

色素増感太陽電池の試作 III

岩尾 徹也*・梅田 孝男**・丸山 和博***

Preparation and Estimation of Dye-sensitized TiO₂ Solar Cells III

Tetsuya Iwao, Takao Umeda and Kazuhiro Maruyama

Trial for exploitation of solar cell using organic dye substances were undertaken.

17 synthetic porphyrins and 4 natural porphyrins were estimated to use as a dye of dye-sensitized TiO₂ solar cell. To increase the PM(power max)of phytochlorin cell(F-cell) that has highest capacity among the porphyrin cells mentioned above, two approach were chosen. One was to make use of auxiliary substances such as hydroquinone, quinone A, L(-)-phenylalanine which increased PM of F-cell. PM enhancement up to 47 % was realized. The other approach was to make use of synergy effect of other porphyrin possessing other absorbance spectra compared with phytochlorin(green) like hematoporphyrin(red) and auxiliary substances such as hydroquinone. Three components system enhanced PM of F-cell up to 60%.

Preliminary experiments were executed to make hybrid solar cells composed of organic sensitizers and inorganic materials such as phthalocyanine·porphyrin·silicon of hybrid cells.

1. 緒言

人類の将来にとって、公害や廃棄物の産出を伴わないエネルギー源を開発していくことは極めて重要なことである。そのためには、脱石油、地球温暖化防止の流れの中、無公害の太陽エネルギーを将来の人類の主なエネルギー源にした社会を構築することが必須である。

本研究は、以上の観点から、研究者丸山が長期にわたり葉緑素代替物質としての連結ポルフィリン類の合成を含む一連の研究において蓄積してきた経験を基に、有機色素系太陽電池素子の開発を試みるとともに、無機半導体系太陽光発電素材とのハイブリッド化によって、最終的には変換効率が飛躍的に向上した高効率太陽光発電素子を開発することを目的としている。既に研究目的に沿った簡易評価装置を作製してその安定性、数値の信頼性を確立し¹⁻³⁾、酸化チタン薄膜を用いた色素増感太陽電池を試作し基本性能の向上を行った^{4,5)}。筆者らは、ポルフィリン骨格構造の化合物が地球の長い歴史の淘汰に耐えて葉緑素やヘモグロビン等として広く地球上に分布して、その特異な優れた活性作用や耐久性が認められていること、また地球環境での分解サイクルが確立しており無公害であること等からそれらに焦点を当てて色素を選択した。17種の合成ポルフィリンと4種の天然物ポルフィリンについて色素増感太陽電池の色素としての特性を評価した。その中で優れていたフィトクロリンの特性をさらに向上させるために活性化成分を添加する方法と、フィトクロリン(緑色)と色の異なるヘマトポ

* ハイテク・リサーチ・センター ** 環境・生命未来工学科 *** 元環境・生命未来工学科

ルフィリン（赤紫色）を併用する方法とを検討した。またポルフィリン類とシリコンとのハイブリッド型太陽電池を作製する要素技術の検討を行い、ポルフィリン類を用いる準備実験としてフタロシアニン銅（II）とシリコンとのヘテロ接合を作りダイオード特性を検討した。

2. 実験結果と考察

2. 1. 色素増感太陽電池

2. 1. 1. 装置と試薬

太陽電池の面積は 2 cm^2 であり、酸化チタン膜厚は約 $10\ \mu\text{m}$ であった。しかし表 2 では $7\ \mu\text{m}$ であった。測定用光源は $10,000\ \text{lx}$ のハロゲンランプを用いた。その他の太陽電池素子の構造や簡易試験評価装置等は既報告に示す⁴⁾。

