有機太陽電池の現状と展望

上原 赫*

1. はじめに

植物や光合成細菌は、太陽のエネルギーを利用して、二酸化炭素と水（あるいは硫化物）から、糖などの有機物を合成している。光合成の初期過程では葉緑素（クロロフィル）などの色素が太陽光を吸収してその励起エネルギーが反応中心タンパク（RC）中のクロロフィルダイマーに伝えられ、そこで電子・正孔対が発生し、一方向に電荷が輸送される（図-1）¹⁾。これを電力として使うのが、有機太陽電池の考え方である。光照射によって電子・正孔対が発生する点は、シリコンの太陽電池と同じプロセスである。しかしながら、動作機構はシリコンのp-n接合とは異なり、励起子の生成と移動といった分子レベルのメカニズムを考える必要がある。最近3%, 4%を越える光電変換効率の固体有機薄膜太陽電池が欧米で発表され、実用化の可能性も見えてきた。

一方、酸化チタンなどの無機半導体に有機色素を被覆した色素増感電極を用いる湿式の太陽電池は、いわゆるグレッツェルセルとして知られ効率11%が報告されているが、液漏れの心配があるため固体化の方向で研究が進められている。グレッツェルセル

が高効率を達成したのは、多孔質電極を用いてセルの単位面積あたりの表面積を約千倍にしたこと、有機色素を電極表面に分子一層だけ吸着させ色素のバルク抵抗値を最低限に抑えたこと、および I_2/I_3^- ヨウ素電解液による対極への効率的な電荷輸送にある。ヨウ素電解液を有機固体の正孔輸送材料で置き換えることができれば、将来は固体有機薄膜太陽電池と一体化すると予想される。

ここでは、有機太陽電池の分類および有機太陽電池に用いられる色素および導電性高分子の最近の動向を述べた後、有機太陽電池の将来を展望する。

2. 有機太陽電池の分類と最近の動向

有機太陽電池は表-1に示すように、1) 色素増感型（湿式）太陽電池と2) 有機薄膜（固体）太陽電池とに大別される。有機太陽電池が無機のシリコン太陽電池と決定的に異なるのは、有機分子が光を吸収していったん励起子となり、励起エネルギー移動により内部電場のある界面で電荷分離を起こす点である。無機の太陽電池のように接合部分で光吸収により直接電子と正孔に電荷分離するのではない。

色素増感型太陽電池は、 TiO_2 などのn型半導体表面に吸着された色素が光増感剤としてはたらくし、溶液中の I_2/I_3^- などの酸化

図-1 紅色光合成細菌の光エネルギー移動と光電荷分離・電子正孔の移動

表-1 有機太陽電池の分類

分類	文献
1) 色素増感型（湿式）太陽電池	
①グレッツェルセル	2)
②擬固体化グレッツェルセル	3)
③改良（固体化）グレッツェルセル	4)
2) 有機薄膜（固体）太陽電池	
④ショットキー型セル	5)
⑤有機ヘテロ接合型セル	6)
⑥ドナー・アクセプター複合膜型セル	10)
⑦分子素子型セル	12-13)

〔氏名〕 うえはら かく
 〔現職〕 大阪府立大学先端科学研究所教授
 〔趣味〕 自然観察、聖書通読
 〔経歴〕 1964 大阪府立大学工学部応用化学科卒、1969 大阪府立大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了、工博、同年大阪府立大学工学部助手（高分子化学）同講師、助教授を経て、1995年より現職（生体電子工学）。

平成 14.7.12 受理

Present and Future Organic Solar Cells
 Kaku UEHARA

* 大阪府立大学先端科学研究所
 大阪府堺市学園町 1-2 (〒599-8570)

図-2 グレツェルセルの動作機構

図-3 ペンタセン単結晶セル(a)と薄膜セル(b)を用いたセルの光電変換特性

図-4 フラーレン/銅フタロシアニンセルの構造

図中のBCPは2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolineの別名bathocuproineに由来。PEDOT:PSSはPoly(3,4-ethylenedioxythiophene)とpoly(styrene-sulfonate)のイオン複合体の略称である。

