「太陽光と光電変換機能」研究領域 領域活動・中間評価報告書 - 平成25年度中間評価実施研究課題-

研究総括 早瀬 修二

1. 研究領域の概要

本研究領域では、次世代太陽電池の提案につながる研究を対象とします。化学、物理、電子工学等の幅広い 分野の研究者の参画により異分野融合を促進し、未来の太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築 を目指します。

具体的には、色素増感系、有機薄膜系、量子ドット系高性能太陽電池の研究や、従来とは異なるアプローチに よるシリコン系、化合物系太陽電池の研究を対象とします。同時に、まったく新しい原理に基づいた太陽電池の創 出につながる界面制御技術、薄膜・結晶成長、新材料開拓、新プロセス、新デバイス構造などの要素研究も対 象とします。次世代太陽電池の創出という視点を重視し、理論研究から実用化に向けたプロセス研究にわたる広 域な研究を対象とします。

- 2. 中間評価対象の研究課題・研究者名 件数:2件(通常型)
 ※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照
- 3. 研究実施期間

平成 22 年 10 月~平成 26 年 3 月(※平成 28 年 3 月終了予定)

4. 中間評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、計7回の領域会議と研究成果報告会での口頭発表及びポスター発表 (研究進捗報告)ならびに討議内容、領域アドバイザーの意見などを参考に、研究総括が中間評価を行った。

(中間評価の流れ)

平成22年10月(研究開始)~平成26年3月(第3-9回領域会議) 平成24年12月 第1回領域公開シンポジウム(第1期生研究成果報告会) 平成25年12月 第2回領域公開シンポジウム(第2期生研究成果報告会) 研究報告書提出(研究者より) 平成26年3月 研究総括による評価、被評価者への結果通知

5. 中間評価項目

(1)研究課題について、その進捗状況と今後の見込み

- (2)研究課題について、その研究成果と今後の見込み
- (3)その他(論文等外部発表実績など)
- 6. 研究結果(中間評価)

平成 22 年度には、シリコン系太陽電池、有機薄膜、色素増感太陽電池、化合物太陽電池、および量子 ドット太陽電池に関する要素研究、太陽電池物性評価方法、新材料合成などの広い分野の提案の中から、 計 10 件(3 年型課題 8 件、5 年型課題 2 件)の研究課題が採択され、いずれも新しい発想に基づく意欲的 な研究課題であり、将来の太陽電池像を明確にできるテーマであると考える。

以下に、第2期5年型研究者2名が取り組んだ研究の狙い、結果及び評価を個別に記述する。

(1)柳田研究者「色素増感太陽電池のレドックス種の拡散挙動解明と高効率化への提案」 評価結果:

本研究課題は、信頼性において実用化に最も近いイオン液体を電解質溶液として用いた色素増感 太陽電池(DSC)のエネルギー変換効率を向上するため、電荷輸送を担う電解質中のヨウ素イオンの挙 動を解明することを目指している。これまでに、DSCの電解液の輸送能力の明確化や高吸収係数を持 つ色素によるイオン液体セルの高効率化、ならびに色素共吸着法によるイオン液体セルの高効率化を 目指して、MK 色素でイオン液体を用いてもアセトニトリルに匹敵する効率を達成し、TiO2 への色素吸着



の構造モデルを提案するなど、駆動機構の解明はかなり進んできており、順調に成果をあげている。特に定量的に効率向上の問題点を把握し、イオン液体型 DSC の高効率化を達成する道筋を明らかにしたことは評価できる。しかしながら、高効率化への提案はまだ充分なレベルには至っておらず、他の太陽 電池と競走して DSC が実用化されるためには、さらなる高効率化と高信頼性の達成が求められる。

今後、輸送能力の指標を突きつめる試みを計画しており、これらの試みにより、イオン液体を導入して も効率に損色の無い結果が得られ、色素増感セルの高信頼化に貢献するものと期待される。そして、 得られた興味深い基礎データ踏まえて、より実セルに近いセル構成で検討を実施してもらいたい。イオ ン輸送のさらなる向上のために、電極構造の工夫とイオンパスの推進を提案しており、同時にこれまで に未解決な輸送モデルの改良による対極での濃度問題を解決することが望まれる。変換効率の絶対値 で世界最高レベルを目指して、得られた知見に基づき高効率化に向けたアイディアの提案をして欲しい。 輸送問題の解決には、セルの厚さを大幅に低減させることが求められ、すなわち光吸収効率を如何に 上げるかが課題となる。この問題の解決のために、色素の吸着状態の制御による光吸収の向上も考え られるが、他のアプローチ、例えばペロブスカイト等の固体薄膜の積極的利用にもチャレンジすることを 期待したい。

(2)若宮研究者「DFT 計算を駆使したπ軌道の精密制御に基づく有機色素材料の開発」 評価結果:

本研究課題は、光吸収,電荷分離,電荷収集など太陽電池の各動作過程での徹底的な効率化を指向した独自の分子設計に基づいて,色素増感太陽電池(DSC)の高性能化を可能にする優れたπ電子系色素材料の開発を目指している。これまでに、Conventional でない材料を用いて、有機半導体のBを用いたコンセプトに基づいて、セルを実際に作製し、それなりの効率を得ている点は評価できる。最近ではセル特性から分子設計へのフィードバックをも行なえるようになっている。長波長色素 HS-1 による20mAcm⁻²以上の電流を実証し、色素のπ共役骨格にアルキル鎖で被覆したビチオフェン骨格を採用して効率7%を得ており、順調に成果をあげている。特に色素の分子設計による DSC の高効率化を達成する道筋を明らかにしたことは評価できる。また他の太陽電池と競走し、実用化が期待されるペロブスカイト太陽電池にも積極的にチャレンジし、原料精製に注目することで、短期間に約 12% の高い光電変換効率を達成したことは、評価できる。また、精密有機合成化学者としての経験を生かし、ペロブスカイト太陽電池の材用面からのアプローチを提案している。この種の新規太陽電池については、高効率化、高安定化には、材料面からのアプローチを提案している。この種の新規太陽電池については、高効率化、

一方、DSC 色素増感太陽電池の研究が変換効率の絶対値向上に結び付けることが必要であり、DFT の計算で興味深い結果は得られているが、従来の結果に対して目新しい知見とは言えない。DSC の高 効率化のためには、もう1段のブレークスルーが求められる。有機薄膜太陽電池でも問題になっている、 長寿命化も兼ね備えた高効率のペロブスカイト太陽電池の新材料を創成して欲しい。計算機化学によ る材料設計アプローチも有効であろう。ぜひ有機半導体合成と有機太陽電池デバイスの両方に精通し た研究者として大きな仕事を成し遂げてほしい。

7. 評価者

研究総括 早瀬 修二 九州工業大学 大学院生命体工学研究科·教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成26年3月末現在)

阿澄 玲子	産業技術総合研究所 電子光技術研究部門・グループ長
安達 千波矢	九州大学 未来化学創造センター・教授
岡田 至崇	東京大学 先端科学技術研究センター・教授
櫛屋 勝巳	昭和シェル石油(株)エネルギーソルーション事業本部・担当副部長
小長井 誠	東京工業大学 大学院理工学研究科·教授
近藤 道雄	産業技術総合研究所 イノベーション推進本部・上席イノベーションコーディネータ
清水 正文	エネルギー・環境研究所 代表
瀬川 浩司	東京大学 先端科学技術研究センター・教授
中嶋 一雄	京都大学 大学院エネルギー科学研究科・客員教授
錦谷 禎範	JX 日鉱日石エネルギー(株) 中央技術研究所・エグゼクティブリサーチャー
韓 치元 * 1	物質・材料研究機構、環境・エネルギー材料部門・ユニット長



