TiO_2 の高特性の理由を解明することにより更に高性能の光電極を目指す研究が盛んに行なわれている。

光電極を構成する半導体として基本的に備えるべき性質は次の二つである。

1. 増感色素から半導体電極への電子注入が効率よく起こる
2. バンドギャップが充分広く可視光領域に吸収を持たない

このような条件を満たす酸化物半導体は数多く存在するが⁴⁾、そのなかで TiO_2 が特別に優れている理由がいろいろな面から研究されている。

酸化物半導体のバンドギャップの面から考察すると、光電極の開放電圧は電極半導体のフラットバンドポテンシャルと電解質の酸化還元電位で規定されるので、高い電圧を得るためには半導体のフラットバンドポテンシャルがよりネガティブであることが好ましい⁵⁾。例えば TiO_2 の結晶形のうち、ルチルのバンドギャップは 3.0 eV (吸収端 413 nm)、アナターゼは 3.2 eV (吸収端 388 nm) であることから TiO_2 同士の比較ではアナターゼが適していることが分かる。しかし、 TiO_2 の有利性はフラットバンドポテンシャルの位置だけでは説明できない。光電導性等の種々の物性が色素増感型太陽電池の特性に影響することが知られている。

光によって励起された色素から半導体が電子を受け取るのが第一ステップであることから電極同一体積あたりの色素分子の存在が多いほど大電流が取り出せることになり、電極を構成する酸化物半導体を微細結晶化して比表面積を大きくする必要がある³⁾。またナノサイズ粒子で構成される酸化物半導体光電極では電荷分離が効率的に進むといわれている。前述の Graetzel らの場合、電極基板の単位面積に対する多孔質膜内部の実表面積の割合(ラフネスファクター)は 1000 を越す値を持っていた。 TiO_2 はナノサイズの結晶が容易に得られることも優れた点といえる。

アナターゼの微結晶を得る方法は例えば、Oguri らによってチタンアルコキシドの加水分解生成物をオートクレーブ処理することにより 10-20nm のアナターゼ微結晶が得られ、この微結晶は低温で焼結が進むことが報告されている⁶⁾。Graetzel らは同様の方法で得られたアナターゼ微結晶を導電性ガラス基板上に塗布し、500 °C 付近で加熱焼結し多孔質の TiO_2 膜を

得た。この膜に Ru 錯体色素を含浸させ高性能の光電極を得た⁷⁾。

次に色素分子と半導体粒子の結合の程度について見ると、ほとんどの色素の励起寿命が短いため、高い光電子変換効率を得るためには色素は半導体表面に直接結合していることが要求される。Ru 錯体は TiO₂ の表面と化学結合（エステル結合）を形成している⁸⁾。これにより色素と酸化半導体の軌道のオーバーラップが形成され、色素から半導体への電子注入が速やかに効率的に進行する。この点からも TiO₂ は他の酸化半導体より優れている。

さらに半導体電極上の電子移動過程については、Tachibana 等によれば TiO₂ と Ru 錯体においては電子注入によって TiO₂ 内に生成された電子と色素酸化体との再結合速度が他の酸化半導体 - 色素の組み合わせに較べ遅いことが推定されている⁹⁾。この電子の戻りが起こりにくいことが高効率であることの鍵となっていると推定される¹⁰⁾。

以上いくつかの理由があいまって TiO₂ の高性能を支えているものと想像されるが、未解明の部分も残されている。このような現状を踏まえ、酸化半導体単独では TiO₂ を超えるものの可能性が少ないことから研究の焦点は TiO₂ を更に最適化して極限まで性能を高めようという動きと、いくつかの酸化半導体を組み合わせ（複合化）により個々の材料の利点の相乗効果を狙った研究がなされている。

酸化チタン電極をの最適化する方法としては、製膜した TiO₂ 膜に TiCl₄ やチタニウムアルコキシドなどを曝し、ナノ粒子間の接合を強めるなどの微構造改善の試みがある¹¹⁾。また、荒川らは光の有効利用・光閉じ込め効果を狙ってサイズの異なる種類の粒子を混合し、多層構造にすることにより太陽エネルギー変換効率 9.7%以上を得ている。¹²⁾

複合電極については Graetzel 等が SnO₂ 表面に ZnO、TiO₂、ZrO₂ などの金属酸化物を修飾した複合膜を作製し、色素増感型太陽電池に関する系統的データを報告し、SnO₂/Y₂O₃ 複合膜について 4.9%の変換効率を得ている¹³⁾。また Zaban らは TiO₂/Nb₂O₅ 複合膜を用いた色素増感型太陽電池について検討し、TiO₂ 表面を Nb₂O₅ 層が覆っていることを確認し、Nb₂O₅ が電極 - 電解質溶液界面の逆電子移動を効果的に抑制する障壁層として機能していると推定している¹⁴⁾。SnO₂/MgO 複合電極を使用することにより SnO₂ 単独時より性能向上が認められたことも報告されており、複合電極による性能向上の可能性は今後も期待される¹⁵⁾。

その一方で、色素増感型太陽電池の実用化を目指し、低コストの生産方法が検討されている。数 μm から数 10 μm のナノ結晶半導体薄膜を形成する方法として、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、スピコート法など従来から知られている薄膜形成技術が適用されている。電気泳動、電析など電気化学的手法や CVD 法、蒸着法、スプレー法、スプレーパイロリシス法などの乾式法も検討されているが、工程の簡易性から見て前三者類似の方法が主流となっている。低コストの生産方式として Roll-to-Roll 方式が提案されているが、この場合、酸化半導体電極を作製する上で、製膜した TiO₂ を粒子間の結合を強めるため 450 付近で焼成する必要があるが、ポリマーフィルムでは耐熱性がなく、金属箔の使用が不可避と考えられていた。しかし、Lindstroem 等はポリマーフィルム上に TiO₂ 製膜後、ロールプレスをかけることで変換効率約 5%を実現した。この方法によればポリマーフィルムの耐熱性を考慮する必要がなくなり、Roll-to-Roll の生産方式を実現する鍵となる技術に発展する可能

性を持っている¹⁶⁾。

[出典]

- 1) 藤島 昭他、生産研究、**23**, No.8 363 (1971)
- 2) Tsubomura.H.,et al. Nature, **261**, 402 (1976)
- 3) O'Regan,B., et al. Nature, **353**, 737 (1991)
- 4) Hagfeldt, A., Chem. Rev. **1995**, 49 (1995)
- 5) Kalyanasundaram, K., et al. Coordination Chemistry Reviews, **177**, 347 (1998)
- 6) Oguri, Y., et al. J. Material Science, **23**, 2897 (1988)
- 7) Nazeerudin, M. K., et al. J. Am. Chem. Soc. **115**, 6382 (1993)
- 8) 小柳嗣雄 触媒化成技報 **17**, 3 (2000)
- 9) Tachibana,Y., J. Phys. Chem. **100**, 20056 (1996)
- 10) Matsumura, M., Electrochemistry **72**, No.1 35 (2004)
- 11) Barbe, C. J., et al. J. Am. Ceram. Soc. **80**, 3157 (1997)
- 12) Arakawa, H., et al. Proceeding of Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Osaka,Japan) 19 (2003)
- 13) Kay, A., et al. Chem. Mater., **14**, 2930 (2002)
- 14) Zaban, A., Chem. Commun.,2231 (2000)
- 15) Tennakone, K., et al. Japanese J. Appl. Phys. Part 2 Letters **40**, L732-734 (2001)
- 16) Lindstroem, H., et al. J. Photochem. Photobiol., **A145**(1-2) 107-112 (2001)