天然物ポルフィリンの中でクロロフィル、クロロフィリン、フィトクロリンの 3 種は、フナコシ(株)から、ヘマトポルフィリンは Aldrich Chemical Co. 購入した。合成ポルフィリンの中で、New-polyporphyrin-2、DPOZn1、DPOZn2、DPOZn3、DPOZn4 の 5 種は京都大学 大須賀篤弘教授からいただいた。ポルフィリン骨格を直鎖状に連結することで長波長側まで光吸収帯が拡大した特徴を持つ⁶⁾。8-カルボキシメチルポルフィリン亜鉛（II）は愛媛大学 宇野英満教授からいただいた。8 個のカルボキシメチル基が結合しているため、光励起された電子がより容易に酸化チタンに移動できると期待された。

8-カルボキシポルフィリン亜鉛（II）と Phytyochlorin 誘導体(R2)加水分解物は、筆者が対応するメチルエステル化合物を加水分解して得た。

4-ヒドロキシフェニルポルフィリンとテトラフェニルポルフィン Co(II)は、Aldrich Chemical Co. から購入した。残りの 5 種のポルフィリンとキノン A はナード研究所へ合成委託した。

その中で Phytyochlorin 誘導体(R2)はカルボキシメチル基を 5 個に増やし、リン酸ポルフィリンはリン酸基を 4 個にして酸化チタンへの光励起された電子の移動を容易にできることを期待した。

標準色素として使用した N3 色素は小島薬品(株)から購入した。図 1、図 2 にそれらの構造図を示す。

2. 1. 2. ポルフィリン類を吸着させる溶剤の検討

ポルフィリン類にカルボキシル基が結合している場合は、エタノールを溶剤に用いて溶解し酸化チタンへ吸着させた。リン酸ポルフィリンは水にしか溶解しないので水を溶剤にして吸着させた。それ以外のポルフィリン類は、一般的に使用される溶剤には溶解しないか、溶解しても酸化チタンにポルフィリン類が吸着しないので、新しい方法として MMA(メタクリル酸メチル)、スチレンモノマー、およびそれらとヘキサンの混合溶剤にポルフィリン類が易溶なことを見出し、またその溶液からはポルフィリン類が酸化チタンに容易に吸着することを見出してそれらを吸着させた酸化チタン薄膜を作製した。

2. 1. 3. ポルフィリン類の特性の評価

特性は、開放電圧(V_{oc} , V)、短絡電流(I_{sc} , mA)、最大電力(PM, mW)、フィルファクター(F.F.)の 4 項目で判定し、特に PM に注目して色素を比較した。

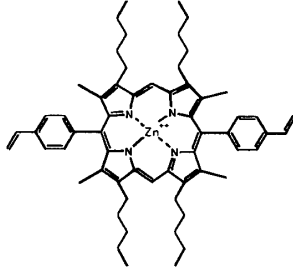
合成ポルフィリン類は全て特性の値が低かった。天然ポルフィリン類の中ではフィトクロリンの特性が優れていて N3 色素の PM の最大 58 %⁴⁾ 平均では約 50 %であった。

図1 各種ポルフィリンの構造図 -1

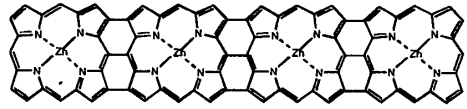
No. 1
Porphyrin A



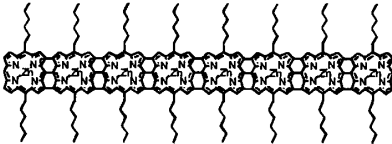
No.2 Porphyrin B



No. 3
Polyporphyrin -1

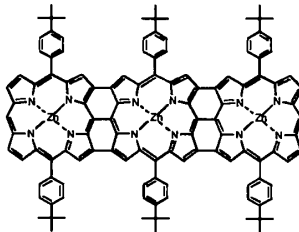


No. 4
New polyporphyrin -2

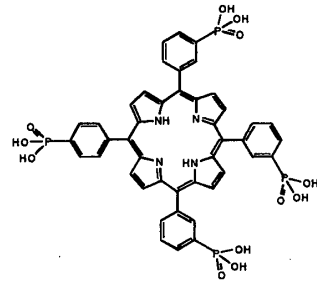


京都大学 大須賀篤弘先生 提供

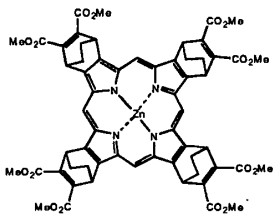
No. 5
Fully conjugated tape-shaped porphyrin array A
テープ状 ポルフィリン