平本 昌宏 自然科学研究機構 分子科学研究所・教授
 藤平 正道*2 東京工業大学・名誉教授
 吉川 暹 京都大学 エネルギー理工学研究所・特任教授
 *1平成22年5月から委嘱開始
 *2平成24年1月から委嘱開始

(参考)

件数はいずれも、平成25年3月末現在。

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論文	0	18	18
口頭	79	24	103
その他	3	0	3
合 計	82	42	124

(2)特許出願件数

国内	国際	計
6	2	8

(3)受賞等

・若宮 淳志

平成 24 年度 文部科学大臣 若手科学者賞 (平成 24 年 4 月 17 日) 公益社団法人 新化学技術推進協会 第 2 回新化学研究奨励賞 (平成 25 年 5 月 30 日)

(4)招待講演

国際 9件

国内 38件



別紙

「太陽光と光電変換機能」領域 中間評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研 究 課 題 名 (研究実施場所)	現 職(平成 26 年 3 月末現在) (応募時所属)	研究費(3 年間) (百万円)
柳田 真利 (兼任)	色素増感太陽電池のレドックス種の 拡散挙動解明と高効率化への提案 (物質・材料研究機構)	物質•材料研究機構 主幹研究員 (同上)	49
若宮 淳志 (兼任)	DFT 計算を駆使したπ軌道の精密制御 に基づく有機色素材料の開発 (京都大学 化学研究所)	京都大学 化学研究所 准教授 (同上)	79



研究報告書

「**色素増感太陽電池のレドックス種の拡散挙動解明と高効率化への提案」** 研究タイプ:通常型 研究期間: 平成22年10月~平成28年3月

研究者: 柳田 真利

1. 研究のねらい

色素増感太陽電池は通常の PN 接合型太陽電池とは異なり、電荷輸送を担うヨウ化物 イオンを含む液体の電解質溶液(電解液)を使用しているため、液漏れや揮発などの信頼 性に問題があるとされる。実用化のためには信頼性を確保し、同時に高効率化を図る必 要がある。室温での蒸気圧が極端に低いイオン液体を電解液とする色素増感太陽電池 (イオン液体型電池)は、室温での蒸気圧が高い有機液体を電解液とする従来の色素増 感太陽電池(有機液体型電池)に比べて、その信頼性がより高いが、その変換効率はよ り低い状況である。本提案では電解液中の電荷輸送や酸化還元反応に関わるヨウ化物イ オン種の挙動に着目し、イオン液体型電池と有機液体型電池を比較しながら、ヨウ化物 イオンと周囲環境の相互作用や相互作用に起因する電解液の物性を調べ、Ti0%/電解液界 面近傍における TiO₂/電解液界面状態や TiO₂多孔膜構造に依存したヨウ化物イオンの分 布構造や動的構造を計測・解析する。特にイオン液体分子の構造や添加剤などによってヨ ウ化物イオン間相互作用や粘性を変化させることで、ヨウ化物イオンの電荷輸送特性を制 御することを目的とする。これらの結果と太陽電池特性を統合し、ヨウ化物イオン輸送過 程や電荷移動過程を制御することでイオン液体を電解液とする信頼性の高い色素増感 太陽電池の高効率化を目指す。 イオン液体型電池を高効率化できれば色素増感太陽電池 はシリコン系太陽電池並みの高性能・高効率太陽電池として実用化に近づき、また低コスト で高効率な太陽電池として実用化できれば、色素増感太陽電池は採算が取れる自立の事業 として飛躍的に普及していくと期待される。

2. 研究成果

(1)概要

イオン液体型色素増感太陽電池の高効率化を最終目標に電解液中におけるヨウ化物イオン の輸送機構解明を目指して、以下の3つの研究テーマに分けて検討を進めてきた。 研究テーマA「評価用試料の設計・試作および太陽電池セルの高効率化」においては電解 液材料に依存した色素増感太陽電池の光電変換特性について、実証用セルの試作、分光学 的・電気化学的手法を使って系統的な検討を行い、イオン液体型電解液を用いて有機液体 型電池並みの性能が得られた。また電荷収集電極構造に依存した電子輸送の検討を行い、 TiO₂ 多孔膜を透明導電酸化膜電極と裏面電極によって挟んだサンドイッチ構造において速 い電子収集を見出した。

研究テーマ B 「電荷輸送特性評価」においては光学的な手法や計算手法などによりヨウ化



物イオン濃度の空間分布とその時間変化を追跡し、TiO₂多孔構造中のヨウ化物イオン濃度 変化からヨウ化物イオンの挙動を解明してきた。性能が低いイオン液体型太陽電池において I₃の対極への輸送が電池特性を律していることが分かった。

研究テーマ C 「高輝度放射光を利用した回折・散乱実験による特性評価」においては高輝 度放射光を利用したX線分光などからTiO₂多孔膜の表面に吸着する色素の吸着状態を原子 レベルで解析し、増感色素としてもちいられるチオシアナート Ru 錯体(N719)の特異な吸着状 態を明らかにし、電池の光捕集率向上に必要不可欠となる共吸着系における共吸着色素 (D131)の役割を明らかにした。

(2)詳細

研究テーマA「評価用試料の設計・試作および太陽電池セルの高効率化」 *電解液イオン輸送特性解明による性能向上*

色素増感太陽電池は光照射下において TiO₂ 多孔膜/色素/電解液界面での電子授受、電子 を失ったヨウ化物イオン(I_3 ⁻)が対極へ輸送、電子を供与できる I⁻が対極から TiO₂ 多孔膜/色素 /電解液界面へ輸送されてくる。電解液組成(イオン液体系やアセトニトリルなどの溶媒条件、 ヨウ化物イオン(I_3 ⁻)の濃度(C_{ox}))の系統的な検討と研究テーマ B との連動から、電池特性は 電解液中の I_3 ⁻の拡散限界電流に左右されることがわかった。拡散限界電流(J_{im})は

 $J_{\rm lim} = \frac{2neN_A D_{OX} C_{OX}^0}{d'}$

(1)

*D*_{ox}: ヨウ化物イオンの拡散係数、*d* : 電極間距離、n:反応にかかわる電子の数、e: 電 子素量、N_A: アボガドロ数 である。

光照射によって色素から TiO₂ 多孔膜へ注入された電子の流れを J_{ph} とし、電池として得られる短絡電流を J_{sc} とする。 $J_{sc}=J_{ph}$ とするには J_{ph} を補うだけの十分な J_{im} が必要である($J_{ph} < J_{im}$)。しかし $J_{ph} > J_{im}$ となった場合、 $J_{sc}=J_{iim}$ となり、電解液中のイオン輸送が電池特性を支配する。 J_{ah} と J_{iim} の関係は J_{sc} の光強度依存性から明確になる。

色素の光吸収能力は色素吸着量から十分にあり、光吸収能力は∞と近似できことから、J_{ph}

は光強度に対して比例関 係を有する。 $J_{ph} < J_{im}$ では $J_{sc} = J_{ph}$ であり、 J_{sc} は光強 度に比例する。しかし光 強度を大きくしていき、 J_{ph} $\ge J_{im}$ になると J_{sc} が一定 $(J_{sc} = J_{im})$ となり、光強度 に依存しなくなる(J_{sc} の飽 和現象)。疑似太陽光照 射下(AM1.5、100 mWcm⁻²)では現在、最も 高い光電変換効率を示す 色素増感太陽電池の短