2. 対向電極

色素増感型太陽電池を構成する上で対向電極は重要なパーツであるがあまり大きな関心をもたれていない。その理由は主に使用されている Pt 薄膜が対向電極として十分な性能を発揮しているからに他ならない。一般的にはフッ素ドープ酸化スズをコートしたガラス基板上に Pt をスパッターした Pt 薄膜や塩化白金酸 (H_2PtCl_6) 水溶液を塗布後焼成還元して作製した Pt 薄膜が主に用いられている。したがって、技術開発の目標は Pt の電解質溶液に対する安定性と資源的問題であり、Pt に代わる材料の開発が主要点となっている。

対向電極として必要な特性は酸化されたレドックスメディエーターに電子を与える際の触媒作用と電解質に対する安定性である。

触媒作用についてはレドックスの Ox から Red への還元の際の触媒作用が重要である。

対向電極上での酸化されたレドックスメディエーター I_3^- の還元反応の過電圧を 10mV 以内にするためには少なくとも対向電極上での反応の電荷移動抵抗が 0.5 cm^2 以下、交換電流密度に換算して 26 mAcm^{-2} 以上が必要で、触媒量の Pt を担持した半透明の TCO 電極の交換電流密度は $10 \sim 200 \text{ mAcm}^{-2}$ を示すので上記の条件を満足している¹⁾。ITO 膜や SnO_2 膜では過電圧が高く使用できない。

また、これまであまり注目されていないが Pt 膜の電解質溶液に対する安定性も問題となる。Olsen 等によって Pt 蒸着膜が電解質液中で溶解する事実が報告されている²⁾。

白金は資源的に希少であり価格も高い材料である。このため白金代替材料が研究されている。第一候補はカーボンであり、活性炭、カーボンブラックが検討されている。カーボンブラックとグラファイト及びナノ結晶 TiO_2 粒子から構成した電極が非常に高い導電率を示すことが Kay 等によって示された³⁾。他に活性炭に共役系のポリマーを加える試みもなされている⁴⁾。また導電性ポリマー例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)を対向電極として使用する試みもなされている⁵⁾。

光電極の場合と同様に Roll-to-Roll を実現するためには対向電極もフレキシブルとしなくてはならない。ポリマーフィルムを基板として使用する場合の次の点が問題となる。

すなわち、ガラス基板上に導電性コートを行う場合、加熱 (385)しながら Pt を蒸着する方法が行われている¹⁾。しかし、ポリマーフィルムが基板の場合、ポリマーの耐熱性の問題からこの方法が使用できず、電気化学的方法または室温蒸着などの方法が使用されている⁶⁾。このため導電性フィルム上にカーボンまたは Pt コートした SnO_2 粉を圧着する方法なども提案されている⁷⁾。

対向電極と光電極の共通の問題であるがポリマーフィルムを使用する場合、高温処理を要するフッ素ドープ酸化スズコーティングが使用できず、耐候性に劣る室温蒸着 ITO コートフィルムを使用しなければならないことも今後の課題である。

[出典]

- 1) Papageorgiou, N., et al. J.Electrochem.Soc., **144**,876 (1997)
- 2) Olsen,E., et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, **63**, 267 (2000)
- 3) Kay, A., et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, **44** 99-117 (1996)
- 4) Imoto, K., et al. Electrochemistry, **71** 944-946 (2003)
- 5) Saito, Y., et al. Chemistry Letters, 1060-1061 (2002)
- 6) Mandal, K. C., et al. Material Research Society Symposium Proceedings **737** 739-744 (2003)
- 7) Lindstroem, H., et al. J. Photochem. Photobiol., A, **145** (1-2), 107-112 (2001)

3. 金属錯体色素

(1) ルテニウム金属錯体色素

色素増感型太陽電池はスイスのローザンヌ工科大学の Graetzel 等のグループが 1991 年の Nature 誌に太陽エネルギー変換効率 7.1% を発表し¹⁾、次いで、1993 年に同グループにより 10% の変換効率が発表される²⁾に及んで、世界の注目を浴びることとなった。

この太陽電池に使用された増感色素がルテニウム・ビピリジル錯体(cis-dithiocyanato bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) ruthenium, Ru(dcbpy)₂(NCS)₂) (通称 N3) であり、ルテニウムを始めとする金属錯体色素が「色素増感型太陽電池」の増感剤として注目され、多くの研究が続く嚆矢となった。^{1)~24)}

ルテニウムのポリピリジン錯体は安定した光増感効果を有するが、ナノ結晶 TiO₂ などの光電極との組み合わせで増感効果を充分発揮するためには、電極材料との結合力を増大させるための官能基を分子内に持つ必要があり、ビピリジル - カルボン酸基型^{11)~12)}を始めとして、カルボキシル基、ホスホン酸基⁸⁾、その他を官能基とする数多くのルテニウム錯体^{13)~16)}が提案されてきた。

しかし、N3 色素を始めとするルテニウムのポリピリジル錯体が、それ以前に報告された増感色素と比べて、広い範囲の光エネルギーを吸収することが可能であり、優れた色素増感効果を発揮する。しかし、ルテニウムのポリピリジル錯体でもまだ太陽光エネルギーの利用は充分とは言えない。

そこで、これまでの増感機能の理論的解析の成果^{3)~7)}をベースとして、ビピリジン配位子よりも更に広い範囲の光エネルギーを吸収することが可能な、新しい配位子が提案されるようになった。

その一つがフェナントロリン配位子であり、これを官能基として組み込んだのがルテニウムフェナントロリン錯体色素^{17)~19)}である。

この色素を増感剤とする太陽電池が作製され、その性能を測定した結果、変換効率 6.1% というトップクラスの性能が確認されたとする報告がある¹⁷⁾。

次いで、ビピリジンのピリジン環にベンゼン環を縮合したビキノリン誘導体を配位子とするキノリン系ルテニウム錯体が増感色素として提案された^{20)~21)}。

このキノリン系ルテニウム色素は N3 色素に比べ、長波長領域の光をより多く吸収することが確認されているが、TiO₂ を光電極とする太陽電池を製作し、光変換効率を測定したところ、吸収の極大を示す波長領域の IPCE (光電流変換効率) が 3.0% と、十分な光電流を得るには至らなかったとの報告がある²⁰⁾。この原因を解析する目的で、短波長側の IPCE を求めたところ、十分な光電流を得ることができたとのことである^{20)~21)}。

そこで、TiO₂ よりも伝導帯のエネルギーレベルが低い SnO₂ を光電極に採用する太陽電池に、キノリン系ルテニウム色素を使用した結果、吸収スペクトルとほぼ同一の光電流応答スペクトルが得られ、SnO₂ 光電極太陽電池に対する当該色素の有効性が確認されたとのことである²¹⁾。

