

IPS-16 参加報告

田中洋充 (株式会社豊田中央研究所)

会議名 : 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy

開催期間 : 2006年7月2日—7日

開催場所 : Uppsala Conference Hall、他 (Uppsala、スウェーデン)

要約

IPS は、太陽エネルギー利用に関わる化学システム及びその材料について、2年毎に開催される学会である。今回はスウェーデンのウプサラで開催され、光電子移動過程と、それを利用した太陽電池、光触媒、光合成システムなどに関して400件の発表があった。この中で、筆者が主に聴講した太陽電池関係の発表件数が約1/3で最も多かった。色素増感型太陽電池の効率は、研究の当初高効率が再現性良く得られないことが問題であったが、今回の発表でも低沸点電解液を用いれば複数のグループで9-11%の効率が得られるようになってきており、トップ値の再現性の問題は解消されつつある。このため、研究の焦点は、電解液の(擬)固体化、電池のフレキシブル化、更なる高効率化のための材料開発と解析といった所にも広がって来ている。電解液の固体化に関しては、チタニアへの光電子注入された電子の再結合による失活を抑える事が重要であるが、色素にドナー性置換基を導入することにより再結合が抑えられるというアイデアや、色素に無機半導体を用いる方法、電解液を高分子量あるいは無機材料と複合化する事により擬固体化するといった方法の進展により、(擬)固体でも3-5%の効率が得られるようになってきた。効率向上に関しては、再結合を抑制する事が将来的に有効であり、そのための材料開発が必要であるとの提案がなされた。また、大型のパネル試作の報告が、中国、日本などからなされた。中国で3年以内に0.5mWのパネルを作製するとの計画が示された。光触媒の関係では、数多くの新材料の発表がなされ、水分解や有機物の酸化効率の向上が報告された。開発加速のため、コンビケム手法による材料探索手法を採り入れた報告が複数のグループよりなされた。

1. はじめに

IPS は、太陽エネルギー利用に関わる化学システム及びその材料について、2年毎に開催される学会である。今回はスウェーデンのウプサラで開催され、参加者 450名以上、40カ国、口頭80、ポスター320と大変に盛況であった。会議の冒頭で Chairman の Hagfeldt 教授が、地球環境をめぐるエネルギー枯渇問題、地球温暖化問題によって太陽エネルギー利用の重要性は益々高まっているが、これに応えるためには、興味深い3つの重要な化学現象(1. 光合成光化学中心 PSII における光吸収から酸素発生に至るタンパク質複合体の構造とメカニズム 2. 多段階電子移動 3. 複雑な界面よりなる素子の理解)を理解し、利用できる様にすることが必要であると述べたが、光エネルギー利用を考える上では光吸収により引き起こされる電子移動の化学を解明する事が重要な課題である。光合成、太陽電池、光触媒といった光化学システムは、それぞれ太陽エネルギーをバイオマス、電気、化学エネルギーとして取り出し、貯蔵するが、これら全ては光移動過程により推進されるシステムである。IPS では、これらの大きなテーマが以下の7つのワークショップ (WS),

WS 1.Photoinduced electron and energy transfer(O10,P44 件)

WS 2.Solar hydrogen (O6,P14 件)

WS 3.Biomimetic systems (O6,P18 件)

WS 4.Photoinduced electron and energy transfer (O16,P132 件)

WS 5.Photocatalysis and environmental chemistry (O11,P55 件)

WS 6.Photocatalysis and hydrogenase (O2,P27 件)

WS 7.Photoelectrochemistry and new materials (O3,P30 件)

に分けて議論された。とくに、太陽電池に関する発表は約 1/3 で最も多く、WS 4を中心に、WS1,WS7を合わせると 150 件近い発表があった。筆者は主に太陽電池に関係する部分を聴講したので、以下主にこれについて記述したい。

2. 詳細

色素増感型太陽電池

色素増感型太陽電池の効率は、研究の当初高効率が再現性良く得られないことが問題であったが、今回の発表でも複数のグループで低沸点電解液を用いれば 9-11%の効率が得られるようになってきており、トップ値の再現性が得られるか？という問題はセル作製技術の蓄積により解消されつつある。グレッツェルグループは 11%のセル（チャンピオンセル）とそのインピーダンス解析を行い、高い効率は transport resistance が低いことや、セルにバイアスを加えた状態では、電子輸送の活性化エネルギーが大幅に低下している事等を報告した。シャープのグループは、 1cm^2 で 10.4%の効率を報告している。理科大のグループは 0.25cm^2 で 10.3%の効率を報告した。