還元剤を含む電解液との間で電気化学的な湿式太陽電池を構築するものである。その中で、①グレツェルセル（湿式光増感型）は、TiO₂の微粒子を焼結することによって透明で非常に大きな比表面積（800–1000）をもつ多孔質とし、その上にカルボキシル基を導入して、TiO₂へ吸着力を増した特殊なルテニウム錯体を用いたことによって光電変換効率10.96%を達成している²⁾。液漏れの心配を取りのぞくため、電解液を高分子ゲルで閉じこめた②擬固体型グレツェルセルが提案され光電変換効率7.3%のものが発表されている³⁾。さらには、電解液をホール輸送性の有機化合物で置き換えた③改良グレツェルセル（乾式光増感型）が提案されているが、まだその光電変換効率は0.74%と低い⁴⁾。図-2にグレツェルセルの動作機構を示す。

一方、有機薄膜太陽電池は、色素・導電性高分子がたんなる光増感剤ではなく、電極あるいは他の有機材料との接触界面において酸化還元（電荷移動）反応によって荷電物質を生成し、それによって形成される内部電場が励起子からの電荷分離に寄与し、生じた電子と正孔がそれぞれ反対方向の電極に向かって輸送されることによって起電力を示すものである。

電極との界面近傍に生じる電場を利用する④ショットキー型セルは、メロシアニン（MC）太陽電池 Al/MC/Ag が代表的であり、変換効率0.7%がMorelらによって報告されている⁵⁾。最近、米国ベル研究所のSchönら¹⁴⁾はITO上に蒸着したペンタセン薄膜（臭素ドーブ）を酸化亜鉛でサンドイッチしたセルでは光電変換効率2.2%（AM1.5）であったが、ペンタセン単結晶

（臭素ドーブ）を用いた場合は4.5%（AM1.5）という高い変換効率を示した。この実験に用いたペンタセンは超高純度のものであり、極低温ではあるが超伝導性を示すなど、従来のバルク型のショットキー素子とは異なる性質を示す。図-3にペンタセン単結晶セル(a)と薄膜セル(b)を用いたセルの光電変換特性を示す。

有機/有機ヘテロ界面を利用する⑤有機ヘテロ接合型セルは、Tang⁶⁾が報告したペリレン顔料（PV）/銅フタロシアニン（CuPC）素子 Ag/PV/CuPC/In₂O₃（光電変換効率0.95%）がもっとも有名である。これら金属と色素が電極界面で接触しているセルでは、色素の励起子のエネルギーが表面プラズモンの形で金属にエネルギー移動してしまい、金属の格子振動に変換されて、熱エネルギーという形で散逸してしまうので、効率低下の原因になる。最近、このセルの効率向上の工夫がPeumansら⁷⁾によって提案され、励起子失活防止層（EBL）の挿入と光閉じこめ膜を表面コーティングすることによって、変換効率を2.4%（AM1.5）に向上させることに成功した。最近、彼らは、ペリレン顔料（PV）の代わりにフラーレン（C₆₀）誘導体を用いて、変換効率を3.6%（AM1.5）に向上させることに成功した。図-4にセルの構造を示す。中央のBCPが励起子の失活防止するEBL層で、PEDOT:PSSは導電性高分子で電極電位を調節し電極との電荷の授受を容易にするはたらきをしている。

色素、導電性高分子は、従来、p-型、n-型半導体に分類され、古典的なバンドモデルが適用されてきたが、もともと無理があり、分子機構にもとづく動作原理が提案された⁸⁻⁹⁾。電子供与性

(ドナー(D))のポリフェニレンビニレン誘導体(Alkoxy-PPV)と電子受容性(アクセプター(A))のフラーレン誘導体(PCBM)との混合物からなる⑥ドナー・アクセプター複合膜型セルはSariciftciらのグループ¹⁰⁾によって提案され、AM 1.5下で2.5%の高い光電変換効率が報告されている。Alkoxy-PPVポリマー鎖上でのPCBMの分子レベルでのヘテロ接合による光電荷分離およびポリマー鎖を伝導する正孔と数珠つなぎになったPCBM間の電子のホッピング伝導を仮定しており、古典的なバンドモデルにもとづくアプローチではなしえなかったブレイクスルーであった。ちなみに、この系はその後3.28%に効率アップしている¹¹⁾。アルコキシPPVとPCBM間の光誘起電子移動については、後述する。