更に、-ジケトナートを配位子とする新しいルテニウム錯体が増感色素として提案され、太陽エネルギー変換効率 6.6~8.2% を得ている^{22)~25)}。-ジケトナートはアニオン性のキレート配位子であり、チオシアナート配位子に比べ、その強い電子供与性により、低エネルギーの可視光を効率的に吸収することが出来るばかりでなく、その化学的安定性から、光照射下の太陽電池の寿命延長に効果を発揮することが期待される。

また、 - ジケトナートの特徴に、その三つの官能基を自由に設定することが可能であるという利点がある。これにより、光捕集や酸化還元などの機能性官能基を導入することが可能となり、多様な増感色素を設計できると言う点からも今後の改善が期待できる。

- ジケトナートは、例えば、ルテニウムビピリジン錯体と結合させ、複核ルテニウム錯体色素を構成させることも可能で、これにより、可視光領域の光吸収能（吸光係数）を更に向上させることが可能とする報告もあり、今後の改良が期待できる。

また、これら色素は、TiO₂だけでなく、SnO₂やZnOを光電極とする太陽電池に対しても数多くの研究成果が報告されている。

[出典]

- 1) B.O'Regan, M.Graetzel, Nature (London, United Kingdom), **353**, 737 (1991)
- 2) M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Mueller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Graetzel, Journal of the American Chemical Society, **115**, 6382 (1993)
- 3) S.A.Haque, Y.Tachibana, D.R.Klug, J.R.Durrant, Journal of Physical Chemistry, **102**, 1745 (1998)
- 4) F.Pichot, B.A.Gregg, Journal of Physical Chemistry B, **104**, 6 (2000)
- 5) M.Graetzel, Catech, **3**, 4 (1999)
- 6) S.G.Yan, J.S.Prieskorn, Y.Kim, J.T.Hupp, Journal of Physical Chemistry B, **104**, 10871 (2000)
- 7) M.K.Nazeeruddin, R.Humphry-Baker, P.Liska, M.Graetzel, Journal of Physical Chemistry B, **107**, **34**, 8981 (2003)
- 8) S.M.Zakeeruddin, M.K.Nazeeruddin, P.Pechy, F.P.Rotzinger, R.Humphry-Baker, K.Kalyanasundaram, M.Graetzel, V.Shklover, and T.Haibach, Inorganic Chemistry, **36**, 5937 (1997)
- 9) A.Fillinger, B.A.Parkinson, Journal of the Electrochemical Society, **146**, 4559 (1999)
- 10) Journal of the Electrochemical Society, **148**, E97 (2001)
- 11) O.Kohle, S.Ruile, M.Graetzel, Inorganic Chemistry, **35**, 4779 (1996)
- 12) C.G.Garcia, N.Y.Murakami Iha, R.Argazzi, C.A.Bignozzi, Journal of Photochemistry and Photobiology, A:Chemistry, **115**, 239 (1998)
- 13) H.Rensmo, S.Lunell, H.Siegbahn, Journal of Photochemistry and Photobiology, A:Chemistry, **114**, 117 (1998)
- 14) R.Katoh, A.Furube, K.Hara, S.Murata, H.Sugihara, H.Arakawa, M.Tachiya, Journal of Physical Chemistry B, **106**, 12957 (2002)
- 15) A.C.Lees, B.Evrard, T.E.Keyes, J.G.Vos, C.J.Kleverlaan, M.Alebbi, C.A.Bignozzi, European Journal of Inorganic Chemistry, , 2309 (1999)
- 16) V.Aranyos, H.Grennberg, S.Tingry, S.-E.Lindquist, A.Hagfeldt, Solar Energy Materials and Solar Cells, **64**, 97 (2000)
- 17) H.Sugihara, L.P.Singh, K.Sayama, H.Arakawa, M.K.Nazeeruddin, M.Graetzel, Chemistry Letters, , 1005 (1998)
- 18) M.Yanagida, L.P.Singh, K.Sayama, K.Hara, R.Katoh, A.Islam, H.Sugihara, H.Arakawa,

M.K.Nazeeruddin, M.Gratzel, Dalton, , 2817 (2000)

19) K.Hara, H.Sugihara, L.P.Singh, P.Lok, A.Islam, R.Katoh, M.Yanagida, K.Sayama, S.Murata, H.Arakawa, Journal of Photochemistry, and Photobiology, **145**, 117 (2001)

20) A.Islam, K.Hara, L.P.Singh, R.katoh, M.Yanagida, S.Murata, Y.Takahashi, H.Sugihara, H.Arakawa, Chemistry Letters, 490 (2000)

21) A, Islam, H.Sugihara K.Hara, L.P.Singh, R.katoh, Y.Nagawa, M.Yanagida, S.Murata, Y.Takahashi, H.Arakawa, Inorganica Chimica, Acta, **322**, 7 (2000)

22) Y.Takahashi, H.Arakawa, H.Sugihara, K.Hara, A.Islam, R.Katoh, Y.Tachibana, Inorganica Chimica Acta **310**, 169 (2000)

23) A.Islam, H.Sugihara, M.Yanagida, K.Hara, G,Fujihashi, Y.Tachibana, R.Katoh, S.Murata, H.Arakawa, New Journal of Chemistry, **26**, 966 (2002)

24) A.Islam, H.Sugihara, M.Yanagida, K.Hara, G,Fujihashi, Y.Tachibana, R.Katoh, S.Murata, H.Arakawa, J. Photochem.Photobiol.,A:Chem., **158**, 131 (2003)

25) 荒川裕則、Focus NEDO, **2**, 15 (2003)

(2) その他の金属錯体色素

ルテニウム以外の金属錯体色素の増感効果については、それまでにも、Fe、Cr、Co、Osなどが研究され^{1)~4)}、色素増感型太陽電池と天然の光合成の類似点に着目した研究⁵⁾もなされてきたが、ルテニウム錯体色素の出現後、それに変わる光増感色素として、励起状態のエネルギー準位が比較的低いオスミウム(Os)^{6)~8)}、鉄(Fe)⁹⁾¹⁰⁾、レニウム(Re)¹¹⁾¹²⁾、銅(Cu)¹³⁾¹⁴⁾などのポリピリジル配位子遷移金属錯体が研究されてきた。これらの中でも、Osは最も研究が進み、高性能の色素も見出されているが、未だRuを超える特性を示す色素は出てきていない。その他、Fe、Re、Cu錯体の研究報告も出てきているが、未だその数は少ない。

ジイミンとジチオレートとを配位子とする白金(Pt)錯体^{15)~17)}は長い寿命の電荷移動励起状態を持つことで知られており、新しい光増感剤として期待されている。尚、白金錯体を光増感色素として採用したTiO₂太陽電池で、比較的高い開放電圧(V_{oc})と短絡電流(I_{sc})を得ることができ、最終的に2.6%のエネルギー変換効率(AM1.5)を得ることができたとする報告もある¹⁶⁾。

また、最近、RuとOsを併せて使用する2金属元素型の錯体の報告も出てきている¹⁸⁾。

[出典]

1) P.J.Delaive, T.K.Foreman, C.Giannotti, D.G.Whitten, Journal of the American Chemical Society, **102**, 5627 (1980)