色素増感型太陽電池である程度高い効率が得られるようになってきた事もあり、実用面で重要な固体化、フレキシブル化等の効率以外の様々な取り組みがなされている。

電解液の固体化に関しては、チタニアへの光電子注入された電子の再結合による失活を抑える事が重要であるが、色素にドナー性置換基を導入することにより再結合が抑えられるというアイデアや、色素に無機半導体を用いる方法、電解液を高分子量化あるいは無機材料と複合化する事により擬固体化するという方法の進展により、(擬) 固体でも 3-5%の効率が得られるようになってきた。効率向上に関しては、再結合を抑制する事が有効であり、そのための材料開発が必要であるとの提案がなされた。低温プロセスによるフレキシブルセル化についても、材料、プロセスの改良が行われている。また、大型のパネル試作の報告が、中国、日本などからなされた。以下に、項目に分けて色素増感型太陽電池に関する発表の詳細を記述する。

固体化、イオン性液体関連

色素増感型太陽電池の実用化のためには、揮発性の電解液を使用しないイオン性液体や電解液を使用しない固体化が好ましい。

Seoul 大の Kang 等は既存の電解液をベースとして電解液を固体化するために、ゾルゲル法、高分子化、水素結合によるネットワーク形成、無機コロイドとの複合化といった方法を検討し、 0.45cm^2 で 4.5%のセルを報告した。イオン性液体では、桐蔭横浜大の宮坂等が、イオン性液体とポリアニリンでコートしたカーボンブラックとのコンポジットを電解液に用いると、対極の触媒 (Pt) 無しで 4.07%(1/4sun)が得られる事を報告した。早瀬等は、陽極酸化で作製したアルミナのカラム状のナノポアをイオン性電解質で修飾し、細孔をイオン性液体で充たしたセルでは、ゲル化剤を 100%加えた極端に伝導性が阻害される様な条件でもイオン伝導性がゲル化剤の影響を全く受けないため、擬似固体化しても特性が落ちないと報告した。柳田等は、

TCO に Nb₂O₅ のブロッキング層を用いるとイオン性液体電解質で効率向上効果があることを見出した。

固体電解質に関しては、Beyreuth 大のグループが、ホール輸送性芳香族アミンを Red dye に結合した色素を用いて固体化検討を行った。光電子注入により色素に生じたホールが、芳香族アミンに移動し、更に固体ホールコンダクターの芳香族アミンに素早く移動するためホールと電子の再結合が抑制され、固体でも 3.4% の効率が得られたと報告した。柳田等も、Red dye にビニルチエニル環を結合した色素で PEDOT をコンダクターとして 2.8% の効率を得ている。静岡大の昆野等は、CuI を固体 p 型コンダクターとして用い、種々の色素を用いて効率を比較した結果、有機色素の D149 を用いると、Ru 色素の N3 を用いた場合と比較して、効率が向上するとの結果を報告した。また、マグネシウム酸化物で TiO₂ 表面をコートすると効率が向上するという結果も報告した。Delft 大のグループは、TCO/dense-TiO₂/porous-TiO₂/CuInS₂/Au の構成で、CuInS₂ をアブソーバーとコンダクターとして使用して 5% の効率を報告している。

ヨウ素レドックス関連

Ferrala 大のグループは、腐食性のあるヨウ素に代わるレドックスシステムの探索を続けているが、これまで使用していた Co(II)/(III) 錯体は電子注入後の色素の再還元速度が遅かったため、効率は充分ではなかった。フェロセンあるいはフェノチアジンをコメディエーターとして加えると、コメディエーターを介して速く電子が Co から色素に移動し、結果的に再結合も抑制されるためヨウ素レドックス並みの効率が得られる事を報告した。