図 1 イオン液体系電解液を用いた電池 B(実線)とアセトニトリル 電解液を用いた電池 A(点線)の光電流アクションスペクトル



絡電流密度(J_{sc})は約 25 mAcm⁻²であるため、J_{im}として 25 mAcm⁻² 以上は必要である。

以上の式(1)と結果を元に、 C_{ox}^{0} を固定し、揮発性溶媒であるアセトニトリルを電解液とした 電池(電池 A)とイオン液体の電池(電池 B)を比較検討した。 I_{3}^{-} 濃度を高濃度にしたため、 I_{3}^{-} の吸収による電池の光捕集率ロスを解消する必要があった。従って色素はモル吸光係数の 大きな MK-2 を用いた。電池 B の電解液は I_{3}^{-} の D_{ox} を大きくするために粘度が低い材料を 用いたイオン液体型電解液を作製した。図1に電池 A と B の光電流アクションスペクトルを示 した。電池 B がやや高い又はほぼ同等の光電流特性を示した。開放電圧と形状因子もほぼ 同等であることがわかった。

電荷収集電極構造に依存した電子輸送特性

電極構造を変えることでイオンや電子などの電荷輸送特性を制御することが可能かどうか の検討を行ってきた。今回、電子輸送について電子収集電極の構造を変えた検討を行った。 電荷収集電極構造を変えることで電子輸送距離を短くし、TiO₂中の電子が I₃-と逆電子移動 反応する前に、電子を取り出すことができれば、高い性能を達成できると考えた。解釈をより 簡単にするため、イオン輸送が十分に速い揮発性溶媒であるアセトニトリルを電解液に用い た。色素増感太陽電池(DSC)の電池構造として透明導電酸化膜(TCO)ガラス上に TiO₂ 多孔 膜を形成し、電解液、対極からなる通常の電池構造 (N-DSCs)、ガラス上に TiO₂ 多孔 膜を形成し、電解液、対極からなる通常の電池構造 (N-DSCs)、ガラス上に TiO₂ 多孔 膜を形成し、電解液、対極からなる通常の電池構造 (N-DSCs)、ガラス上に TiO₂ 多孔 膜を形成し、電解液、対極からなる通常の電池構造 (N-DSCs)、ガラス上に TiO₂ 多孔 膜を形成し、電解液、気極からなる通常の電池構造 (N-DSCs)、ガラス上に TiO₂ 多孔 に電子収集電極を形成した裏面型構造 (BC-DSCs)、電子収集 電極として TCO と裏面電極によって TiO₂ 膜を挟んだサンドイッチ構造(SW-DSCs)の 3 種類に ついて、電池特性および光電流の応答速度の検討を行った(図 2)。



図2色素増感太陽電池の電池構造(a)通常の電池構造(N-DSCs),(b)電荷収集電極が電解液側のTiO2 膜上にある裏面型構造(BC-DSCs)(c)電荷収集電極として透明導電膜(TCO)と 裏面電極がTiO2 膜を挟んだサンドイッチ構造(SW-DSCs)

入射光は TiO₂中の色素によって吸収され、光強度(I)は I=I₀exp($-\alpha x$) で減衰する。 ここで I₀ は入射光強度、 α は吸収係数、x は入射窓からの距離である。N-DSC について、光生成した 電子は TCO 近傍で発生し、すぐに収集される。一方、BC-DCS において光生成した電子は裏 面電極までの長い距離を輸送されなければいけない。従って短絡電流密度(J_{sc})は N-DSC が BC-DSC より大きいことが分かった。SW-DSC については裏面電極による対極の光反射率



低下によるロスを除けば、N-DSCと同等の J_{SC}が得られた。

さらに N-DSC、 BC-DSC、SW-DSC につい て、光の波長 650 nmの入 射光強度を Sin 波に変調 し、周波数を変えた時の光 電流時間応答を測定した。 図 3 は光電流応答の変調 周波数依存性を示してい る。裏面電極と対極との反 射率の差などを考慮し、補 正した光電流値(650 nmの 外部量子収率 IPCE)を縦 軸に、変調周波数の対数 を横軸にプロットした。変調



図 3. N-DSC(□)、BC-DSC(△)、SW-DSC(●)の光電流応答の変 調周波数依存性。光強度は開放状態で電子密度 *n* が 5.0 × 10¹⁷ cm⁻³となるように調節した。

周波数を1 Hz から100 kHz まで速くしていくと、光電流値が減少した。光強度変化の周波数 が速くなるにつれて電池内部の電子輸送応答が追い付けなり、光電流値が観測できなくなる と考えられる。また、周波数が0.1 Hz から500 Hz の領域で周波数に対する光電流値の減少 が SW-DSC、N-DSC、BC-DSC の順番であることが分かった。

図3の結果の説明をするため電子拡散を前提とした微分方程式

で計算を行った。ここで n は電子 密度、t は時間、D は電子拡散係 数、 t は 電子 寿 命 で あ る。 SW-DSC は表面電極(TCO)と裏 面電極から取り出された電流の 合計が光電流とし、境界条件を 設定して周波数応答の式を導出 した。N-DSC と BC-DSC は文献 (J. Phys. Chem. B 101 (1997)10281.)に従った。計算結 果は実験結果と同様に周波数が 0.1Hz から 500Hz の領域で周波 数に対する光電流値の減少が SW-DSC>N-DSC>BC-DSC で あることが分かった(図 4)。以上 の実験と計算の一致から電子拡



図 4. 計算によって求めた N-DSC(□)、BC-DSC(△)、 SW-DSC(●)の光電流応答の変調周波数依存性。拡散係 数 $D = 5 \times 10^{-4}$ とし、TiO₂膜厚 d = 10 [m,電荷収集電 極の抵抗 R = 3 ohm 、電荷収集速度定数 $k_{ext0} = 10$ cm s⁻¹、 $k_{extd} = 10$ cm s⁻¹、吸光係数/ $\neq 823$ cm⁻¹、電子寿命/ $\neq 1$ s で計算した。

散モデルで色素増感太陽電池の電子輸送を説明することができることがわかった。



図 3 と図 4 から明らかなように光で生成した電子が電荷収集電極に輸送される際、N-DSC と BC-DSC は輸送距離が長いのに対し、SW-DSC は N-DSC と BC-DSC に比べて輸送距離が 短いため、電荷収集が速く、電池の光電流応答速度が速いと考えられる。

電子輸送が電子拡散モデルで説明できることから SW-DSC の特性をモデルから考察した。 電子拡散モデルから求めることができる短絡電流値(IPCE)と電子拡散係数 D や電子寿命 の関係は SW-DSC においては

$$J = \frac{qI_0\alpha L}{2} \left(B - \frac{\cosh\left(\frac{d}{L}\right) - 1}{L\sinh\left(\frac{d}{L}\right)} A \right)$$
(3)

ここで L=(D/) 2 で電子拡散長であり、A と B は

$$A = \frac{\exp(-\alpha d) - \exp\left(-\frac{d}{L}\right)}{\frac{1}{L} - \alpha} + \frac{\exp(-\alpha d) - \exp\left(\frac{d}{L}\right)}{\frac{1}{L} + \alpha}$$
$$B = \frac{-\alpha \exp(-\alpha d) + \frac{1}{L} \exp\left(-\frac{d}{L}\right)}{\frac{1}{L} - \alpha} + \frac{-\alpha \exp(-\alpha d) - \frac{1}{L} \exp\left(-\frac{d}{L}\right)}{\frac{1}{L} + \alpha}$$

と表すことができる。N-DSC と BC-DSC のモデルは文献(J. Phys. Chem. 98 (1994) 5552)に 従った。D を小さくした場合(図 5(a))、 rを小さくした場合(図 5(b))の IPCE 値の変化を計算で 予想した。SW-DSC は D や rが小さくなっても IPCE 値を維持できることがわかった。即ち、 SW-DSC は電子拡散長が短くなっても変換効率を維持できることが分かった。以上のように