No. 6
リン酸ポルフィリン

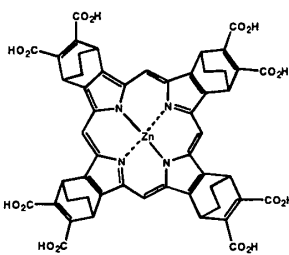


No. 7
8-カルボキシメチル-ポルフィリン 亜鉛(II)

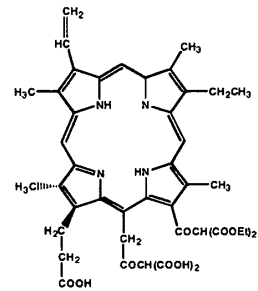


愛媛大学 宇野英満先生 提供

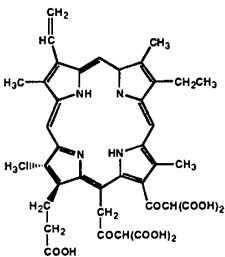
No. 8
8-カルボキシ-ポルフィリン 亜鉛(II)



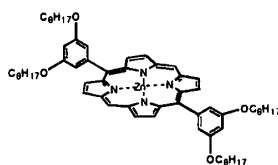
No. 9 - 10
Phytochlorin 誘導体 (R2 反応物)



No. 11
Phytochlorin 誘導体 (R2) 加水分解物

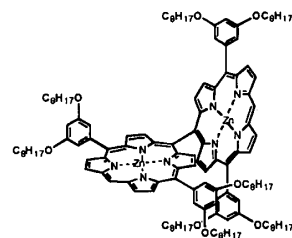


No. 12
DOPZn1
Zn^{II} 3,5-ジオクチルオキシフェニルポルフィリン



京都大学 大須賀篤弘先生 提供

No. 13
DOPZn2

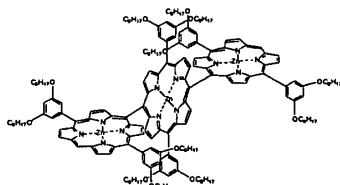


京都大学 大須賀篤弘先生 提供

図2 各種ポルフィリンの構造図-2

No. 14

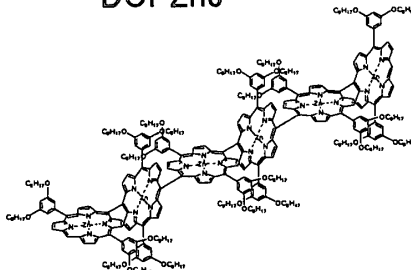
DOPZn3



京都大学 大須賀篤弘先生 提供

No.15

DOPZn6

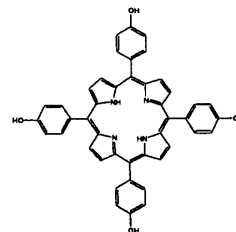


京都大学 大須賀篤弘先生 提供

No. 16

4ヒドロキシフェニルポルフィン

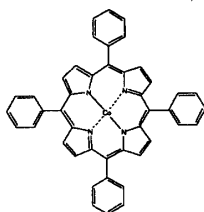
5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-21H,23H-porphine



No. 17

テトラフェニルポルフィン コバルト(II)

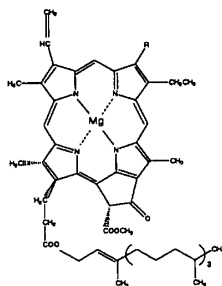
5,10,15,20-Tetraphenyl-21H23H-porphine cobalt(II)



