

## 有機/無機ハイブリッド太陽電池の可能性試験

村山正樹\*, 富村哲也\*, 渡邊嘉成\*\*, 久保雅敬\*\*

### Feasibility Study on Organic/Inorganic Hybrid Solar Cell

Masaki MURAYAMA, Tetsuya TOMIMURA, Yoshimasa WATANABE  
and Masataka KUBO

#### 1. 事業の背景

近年、導電性高分子、有機 EL ディスプレイ、有機薄膜太陽電池、有機 FET など有機電子材料・デバイスが注目を集めている。しかし、一般に有機材料は無機材料と比べ温度や湿度、酸素等により劣化しやすく、デバイスに用いた場合その安定性が課題となる。

我々は、有機発光材料である  $\pi$  共役高分子を無機母材中に均一に分散することで、長期間安定して発光するばかりでなく、複数の色を混色できる発光デバイスの研究に取り組んでいる<sup>1)</sup>。この技術を活かし、導電性を持つ  $\pi$  共役高分子を光電変換材料として利用することを検討した。これまでに研究してきた色素増感太陽電池<sup>2,4)</sup>の技術を併用し、まず色素の代わりに  $\pi$  共役高分子を増感剤として使用した光電極を試験した。次いで、 $\pi$  共役高分子を無機母材中に分散させた有機/無機ハイブリッド材料を太陽電池の光電極として利用できないかを試験した。最後に、 $\pi$  共役高分子と無機複合材料を用いた新しい光電極の構造について試験した。

#### 2. 実験および考察

##### 2.1 色素増感型光電極

色素増感太陽電池では、二酸化チタン多孔質膜に色素を吸着させることによって可視光を吸収して光電子を発生する光電極として用いている。有機/無機ハイブリッド太陽電池の可能性試験の最初のステージとして、この二酸化チタン多孔質膜を色素ではな

く、新たに合成した  $\pi$  共役高分子で増感することにより、光電流が発生するかについて実験を行った。

二酸化チタン多孔質膜は、既報<sup>3)</sup>のように作製した。これを 120°C に加熱した後、 $\pi$  共役高分子のテトラヒドロフラン (THF) 溶液に 16 時間浸漬し、高分子で増感した光電極を得た。この光電極を THF で洗浄・乾燥後、色素増感太陽電池と同様の対極および電解液を用いて太陽電池 (セル) を作製した。なお、発光デバイスの場合と同じく  $\pi$  共役高分子の混合による効果があるかどうかを検証するため、複数の種類の高分子を混合した系も用いた。

このセルを 4 端子接続し、模擬太陽光照射装置で AM1.5、照射強度 100mW/cm<sup>2</sup> の光を照射し、ソースメーターで電圧を掃引しながら電流を測定した。

図 1 に、 $\pi$  共役高分子で増感した光電極を用いた太陽電池の出力特性 ( $J-V$  曲線) を示す。光電流は短絡時に 0.1mA/cm<sup>2</sup> 程度、エネルギー変換効率は 0.012% と小さいながら、増感していないものとは比べ有意な出力を示し、 $\pi$  共役高分子が光吸収-電子発生に有効であることが分かった。

有機/無機ハイブリッド材料の発光体利用<sup>5,6)</sup>では、異なる種類の  $\pi$  共役高分子を混合することにより、発光色を混色することができるという利点がある。しかし、本太陽電池では高分子を混合して用いたセルは出力が低く、増感剤を全く用いないセルと同等であった。色素増感太陽電池では、複数の色素を混合すると色素分子間でエネルギーをやり取りしてしまい、電極から取り出せる電流が減ると考えられている。このことから色素増感太陽電池と同様の本構造を用いた場合はハイブリッドの長所である有

\* 電子・機械研究課

\*\* 三重大学大学院工学研究科

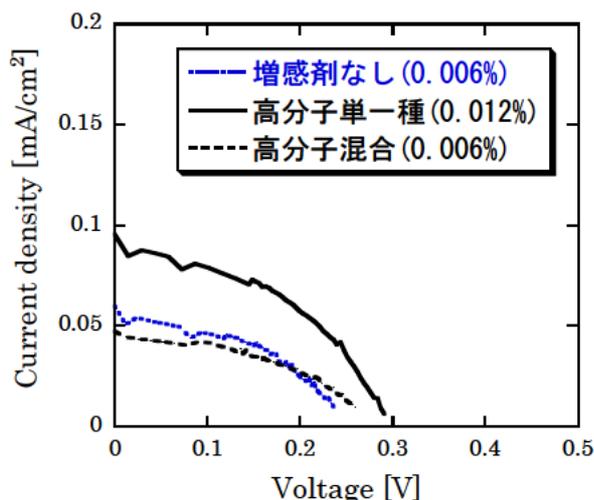


図1 色素増感型光電極を用いたセルの出力特性  
(括弧内はエネルギー変換効率)

機電子材料の混合が難しいことが予想されたが、上記実験でそのことが実証された。

## 2.2 ハイブリッド光電極

そこで次に、ハイブリッド発光体と同様の構造である無機母材中に有機電子材料が分散した薄膜を作製し、光電極として作用するか検討した。既報<sup>2)</sup>に従い二酸化チタンの前駆体溶液を調製し、上述の $\pi$ 共役高分子の THF 溶液と 1:1 容積比で混合した。この混合溶液を SnO<sub>2</sub>:F 透明導電膜基板上にスピコートした後、150°Cで焼成してハイブリッド光電極を得た。上と同様の対極および電解液を用いてセルを作製し、模擬太陽光照射装置およびソースメーターを用いて太陽電池出力特性を測定した。