図 5. (a) N-DSC(□)、BC-DSC(△)、SW-DSC(●)について計算した IPCE 値 と電子拡散係数(*D*)の関係。吸光係数/<u>3</u>823 cm⁻¹、TiO₂ 膜厚 \leftarrow 10 [電子寿命/]=1 s とした。(b) N-DSC(□)、BC-DSC(△)、SW-DSC(●)について計算した IPCE 値 と電子寿命(<u></u>)の関係。 (<u>3</u>823 cm⁻¹、 \leftarrow 10 [D=1 × 10⁻³ cm² s⁻¹ とした。

電荷収集電極構造により電池特性が大きく変化することから、イオン輸送が遅いイオン液体 系電解液においても電極収集電極の構造を変えることにより高い変換効率が達成できるも のと期待される。



研究テーマB「電荷輸送特性評価」

研究テーマAとの連動から色素増感太陽電池におけるTiO2多孔膜と電解液バルク層を含む イオン輸送過程について単純なモデルを構築した。通常に用いる電解液の組成を基準として 以下の2点のモデル前提を立てた。

(1)電解液中の I⁻と I₃⁻について I⁻の濃度は I₃⁻より倍以上の濃度であることから変化を無視できるとした。

(2)電子輸送における電荷再結合の影響は I₃-の濃度変化では無視できる量とした。

電池内部について、TiO₂多孔膜の膜厚を d とし、電池の導電性ガラス表面から対極までの距離 T を決めて導電性ガラスからの距離 x について I_3^- の濃度分布 (C_{ox})の時間(t)変化を以下の式で表した。

0≦x≦d

$$\frac{\partial C_{OX}}{\partial t} = D_{OX} \frac{\partial^2 C_{OX}}{\partial x^2} + \frac{\alpha I_0}{2\rho} \exp(-\alpha x)$$
(4)

d≦x≦T

$$\frac{\partial C_{OX}}{\partial t} = D_{OX}^{b} \frac{\partial^{2} C_{OX}}{\partial x^{2}}$$
(5)

ここで D_{0x} は TiO₂ 多孔膜中における I_3^- の拡散係数と D_{0x} は電解液バルク層中の I_3^- の拡散 係数である。 Lは光量、 ρ は TiO₂ 多孔膜の空孔率、 α は多孔膜の吸光係数である。 光を照射して定常状態に達した場合、式1と2の左辺は0となる。 (i) x=0 での境界条件として、 x=0 では濃度勾配がないとして、

$$\left(\frac{\partial C_{OX}}{\partial x}\right)_{x=0} = 0$$

(6)

とした。

(ii) x=d での境界条件として、
 (1) x=d での濃度は一定であることから、式1と式2のx=dの値は同じとした。



図 6. 計算された電池内部の I₃-濃度分布

 I_3^- の初期濃度 C_{0x}^0 =0.26 M、TiO₂ 膜厚を 10 μ m、TiO₂ 膜と電解液層の合計の厚みを 30 μ m、空孔率 50%、吸 光係数 1000 cm⁻¹とし、光量を 6×10¹⁵ s⁻¹cm⁻²とした。 尚、電解液層中の I_3^- 拡散係数を 2×10⁻⁷ cm²s⁻¹とし、 多孔膜中における拡散係数を 10 分の 1 になるとして計 算した



池内部の I_3^- の濃度分布を求めた。例として図 6 に電池内部の I_3^- の濃度分布を示した。光照 射下では TiO₂ 多孔膜中で I_3^- が高濃度に発生し、電解液層ではほぼ直線的に分布すること がわかった。また光量を 6 × 10¹⁵ s⁻¹ cm⁻²を増大させていき、4 × 10¹⁶ s⁻¹ cm⁻²以上になると x=30 μ m における I_3^- の濃度が 0 以下になることがわかった。実際の系では I_3^- の濃度が 0 以下に なることはないため、0 に固定される。計算の結果において、x=30 μ m における I_3^- の濃度が 0 になるという結果は、拡散係数が小さな材料を電解液に用いて電池特性評価を行った際、電 池の対極側の I_3^- の色がなくなることから妥当であると判断した。x=30 μ m における I_3^- の濃度 が 0 に固定される意味は光電流が I_3^- の輸送に支配されることを意味している($J_{ph} > J_{im}$)。イ オン液体を用いた電池において短絡電流密度が光量に比例しなくなる現象を説明できること が示唆される。本モデルから拡散限界電流と短絡電流の関係が詳細に導き出され、各電池 条件における適切な I_3^- 拡散係数を求めることができ、高効率化への新たな指針を得た

研究テーマC「高輝度放射光を利用した回折・散乱実験による特性評価」

TiO₂/色素/電解液界面におけるイオンや分子とTiO₂表面との相互作用を明らかにする目 的で、高エネルギー加速器研究機構のX線吸収分光法(NEXAFS)やX線光電子分光法 (XPS)を用いて、TiO₂膜電極上の色素吸着状態の検討を行った。単結晶表面の色素吸着状 態においても単結晶表面の清浄表面を得るのが困難で、実デバイスとの相関が不明確であ る。そこで実デバイスのTiO₂多孔膜における色素吸着状態を検討し、吸着状態と光電変換効 率の相関を明らかにすることを第一目標とした。XPSにおいてN719を吸着させるとS_{1s}ピーク が金表面上の吸着Sや硫黄化合物で観測される結合エネルギーより高エネルギー側に観測 された(図7A(a))。一方でN719とD131色素を共吸着させると、S_{1s}ピークが金表面上の吸着 Sや硫黄化合物で観測されるピークの結合エネルギーと同じ値に観測された(図7A(b)と



図 7 (A) TiO₂多孔膜上の N719(a)および N719+D131(bとc)の S₁₅ の XPS の結果 (B)TiO₂ 多孔膜上の N719(e)および N719+D131(d)の Ti_{2P1/2}とTi_{2P3/2}の XPS 結果



 (c))。N719単独とN719+D131共 吸着とではTiO2表面における N719の状態が異なることを示していることがわかった。さらにTi2P1/2とTi2P3/2ピークにおいてN719単独の結合エネルギーがN719+ D131共吸着よりも高エネルギー 側へシフトすることもわかった(図7B)。以上のことからN719単独で 吸着した場合、NCS配位子のS 原子がTiO2表面と強く相互作用していることがわかった。一方で、 N719+D131共吸着ではNCS配



図8 TiO₂多孔膜上のN719(青)およびN719+D131(緑) のSのNEXAFSの結果(X線入射角度は15°)

位子の S 原子と TiO2 表面の相互作用が消失することがわかった。

色素吸着状態を NEXAFS (N719 の S 原子の X 線吸収)によっても調べた。図 8 に入射角 15°の NEXAFS を示した。N719 単独とN719+D131 共吸着において N719 の NCS 配位子の

S=Cのπ*遷移(ピークA)とσ* 遷移(ピークB)が観測された。 N719単独ではピークAとBに加 えてピークCが観測された。ピー クCはS原子が酸化状態であるこ とを示している。共吸着系との比 較からNCS配位子が酸化されて いるのではなくS原子がTiO2の酸 素と相互作用していると解釈し た。即ち、NEXAFSにおいても N719単独ではNCS配位子のS 原子とTiO2表面の相互作用が存 在することが明らかになった。

角度分解 NEXAFS において X



図 9 N719 単独(青)とN719+D131 共吸着(赤)における 電池の光電流アクションスペクトル

線入射角度(θ)を 90°から 15°へ小さくすると、TiO₂膜の表層の深さ分布情報が得られる。 本結果からピーク C が表層へ行くほど大きくなっていることがわかった。N719 単独における NEXAFS からNCS 配位子の S 原子とTiO₂表面の相互作用する色素が TiO₂膜内で分布して いるが示唆される。XPS 測定の場合、電子脱出深さが 5nm 程度で TiO₂膜の表層の状態しか わからない。一方、角度分解 NEXAFS において TiO₂膜の深い部分(70nm 以下)の分布が明 らかになった。

