(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3740703号
(P3740703)
(45)発行日　平成18年2月1日(2006.2.1)　(24)登録日　平成17年11月18日(2005.11.18)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 14/00	(2006.01)	H01M	14/00	P
H01L 31/04	(2006.01)	H01L	31/04	Z

請求項の数 5　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平7-25399
(22)出願日　平成7年2月14日(1995.2.14)
(65)公開番号　特開平8-222281
(43)公開日　平成8年8月30日(1996.8.30)
審査請求日　平成14年2月13日(2002.2.13)

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目３３番８号
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　曉司
(72)発明者　小橋　昌浩
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者　吉江　建一
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者　粕谷　重明
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フラーレン類を含有する光化学電池、光電変換素子並びに光化学電池用電極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

有機電子供与体とフラーレンを含有する層（但し、該層が、ケイ素と芳香環を含んでなり、ケイ素と芳香環の結合部位を少なくとも一つ以上有する有機ケイ素高分子又はポリメチルフェニルシリレンを含有する場合を除く。）を有する電極と、その対極が、電解液中に浸漬してなり、該電解液中のカチオン種の化学ポテンシャルが、該有機電子供与体から電子を受容したフラーレンの最高被占軌道（不対電子軌道：ＳＯＭＯ）よりも低い光化学電池。

【請求項２】

該電極が、透明導電性基材からなる電極補強材層を有する請求項１記載の光化学電池。

【請求項３】

有機電子供与体とフラーレン類を含有する層（但し、該層が、ケイ素と芳香環を含んでなり、ケイ素と芳香環の結合部位を少なくとも一つ以上有する有機ケイ素高分子又はポリメチルフェニルシリレンを含有する場合を除く。）と、金属が接合されてなる光電変換素子。

【請求項４】

有機電子供与体とフラーレン類を含有する層（但し、該層が、ケイ素と芳香環を含んでなり、ケイ素と芳香環の結合部位を少なくとも一つ以上有する有機ケイ素高分子又はポリメチルフェニルシリレンを含有する場合を除く。）と、ｎ型半導体が接合されてなる光電変換素子。

【請求項５】
　透明導電性基材上に、有機電子供与体とフラーレン類とを双溶性の溶媒に溶解した溶液（但し、該溶液が、ケイ素と芳香環を含んでなり、ケイ素と芳香環の結合部位を少なくとも一つ以上有する有機ケイ素高分子又はポリメチルフェニルシリレンを含有する場合を除く。）として塗布することを特徴とする請求項１記載の光化学電池用電極の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、光電変換特性に優れ製造が容易で大面積化が可能な電極を用いた高効率の光化学電池、光電変換素子に関する。
【０００２】
【従来の技術】
現在実用化されている太陽電池ではシリコンの単結晶体、多結晶体、アモルファス状物質を用いた光電変換素子が用いられている。しかしこれら従来の光電変換素子においては高純度シリコンを原料としその製造工程が複雑でコストが非常に高くなる、また素子の大面積化はその製造法から困難である等の難点が存在する。一方、有機系物質を用いた光電変換素子は製造が容易で経済性にも優れている反面、シリコン等の無機系物質と異なり、光誘起により生成する電子－正孔対の解離確率は低くキャリア数が低い、また電気伝導性が低いためにキャリアを効率的に取り出すことが困難である等の難点を持っている。
【０００３】
最近、グラファイトのアーク放電やカーボンブラックの高周波プラズマ処理等によって閉殻構造を持った炭素クラスター：C_{60}、C_{70}、C_{84}等のフラーレン類が生成され、これらの特異な構造に由来する物性が明かにされつつある。
その物性の一つとして、導電性高分子とC_{60}の混合物に対し光を照射すると光照射下で導電性高分子からC_{60}へ電子移動が起こることが見い出された。
【０００４】
例えば、ポリ（２－メトキシ、５－（２’－エチル－ヘキシロキシ）－パラ－フェニレンビニレン（ＭＥＨ－ＰＰＶ）や、ポリ（３－オクチルチオフェン）とC_{60}の質量比１：１混合物に対する光誘起ＥＳＲ測定の結果、ｇ値がほぼ２と２よりも小さい２本のＥＳＲシグナルが観測されている。ｇ値が２以下のシグナルはC_{60}一価アニオンのシグナルであると帰属しており、このことから光照射下で導電性高分子からC_{60}への電子移動が起きていることが示唆されている。（Ｌ．Ｓｍｉｌｏｗｉｔｚら、Ｐｈｙｓｉｃａｌ　Ｒｅｖｉｅｗ Ｂ４７、１３８３５（１９９３）．）
【０００５】
このC_{60}が持つ物性の応用として、光電変換素子の研究が行われている。
例えば、ＩＴＯ膜電極上にＭＥＨ－ＰＰＶをスピンコート法により厚さ１０００Åに製膜し、この上に厚さ１０００ÅのC_{60}層を真空蒸着により積層、さらにＡｕを真空蒸着により積層して光電変換素子を作成している。照射光源としてアルゴンイオンレーザーを用い、波長５１４．５ｎｍ、照射光強度約１ｍＷ／ｃｍ^2 の光をＩＴＯ膜電極側から照射し順方向バイアスとしてＩＴＯ膜電極に正電位、C_{60}層側に負電位を印加することにより短絡電流２．０８μＡ／ｃｍ^2 、開放電圧０．４４Ｖ、変換効率０．０２％が得られている。（Ｎ．Ｓ．ＳａｒｉｃｉｆｔｃｉらＪ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．６２．５８５（１９９３）．ＷＯ ９４／０５０４５．）
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
このように、C_{60}層と導電性高分子等の有機薄膜層とのヘテロ接合を用いた素子あるいはC_{60}層とＡｌ電極を直接接合した形での光電変換素子はすでに知られているが有用な素子の開発には到っていない。本発明の目的は、光電変換効率等の光電変換特性に優れた太陽電池などの光化学電池、光電変換素子を提供することにある。
【０００７】