色素関連

【Ru 錯体系色素】 Ru 錯体系色素に関して、前述のホールコンダクティブな芳香族アミンを Ru 色素に連結した色素が Bayreuth 大のグループから報告され、ホールコンダクターへのホール移動を促進する効果が期待される。Korea 大の Kim 等は、Bayreuth 大のグループと同様なホールコンダクティブな芳香族アミンを Ru 色素に連結した色素を合成し、液系での特性が N3 よりも高い事を報告した。理科大の荒川等は、Black dye の SCN 配位子を β ジケトンに変えた色素で、色素の置換基を変えることで色素のエネルギー準位を最適化し、9.6% の効率を得た事を報告した。AIST のグループは、Red dye のビピリジンをアミノ基で結合し、トランス型とした色素で 7.1% のセルを得た。また、Red dye のビピリジンの片方にフェナジン構造を導入した色素の報告も行った。豊田中央研究所のグループは、Red dye の片方のビピリジンに共役系を介して置換基を導入する事によりエネルギーレベルを制御し、N719 よりも高い効率を得た事を報告した。Pohang 大のグループは、ジホスホリルビピリジン配位子の Ru 錯体のチタニアへの吸着力が Red dye よりも強いいため、(電池ではなく) 水素発生システムに用いる場合に用いる EDTA に対する耐性が Red dye よりも強く、有望であるという提案をした。

Ru 色素の分解に関して、Roskilde 大のグループは、チタニアコロイドに吸着した Red dye をアセトニトリル中で光照射し、分解生成物を分析した結果を報告した。NCS 配位子が、CN に変化した錯体を検出し、電気化学的分解モデル実験との比較から、光電子注入後の酸化状態の Red dye から硫黄が脱離する分解メカニズムを提案している。

【有機色素】 有機色素に関しては、スウェーデンの KTH の Hagefeldt 等が、大きな縮合環構造を有する rylene 系の色素 (BASF 製) の評価結果を報告し、青色系の色素で、電圧は低いものの同等レベルの電流密度を得ている。理科大の荒川等は、850nm の近赤外に吸収を有するシアニン色素(NK6037)を用いて 2.1% の効率のセルを得た事を報告した。AIST のグループは、ドナー基にカルバゾリル基を有するシアニン型色素 (MK2) で 7.7% の効率を報告した。また、シアニン系の色素 (NKX2883) を用い、1sun60°C の条件で、

300 時間後も 6%の効率を維持した事も報告している。更に、種々の有機色素の電子寿命を測定し、有機色素が Ru 色素に対して低 Voc であるのは、電子寿命が短く、電子の拡散長が短いからであると報告した。京大と日本化薬のグループは様々なドナー-アクセプター色素を合成し、チタニアよりも高いエネルギーレベルの光電極(MgO ドープチタニア)にエネルギー準位を合わせ込む事で、0.8V の Voc を得た事を報告した。Bornova 大の Icli は、種々のアシル基を有するペリレンモノアシルイミドを検討し、1%前後の効率を得た。グレッツェルのグループは、Massey 大と共同でポルフィリン系の色素で 7%の高い効率を得ている。

【有機-無機系の色素】有機-無機系の色素の報告もなされ、Bern 大のグループがゼオライト細孔に色素を入れ、キャップ色素で細孔を閉じた有機-無機色素を提案し、外部に電子を取り出すには至っていないものの、内部色素からキャップ色素へのエネルギー移動の確認をした事を報告した。

【無機色素】無機色素に関しては、LCMTR-CNRS (フランス) のグループが ZnO ナノロッドに CdSe を付けた ZnO/CdSe/CuSCN 固体系で効率 2.5%を既に報告しているが、より効率を高めるため、ZnO/CdSe/Fe(CN)₆^{3-/4-} (溶液) 系で外部量子効率 75%という高い値が得られる結果との比較から、ZnO/CdSe/CuSCN 固体系で効率が低い理由は CdSe/CuSCN 界面あるいは CuSCN 内部でのリコンビネーションによると推定している。CdSe 量子ドットを用いた系は、電気通信大のグループ等が詳細な報告を行った。CuInS₂ ナノ粒子を用いた系は、前述の Delft 大のグループや、Graz 大のグループが報告している。CdS ナノ粒子を用いた系では、大阪大のグループが、電解液を最適化する事で、CdS で IPCE70%、PbS で 40%を得たが、電解液によっては量子ドットの光分解が起こると報告している。CdS に関しては、Hanyang 大学のグループ、UAEM(メキシコ)のグループも報告している。また、WS₂ 量子シート (5nm) を用いた系が Hahn Meinter Institute から報告された。