その結果、ハイブリッド光電極を用いたセルからは有意な出力が得られなかった。 $\pi$ 共役高分子が無機母材中に均一に分散しているということは、逆に電解液側に露出していないことになり、電解液を通じた高分子の再生が行われず、光電流が連続して取り出せない状態にあるのではないかと考えられる。

絶縁体中に導電体を分散させた複合材料においては、導電体濃度がある閾値を超えたところで系全体の導電性が急激に増加する現象が見られる<sup>7)</sup>。したがって、本ハイブリッド光電極においても導電性をもつ $\pi$ 共役高分子の濃度を上げていけば、電解液側から透明導電膜側まで連続した電氣的パスが形成され、光電流が連続して取り出せる可能性がある。このことを検証するためには濃度を連続的に変化させ

た実験を行う必要があり、大量の高分子合成を必要とするので、今後の課題である。

## 2.3 ネッキング光電極

色素増感太陽電池において微粒子とゾルを複合することで、適切な膜厚を微粒子が担い、微粒子間を低温で焼結するゾルがネッキングするという、光電極の低温作製技術を開発した<sup>4,8)</sup>。この技術を活かし、ネッキング部分のみに高分子を分散させれば、比較的少量の高分子でその効果を実証できると考え、実験を行った。

上述の前駆体混合物を二酸化チタン微粒子ペーストと混合し、スキージ法によりコーティング後150°Cで焼成し光電極を得た<sup>4,8)</sup>。上と同様の対極と電解液でセルを作製し、出力特性を測定した。

図2に見られるように、ネッキング部分をハイブリッド化した構造のセルの効率は、色素増感型の構造を用いたものより大きく、0.035%に達した。注目すべきは複数の種類の高分子を混合した系でも同等の出力を保っていることであり、この構造をとることで高分子間の電荷移動が抑制され、光電流が効果的に取り出されていることが分かる。

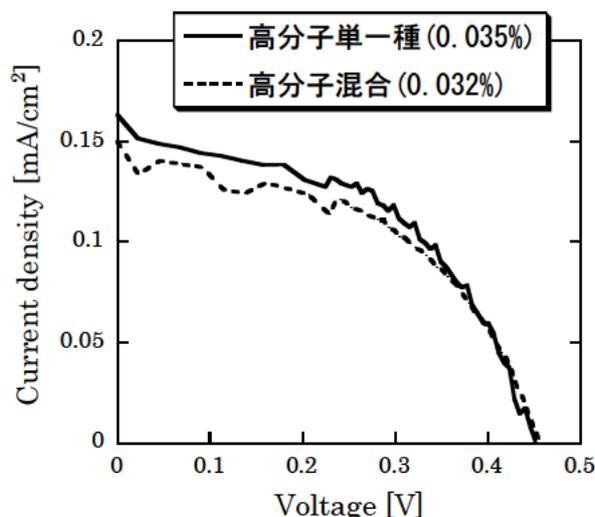


図2 ネッキング光電極を用いたセルの出力特性  
(括弧内はエネルギー変換効率)

## 3. 総括

高い光機能と安定性が期待される有機/無機ハイブリッド材料を、太陽電池に利用できないか可能性試験を行った。複数のセル構造を検討した結果、光電極のネッキング部分にハイブリッド材料を用いる

ことで比較的高い太陽電池出力が得られた。また、 $\pi$ 共役高分子を混合して用いることができ、そのことによる有効波長の拡大の可能性も示された。しかしながら、得られた太陽電池の出力は従来の色素増感太陽電池ばかりでなく有機薄膜太陽電池と比較しても低いものであり、今後の材料および構造の最適化による一層の改善が必要と思われる。

## 謝辞

本事業の一部は文部科学省の平成 19 年度地域科学技術振興事業における財団法人三重県産業支援センターからの再委託により行われた。ここに記して謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 村山正樹ほか：“有機・無機ハイブリッド白色発光体に関する研究”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 31, p131-133 (2007)
- 2) 村山正樹ほか：“ゾルゲル法によって作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の色素増感太陽電池特性”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 27, p28-35 (2003)
- 3) 村山正樹ほか：“色素増感太陽電池の光電極のための  $\text{TiO}_2$  ペーストの調製”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 29, p24-28 (2005)
- 4) 村山正樹ほか：“光電極の低温焼結によるプラスチック基板色素増感太陽電池の作製”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 31, p11-17 (2007)
- 5) M. Kubo et al. : “Incorporation of  $\pi$ -Conjugated Polymer into Silica: Preparation of Poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] / Silica and Poly(3-hexylthiophene) / Silica Composites”. *Macromolecules*, 38, p7314-7320 (2005)
- 6) 久保雅敬ほか：“ゾルゲル方式ハイブリッド EL 薄膜の開発”。月刊ディスプレイ, 12, p43-47 (2006)
- 7) D. Stauffer : “Introduction to Percolation Theory”. Taylor & Francis Ltd. (1985)
- 8) M. Murayama et al. : “Low-Temperature Fabrication of  $\text{TiO}_2$  Necking Electrode by Sol-Gel Method and its Application to Dye-Sensitized Solar Cell”. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45(10A), p7917-7921 (2006)