【課題を解決するための手段】
本発明者は、前記目的を達成すべく、C_{60}等のフラーレン類を用いた有機系太陽電池の構成について鋭意研究を重ねた。その結果、有機電子供与体とフラーレンを混合させることにより、励起状態でキャリア失活を抑制させる効果があること、さらに、フラーレンが基底状態でも有機電子供与体と電荷移動錯体を形成することができることを利用し有機系光化学電池の優れた電極材料形成を見い出した。
【０００８】
本発明者は主としてこれらの知見に基いて本発明を完成するに至った。
すなわち、本発明は、有機電子供与体とフラーレンを含有する層（但し、該層が、ケイ素と芳香環を含んでなり、ケイ素と芳香環の結合部位を少なくとも一つ以上有する有機ケイ素高分子又はポリメチルフェニルシリレンを含有する場合を除く。）を有する電極と、その対極が、電解液中に浸漬してなり、該電解液中のカチオン種の化学ポテンシャルが、該有機電子供与体から電子を受容したフラーレンの最高被占軌道（不対電子軌道：ＳＯＭＯ）よりも低い光化学電池、有機電子供与体とフラーレン類を含有する層（但し、該層が、ケイ素と芳香環を含んでなり、ケイ素と芳香環の結合部位を少なくとも一つ以上有する有機ケイ素高分子又はポリメチルフェニルシリレンを含有する場合を除く。）と、金属が接合されてなる光電変換素子、有機電子供与体とフラーレン類を含有する層（但し、該層が、ケイ素と芳香環を含んでなり、ケイ素と芳香環の結合部位を少なくとも一つ以上有する有機ケイ素高分子又はポリメチルフェニルシリレンを含有する場合を除く。）と、ｎ型半導体が接合されてなる光電変換素子、並びに透明導電性基材上に、有機電子供与体とフラーレン類とを双溶性の溶媒に溶解した溶液（但し、該溶液が、ケイ素と芳香環を含んでなり、ケイ素と芳香環の結合部位を少なくとも一つ以上有する有機ケイ素高分子又はポリメチルフェニルシリレンを含有する場合を除く。）として塗布することを特徴とする上記光化学電池用電極の製造方法に係る。
【０００９】
本発明の電極の構成要素として用いる前記有機電子供与体としては、フラーレンが溶解する溶媒に溶解し、固体として価電子帯、伝導帯を形成するものが好ましい。具体的には導電性高分子、低分子量の有機電導体等が挙げられる。導電性高分子としては、例えばポリチオフェンにアルキル基置換を施したポリ（３－アルキルチオフェン）、ポリパラフェニレンビニレンにアルコキシル基置換を施したポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチエニレンビニレンにアルコキシル基置換を施したポリパラチエニレンビニレン誘導体等のトルエン等の有機溶媒に可溶な物が挙げられる。低分子量の有機電導体としてはテトラチアフルバレン（ＴＴＦ）、テトラセレナテトラセン（ＴＳＴ）などの有機π分子錯体を形成する有機電子供与体を挙げることができる。
【００１０】
また、有機電子供与体として導電性高分子を用いる場合、その導電性高分子の分子量に関しては特に制限はないが、用いる導電性高分子固有のバンドギャップを呈する分子量以上のものであることが好ましい。具体的には導電性高分子の構成単位（繰り返し単位）の数範囲が５０～１００００であることが好ましい。
本発明の電極の構成要素として用いるフラーレン類には特に制限はなくC_{60}、C_{70}、C_{84}等が挙げられるが、特に電子親和力の大きなC_{60}、C_{70}が好ましい。また、フラーレン類に化学修飾した物質すなわち、フラーレン誘導体も挙げられる。ただし、これらフラーレン類或いはフラーレン誘導体は、該有機電子供与体を溶解させる有機溶媒に溶解する物が好適である。
【００１１】
有機電子供与体に対するフラーレンの混合割合としては、好ましくは１～５ｍｏｌ％、更に好ましくは１～３ｍｏｌ％程度であるのが良い。尚、フラーレン及び有機電子供与体の双溶性溶媒としては、トルエン等が挙げられる。
本発明の電極は、該有機電子供与体とフラーレンを双溶性溶媒に溶解した溶液を該溶液に対して非腐食性の基材の上に溶液塗布法或いはスピンコート法等を用いて作成する。これ