2) J.F.Endicott, T.Ramasami, D.C.Gaswick, R.Tamilarasan, M.J.Heeg, G.R.Brubaker, S.C.Pyke, Journal of American Chemical Society, **105**, 5301 (1983)

3) J.R.Winkler, N.Sutin, **26**, 2, 220 (1987)

4) T.A.Heimer, C.A.Bignozzi, G.J.Meyer, Journal of Physical Chemistry, **97**, 11987 (1993)

5) A.Kay, R.Humphry-Baker, M.Graetzel, Journal of Physical Chemistry, **98**, 952 (1994)

- 6) G.Sauve, M.E.Cass, S.J.Doig, I.Lauermann, K.Pomykal, N.S.Lewis, Journal of Physical Chemistry B, **104**, 3488 (2000)
- 7) G.Sauve, M.E.Cass, G.Coia, S.J.Doig, I.Lauermann, K.Pomykal, N.S.Lewis, Journal of Physical Chemistry B, **104**, 6821 (2000)
- 8) D.Kuciauskas, M.S.Freund, H.B.Gray, J.R.Winkler, N.S.Lewis, Journal of Physical Chemistry B, **105**, 392 (2001)
- 9) S.Ferrere, Chemistry of Materials, **12**, 1083 (2000)
- 10) S.Ferrere, Inorganic Chimica Acta, **329**, 79 (2002)
- 11) G.M.Hasselmann, G.J.Meyer, Zeitschrift fur Physikalische Chemie, **212**, 39 (1999)
- 12) J.B.Asbury, E.Hao, Y.Wang, T.Lian, Journal of Physical Chemistry B, **104**, 50, 11957 (2000)
- 13) N.Alonso-Vante, J-F. Nierengarten, J-P Sauvage, Journal of Chemical Society, , 1649 (1994)
- 14) M.T.Miller, P.K.Gantzel, T.B.Karpishin, Inorganic Chemistry, **38**, 3414 (1999)
- 15) A.Islam, H.Sugihara, K.Hara, L.P.Singh, R.Katoh, M.Yanagida, Y.Takahashi, S.Murata, H.Arakawa, Inorg. Chem., **40**, 5371 (2001)
- 16) A.Islam, H.Sugihara, K.Hara, L.P.Singh, R.Katoh, M.Yanagida, Y.Takahashi, S.Murata, H.Arakawa, New Journal of Chemistry, **24**, 343 (2000)
- 17) B.W.Smucker, J.M.Hudson, M.A.Omary, Inorganic Chemistry, **42**, 4714 (2003)
- 18) C.Kleverlaan, M.Alebbi, R.Argazzi, G.M.Hasselmann, G.J.Meyer, Inorganic Chemistry, **39**, 1342 (2000)

4．有機色素

色素増感効果の研究には、当初、ローダミン、エオシンなどのキサンテン系色素や、アントシアニンなどのメチン系色素を中心とする有機色素が用いられていた。1991年のスイス・ローザンヌ工科大学 Graetzel 等の発表以降、ルテニウムを中心とする金属錯体色素が、その性能の高さから増感剤として注目を浴びることとなったが、それら色素は、色素増感型太陽電池を一般に普及させるためには高価な材料である。そのため、安価な材料として有機色素が改めて見直され、色素増感効果に関する理論解析研究成果を背景に、新しい有機色素が提案され、現在、その研究が精力的に進められている。

(1) メチン色素

ポリメチン色素の中では、特に、シアニン色素とメロシアニン色素が注目され多くの研究が報告されている。

シアニン色素は奇数個の共役したメチン鎖の両端に複素環を持つ構造であり、炭素鎖長の変更だけでなく、複素環やメチン鎖への置換基の導入が可能であり、バリエーションは無限ともいえ、初期のアントシアニン¹⁾から、スクアリウムシアニン²⁾、ヘミシアニン³⁾など多種のシアニン系色素が検討の対象となっている。シアニン系色素は単独で使用されるだけでなく、多種の色素との混合使用においてもその効果を発揮するとの報告がある²⁾⁴⁾。なお、シアニン色素はTiO₂以外に、Nb₂O₅、ZnO、SnO₂に対しても光増感効果が検討され、Nb₂O₅ < TiO₂ < ZnO < SnO₂の順にIPCEが大きくなることが確認されている。

一方、メロシアニン色素はシアニン色素の複素環とカルボニル基を含む複素環を偶数のメチン鎖で結合した色素で、非常に平面性の高い分子構造を持ち、こちらも数多くのバリエーションが可能である⁵⁾⁶⁾。メロシアニン色素は酸化チタン表面に吸着すると、J会合体を形成し、モノマーとしての光吸収だけでなく、J会合体としての光吸収を行う特徴を有し、変換効率4.5%が得られたとの報告がある⁶⁾。この成果は、有機色素を色素増感剤として採用した太陽電池においても高い光変換効率を得られることを確認させるものである。

[出典]

- 1) N.J.Cherepy, G.P.Smestad, M.Graetzel, J.Z.Zhang, Journal of Physical Chemistry B, **101**, 9342 (1997)
- 2) W.Zhao, Y.J.Hou, X.S.Wang, B.W.Zhang, Y.Cao, R.Yang, W.B.Wang, X.R.Xiao, Solar Energy Materials and Solar Cells, **58**, 173 (1999)
- 3) Z.S.Wang, F.Y.Li, C.H.Huang, L.Wang, M.Weil, L.-P.Jin, N.-Q.Li, Journal of Physical Chemistry B, **104**, 9676 (2000)
- 4) A.Ehret, L.Stuhl, M.T.Spitler, Journal of Physical Chemistry B, **105**, 9960 (2001)
- 5) K.Saito, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, **38**, L1140 (1999)
- 6) K.Sayama, K.Hara, H.Sugihara, H.Arakawa, N.Mori, M.Satsuki, S.Suga, S.Tsukagoshi, Y.Abe, Chemical Communications, , 1173 (2000)

(2) マーキュロクロム色素

マーキュロクロム色素は水溶液中で赤色を示す色素で、エタノール溶液中では 517nm に鋭い吸収ピークを有する。

一般に、色素増感型太陽電池に使用される増感剤はカルボキシル基を有し、このカルボキシル基をアンカーとして、電極表面に吸着するが、マーキュロクロムもこのカルボキシル基を有する増感剤である^{1) 2)}。

マーキュロクロムを増感剤とする太陽電池は 400nm ~ 600nm の可視光を効率よく電気に変換することが出来、最高、2.5%のエネルギー変換効率(AM=1.5)を示した²⁾。

それまでの有機色素を使用した太陽電池の光変換効率が何れも 1%以下であったので、この値は有機色素の有効性を始めて示す結果となった。

[出典]

- 1) 荒川裕則、原浩二郎、堀口尚郎、木下暢、Mater Integr., **12**, 12, 46 (1999)
- 2) K.Hara, T.Horiguchi, T.Kinoshita, K.Sayama, H.Sugihara, H.Arakawa, Solar Energy Materials and Solar Cells, **64**, 115 (2000)

(3) キサンテン系色素

酸化物半導体の色素増感反応を利用した光電気化学太陽電池の研究は非常に古くから研究されているが、そこで研究の対象とされた色素はローズベンガル、ローダミン、エオシンなどに代表されるキサンテン系色素であった^{1) ~ 9)}。