光電極関係

チタニア、酸化亜鉛の関係では、Samsung のグループが、界面活性剤をテンプレートして合成した多孔質チタニアのセルを報告し、Bath 大のグループが界面活性剤テンプレートとチタンの陽極酸化で合成したチタニアナノチューブを用いたセルを報告した。UNESP (ブラジル) のグループは、ZnO に Ga をドープする事で、Red dye を用いたセルの IPCE が 17%から 55%に向上した事を報告した。グレッツェルグループの伊藤等は、高効率のセルを得るためには、TCO 表面を薄いチタニア (under layer) でコートする事や、多孔質チタニアの膜厚、構造、TiCl₄ による表面処理等細心の注意が必要である事を報告した。東北大の内田等は、チタニアナノチューブをチタニア層に 2%添加すると効率が 5 ポイント向上する事や、マイクロ波によるチタニア電極の焼成を報告した。チタニアに MgO コーティングを施す事により効率が向上する効果は、Bar-Ilan 大の Grinis 等、昆野等、京大と日本化薬のグループ等から報告があった。再結合抑制のために、TCO 上に形成される緻密酸化物膜 (コンパクトレイヤー等の言い方がある) の形成方法に関して、Habana 大のマイクロ波を用いる方法や、Beijing National Lab のスクリーンプリントを用いる方法の他、阪大のグループが各種金属酸化物を検討し、Nb₂O₅ が良い特性を与える事などが報告された。Delft 大からは、CVD 法を用いて樹状に成長したチタニアが形成できることが報告された。

電極基板関係

Daejon 大学のグループは、ガラスやプラスチックの代わりにフレキシブルで焼成温度も高くできる金属 (Ti, ステンレス基板) を用いる検討を行い、ステンレスにシリカをスパッタした基板で約 5%の効率を得ている。ヘルシンキ大のグループもステンレス基板の検討を行っている。宮坂等は、プラスチック基板セル用のイオン性液体-カーボンブラックコンポジット、対極触媒として Pt の代わりに用いられる PEDOT に、

ITOを加えると効率が更に向上するという報告を行った。

色素増感型太陽電池の応用展開

色素増感型太陽電池を他の用途に用いる試みとして、Jakallio 大より、色素-チタニアの伝導性が光により変化する事を利用した FET 様の素子が提案された。また、東大のグループがグレッツェルセルにポリピロール二次電池を組み合わせた光蓄電池、桐蔭横浜大の宮坂等がキャパシターを組み合わせたフォトキャパシターを報告した。

大型パネルの試作

大型パネルの試作が、幾つかのグループから報告された。アイシン-豊田中央研究所は、2.2X2.4m のパネルの壁モジュールを作成し、約1年の耐久結果を示した。また、中国プラズマ物理研は、6%効率の15X20cm モジュールで45X80cm のパネルを作製し、1年後も劣化が少ない事、三年内に0.5MW のセルを作る予定である事などを報告した。

以上、色素増感型太陽電池について詳細を記したが発表件数が多く、まとめ切れなかった発表も多い。それだけ多様で活発な研究が行われている事を示しているのではあるが、W4 のパネルディスカッションで今後のDSCの課題について議論されたので、次に記したい。DSCは11%の効率を達成したが、20%の効率に向けた課題について議論が行われ、ffに関しては更にセル抵抗を減らす必要があるが限界がある。Jsc, Voc を大幅に増やす事は容易ではない。吸収波長範囲は既に可視域をかなりカバーしているので、吸収波長域の拡大でJscを大幅に増やすには困難がある。Voc はリコンビネーションの速度を現在の数千倍遅くすれば400mV程上がると見積もられるので、効率向上の期待できる部分である。いずれにしても、新たな材料開発が重要であるというのが結論であった。

3. おわりに

本稿では述べられなかったが、色素増感型太陽電池以外にも多くの発表があり、太陽電池では、ポリチオフェン-フラーレンを用いたバルクヘテロジャンクション型の素子構成の改良により5%の効率が報告され、効率が着実に向上しつつある。また、蒸着型の太陽電池も、励起子の金属電極上でのクエンチングを抑制する層を挿入するといった工夫により効率が向上しつつある。これら太陽電池は、色素増感型も含め、固体型有機太陽電池としての発電効率で互いに近いレベルになってきており、今後相互に刺激し合いながら更なる発電効率の向上が期待される。また、光触媒では新たな材料が発表され、詳細な解析や新たな知見が得られた。その内、光触媒の材料探索にコンビナトリアルケミストリーの手法を用いるコロラド大の発表において、材料探索を加速するため、簡易キットを安価に作製し、教育現場に教育プログラムの一環として配布し、広く材料探索を行うという提案はユニークで興味深かった。

以上