らの方法により電極の大面積化も容易である。ここで、該基材として後述する透明導電性基材を用い、基材ごと電極とすることが好適であるが、膜形成後に基材を取り除き、フラーレンを含有する有機電子供与体層のみを電極として用いても良い。

【００１２】

フラーレンを含有する有機電子供与体層の厚さは、照射光の吸収強度を損なわずかつ取り出す電流も損なわない厚さであることが好適である。通常１００Å～１００００Å、好ましくは５００Å～１５００Åであることが望ましい。更に、該フラーレンを含有する有機電子供与体層を延伸すること等によって、照射光の吸収強度が最大になるように有機電子供与体を配向させかつ伝導度の最大になる方向から電流を取り出すように構成することも好適である。

【００１３】

本発明の電極の構成要素として用いる前記透明導電性基材としては特に制限はなく、公知の太陽電池等の光電変換素子などに使用される金属酸化物系薄膜、例えばＩＴＯ薄膜を石英基板の上に蒸着したＩＴＯガラス等が良好に使用される。本発明の電極を光化学電池として用いる場合、電解質溶液中のカチオン種の化学ポテンシャルすなわち酸化還元電位が有機電子供与体が形成する価電子帯と伝導帯の間のエネルギー準位に存在することすなわち禁止帯中に存在することが必要であり、またフラーレンの最低空軌道もまたこの禁止帯中に存在することも必要である。該電解質溶液としてはカチオン種としてPb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}等、アニオン種としてClO_4^-、BF_4^-等を含み、これらカチオン種、アニオン種よりなる塩を良好に溶解し、フラーレンを含有する有機電子供与体を溶解しない有機溶媒、例えばアセトニトリル、テトラヒドロフラン等から成るものを挙げることができる。