No. 18

Chlorophyll, a, b

クロロフィル, a, b

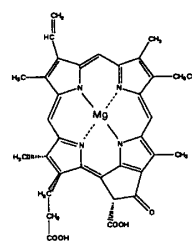


chlorophyll a R=CH₃
chlorophyll b R=CHO

No. 19

Chlorophyllin

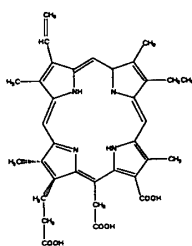
クロロフィリン



No. 20

Phytochlorin

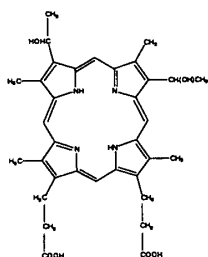
フィトクロリン



No. 21

Hematoporphyrin

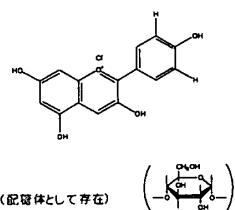
ヘマトポルフィリン



No. 22

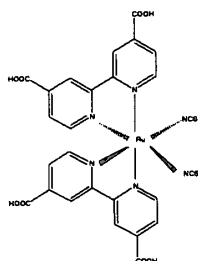
ハイビスカス 赤色色素

[Anthocyanidine]



No. 23

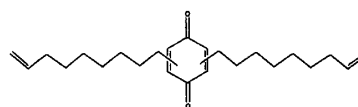
N3 色素



No. 24

Quinone A

キノン A



2. 1. 4. フィトクロリンの特性向上検討-1 (活性化成分の添加)

Graetzel らは、Cu-2-oxymesoisochlorin e_4 を酸化チタンに吸着させる時には、胆汁酸が光励起電子の移動を早めるので特性向上効果のあることを挙げている⁷⁾。そこで筆者らは酸化チタンに光を照射すると生成する強力な酸化点の除去を目的に、還元剤ヒドロキノンを用いたフィトクロリン/エタノール溶液に混合して後酸化チタン薄膜を浸漬してフィトクロリンを吸着させたところ PM が 1.2 倍向上することを見出した。そしてベンゾキノンでは 0.45 倍に低下する一方同じ酸化剤のキノン A では 1.47 倍向上することも見出した。またポルフィリン類に特有のスタッキングを解消して吸着しやすくする目的でアミノ酸を混合したところ L- α -アラニンは 1.12 倍、L-($-$)-フェニルアラニンは 1.25 倍向上することを見出した。

ヒドロキノンの PM 向上効果は、ポルフィリン毎に異なることを表 1 に示す。N3 色素やクロロフィリンでは PM を低下させている。このように活性化成分の PM 向上効果は色素毎に異なるようであり、それぞれの色素毎に探索する必要がある。

表1 ポルフィリン類に対するヒドロキノンの PM 向上効果

No.	名称	PM(mW)		PM の増減 (倍)
		ヒドロキノン無添加	ヒドロキノン添加	
1	フィトクロリン	0.19	0.23	1.21
2	ヘマトポルフィリン	0.093	0.097	1.04
3	クロロフィリン	0.018	0.009	0.5
4	N3 色素	0.303	0.27	0.89

(注)ヒドロキノン/色素 mol 比は No. 1, 2, 4 では1、No. 3 では2

2. 1. 5. フィトクロリンの特性向上検討-2 (色の異なるポルフィリンの併用)

フィトクロリン (緑色) が吸収しなかった色の光を他の色のポルフィリン例えばヘマトポルフィリン (赤紫色) に吸収させて両者あわせた光電変換効率を向上させることを検討した。

初めに酸化チタン薄膜をフィトクロリン/エタノール溶液に浸漬後、洗浄してついでヘマトポルフィリン/エタノール溶液に浸漬した場合は、酸化チタン薄膜が茶色に染まり PM が 1.37 倍向上し、逆の順序にした場合は赤茶色に染まり、PM は 1.05 倍向上することを見出した。