色素増感型太陽電池においては溶液に溶けている色素は効果がなく、電極表面に吸着している色素だけが有効であることが確認され⁷⁾、坪村等は ZnO 微粉を焼結した多孔質電極を用いることによって、増感有機色素の吸着量を増大させ、エネルギー変換効率 1.5%と性能を大幅に向上させることに成功したが、まだ改善の余地が大きく残されていた³⁾。坪村等はその後改良を続け、ローズベンガル色素を採用し、アルミナを ZnO 焼結体の焼結抑止剤として使用するなどしてエネルギー変換効率の向上に努め、562nm の単色光に対するエネルギー変換効率 2.5%の報告をしている⁵⁾。

その後もキサンテン系の色素を対象とする色素増感型太陽電池の開発が進められたが、それら太陽電池の太陽光エネルギー変換効率は何れも低い値に留まっており、大きく注目を集めることは無かった。

しかし、色素増感型太陽電池の技術的進展に伴い、安価で、多様な種類の色素の設計が容易な有機色素が、エオシンなどを中心に再び盛んになってきた^{10) 11)}。

キサンテン系色素の中でもっとも高性能な色素はエオシンであるが、各種酸化物半導体と組み合わせて太陽電池を製作し、その性能を比較した結果、エネルギー変換効率で比較すると、TiO₂と ZnO が最良の結果を示し、各々1.3%と 1.9%となった¹²⁾。

また、色素単独で使用するよりも、例えば、エオシンにフルオレシンを組み合わせるなど、組み合わせを最適化することによって、単独使用の場合よりも大幅に性能を向上させることができるとする報告もある。

色素の酸化物半導体表面への吸着量を増大させることが増感性能を向上させるのに有効であることは早くから知られているが、最近では、エオシンを分散させる溶媒をエタノールから色素溶解能力の低い溶媒であるベンゼンに変えるなど、色素を分散させる溶媒を変更するこ

とによって、その吸着量を向上させるなどの検討も進んでいる。

[出典]

- 1) K.Hauffe, V.Martinez, J.Range, R.Schmidt, Photographische Korrespondenz, **Bd104**, 113 (1968)
- 2) H.Gerischer, M.E.Michel-Beyerle, F.Rebentrost, H.Tributsch, Electrochimica Acta, **13**, 1509 (1968)
- 3) H.Tsubomura, M.Matsumura, Y.Nomura, T.Amamiya, Nature, **261**, 402 (1976)
- 4) H.Gerischer, Journal of the Electrochemical Society, **125**, 5, 218C (1978)
- 5) M.Matsumura, S.Matsudaira, H.Tsubomura, Industry & Engineering Chemistry. Product Research and Development, **19**, 415 (1980)
- 6) 藤島昭、林谷英司、本多健一、生産研究 **23**、**8**、363 (1971)
- 7) R.Meming, Photochemistry and Photobiology, **16**, 325 (1972)
- 8) T.Osa, M.Fujihira, Nature, **264**, 349 (1976)
- 9) H.Tsubomura, M.Matsumura, K.Nakatani, K.Yamamoto, K.Maeda, Solar Energy, **21**, 93 (1978)
- 10) R.Kondepudi, S.Srinivasan, Solar Energy Materials, **20**, 257 (1990)
- 11) T.Yoshida, K.Terada, D.Schlettwein, T.Oekermann, T.Sugiura, H.Minoura, Advanced Materials (Weinheim, Germany), **12**, 1214 (2000)
- 12) 「色素増感型太陽電池の最新技術」荒川裕則企画監修、P153、シーエムシー (2001)

(4) ポルフィリン色素

ポルフィリン系錯体は有機光電変換用素材として古くから注目されていたが、それら研究の結果は何れも十分なエネルギー変換効率を得られず、研究も一時的に下火となっていた。

1991年に Graetzel 等のグループがルテニウム錯体を増感色素とした色素増感型太陽電池を発表して、その成果が広く注目されるようになり、色素改良候補の一つとして、ポルフィリン系錯体が再度検討され、最近になって、注目すべき成果も報告されてきている^{1) 2)}。

それら報告の中で、ポルフィリン銅錯体は非常に高い光電流変換効率(単色光 IPCE=80%)が得られるとする報告が注目される。また、テトラカルボキシポルフィリン亜鉛錯体(ZnTCPP)も代表的な増感色素として研究が進められている²⁾。

また、ポルフィリン錯体の性能を更に向上させることを目的として、光電極への色素の吸着量増大を目的とする共沈物質の選択や複数のポルフィリン錯体を使用する研究も進められている。

[出典]

- 1) G.K.Boschloo, A.Goossens, Journal of Physical Chemistry, **100**, 19489 (1996)
- 2) R.B.M.Koehorst, G.K.Boschloo, T.J.Savenije, A.Goossens, T.J.Schaafsma, Journal of Physical Chemistry B, **104**, 2371 (2000)

(5) フタロシアニン色素

フタロシアニン系色素も、ポリフィリン色素同様、400～750nm領域の吸収を増大させるとして、最近注目されてきた色素である¹⁾²⁾。

Tetrakisulfonated Ga フタロシアニンを増感色素として、モル比を最適化することにより、単色光(685nm)照射時の量子効率9.8%を得たとする報告もある¹⁾。

エステル基をフタロシアニンに導入した場合には、そのままでは色素をTiO₂電極内に導入できないが、TiO₂表面を化学処理で活性化することによって導入が可能となったとする報告もある²⁾。また、フタロシアニン色素にその他の色素を組み合わせ、「liquid junction cell」として、性能の向上を図る研究も進められている¹⁾。

[出典]

1) H.Deng, H.Mao, Z.Lu, J.Li, H.Xu, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, **110**, 47 (1997)

2) J.He, A.Hagfeldt, S.-E.Lindquist, H.Grennberg, F.Kodori, L.Sun, B.Kermark, Langmuir, **17**, 2743 (2001)

(6) アゾ系色素

アゾ系色素の研究は未だ少ないが、ポリアクリロニトリル(PAN)繊維にアゾ系色素の一つであるコンゴレッドを担持させて太陽電池を製作した報告がある¹⁾。

[出典]

1) C.Drew, X.Wang, K.Senecal, H.Schreuder-Gibson, J.He, J.Kumar, L.A.Samuels, Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry, **A39**, 1085 (2002)

(7) クマリン系色素

クマリン色素はレーザー色素にも使用される光安定性の非常に高い色素である。1996年にGraetzel等のグループがこのクマリン系色素を増感剤に採用した太陽電池を報告した¹⁾。

その後、クマリンを基本骨格とする各種誘導体の合成とその色素増感型太陽電池への適用研究が進められた²⁾が、これまで蓄積された色素増感機構の解析の成果を活用して、メチン基、シアノ基、メチル基で置換された環状アミノ基の導入や、メチン基の一部のチオフェンへの置換などによって、エネルギー変換効率が向上し、変換効率7.7%という結果を得たとする結果が報告される³⁾に至っている。この変換効率はルテニウム錯体を使用した太陽電池の変換効率と同等の値である。

[出典]