⑦分子素子型セルは分子1個1個がそれぞれ光電変換機能を有するマイクロな太陽電池を集合させた未来の太陽電池である。現在、Au(111)上に単分子膜1層からなる高品質LB膜をコートした金電極とAFMまたはSTMの探針で整流特性や光電変換特性をしらべるという基礎研究のレベルである¹²⁻¹³⁾。一層だけでは光吸収係数が小さいため、大面積化が課題である。

われわれは、有機薄膜太陽電池の動作機構が、無機半導体で用いられてきた古典的バンド理論を分子性固体である有機バルク固体に適用するには無理があると判断し、分子構造論的アプローチを進めてきた。最近進展のいちじるしい光合成系の電子移動(ET)と励起エネルギー移動(EET)の理論を有機太陽電池に組み込むためにも、分子構造論的機構にもとづく有機薄膜太陽電

池の提案が大切であると考えたためである。

光合成反応中心タンパクの中核であるクロロフィルダイマーのモデルとして、ジヒドロフェナジン環(ドナーD)とジニトロベンゼン(アクセプターA)をメチレン鎖1個で σ 結合を介してD環とA環を90°のねじれ角で配向固定したD- σ -A化合物(1)を合成した。金電極上に形成した電解酸化重合ポリマー、ポリ(3-メチルチオフェン)(PMeT)表面にD- σ -A化合物(1)を真空蒸着で積層し、さらにアルミニウムを真空蒸着した有機ヘテロ素子Au/PMeT/D- σ -A化合物(1)/Alは非常に明瞭な整流作用と光電変換効果を示した¹⁵⁾。PMeT/D- σ -A化合物(1)界面が光電変換活性な面であった。メチレン鎖の数を2個、3個と増やすと回転の自由度が増すが光電変換活性はいちじるしく低下した。電荷分離した後の再結合を防止することが高効率のキーポイントとなるが、ねじれ角をもってD環とA環を σ 結合1個を介して連結することにより、電荷分離しやすく再結合しにくいという互いに二律背反する事象を同時に満足させる解決方法になりうることをこれらの結果は示唆している。

われわれは、半経験的分子軌道法計算プログラムMOPAC 97を用いて、D- σ -A化合物(1)がねじれ角90°でもっとも励起されやすく、励起されると正電荷がフェナジン環に負電荷がジニトロベンゼン環に大きく局在化し、励起状態ではねじれ角が40°でもっとも安定であるため、ねじれ角の変動による構造変化が起こり原子間距離が長くなって安定な励起状態になると考えている¹⁶⁾。これに関連して、米国ノースウェスタン大のWasielowski¹⁷⁾は

図-5 クロロフィル a, プロトヘムおよびメタルフリーフタロシアニンの化学構造

ドナー・分子ワイヤー・アクセプターの系でドナーから PPV オリゴマーのホッピングを介してのアクセプターへの電子移動 (ET) を検討した。たとえばドナー (TET), アクセプター (PI) 間の電荷移動 (CS) 速度の温度依存性から, CS 速度の活性化エネルギーが PPV オリゴマーの最初のベンゼン環を TET に結合した 5-フェニルテトラセンにおける振動モードのそれにほぼ一致することから, 歪みをともなう回転運動が分子ワイヤーを介した長距離電荷輸送に重要な役割を果たしていることを強調した。

3. 有機太陽電池に用いられる色素および導電性高分子の化学

光合成系や生体で用いられるクロロフィルやプロトヘムにくらべ, 有機太陽電池に用いられるフタロシアニンは熱的にも, 化学的にも非常に安定で, 673 K まで昇温しても分解せずに真空蒸着できる。これらの化合物の化学構造を図-5 に示す。これらはポ

ルフィン類で化学的に似ており, 可視領域から近赤外領域にかけて強い吸収帯をもつ。たとえばクロロフィル a は 430 nm ($\epsilon = 8.63 \times 10^4$) と 662 nm ($\epsilon = 8.63 \times 10^4$) に, フタロシアニンは 350 nm ($\epsilon = 5.74 \times 10^4$) と 665 nm ($\epsilon = 15.1 \times 10^4$) に吸収極大をもつ。これらは会合体を形成して吸収帯の幅を広げることも知られている。これらの色素は電子供与体 (ドナー) および受容体 (アクセプター) として機能する。図-5 にクロロフィル a, プロトヘムおよびメタルフリーフタロシアニンの化学構造を示す。