次にフィトクロリンとヘマトポルフィリンをエタノールに前もって同時に溶解した後、酸化チタン薄膜を浸漬した結果を図 3 に示す。PM は最大で 1.12 倍向上したが、この両者の溶液にさらにヒドロキノン混合して後酸化チタン薄膜を浸漬すると PM は 1.6 倍に向上することを見出した。この値は標準の N3 色素の PM 0.351 mW の 65% に相当した。

なお、ヘマトポルフィリンと同じ赤色の N3 色素溶液に浸漬した後、フィトクロリン (緑色) に浸漬した場合は、N3 色素の PM が 0.91 倍に低下した。色以外の因子が関係しているようである。

2. 1. 6. フィトクロリンを用いた場合の光電変換効率

Graetzel らは、ソーラーシミュレーター (キセノンランプ、100 mW/cm²) を用いて面積 0.1697 cm² の太陽電池 (N3 色素使用) の PM が 1.704 mW であり、光電変換効率が 10% であると報告している⁸⁾。

その数値を用いて筆者らのフィトクロリンを用いた太陽電池の光電変換効率の概略値を推定した。

簡易評価装置はハロゲンランプを用い 17 mW/cm² である。フィトクロリンを用いた面積 2 cm² の太陽電池では PM 0.312 mW であった⁴⁾。

フィトクロリンを用いた現在の筆者らの作成する太陽電池の光電変換効率は、

$$10\% \times (0.312 \text{ mW} / 2 \text{ cm}^2) \times (100 \text{ mW} / 17 \text{ mW}) / (1.704 \text{ mW} / 0.1697 \text{ cm}^2) = 0.91\% \text{ であった}^9)$$

表2 フィトクロリン、ヘマトポルフィリン、ヒドロキノンの3者を混合した効果

特性	フィトクロリン	フィトクロリン +ヘマトポルフィリン +ヒドロキノン (mol比 1:(1/3):1)	N3色素
Voc (mV)	0.459	0.474	0.546
Isc (mA)	0.45	0.753	1.1
PM (mW)	0.131	0.229	0.351
F.F.	0.64	0.64	0.58
PMの相対比	37%	65%	100%

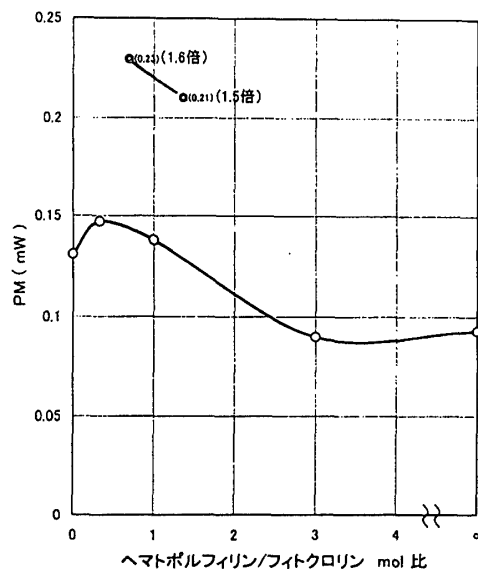


図3 溶液中のヘマトポルフィリン/フィトクロリン mol比とPMの関係

(注) ◎ ヒドロキノンをフィトクロリンと等モル添加した場合

3. ハイブリッド型太陽電池の製作

3.1. 方針

色素増感太陽電池は有機化合物と無機化合物のハイブリッド型太陽電池といえるけれども、電解液相として液体を含む欠陥がある。そこで全固体のハイブリッド型太陽電池を目標にした。光電変換はPN接合部で行うがこれに加えて、例えばシリコンのPN接合を利用する場合で説明すると、そのシリコンの外側に色素を塗布して、色素増感太陽電池の色素で発生した光励起電子を半導体の酸化チタンに移動させたように、色素で発生した電子を半導体シリコンへ移動させる。かくて2箇所でも光励起電子が発生することになり、太陽電池全体としての光電変換効率が大幅に向上することが期待できる。しかし色素の励起準位が半導体シリコンの導電性バンドの準位より高い必要があるため、それを満足するような色素や半導体材料を選定せねばならない。