1) J.M.Rehm, G.L.McLendon, Y.Nagasawa, K.Yoshihara, J.Moser, M.Graetzel, Journal of Physical Chemistry, **100**, 9577 (1996)

2) K.Hara, K.Sayama, H.Arakawa, Y.Ohga, A.Shinpo, S.Suga, Chemical Communications, 569 (2001)

3) K.Hara, M.Kurashige, Y.Dan-oh, C.Kasada, A.Shinpo, S.Suga, K.Sayama, H.Arakawa, New Journal of Chemistry, **27**, 783 (2003)

(8) その他の有機色素

プロモピロガロールレッドやピロカテコールヴァイオレットといった¹⁾新しい色素が合成され、その増感性能が測定されているが、その中でも注目されているのが荒川等のグループによって提案されたポリエン系色素である²⁾。

この系列に属する色素の開発が進められているが、スペクトルの終端が 760nm で、460 ~ 600nm で 70% 以上の ICPE を示し、エネルギー変換効率 6.8% を得たとする報告もある²⁾。

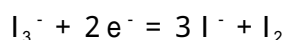
[出典]

1) P.M.Jayaweera, A.R.Kumarasinghe, K.Tennakone, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, **126**, 111 (1999)

2) K.Hara, M.Kurashige, S.Ito, A.Shinpo, S.Suga, K.Sayama, H.Arakawa, Chemical Communications , 252 (2003)

5．液体電解質

現在の色素増感型太陽電池の電解質は、下式に示すようなヨウ素の酸化還元体（レドックスカップル）が用いられている。



このレドックス対で全ての性能が満足されているわけではなく、引き続き新しい電解質の探索が続けられる。

電解質、溶媒に求められる性質を簡単に纏めると以下の通りとなる。

- ・ アニオンとカチオンとの相互作用が小さい
- ・ 誘電率が高い(溶媒)
- ・ 電解質を良く溶かすが色素は溶かさない
- ・ 粘度が低い
- ・ 化学的、熱的に安定である。

色素増感型太陽電池の研究の初期においては、Graetzel 等によって電解液として水系電解液が主として用いられていた^{1) 2) 3)}。しかし Ru 錯体系増感色素が水溶性であり、特にアルカリ側で溶出する問題から電解液に有機溶媒系を用いて効率を改善する方向に研究は移行していった。

有機溶媒としては、カーボネイト系やニトリル系が検討されたが、その後は、最も高い効率を引き出すことの出来るニトリル系溶媒が主として用いられている。

ニトリル系の電解液にカルボン酸を添加することによって、電流 電圧曲線の安定性が大幅に向上し、短絡電流が増大、開放電圧が低下するとの報告がある⁴⁾。

また、電解液にピリミジンを添加することによって開放電圧とエネルギー変換効率が大幅に向上するが、短絡電流は一般的に減少するとする報告もあるが⁵⁾、いずれも電極の前処理⁶⁾や電極添加剤による改善と合わせ、電解液と電極との親和性の修正による電池特性の改善を目指すものである。

電解液中におけるイオンの移動速度を上げる目的で、ヨウ素イオン濃度に着目した電解液粘度の検討⁷⁾やアニオンとカチオンの相互作用を小さくする検討もなされているが、その他の方法として電荷の表面密度を下げる方法もある。

色素増感型太陽電池に対して、アンモニウム塩をカチオンとして使用するケースが多いが、このアルキル基を大きくするだけでは拡散抵抗が大きくなり得策ではないので、電荷を非局在化させて電荷密度を下げるのが考えられ、後述する常温溶融塩を用いた無溶媒の電解質溶液も検討されている。

光電極における電荷の再結合速度に着目し、電解質の変化により、この速度が 10^6 倍変化するとの報告もある⁸⁾。また、同じ目的で、電解液中の I_2 濃度に注目した報告もなされている¹⁴⁾。

電解質溶液の安定性については、溶液自体の安定性の他に、「他の素材を溶解しない」、「温度の変化に対して大きな特性の変化が無い」などの特性が重要であり、化学的に不活性な溶媒を中心に選択されてきたが、水や酸素などのような、その存在によって、溶媒・溶質の変質をもたらすような不純物を出来る限り減らす努力がされている⁹⁾。

電解液に MgI_2 や CaI_2 を添加することによって、電解液の UV 耐久性が大幅に向上するとする報告もある^{10) 12) 13)}。

また、電解液の UV 耐久性に注目して、電解液中の I_2 、 LiI 濃度との相関を検討した研究が報告されている¹¹⁾。

温度に関しては、高温下の蒸発が問題とされてきたが、これを解決するために高沸点の溶媒を選択すると、低温時の粘度上昇の問題がおり、このバランスを最適化する研究が進められている。

なお、上記のように、これまでは電解液としてニトリル系を中心とする有機溶媒が主として研究されてきたが、最近、宮坂等によって、新しい発想による水系電解液の研究も始まっており^{15) 16)}、水系電解液として最高のエネルギー変換効率 2.2% が得られたとする報告もある¹⁶⁾。

[出典]

- 1) N.Vlachopoulos, P.Liska, A.J.McEvoy, M.Graetzel, Surf. Sci., **189/190**, 823 (1987)
- 2) P.Liska, N.Vlachopoulos, M.K.Nazeeruddin, P.Comte, M.Graetzel, J. Am. Chem. Soc., **110**, 3686 (1988)
- 3) B.O'Regan, L.Moser, M.Anderson, M.Graetzel, J. Phys. Chem., **94**, 8720 (1990)
- 4) T.-S.Kang, K.-H.Chun, J.S.Hong, S.-H.Moon, K.-J.Kim, Journal of the Electrochemical Society, **147**, 3049 (2000)
- 5) H.Kusama, H.Arakawa, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, **160**, 171 (2003)
- 6) S.Y.Huang, G.Schlichthoerl, A.J.Noziq, M.Graetzel, A.J.Frank, **101**, 2576 (1997)
- 7) Z.Kebede, S.-E.Lindquist, Solar Energy Materials and Solar Cells, **51**, 291 (1998)
- 8) S.A.Haque, Y.Tachibana, R.L.Willis, J.E.Moser, M.Graetzel, D.R.Klug, J.R.Durrant, Journal of Physical Chemistry B, **104**, 538 (2000)
- 9) R.Kern, N.Van Der Burg, G.Chmiel, J.Feber, G.Hasenhindl, A.Hinsch, R.Kinderman, J.Kroon, A.Meyer, T.Meyer, R.Niepmann, J.Van Roosmalen, C.Schill, P.Sommeling, M.Spath, I.Uhlendorf, Opto-Electronics Review, **8**, 284 (2000)
- 10) A.Hinsch, J.M.Kroon, R.Kern, I.Uhlendorf, J.Holzbock, A.Meyer, J.Feber, Progress in Photovoltaics, **9**, 425 (2001)
- 11) G.E.Tulloch, I.L.Skryabin, A.J.Koplick, R.Ross, Proceedings-Electrochemical Society, **10**, 153 (2001)
- 12) T.B.Meyer, A.F.Meyer, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, **4108**, 8 (2001)
- 13) LPI Homepage 「<http://dcwww.epf1.ch/icp/ICP-2>」 (2003.11.26)
- 14) 星川豊久、山田将史、菊池隆司、江口浩一、電気化学会平成 15 年度秋季大会要旨集、276 (2003)
- 15) 星尚志、金子正夫、電気化学会平成 15 年度秋季大会要旨集、258 (2003)
- 16) T.N.Murakami, H.Saito, S.Uegusa, N.Kawashima, T.Miyasaka, Chemistry Letters, **32**, 1154 (2003)