【００１４】

該光化学電池の構成要素である金属対極としては、該光化学電池において光電流が流れている間は該電解質溶液中のカチオン種が還元され消費されることから、該電解質溶液中のカチオン種と同一の金属が好適である。

ショットキー接合型太陽電池の構成要素である金属電極としては、そのフェルミエネルギー準位が該有機電子供与体のフェルミエネルギー準位よりも高い位置に存在していることが好適であり、例えばＩｎ、Ａｌ等を挙げることができる。

【００１５】

ヘテロ接合型太陽電池の構成要素であるｎ型半導体としては、ナトリウム等のドナーをドープしたポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体及びリン等をドープしたシリコン等を挙げることができる。

光化学電池、ショットキー接合型太陽電池、ヘテロ接合型太陽電池等の電池系において、フラーレンを混合した導電性高分子等の有機電子供与体を電極に用いた場合、電子供与体層で形成されるバンド曲がりによる光誘起電子－ホール対の解離確率の増加に加えて、励起状態でフラーレンに電荷移動が起こることにより更にキャリア失活の抑制が起こること即ち、キャリア生成が増加する。

【００１６】

また、例えば光化学電池の場合、電荷を受容したフラーレンにおける最高被占軌道（不対電子軌道：ＳＯＭＯ）と電解質溶液中のカチオン種の化学ポテンシャルが近いと、フラーレンからカチオン種への電子供与があり、定常状態で特に光電流をフラーレン未ドープのものよりも増加させることができる。

従って、フラーレンを導電性高分子等の誘起電子供与体に混合することにより、ｐ型半導体とすることができ、バンド曲がりを形成させ、さらに励起状態でキャリア失活を抑制させる二つの効果を付与することができる。

【００１７】

【実施例】

以下、光化学電池の場合について実施例およびその比較例を用いて本発明の内容を更に詳細に説明するが本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではな

い。

【００１８】

実施例１

ＩＴＯ電極上にポリ（３－ヘキシルチオフェン）のC_{60}１ｍｏｌ％混合トルエン溶液をスピンコート法により塗布し厚さ１２００Å、２７ｍｍ×１２ｍｍの膜を製膜した。

この電極を用い、金属対極として厚さ１ｍｍ、２５ｍｍ×１０ｍｍのＰｂ板、電解質溶液として０．１Ｍの$Pb(ClO_4)_2$／アセトニトリル溶液を用い光化学電池を作成した。光化学電池セルとしては、「パイレックス」ガラス製のものを使用した。この光化学電池に赤外領域および３７０ｎｍ以下の波長をカットするフィルターを通し、強度１．２ｍＷ／cm^2のＸｅランプを照射し短絡電流（Ｉｓｃ）の経時変化を測定した。その結果は図６の通りであり、定常状態でＩｓｃは７．２μＡ／cm^2であった。

【００１９】

比較例１

ＩＴＯ電極上にポリ（３－ヘキシルチオフェン）のトルエン溶液をスピンコート法により塗布し厚さ１３００Å、２５ｍｍ×１３ｍｍの膜を製膜した。この電極を用い、金属対極として厚さ１ｍｍ、２５ｍｍ×１０ｍｍのＰｂ板、電解質溶液として０．１Ｍ$Pb(ClO_4)_2$／アセトニトリル溶液を用い光化学電池を作成した。光化学電池セルとしては、「パイレックス」ガラス製のものを使用した。この光化学電池に赤外領域および３７０ｎｍ以下の波長をカットするフィルターを通し強度１．２ｍＷ／cm^2のＸｅランプ光を照射しＩｓｃの経時変化を測定した。その結果は図６の通りであり、定常状態でＩｓｃは１．６μＡ／cm^2であった。

【００２０】

実施例２

ＩＴＯ電極上にポリ（３－ヘキシルチオフェン）のC_{60}１ｍｏｌ％混合トルエン溶液をスピンコート法により塗布し厚さ１０００Å、３０ｍｍ×１２ｍｍの膜を製膜した。この電極を用い、金属対極として厚さ１ｍｍ、２５ｍｍ×１０ｍｍのＰｂ板、電解質溶液として０．１Ｍの$Pb(ClO_4)_2$／アセトニトリル溶液を用い光化学電池を作成した。光化学電池セルとしては、「パイレックス」ガラス製のものを使用した。この光化学電池に赤外領域および３７０ｎｍ以下の波長をカットするフィルターを通し、強度１．２ｍＷ／cm^2のＸｅランプ光を照射し電流－電圧特性を測定した。結果を図７に示した。変換効率は０．０３％であった。