類似の方法として、アルミニウムにフタロシアニン銅を蒸着してショットキー接合を形成させて太陽電池としての特性を測定したことが報告されている¹⁰⁾。

まず初めに、それらの材料を発電素子に組み立てるためには、各種の基礎となる技術が必要であり、その技術確立を行いついでダイオード特性や光電変換特性測定を行うことにした。

3.2. ハイブリッド型太陽電池の作製方法

3.2.1. シリコン基板の表面エッチング

シリコン基板の表面には自然にまたは製造目的により意図的に酸化膜が形成されているので、それを除去する。50%のフッ化水素酸水溶液を1/10に希釈してその中に2cm角程度に切断したシリコン基板(ニラコ社)を浸漬して酸化膜を除去する¹¹⁾。酸化膜の除去の終了は電気抵抗の変化で判定した。

3. 2. 2. 金薄膜電極の作製

マグネトロンスパッタリング装置の AGAS Spatter Coater, Model 103 のターゲットに金板を装着し、600 V, 10A, アルゴン雰囲気下 15 Pa (0.15 mbar) のスパッタリング条件で行い¹²⁾シリコン基板上に金薄膜を得た。

3. 2. 3. ITO 薄膜電極の作製

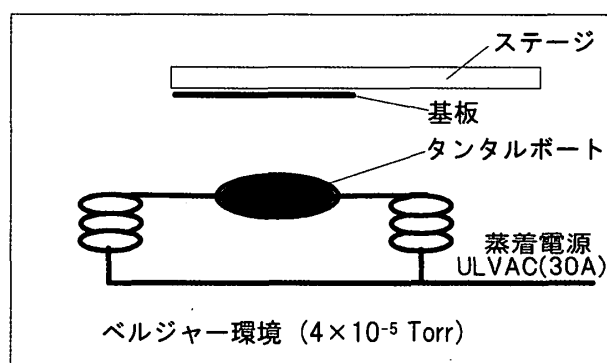
上記の装置とほぼ同じ条件を用い、ターゲットに $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (10 wt%) (直径 57 mm、厚さ 5 mm 純度 99.99%、フルウチ化学製) を装着してスパッタリングを行い¹³⁾シリコン基板上に ITO 薄膜を得た。

3. 2. 4. ポルフィリン類の蒸着

装置に ULVAC UPC-260FA を、真空度測定には、電離真空計 ULVAC GI-TL3 を用いた。拡散ポンプ入口に液体窒素トラップを用いて、 5.3×10^{-3} Pa (4×10^{-5} Torr) の真空下、 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ ¹⁴⁾ で、ポルフィリン類を蒸着する準備実験として代わりにフタロシアニン銅 (II) (ナカライテスク製) をタンタル金属ボートから蒸発し¹⁵⁾、シリコン基板上に青色の蒸着膜を得た。蒸着装置を図 4 に示す。

3. 3. ダイオード特性評価

ポルフィリンを蒸着させたハイブリッド型太陽電池の予備実験として、5% のフッ化水素酸に 1 時間浸漬して表面酸化膜のエッチングを行った P 型シリコン基板 (high, 111) を、真空蒸着装置中で 5.3×10^{-3} Pa (4×10^{-5} Torr) の真空下、 350°C でフタロシアニン銅 (II) を蒸着させ、ついでマグネトロンスパッタリング装置で光が透過できる程度に薄く金蒸着を行い、暗所でダイオード特性の測定を行ったところ、極性を変えると抵抗が変わることから内部障壁が形成されたことが分かった。図 5 に作製した素子の概略図を示す。