6. 常温溶融塩電解質

イオン性液体とも呼ばれる常温溶融塩は融点が室温以下であるため、見掛けは無色透明な液体であるが、室温付近では蒸気圧はほぼゼロとなり、電解液の揮発による劣化の無い電解液として注目されている。

Graetzel 等は、1996年に融点が室温以下のヨウ素塩、ヘキシルメチルイミダゾリウムヨウ素塩を見出し、不揮発性の電解質として色素増感型太陽電池に利用する報告を行っている¹⁾が、常温溶融塩の粘度が著しく高いため、電池性能は低い結果となっている。

その後、各種常温溶融塩が提案されてきているが、それらの溶融塩のカチオンは、Graetzel等の報告と同様のイミダゾリウムカチオンが殆どである。

一方、アニオンについては多様なものが提案されているが、大気雰囲気下で安定であり、電気化学的にも安定な BF_4^- 等のフッ素含有アニオンが注目されている。

なお、常温溶融塩の開発は常温溶融塩をヨウ素レドックスの溶媒として用いる「希釈系」常温溶融塩^{1) 3)}とヨウ素レドックス系自体が常温溶融塩である「ヨウ化物系」常温溶融塩²⁾の2種類の方向で進められている。

希釈系においては、常温溶融塩の溶解度が通常の溶媒に対して溶解度が低いと言う問題点を抱えている。そのため、ヨウ化リチウムのような無機塩は使用できず、比較的溶解しやすいイミダゾリウムカチオンからなるヨウ化物が電解質として取り上げられている。

ヨウ化物系においては、ヨウ素とヨウ化物の混合物が低融点の塩を作ることは古くから「ポリアイオダイド」として知られているが、このポリアイオダイドを中心に研究が進められている。

最近では、イオン性液体にゲル化剤を使用してゲル化する研究も進められており、カーボンナノチューブを利用してイオン性液体をゲル化するとともに、ゲル化前よりもその性能を向上することができたとする報告もある。

なお、同報告では、ゲル化はカーボンナノチューブに限定されるものではなく、カーボンナノファイバー、カーボンナノ粒子、酸化チタンナノ粒子でも可能であるとしている。

[出典]

1) P. Bonhote, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Inorganic Chemistry*, **35**, 1168 (1996)

2) 松本一、松田敏彦、小池伸二、宮崎義憲、澤田吉裕、電気化学会秋季大会講演要旨集、59、(2000)

3) H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki, *Chemistry Letters*, 26 (2001)

7. 擬固体化電解質

液系電解質は前記したように溶媒の揮散や電解液漏出による太陽電池の性能劣化の問題があり、この問題を本質的に解決する手段として電解質の固体化が検討されている。

また、色素増感型太陽電池を固体化することによって、フィルム化することが可能となり、その用途範囲がシースルー特性を利用する各種カバー向けやフレキシブル性やカラフルな構成が可能である特性を生かしたインテリア向けなど、用途の大幅な拡大が期待され、この面からも、電解質の固体化の研究が精力的に進められている。ただ、完全固体化の場合には電解液と電極との界面における接触不良⁴⁾が解決すべき問題として残されており、この問題点を解決する一つの手段として、溶液のゲル化技術を利用する擬固体電解質が検討されてきた。

液体電解液にゲル化剤を混合し、低粘度状態にて多孔質電極に含浸させた後、ゲル化剤の効果により電解液を固体状にするもので、ゲル化機構により「物理ゲル型」と「化学ゲル型」に分類される。

物理ゲルは、液状になる 80 以上の温度でセル中に注入し、常温に戻った状態でゲル化する現象を利用する技術であり、ポリアクリロニトリルや自己組織化ゲル化剤などが提案されてきた。この物理ゲルの欠点は再加熱すると電解液が液体状態に戻る点である。

これに対して、化学ゲルは化学反応により強固な三次元架橋体が形成されるため、高温に過熱されても液状化することはない。化学ゲルの一般的技術としては、アクリルやメタクリル基を持つオリゴマーとラジカル重合剤を混ぜ、セルに注入した後、過熱して重合を進め、ゲル化する方法^{1) 2)}があるが、色素増感型太陽電池においては、電解液に含まれているヨウ素が重合の停止剤として働くため、そのままでは十分なゲル化が進行しないという問題を抱えていた。

この問題を解決するために、まず、ヨウ素のない系でゲル化を進め、セルへの注入後にヨウ素を浸透させる方法やヨウ素の影響を受けない重合系を探索する研究が進められており³⁾、最近の報告には、通常の液系の太陽電池に負けない特性の太陽電池が報告されている⁴⁾。

具体的な太陽電池の製作例として、アクリレート系のベースポリマーと架橋剤を使用し、プラスチック化剤としてメトキシプロピオニトリルを使用して、先ず多孔質 TiO₂ 膜中で直接高分子化し、その後電解液を浸透させ、エネルギー変換効率 2.62% を得たとする報告⁵⁾や高分子電解質として、NaI/I₂ を満たした poly(epichlorohydrin - co - ethyleneoxide) を採用した太陽電池の例も報告されている⁶⁾。

なお、小分子ゲル化剤と総称される化合物は有機溶媒に溶解させると、室温ではゲル、過熱時には溶液となる熱可逆性を示すゲルを形成することが知られているが、柳田等はこの現象を利用して太陽電池を作製することによって、高照射光強度下の変換効率を向上させ、耐久性を大幅に改善させることに成功したと報告している⁷⁾。

[出典]

- 1) F.Cao, G.Oskam, P.C.Searson, Journal of Physical Chemistry, **99**, **47**, 17071 (1995)
- 2) F.Cao, G.Oskam, P.C.Searson, Proceedings Electrochemical Society, **95-8**, 180 (1995)
- 3) W.Kubo, K.Murakoshi, T.Kitamura, Y.Wada, K.Hanabusa, H.Shirai, S.Yanagida, Chemistry Letters, 1241 (1998)
- 4) 早瀬修二、角野裕康、村井伸二、御子柴智、太陽エネルギー、**27**、**4**、28、(2001)

5) M.Matsumoto, Y.Wada, T.Kitamura, K.Shigaki, T.Inoue, M.Ikeda, S.Yanagida, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **74**, 387 (2001)

6) A.F.Nogueira, M.M.-A.De Paoli, Solar Energy Materials and Solar Cells, **61**, 135 (2000)

7) 北村隆之、久保亘、斉藤恭輝、柳田祥三、Material Stage, **2**, **9**, 16 (2002)

8. 固体電解質

(1) 無機系 (P型半導体)

P型半導体による太陽電池の固体化のためには電極の多孔質膜内にその材料を挿入する必要があり、溶媒に溶解して浸透させ、その後溶媒を蒸発除去する「溶媒浸透法」と多孔質膜中で直接電析させる「電解析出法」が提案されている。材料としては主に銅化合物 (CuI, CuSCN) を対象に据え、これに各種色素を組み合わせて研究が進められてきた。