【００２１】

比較例２

ＩＴＯ電極上にポリ（３－ヘキシルチオフェン）のトルエン溶液をスピンコート法により塗布し厚さ１０００Å、２７ｍｍ×１２ｍｍの膜を製膜した。この電極を用い、金属対極として厚さ１ｍｍ、２５ｍｍ×１０ｍｍのＰｂ板を用、電解質溶液として０．１Ｍの$Pb(ClO_4)_2$／アセトニトリル溶液を用い光化学電池を作成した。光化学電池セルとしては、「パイレックス」ガラス製のものを使用した。この光化学電池に赤外領域および３７０ｎｍ以下の波長をカットするフィルターを通し強度１．２ｍＷ／cm^2のＸｅランプ光を照射し電流－電圧特性を測定した。結果を図７に示した。変換効率は０．００３％であった。

【００２２】

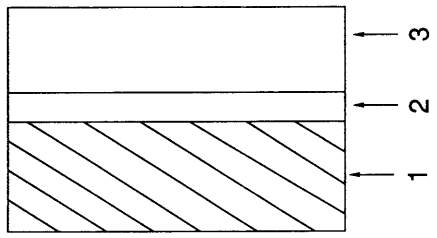
実施例１および比較例１から明かなように、C_{60}に電荷移動が起こることによりキャリア生成効率が増加し、定常状態での短絡電流（Ｉｓｃ）値が増加した。更に図６におけるＩｓｃの経時変化は、電荷受容したC_{60}から電解質溶液中のカチオン種に電荷の移動が起きていることを示している。

また、実施例２および比較例２から明かなように、該電極においてフラーレンの一つであるC_{60}を混合することによりキャリアー生成確率を増加し、取り出される光電流値が増加し該光化学電池の変換効率が増大していることが示された。

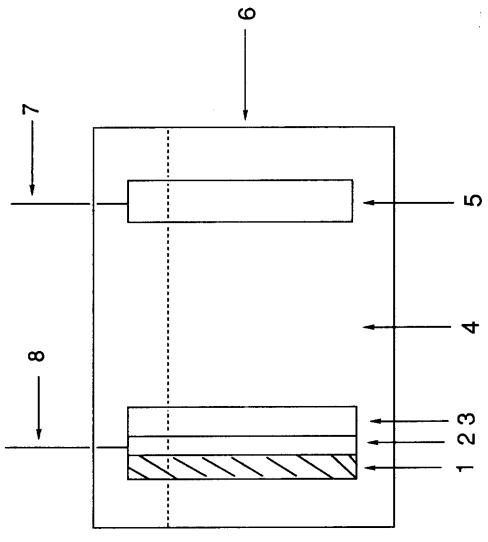
【００２３】

【発明の効果】
以上の説明から本発明のフラーレンを含有する有機電子供与体層を用いた電極は製造が容易でかつ大面積化が可能であり、該電極を用いて構成した光化学電池および光電変換素子においてはフラーレンがキャリアー生成確率を増加し、光電変換効率の増大に寄与するという顕著な効果を奏している。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明のフラーレンを含有した有機電子供与体層からなる電極の基本的な構成の１例である。
【図２】本発明の光化学電池の基本的な構成の１例である。
【図３】本発明のショットキー接合型太陽電池の基本的な構成の１例である。
【図４】本発明のヘテロ接合型太陽電池の基本的な構成の１例である。
【図５】光化学電池における電荷授受の概念図。
【図６】実施例１および比較例１のＩｓｃの経時変化を示すグラフで、＋は実施例１のＩｓｃの経時変化を示し、○は比較例１のＩｓｃの経時変化を示す。
【図７】実施例２および比較例２の電流－電圧特性を示すグラフで、＋は実施例２の電流－電圧曲線を示し、○は比較例２の電流－電圧曲線を示す。
【符号の説明】
1　フラーレン含有電子供与体層
2　透明電極
3　透明基材
4　電解質溶液
5　金属対極
6　光化学電池セル
7　リード線
8　リード線
9　ｎ型有機半導体層