グレッツェルセルでは, ルテニウム錯体を色素増感剤として用い, ナノポーラスな酸化チタン表面にカルボキシル基を介した配位結合により 1 層だけ吸着させるのがミソである。ルテニウム錯体として, 当初はアンテナ増感作用を期待した $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]\text{Ru}(\text{bpy}(\text{Coo})_2)^{2-}$ が用いられたが, 近年, Red Dye や Black Dye と呼ばれるより広い波長領域をカバーするルテニウム錯体が開発され, それとともに光電変換効率も向上している¹⁸⁾ (図-6)。

Red Dye と Black Dye の化学構造と分光増感スペクトル

光電変換効率 Red(a)=9.5%; Black(b)=11.5%¹⁸⁾

図-6 ルテニウム錯体の構造と増感作用

図-7 アルコキシ PPV と PCBM 間の光誘起電子移動

本文中の PCBM はフラレン C_{60} の 5 員環と 6 員環でメチレン鎖一個で橋架けた [5,6] C_{61} および 6 員環と 6 員環でメチレン鎖一個で橋架けた [6,6] C_{61} のメチレン鎖の 2 個の水素を phenyl と butyric acid methyl ester で置換した化合物 [5,6] phenyl C_{61} butyric acid methyl ester ([5,6] PCBM) と [6,6] phenyl C_{61} butyric acid methyl ester ([6,6] PCBM) の総称である。

ペリレンについても黒色ペリレン顔料と呼ばれる色素が開発されている。この顔料の基本色は有機溶媒中でモノマー状態のとき赤色であるが、固体状態で黒色を呈する。非晶質と結晶相との中間状態で黒色相が出現するといわれている¹⁹⁾。

フラレン (C_{60}) は電子吸引的な性質と電子輸送能を併せもつが、有機溶媒に対する溶解性を向上させる必要がある。フラレンに有機合成的手法をベースに官能基修飾を行いエステル基とフェニル基を導入した PCBM はその例である¹¹⁾。フラレンにドナーやアクセプター基を導入し、光・電子機能材料への応用を試みた例は多い²⁰⁾。

有機太陽電池に用いられた導電性高分子の例として、ポリパラフェニレンビニレン (PPV) 誘導体がある。電子供与性のアルコキシ基を導入したアルコキシ PPV は電子供与性と正孔輸送性を併せもつ。PCBM とブレンドし、ITO 透明電極とアルミニウム電極でサンドイッチしたセルは前述のように 3.28 % (AM 1.5) の光電変換効率を示すことが Sariciftci ら¹¹⁾ によって報告されている。図-7 にアルコキシ PPV と PCBM 間の光誘起電子移動のプロセスを示す。

電子吸引性のシアノ基を導入した Cn-CN-PPV は電子受容性でかつ電子輸送性をもつ導電性高分子として知られている数少ない例である。アルコキシ PPV と組み合わせた高分子だけからなる積層型およびブレンド系のセルが構築されている。このほか、最近、立体規則性の regioregular ポリアルキルチオフェンがスタッキングによりラメラ構造をとり、導電性の高い薄膜が得られることがわかった²¹⁾。これらのポリマーの実用化のためには安価な工業的合成法の開発が望まれる。Cn-CN-PPV の合成ルートを図-8 に示す²²⁾。

4. 有機太陽電池の今後の展望

有機ヘテロ接合型セルの色素層を限りなく薄くして 1 層にすると固体化グレッツェルセルになり、固体化グレッツェルセルの正孔輸送層を限りなく薄くしていくと分子素子型セルになる。また

a, $R=C_6H_{17}$; b, $R=C_{10}H_{21}$; c, $R=C_{12}H_{25}$; d, $R=C_{16}H_{33}$

図-8 Cn-CN-PPV の合成ルート

ショットキー型セルの色素層を限りなく薄くして 1 層にしても分子素子型セルに近づく。さらに、ドナー・アクセプター複合体膜型セルも、色素分子の配向・配列を分子レベルでコントロールすることができれば分子素子型セルに近づく。このように、元来、有機薄膜セルはグレッツェルセルと分子素子型セルの中間に位置するが、その境界は必ずしも明確ではなく、将来は、これらが一体となったセルに統合されていくことになる。単分子膜からなる分子素子型セルの色素の吸収係数がきわめて小さいので、これをいかに三次元的につなげてゆくかが鍵である。また導電性高分子をうまく利用して電荷を速やかに電極に運ぶ工夫をすることも大切である。有機薄膜太陽電池のつぎのブレイクスルーには、色素および導電性高分子の材料開発がカギを握っている。