最初に多孔質 TiO₂ 電極に P型半導体を導入して固体型色素増感型太陽電池を製作したのは、1995年に CuI を使用して固体化を行った Tennakone 等である¹⁾。始めは、Cyanidin を色素に使用し、CuI をアセトニトリルに溶解し、電極に浸透させた後、多孔質膜内部に CuI を析出させる方法で固体型セルを製作した。この時の光電特性は、短絡電流 2.5mA、開放電圧 375mV、変換効率 0.8%であった。

その後、各種色素が検討対象となったが、結果として最良の光電特性を挙げたのは、液系と同じく、Ru 錯体色素を使用した場合に変換効率 6%が報告されている²⁾が、このセルの光耐久性が著しく低く、この欠点の改良が必要である。

CuI 以外に CuSCN も検討されているが、これは熱に不安定で、電導性が低く、短絡電流が小さいので、変換効率は小さくなると考察されている。

Tennakone は、4CuBr·3S(C₄H₉)₂ についても研究しており、この系で、変換効率 1.53%の耐久性の良い固体型太陽電池の製作に成功したとしている⁷⁾。その後も Tennakone は昆野等と研究を続け、エネルギー変換効率 3%の達成³⁾、TiO₂ 表面を ZnO で修飾することによって2週間に亘る連続照射に対して安定して 3.8%の効率を維持したこと⁴⁾、CuI に結晶成長阻害剤を添加することにより安定性、耐久性を改善することが出来る⁵⁾などの成果が報告されている。

一方、O'Regan 等は 1996年、ローダミンを増感色素として TiO₂ 多孔質膜中に CuSCN を電析させて固体型セルを製作したが、その光電特性は著しく低いものであった。

その後、2000年になって、増感色素に Ru 錯体色素を、多孔質電極に ZnO を使用し、CuSCN に LiClO₄ 塩を添加することによって、変換効率を 1.5%にまで向上させることができたと報告⁸⁾、2002年には 2%まで向上したと報告している⁹⁾。

また、p-CuCNS と SnO₂ を基礎とする太陽電池で、白金化により光電流が増大することを見出し、その機構について解析した報告もある⁶⁾。

[出典]

1) K.Tennakone, G.R.R.A.Kumara, A.R.Kumarasinghe, K.G.U.Wijayantha, P.M.Sirimanne, Semiconductor Science and Technology, **10**, 1689 (1995)

- 2) K.Tennakone, G.R.R.A.Kumara, I.R.M.Kottegoda, K.G.U.Wijayantha, V.P.S.Perera, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **31**, 1492 (1998)
- 3) 昆野昭則、*Material Stage*, **2**, **9**, 27 (2002)
- 4) Q.B.Meng, K.Takahashi, X.T.Zhang, I.Sutanto, T.N.Rao, O.Sato, A.Fujishima, H.Watanabe, T.Nakamori, M.Uragami, *Langmuir*, **19**, 3572 (2003)
- 5) G.R.Kumara, A.Konno, K.Shiratsuchi, J.Tsukahara, K.Tennakone, *Chemistry Materials*, 954 (2002)
- 6) C.A.N.Fernando, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **28**, 255 (1992)
- 7) K.Tennakone, G.K.R.Senadeera, D.B.R.A.De Silva, I.R.M.Kottegoda, *Applied Physics Letters*, **77**, 2367 (2000)
- 8) B.O'Regan, D.T.Schwartz, S.M.Zakeeruddin, M.Gratzel, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, **12**, 1263 (2000)
- 9) B.O'Regan, F.Lenzmann, R.Muis, J.Wienke, *Chemistry of Materials*, **14**, 5023 (2002)

(2) 有機系（ホール輸送剤）

有機系ホール輸送剤による固体化は高分子と低分子の二つに分けられる。高分子型のホール輸送剤には溶媒に溶解しないものも多くあり、導電性高分子ポリピロールを使用するケースでは、まずピロールを多孔質電極内に浸透させた後、空孔内で酸化重合させてポリピロールを形成させる方法などが提案されている^{1) 2)}。また、大島等は導電性高分子ポリパラフェニレンの重合膜に色素を取り込んだ太陽電池を報告している⁴⁾。これらの方法により、新しい型の固体型太陽電池が提案され、各種導電性高分子を対象とした研究がなされた³⁾が、現在、最良の変換効率が0.1%に留まっており、変換効率の一層の改良が必要とされている。

Hagen 等はホール輸送剤に低分子有機化合物のトリフェニルジアミンを使用し、スピノートにより固体型セルを製作した^{5) 7)}。

Graetzel 等はガラス転移温度の高い非晶質のホール輸送剤 OMe-TAD を合成し、固体型の太陽電池を作製しているが、このエネルギー変換効率は0.74%と報告している⁶⁾。

この報告の中で、Graetzel 等はホール輸送剤中に $N(\text{PhBr})_3\text{SbCl}_6$ や $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ などの塩を添加することによって光電特性が向上したことに触れているが、有機固体セルに塩を添加する効果については、ポリピロールを対象とした柳田等の研究においても報告されている¹⁾。

[出典]

- 1) K.Murakoshi, R.Kogure, Y.Wada, S.Yanagida, *Chemistry Letters*, 471 (1997)
- 2) K.Murakoshi, R.Kogure, Y.Wada, S.Yanagida, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **55**, 113 (1998)
- 3) T.K.Daubler, I.Glowacki, U.Scherf, J.Ulanski, H.-H.Horhold, D.Neher, *Journal of Applied Physics*, **86**, **12**, 6915 (1999)
- 4) T.Oshima, S.Uegusa, K.Nakamura, *Journal of Adv. Sci.*, **14**, 74 (2002)
- 5) J.Hagen, W.Schaffrath, P.Otschik, R.Fink, A.Bacher, H.-W.Schmidt, D.Haarer, *Synthetic Metals*, **89**, 215 (1997)
- 6) U.Bach, D.Lupo, P.Comte, J.E.Moser, F.Weissortel, J.Salbeck, H.Spreitzer,

M.Gratzel, Nature (London) **395**, 583 (1998)

7) M.Thekkatt, J.Hagen, D.Haarer, H.-W.Schmidt, Synthetic Metals, **102**, 1125 (1999)

(3) その他の固体化電解質

液系電解質には、前記したとおり、溶媒の揮散や電解液漏出による太陽電池性能の劣化の問題があり、この問題点を本質的に解決する手段として、電解質の固体化の研究が数多くのアプローチ手法によって進められてきた¹⁾。

それらの成果の中には、かなり有望と期待できる方法も認められるが、いずれの方法も、まだ電極材との濡れ易さの確保を解決すべき問題点として抱えている。最近、電解質溶液の代わりに、固体のポリジメチルシランやゾル酸化アルミを利用する方法²⁾などが提案されているが、今後さらに発想を変えた新技術の提案が待たれている。

[出典]

1) 早瀬修二、角野裕康、村井伸二、御子柴智、太陽エネルギー、**27**、**4**、28、(2001)

2) 南野隆二、古川昌司、B.Naoufal、電子情報通信学会技術研究報告、**101**、**226**、33 (2001)