N719 単独とN719+D131 共吸着において電池測定を行うと、N719 単独に比べて共吸着の 方の変換効率が大きくなることがわかった。D131 は 400nm 付近に強い増感作用を有するた め、太陽電池の光電流アクションスペクトル(図 9)において 400nm 付近の外部量子収率向上 が観測される。加えて D131 の増感作用以外の波長領域でも外部量子収率の向上が観測さ





D131 共吸着では NCS 配位子の S 原子と TiO₂ 表面の相互作用が消失することで、N719 はヨ ウ化物イオンから電子を受け取りやすい吸着構造になったと考えた(図 10(a))。以上の N719 の共吸着における吸着状態の変化により、D131 の増感作用以外の波長領域でも外部量子 収率の向上が観測されたと考えた。

3. 今後の展開

色素増感太陽電池の信頼性を維持して高効率化を目的に、これまで電荷密度(イオン濃度)を大きくし、輸送距離を短くする、粘度を低下させることで輸送特性の向上を行ってきた。しかしイオン濃度を大きくすることでヨウ化物イオンの光吸収が電池の光捕集を妨げ、TiO2 多孔 膜を薄膜化しイオン輸送距離を短くすると、電池の光捕集率を低下させることになった。また電 解液の液漏れを防止し、信頼性を高めるには高い粘度を保持する必要がある。上記の矛盾を 解決して、輸送特性を向上させるにはヨウ化物イオン拡散係数をさらに大きくする方法を見出 す必要がある。イオン液体中のヨウ化物イオンの拡散係数は10⁻⁷から10⁻⁶ cm²s⁻¹である。電解 液中のイオンパスなどの機構により1桁の拡散係数向上が報告されているものの、高効率化 のためには拡散係数を TiO2 多孔膜中の電子拡散係数 10⁻⁴ から 10⁻³ cm²s⁻¹まで大きくする必 要がある。高粘度な媒体ではイオンの物質拡散は粘度に支配されることから、イオン-イオン 間または分子-分子間のイオンパスや電荷パスを促進する検討をさらに詳細に行う。TiO2 多孔 膜上における色素と電解液の各組成との相互作用と電荷移動過程の機構を明らかにしつつ、 電池の光捕集率を高め、電荷移動・輸送を促進するために、色素の吸着量の向上法や2種類 以上の色素を共吸着させる方法などの界面制御手法を確立することも目指す。

4. 評価

(1)自己評価

色素増感太陽電池における電解液について系統的な検討を行い、I₃つ対極への輸送が電池 特性を律していること見出し、イオン液体型電解液において、I₃の濃度、イオン液体材料、色 素などを工夫して有機液体型電池並みの性能を得た。また電荷収集電極構造に依存した



TiO₂ 膜中の電子輸送の検討を行い、サンドイッチ構造の電荷収集電極を利用して速い電子収 集を見出し、イオン液体型太陽電池においても電荷収集電極構造を工夫することで性能を向 上できる可能性を示した。また TiO₂多孔膜の表面に吸着する色素の吸着状態を原子レベルで 解析することにより色素の特異な吸着状態を明らかにし、電池の光捕集率向上に必要不可欠 となる共吸着系における共吸着色素の役割を明らかにした。しかし、依然としてイオン液体中 のヨウ化物イオンの拡散係数をどのようにして大きくしていくかの指針を明確化できていない。 ヨウ化物イオンの輸送機構についてさらに詳細に検討を行い、信頼性の高い色素増感太陽電 池の高効率化を目指して研究を進めていきたい。

(2)研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での 評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、中間評価を行った)。

本研究課題は、信頼性において実用化に最も近いイオン液体を電解質溶液として用いた色 素増感太陽電池(DSC)のエネルギー変換効率を向上するため、電荷輸送を担う電解質中の ヨウ素イオンの挙動を解明することを目指している。これまでに、DSCの電解液の輸送能力の 明確化や高吸収係数を持つ色素によるイオン液体セルの高効率化、ならびに色素共吸着法 によるイオン液体セルの高効率化を目指して、MK 色素でイオン液体を用いてもアセトニトリル に匹敵する効率を達成し、TiO2 への色素吸着の構造モデルを提案するなど、駆動機構の解 明はかなり進んできており、順調に成果をあげている。特に定量的に効率向上の問題点を把 握し、イオン液体型 DSC の高効率化を達成する道筋を明らかにしたことは評価できる。しかし ながら、高効率化への提案はまだ充分なレベルには至っておらず、他の太陽電池と競走して DSC が実用化されるためには、さらなる高効率化と高信頼性の達成が求められる。

今後、輸送能力の指標を突きつめる試みを計画しており、これらの試みにより、イオン液体 を導入しても効率に損色の無い結果が得られ、色素増感セルの高信頼化に貢献するものと期 待される。そして、得られた興味深い基礎データ踏まえて、より実セルに近いセル構成で検討 を実施してもらいたい。イオン輸送のさらなる向上のために、電極構造の工夫とイオンパスの 推進を提案しており、同時にこれまでに未解決な輸送モデルの改良による対極での濃度問題 を解決することが望まれる。変換効率の絶対値で世界最高レベルを目指して、得られた知見 に基づき高効率化に向けたアイディアの提案をして欲しい。輸送問題の解決には、セルの厚さ を大幅に低減させることが求められ、すなわち光吸収効率を如何に上げるかが課題となる。こ の問題の解決のために、色素の吸着状態の制御による光吸収の向上も考えられるが、他の アプローチ、例えばペロブスカイト等の固体薄膜の積極的利用にもチャレンジすることを期待 したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文) 発表

 柳田真利,陳漢,韓 礼元. Surface Treatment for Effective Dye Adsorption on Nanocrystalline TiO₂, Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51, 10NE16
 柳田真利,沼田陽平,吉松啓一,落合雅幸,内藤裕義,韓礼元. Structure of electron collection electrode in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂, Electrochimica Acta, 2013, 87, 309-316



 柳田真利, 沼田陽平, 吉松啓一, 佐藤信, 韓礼元. Effective charge collection in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.,2013,4,015006
 本田充紀, 柳田真利, 韓礼元. Effect of co-adsorption dye on the electrode interface (Ru complex/TiO2) of dye-sensitized solar cells, AIP ADVANCES 2013,3, 072113
 本田充紀, 柳田真利, 韓礼元, 宮野健次郎. X-ray Characterization of Dye Adsorption in Coadsorbed Dye-Sensitized Solar Cells, 2013, 117, 17033-17038

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. 柳田真利. 色素増感太陽電池におけるヨウ素系電解液の輸送特性, 第 9 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 京都, 2012 年 5 月 31 日

2. 柳田真利、沼田陽平、韓礼元. Effect of the charge collection electrode on the electron transport and electron collection in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ film, The 6th

International Workshop on ADVANCED MATERIALS SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, ベ トナム共和国, 2012 年 11 月 1 日

3. 柳田真利. 色素増感太陽電池における電解液のイオン輸送特性, 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 金沢, 2013 年 5 月 28 日

4. 柳田真利、本田充紀. Effective charge collection from dye-sensitized nanocrystalline TiO₂, Solar Energy for World Peace, トルコ共和国, 2013 年 8 月 12 日

5. 柳田真利, 韓 礼元. Effective charge collection from dye-sensitized nanocrystalline TiO₂, Global Photovoltaic Conference 2013 & The 8th Aseanian Conference on Dye-Sensitized and Organic Solar Cells(DSC-OPV8), 韓国, 2013 年 11 月 24 日