小型真空排気装置 (ULVAC VPC-260FA)
 油回転ポンプ 100 l/min
 油拡散ポンプ 200 l/sec
 液体窒素トラップ

図 4 蒸着装置概略図

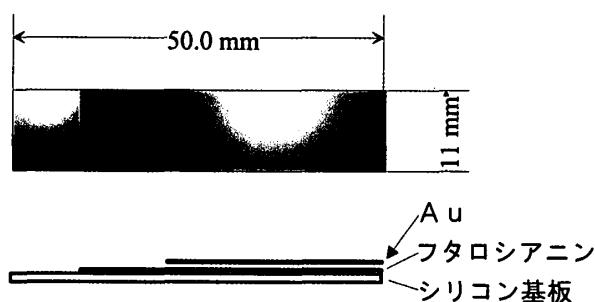


図 5 シリコン基板上への成膜

4. 結論

17種の合成ポルフィリンと4種の天然物ポルフィリンを色素増感太陽電池の色素として特性を評価した。その中ではフィトクロリンが最高のPMを示した。そこでフィトクロリンのPMを向上させるために各種の検討を行った。フィトクロリンのPMを向上させる第3成分としてヒドロキノン(1.2倍)、キノンA(1.47倍)、L- α -アラニン(1.12倍)、L-(-)-フェニルアラニン(1.25倍)を見出した。しかしヒドロキノンはN3色素のPMは低下させた。

色の異なるポルフィリンを吸着させて総合的に光の吸収効率を向上させる目的で、フィトクロリン(緑色)溶液ついでヘマトポルフィリン(赤紫色)溶液に酸化チタンは薄膜を順次浸漬したところPMが1.39倍向上することを見出した。しかしN3色素(赤紫色)溶液ついでフィトクロリン溶液に順次浸漬した場合は、PMはN3色素の0.91倍に低下した。フィトクロリンとヘマトポルフィリンとヒドロキノンの3者を前もって溶解した後、酸化チタン薄膜を浸漬するとPMが1.61倍に向上することを見出した。

次にこれらのポルフィリン類をシリコン基板に蒸着してハイブリッド型太陽電池を作製することを目的にして、シリコン基板のフッ酸によるエッチング、フタロシアニンの真空蒸着、ITO薄膜や金薄膜のマグネトロンスパッタリングによる形成等の要素技術を確認した。

フタロシアニンをシリコン基板に真空蒸着した薄膜がダイオード特性を示した。

参考文献

- 1) 梅田孝男、岩尾徹也、丸山和博、福井工業大学研究紀要、33(第一部)、252(2003)
- 2) 梅田孝男、岩尾徹也、丸山和博(福井工業大学)、光化学講演要旨集、176(2002)
- 3) 丸山和博、速水醇一、大須賀篤弘、民秋均、梅田孝男、岩尾徹也、福井工業大学ハイテク・リサーチ・センター研究成果中間報告書、3(2002)
- 4) 梅田孝男、岩尾徹也、丸山和博、福井工業大学研究紀要、34(第一部)、217(2004)
- 5) 梅田孝男、岩尾徹也、丸山和博(福井工業大学)、光化学講演要旨集、168(2003)
- 6) N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* .39, No. 8, 1458(2000)
- 7) A. Kay, M. Graetzel, *J. Phy. Chem.*, 97, No. 23, 6272(1993)
- 8) C. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Graetzel, *J. Am. Seram. Soc.*, 80, 3157(1997)
- 9) 丸山和博、速水醇一、大須賀篤弘、民秋均、梅田孝男、岩尾徹也、福井工業大学ハイテク・リサーチ・センター研究成果最終報告書、(2004) 投稿中
- 10) 京兼純(奈良高専)、インターネット上の報告(<http://krf.or.jp/report/Kyokane.htm>) (1997~1998)
- 11) 半導体ハンドブック編集会編、“半導体ハンドブック(第2版)”, オーム社(1977)、p.295
- 12) “機能性薄膜プロセス技術集成”, リアライズ社(1990)、p. 280
- 13) 和佐清孝、早川茂、“薄膜化技術 第2版”, 共立出版(1992)、p. 23, p. 119, p. 124, p. 212
- 14) G. L. Perlovich, O. A. Golubchikov, M. E. Klueva, *J. of Prphyrins and phthalocyanines*, 4, 699(2000)
- 15) 応用物理学会編、“薄膜作製ハンドブック”, 共立出版(1991)、p. 171

(平成16年12月3日受理)