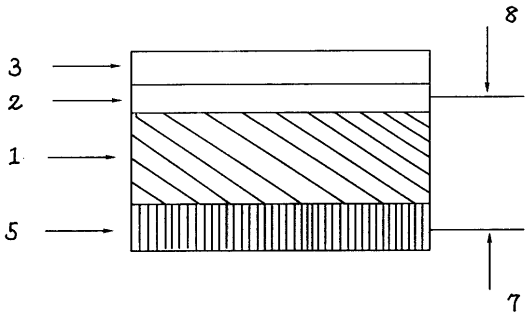
【図１】



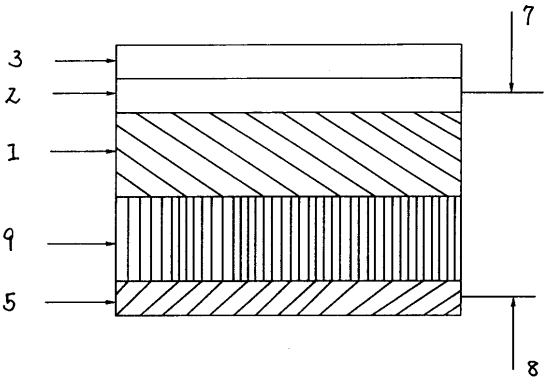
【図２】



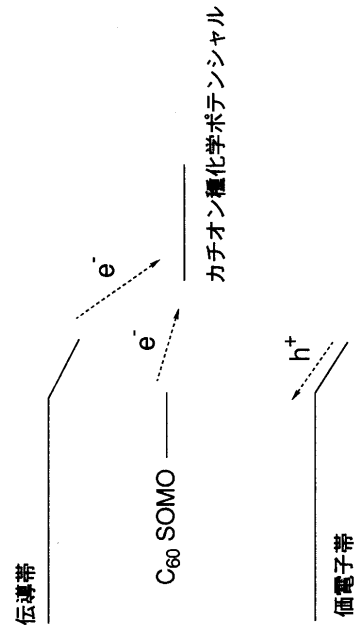
【図３】



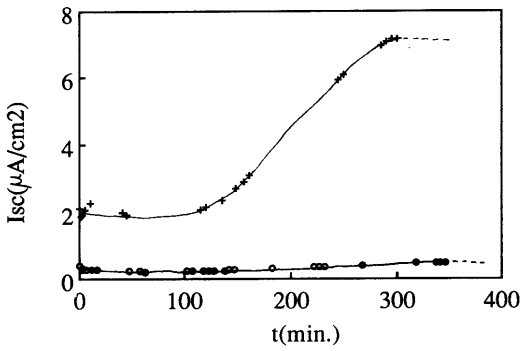
【図４】



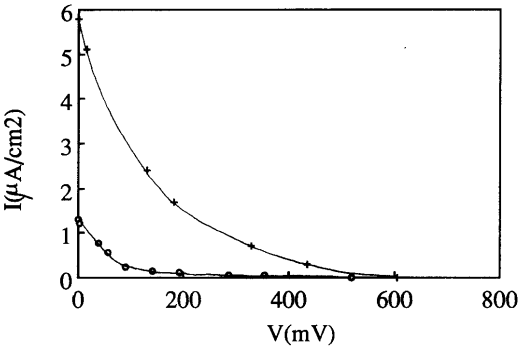
【図５】



【図６】



【図７】



フロントページの続き

審査官　植前　充司

(56)参考文献　特開平０６－０９３２５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１０７４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０５８４７２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１０５３７８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１７１６８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１２５２４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３３５６１４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０７４３７７（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５００７０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 14/00
H01L 31/04