著作物

太陽電池技術ハンドブック 第9章 9.3 電解質と対極材料 ISBN 978-4-274-21399-1

プレスリリース

色素増感太陽電池の色素吸着構造を分子レベルで解明

 - 色素吸着構造制御に成功 ー平成 25 年 10 月 10 日

http://www.nims.go.jp/news/press/2013/10/p201310100.html



研究報告書

「DFT 計算を駆使したπ軌道の精密制御に基づく有機色素材料の開発」

研究タイプ:通常型

研究期間: 平成 22 年 10 月~平成 28 年 3 月

研究者: 若宮 淳志

1. 研究のねらい

有機太陽電池は次世代型の太陽電池として注目を集めている。世界中で産学問わず開発 研究が活発化している中で、日本発の優れた有機太陽電池を開発することは火急の課題で ある。本研究は、有機太陽電池のうち、まずは色素増感太陽電池に焦点を当て、独自の分 子設計に基づく新しいπ電子系有機色素材料の開発という観点から、光電変換効率を飛躍 的に向上させ、真に優れた性能をもつ色素増感太陽電池の開発を目指すものである。

色素増感太陽電池の高性能化には、いかに優れた有機色素材料を開発するかが重要な鍵 である。さらに高い光電変換効率を達成するためには、太陽電池の動作原理に立ち返り、 光吸収、電荷分離、電荷収集等、各過程での徹底的な効率化を指向した新たな分子設計概 念に基づいた有機色素材料の開発が必要不可欠である。これに対して本研究では、C=N 結 合を含む含窒素π電子系骨格に対する「分子内配位結合の形成」という独自の電子構造修 飾法によりLUMO レベルの精密制御が可能な電子受容性骨格を構築し、これを鍵構造として 用いた独自の分子設計概念を提唱する。この設計概念のもと、DFT 計算を駆使して、π軌 道の広がりとエネルギーレベルを精密に制御した具体的な標的分子の設計を行い、その光 吸収特性などの基礎特性を予測する。そして、これに基づいて、標的化合物群の合成と基 礎特性評価、および、これらを用いたデバイスの作成とその特性評価を系統的に行ってい くことで、究極の色素材料の開発に取り組む。本研究は、これにより、有機太陽電池の光 電変換効率の飛躍的向上を達成し、この分野にブレークスルーをもたらそうというもので ある。

2. 研究成果





有機太陽電池は次世代型の太陽電池として期待されている。その実用化のためには、光 電変換効率の向上が必要不可欠である。さらに高い光電変換効率を実現するためには、光 吸収効率、電荷分離効率、電荷注入効率など太陽電池の各動作過程での高効率化を指向 して、電子構造の精密制御が可能な新たな分子設計概念に基づいた系統的な有機色素材 料開発が求められる。本研究では、有機太陽電池のうち色素増感型太陽電池に焦点をあ て、独自の分子設計概念の提案に基づいて、新たな有機色素材料開発に取り組んだ。

電子構造の精密制御が可能な電子受容性骨格として、ホウ素修飾チエニルチアゾール骨格に着目した。本骨格では、チアゾールの窒素からホウ素への分子内 B-N 配位結合の形成により、π共役骨格が平面構造へ固定化されるとともに高い電子受容性が発現する。さらに、その電子受容性はホウ素上の置換基の電子効果により精密に制御することも可能である。本研究では、これらの特徴に着目して、本骨格を電子供与性のπ共役骨格の末端に導入した有機色素の独自の分子設計概念を提唱し(Fig. 1)、これに基づいた一連の有機色素材料の開発と光電変換機能に及ぼす効果について系統的に検討を行った。

その結果、これまでに、A)分子内 B-N 配位結合形成の効果の実証、B)準平面構造に基づ く優れた正孔輸送性材料の開発、C)用いるπスペーサー骨格の電子効果に基づいた近赤 外領域にまで広がる光電変換特性の実現、D)吸着安定性に優れた TiO₂ へのアンカー骨格 の開発に成功し、本研究で提案する分子設計の妥当性を実証することができた。



(2)詳細

研究テーマ A「アクセプター骨格の開発」

13 族元素であるホウ素は空の p 軌道をもち、これに起因してルイス酸性をもつ。これらの特 徴を活かした分子設計により、高い電子受容性をもつ骨格を構築することが可能である(文 献1、文献2)。その一例として、ホウ素を π 共役系に組み込んだトリアリールボランをメチレ ン架橋で平面構造に固定化した化合物を合成した。本骨格では、三つのアリール基を平面 構造に固定化することで、ホウ素上にかさ高い立体保護基がなくても安定に合成、単離可能 であることを実証した(文献 1、特許 4)。また、ホウ素はルイス酸性をもつという観点からも、 高い電子受容性を発現させることができる。例えば、C=N 二重結合をもつ含窒素 π 電子骨格 の適当な位置にホウ素置換基を導入し、窒素からホウ素へ分子内でB-N 配位結合を形成す ることで、高い電子受容性をもつ骨格を構築できる。この分子内 B-N 配位結合をもつ骨格と して、BODIPY 誘導体に着目し、この骨格にベンゼン環およびチオフェン環を縮環させた新た な誘導体を合成し、その基礎特性評価を行った。その結果、2.3 位および 5.6 位に縮環させる ことで、電子受容性さらに向上することを明らかにした(文献 3、文献4)。

本研究では、これらの基礎的な知見を発展させ、分子内 B-N 配位結合をもつアクセプター 骨格として、ホウ素上に様々な置換基をもつホウ素修飾チエニルチアゾール骨格を設計・合 成した。ホウ素上にアルコキシ基をもつ誘導体を合成中間体に用いて、Grignard 反応により、 Mesityl 基、4-(CF₃)phynyl 基(p-CF₃基)、3,5-(CF₃), phenyl 基(m-CF3基)などの様々なアリー ル基をホウ素上に導入するという効率的な合成法を確立した。さらに、これらの骨格をアクセ プター骨格に用いた一連の有機色素のモデル化合物を合成し、これらの電気化学特性、光 物性、および太陽電池特性を評価し、B-N 配位結合の形成の効果およびホウ素上の置換基 の効果について明らかにした。その結果、1)B-N 配位結合の形成により、電子還元電位が 0.2 V 正側にシフトし還元されやすくなること、2) p-CF3 基や m-CF3 基をホウ素上に導入した 誘導体では、ホウ素上の置換基の電子受容性を反映して、さらに還元電位を低下させること ができることを明らかにした。吸収スペクトルでは、これらを反映して、最大吸収波長の長波 長化が見られた。実際にこれらを増感色素に用いた色素増感型太陽電池を作製したところ、 IPCE スペクトルでは、いずれも 80%を越える外部量子収率が得られた。また、そのスペクトル も、吸収スペクトルに対応して、ホウ素上の置換基効果により、顕著に長波長シフトした。I-V 特性評価では、いずれも5%を越える良好な光電変換特性を示し(Fig. 2)、分子内 B-N 配位結 合をもつ骨格を、色素のアクセプター骨格に用いるという本分子設計の有用性を示すことが できた(特許2、特許6)。





Fig.2 ホウ素修飾チエニルチアゾール骨格を用いた有機色素の光電変換特性.

研究テーマ B「ドナー骨格の開発」

トリアリールアミン骨格は有機色素の代表的なドナー骨格として広く用いられている。本研 究では、トリアリールアミン骨格の二つのフェニル基にオクチル基やヘキシル基といった長鎖 アルキル基あるいはアルコキシ基を導入したトリアリールアミン誘導体を合成し、これらを用 いた一連のモデル色素の合成を行った。

また、固体型の太陽電池への展開を指向して、トリアリールアミン骨格の三つのアリール基 のうち二つを酸素で架橋した準平面型の骨格を独自に設計・開発した。分子内芳香族求核 置換反応を鍵反応に用いた効率的合成法を開発し、大量スケールでの合成ルートも確立し た(特許 1)。この準平面型構造を用いたモデル化合物として、一連の二量体を合成し、その 基礎特性および固体での構造特性、電荷輸送特性を明らかにした。その結果、1)周辺に導 入した置換基の電子効果により、酸化電位が制御可能であること、2)準平面型構造を用い ることで、分子間で骨格がはまり込む形で、分子が on-top 型にπスタックした構造をとるこ と、3)πスタック方向に高い電荷移動特性を示すこと、さらには、4)真空蒸着で作製したフィ ルムは、アモルファス膜であるにもかかわらず、移動度に高い異方性を示し、基板に対して 垂直方向に水平方向に比べて約3倍高い移動度を示すことなど、準平面構造を用いる特徴 を見出すことができた(文献5、特許 3、特許 5)。





Fig. 3 準平面構造を用いた電荷輸送性材料の開発.