有機太陽電池の最終目標は低コスト・大量生産可能な大面積の、折りたたみ可能な太陽電池の供給である。このためには、光電変換効率のさらなるアップと、大電流が取り出せ、寿命が大幅に延びることが必須である。そのためには、植物やバクテリアの光合成の仕組みを有機太陽電池に応用してゆくことが大切である。また、大気圧下低温形成プロセスの開発と、高速プロセスの開発、などのプロセス技術の開発がもうひとつの鍵を握っている。

最近、有機太陽電池の光電変換能を利用した新しい応用が考えられている。ペリレン/フタロシアニン積層界面の光電変換機能により発生したペリレン層のキャリアが光反射をコントロールすることができるので、それをコーティング材とすると一様なレーザーアブレーションを可能にすると考えられている²³⁾。将来、レーザー核融合に応用されるかもしれない。

文 献

- 1) 三室 守, 山崎 巖: 化学と工業, **50**, 713-716 (1997).
- 2) M. Grätzel: Future Generation Photovoltaic Technologies: First NREL Conference, p. 119 (1997).
- 3) S. Mikoshiba, H. Sumino, M. Yonetsu and S. Hayase: Preprints of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (Glasgow, 2000).
- 4) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spötzler and M. Graetzel: *Nature*, **395**, 583-585 (1998).
- 5) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stgryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw and C. Fishman: *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 495-497 (1978).
- 6) C. W. Tang: *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183-185 (1986).
- 7) P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2650-2652 (2000).
- 8) 上原 赫: 機能材料, **19**, 32-38 (1999).
- 9) T. Mikayama, H. Matsuoka, M. Ara, K. Uehara, A. Sugimoto, K. Mizuno: *Solar Energy Mat. Solar Cells*, **65**, 133-139 (2001).
- 10) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen and N. S. Sariciftci: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841-843 (2001).
- 11) C. J. Brabec, S. E. Shaheen, M. T. Rispens, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, D. Meissner, N. S. Sariciftci: Proceedings of the 13th International Workshop on Quantum Solar Energy Conversion (QUANTSOL 2001), March 10-17, 2001, Kirchberg, Tyrol, Austria, p.28-29 (2001).
- 12) 三箇山毅, 松岡宏和, 上原 赫, 杉本 晃, 水野一彦, 井上直久: 電気通信学会論文誌 A 118, 1435-1439 (1998).
- 13) T. Mikayama, M. Ara, K. Uehara, A. Sugimoto, K. Mizuno and N. Inoue: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3459-3462 (2001).
- 14) H. Schön, Ch. Kloc, and B. Batlogg: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2473-2475 (2000).
- 15) K. Uehara, A. Maekawa, A. Sugimoto and H. Inoue: *Thin Solid Films*, **215**, 123-125 (1992).
- 16) Y. Abe, T. Mikayama, S. Okada, K. Uehara: 投稿準備中.
- 17) M. R. Wasielewski, W. B. Davis, S. E. Miller: Thirteenth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-2000) July 30-August 4, 2000, Snowmass, Colorado, USA, Abstracts, Thirteenth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-2000) July 30-August 4, 2000.
- 18) K. P. Hanke: "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-12) (1998).
- 19) 水口 仁: 色材, **73**, 28-34 (2000).
- 20) 大野敏信: 科学と工業, **75**, 561-575 (2001).
- 21) H. Sringhaus et al.: *Nature*, **401**, 685-688 (1999).
- 22) Y. Liu, G. Yu, Q. Li, D. Zhu: *Synthetic Metals*, **122**, 401-408 (2001).
- 23) K. Nagai, K. Morishita, H. Yoshida, T. Norimatsu, N. Miyanaga, Y. Izawa, T. Yamanaka: *Synth. Met.*, **121**, 1445-1446 (2001).