研究テーマ C「スペーサー骨格の開発」

πスペーサー骨格として、3,3'-ビスヘキシルビチオフェンの他、ビチオフェン、アルキル被覆 型ビチオフェン、およびビスチエニルジケトピロロピロール骨格(DPP)を用いた一連の誘導体 を合成した。

ビチオフェン誘導体での比較では、母体のビチオフェンを用いた場合では、ヘキシル置換体 を用いた場合に比べて、IPCE スペクトルが長波長シフトし、短絡電流密度が大きくなる一方 で、開放電圧は低下することがわかった。これは、母体ビチオフェン骨格では、より平面性が 高くなる一方で、被覆効果が小さいため TiO₂上で分子の凝集が生じているためであると考え られる。一方で、アルキル基で被覆されたビチオフェン誘導体を用いた場合は、短絡電流密 度および開放電圧も向上し、7%を越える光電変換効率を得ることができた。

また、より長波長領域まで吸収をもつ色素材料として、DPP をπスペーサー骨格に用いた 誘導体についても合成した。その結果、ビチオフェン骨格を用いた場合に比べて、吸光係数 の増大を伴って吸収ピークは大きく長波長シフトし、650 nm を越える領域に吸収ピークをもつ ことがわかった。実際に、この色素を用いて色素増感型太陽電池を作製したところ、*t*-ブチル ピリジン(TBP)を含む一般的な条件では、IPCE スペクトルでは 30%程度であったが、短絡電流 TBP を取り除くことで IPCE が 80%にまで著しく向上しすることを見出した。IPCE スペクトルは 900 nm にまで及び、20 mA/cm²を越える高い短絡電流密度を得ることに成功した(特許 7)。 これは、有機色素を用いた色素増感型としては高い値であり、本色素の有用性を示す結果で ある。



研究テーマ D「アンカー骨格の開発」

従来の色素増感型太陽電池で用いられている有機色素材料では、その多くがシアノアクリ ル基などの強い電子求引基をアンカー骨格として用いられたものである。上述のように、本 分子設計では独自の電子受容性骨格を用いることで、電子受容性を向上させることが可能 である。これにより様々な置換基をアンカー骨格として用いることが可能である。本研究で は、アンカー骨格として、シアノアクリル基の他、カルボキシル基、ビスカルボキシル基など 様々な骨格をアンカー骨格に用いた有機色素を合成し、色素の吸着安定性という観点から、 これらを評価した(Fig. 1)。その結果、これらのうちビスカルボキシル基を用いた場合、最も良 い吸着特性を示すことを見出した(特許 6)。



3. 今後の展開

これまでの研究成果をふまえて、各構成ユニットの電子・立体構造の最適化に取り組み、こ れらを用いて高効率太陽電池の作製に取り組む。特に、DPP 骨格をπスペーサー骨格に用い た色素では、現時点で 20 mA/cm²を越える短絡電流密度が得られている一方で、開放電圧お よび曲線因子が低く、未だ 10%を越える光電変換効率に結びついていないのが課題である。こ れらに対して、合成した色素材料に対して過渡吸収スペクトル測定などの物性評価を行い、太 陽電池の動作過程のどの部分に問題があるかの詳細を明らかにし、分子設計という観点から その改良に取り組み、真に優れた特性を発揮する色素材料の開発を目指す。

また、色素材料として、ペロブスカイト材料を含めた新たな有機無機ハイブリッド型材料の開発にも積極的に取り組む。さらに、準平面型構造をもつ一連の有機材料を電荷輸送性材料に 用いた固体型の太陽電池の開発とその高効率化にも取り組む。



本研究を通して、色素増感型太陽電池、有機薄膜太陽電池、およびペロブスカイト型太陽 電池のそれぞれの利点を組み合わせた「塗布型の次世代有機太陽電池」の構造と研究の方 向性を示し、その実用化に道を拓きたい。

4. 評価

(1)自己評価

これまで、電子構造の制御が可能な独自の骨格を用いた分子設計概念を提唱し、これのモデ ル化合物の合成と特性評価に取り組んできた。その結果、いくつかの有機色素材料が良好な 光電変換特性を示し、本分子設計の有用性を示すことができた。また、分子設計の段階で DFT 計算を駆使して、効率的に開発を進めるという点でも、計算と実験から得られる結果との 誤差を系統的に把握できつつある状況にあり、分子設計の指導原理をある程度示すことがで きた。また、有機半導体材料開発に関しても、固体型の有機太陽電池への展開につながる良 好な結果を得ることができた。一方で、従来の特性を凌駕する光電変換効率の達成という点 では、未だ高い短絡電流密度と高い開放電圧、曲線因子の両立ができていない状況にあり、 動作過程のどこに問題があるのかを実験的に把握し、これの改善に務める必要がある。今後、 この点にも焦点を当てながら、研究のねらいで掲げた目標を達成できるように取り組んでいき たい。

(2)研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での 評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、中間評価を行った)。

本研究課題は、光吸収、電荷分離、電荷収集など太陽電池の各動作過程での徹底的な 効率化を指向した独自の分子設計に基づいて、色素増感太陽電池(DSC)の高性能化を 可能にする優れたπ電子系色素材料の開発を目指している。これまでに、Conventional でない材料を用いて、有機半導体のBを用いたコンセプトに基づいて、セルを実際に作 製し、それなりの効率を得ている点は評価できる。最近ではセル特性から分子設計への フィードバックをも行なえるようになっている。長波長色素 HS-1 による 20mAcm⁻²以 上の電流を実証し、色素のπ共役骨格にアルキル鎖で被覆したビチオフェン骨格を採用 して効率7%を得ており、順調に成果をあげている。特に色素の分子設計による DSC の高効率化を達成する道筋を明らかにしたことは評価できる。また他の太陽電池と競走 し、実用化が期待されるペロブスカイト太陽電池にも積極的にチャレンジし、原料精製 に注目することで、短期間に約 12% の高い光電変換効率を達成したことは、評価でき る。また、精密有機合成化学者としての経験を生かし、ペロブスカイト太陽電池の材料 面からのアプローチを提案している。この種の新規太陽電池については、高効率化、高 安定化には、材料面からのアプローチも極めて重要で、今後の飛躍的研究進展が期待さ れる。分子設計・有機化学全般に対する専門知識・経験を背景に材料精製・XRD 構造解 析などを駆使することで、ペロブスカイト有機無機ハイブリッドセルへの展開を図り、 大きな成果が期待できる。

一方、DSC 色素増感太陽電池の研究が変換効率の絶対値向上に結び付けることが必要 であり、DFT の計算で興味深い結果は得られているが、従来の結果に対して目新しい知 見とは言えない。DSC の高効率化のためには、もう1段のブレークスルーが求められる。



有機薄膜太陽電池でも問題になっている、長寿命化も兼ね備えた高効率のペロブスカイ ト太陽電池の新材料を創成して欲しい。計算機化学による材料設計アプローチも有効で あろう。ぜひ有機半導体合成と有機太陽電池デバイスの両方に精通した研究者として大 きな仕事を成し遂げてほしい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文) 発表

 Z. Zhou, A. Wakamiya, T. Kushida, and S. Yamaguchi, Planarized Triarylboranes: Stabilization by Structural Constraint and Their Plane-to-Bowl Conversion, J. Am. Chem. Soc., 134, 4529-4532 (2012).

2. T. Araki, A. Wakamiya, K. Mori, and S. Yamaguchi, Elucidation of pi-Conjugation Modes in Diarene-Fused 1,2-Dihydro-1,2-diborin Dianions, Chem. Asian J., 7, 1594-1603 (2012)

3. A. Wakamiya, T. Murakami, and S. Yamaguchi, Benzene-fused BODIPY and fully-fused BODIPY dimer: impacts of the ring-fusing at the b bond in the BODIPY skeleton, Chem. Sci., 2013, 4, 1002–1007.

4. Hiroyuki Shimogawa, Haruki Mori, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata, Impacts of Dibenzoand Dithieno-Fused Strctures at the b, g Bonds in the BODIPY Skeleton, Chem. Lett. 2013, 42, 986-988.

5. Atsushi Wakamiya, Hidetaka Nishimura, Tatsuya Fukushima, Furitsu Suzuki, Akinori Saeki, Shu Seki, Itaru Osaka, Takahiro Sasamori, Michihisa Murata, Yasujiro Murata, Hironori Kaji*On-top p-Stacking of Quasi-planar Molecules in Hole-transporting Materials: Inducing Anisotropic Carrier Mobility in Amorphous Films, submitted.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 8件 1. 発 明 者: 若宮淳志、西村秀隆、村田靖次郎、福島達也、梶 弘典 発明の名称:準平面型トリアリールアミン骨格を含む有機材料およびその製造方法 出 願 人:九州大学 出 願 日: 2011/3/3 出 願 番 号: 特願2011-46888 2. 発 明 者: 若宮淳志、谷口拓弘、村田靖次郎、ジョアン・ティング・ディー、瀬川浩司 発明の名称: 有機色素材料およびそれを用いた色素増感型太陽電池 出 願 人: 京都大学 HH. 願日: 2011/3/10 出 願 番 号: 特願2011-53597 3. 明 者: 若宮淳志、西村秀隆、村田靖次郎、福島達也、梶 弘典 発 発明の名称:新規化合物・電荷輸送材料および有機デバイス 出 願 人:九州大学 出 願 日: 2011/9/5 出 願 番 号: 特願2011-193294 4.



発明者:山口茂弘、若宮淳志 発明の名称: π共役有機ホウ素化合物及びその製造方法 出 願 人: 名古屋大学 出 願 日: 2011/9/8 出願番号: 特願 2011-196567 5. 発 明 者: 若宮淳志、西村秀隆、村田靖次郎、福島達也、梶 弘典 発明の名称:新規化合物、電荷輸送材料および有機デバイス 出 願 人:九州大学 出 願 日: 2012/3/2 出 顧 番 号:PCT/JP2012/055287(WO 2012118164) 6. |発|||明|||者:||若宮淳志、谷口拓弘、村田靖次郎、ジョアン・ティング・ディー、瀬川浩司 発明の名称: 有機色素材料及びそれを用いた色素増感型太陽電池 出 願 人:九州大学 出 願 日: 2012/3/9 出願番号:PCT/JP2012/56205 (WO 2012121397) 7. 発 明 者: 若宮淳志、遠藤 克、下河広幸、村田靖次郎 発明の名称: 有機色素材料及びそれを用いた色素増感太陽電池 出 願 人: 京都大学 出 願 日: 2013/3/1 出 願 番 号: 特願2013-044626

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等) 招待講演等(抜粋)

- 1. 若宮淳志、「軌道の広がりにこだわった機能性π電子材料開発」、 有機エレクトロニクス研究会、2011 年 12 月 16 日
- 2. 若宮淳志、「π軌道の精密制御に基づく機能性π電子材料開発」、 近畿化学協会ヘテロ原子部会第3回懇話会、2012年2月10日
- 若宮淳志、西村秀隆、福島達也、村田靖次郎、梶 弘典、「分子構造制御に基づく機能性π電子 材料の開発」、CREST 有機太陽電池シンポジウム、京都大学、2012 年 7 月 13 日
- 4. 若宮淳志、「DFT 計算を用いた有機電子材料の分子設計と開発」、 近畿化学協会コンピュータ化学部会 公開講演会(第 85 回例会)大阪、2012 年 11 月 6 日
- 5. Atsushi Wakamiya、「Molecular Design for Organic Electronics Materials」、Fluorofest Workshop 2012、京都 HORIBA、2012 年 11 月 8 日
- 6. 若宮淳志、「機能性π電子材料の分子設計:構造制御と機能発現」、第 17 回ユニバーサルソー ラーセル研究会、山形大学、2012 年 11 月 9 日
- 7. 若宮淳志、「軌道の精密制御に基づく有機太陽電池の基盤材料開発」、第3回有機太陽電池研 究会、和歌山大学、2012 年 12 月 13 日
- 若宮淳志、「DFT計算を用いた機能性π電子材料の分子設計と開発」、第4回協定講座シンポジウム「計算化学と材料科学の融合」、神戸大学、2013 年 12 月 19 日
- 9. 若宮淳志、「電子構造の精密制御に基づいた色素増感型太陽電池のための新色素開発」、第9



3回日本化学会春季年会 ATP 企画「太陽光発電技術の現在と未来」、立命館大学、2013 年 3 月 23 日

- 10. 若宮淳志、「有機材料の分子設計~農業に適した光吸収波長制御~」、かずさ DNA 研究所シ ンポジウム「農業と太陽光発電の両立に向けて」、品川、2013 年 4 月 15 日
- 11. 若宮淳志、「電子構造の精密制御に基づく有機電子材料開発」、第37回有機電子移動化学討 論会、岡山大学、2013 年 6 月 20 日
- 12. 若宮淳志、「電子構造の精密制御に基づく有機色素材料開発」、CREST 有機太陽電池シンポ ジウム、7月12-13日
- 13. Atsushi Wakamiya、「Molecular Design for Organic Electronics Materials Based on Fine Tuning of the Electronic Structure」、International Young Chemist Symposium on Functional π-Systems toward Molecular Electronics, 奈良先端大、2013 年 8 月 7 日
- 14. Atsushi Wakamiya, Hidetaka Nishimura, Tatsuya Fukushima, Yasujiro Murata, Hironori Kaji、 「Charge-transporting Materials Using Quasi-planar Structure as a Key Scaffold」、SPIE, 2013 Optics + Photonics, San Diego. 2013 年 8 月 25 日
- 15. 若宮淳志、「計算化学を利用した分子設計と有機電子材料開発」、第3回実験化学との交流シ ンポジウム、京都大学福井謙一記念研究センター、2013 年 11 月 5 日
- 16. Atsushi Wakamiya, Hiroyuki Shimogawa, Masaru Endo, Takuhiro Taniguchi, Yumi Nakaike, Eri Yoshida, and Yasujiro Murata、「Design and Synthesis of Organoboron Dyes Using Diketopyrrolopyrrole as a p-spacer」、GPVC2013 & DSC-OPV8, Busan、2013 年 11 月 24 日

受賞

- 1. 平成 24 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞、平成 24 年4月 17 日
- 2. 第二回新化学研究奨励賞、平成 25 年 5 月 30 日

著書等

- 1. 若宮淳志、山口茂弘、「ヘテロ元素の特性を活かした新機能材料」, CMC 出版, 監修:中條 善樹, 2010, 18-30.
- 2. 若宮淳志、「ホウ素の特性を利用した高発光性有機固体の開発」光化学 2012, 43, 113-114.

プレスリリース

1.「炭素材料にホウ素を組み込む新手法に成功-革新的な有機エレクトロニクス材料の開発 にむけて躍進-」、平成24年2月28日

