

Material Matters™

Vol. 4, No. 4

ALDRICH
Chemistry

代替エネルギー 2

Photovoltaics, Ionic Liquids, and MOFs



Solar energy—the energy for everyone

高効率色素増感太陽電池

色素増感太陽電池用
新規カルバゾール系
有機色素

太陽光発電の技術動向

エネルギー貯蔵用
イオン液体

持続可能エネルギー技術
における金属有機構造体
(MOF)

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

持続可能なエネルギー源に対する需要は、輸送、携帯型および民生用電子機器、防衛、特殊用途を含むあらゆるエネルギー消費分野で、今後数10年間にわたり継続的に増え続けると予想されます。この新たな課題を克服するために、今日の主要エネルギー源である化石燃料に対するいくつかの代替案が詳細に検討されています。その中で最も魅力的なものの1つは太陽エネルギーであり、光起電力効果、すなわち、ある種の半導体に光照射することで電流が発生する特性を利用することで太陽光を電気に変換することができます。

代表的な太陽電池 (PV: photovoltaic cell) は、2種類の半導体材料、すなわち価数の多い元素をドープした (n型) 材料と価数の少ない元素をドープした (p型) 材料で構成されます。太陽光が太陽電池に照射されると、そのエネルギーの一部はn型半導体中の電子によって吸収されます。励起された電子は、本来の位置を離れて電流として利用できるようになります。デバイス内で電流を駆動する電圧は、n型とp型の半導体との間の接触領域 (pn接合) 内に形成される内部電界 (built-in electric field) によって発生します。電気エネルギーを消費するデバイス (負荷) に回路を接続 (外部接続) することによって回路が完成します。

太陽電池は、市場に登場した順番を表すいくつかの世代に分類することができます。第1世代の太陽電池は、一般にシリコン技術を使用した大面積単接合デバイスで構成されます。この電池の理論効率率は比較的低く、エネルギー回収期間は5年を超えます¹⁾。第2世代の太陽電池には、エネルギー出力を損なわずに太陽電池の製造コストを削減するための新たな材料として、テルル化カドミウム、セレン化銅インジウムガリウム、アモルファスシリコン、micromorphousシリコン (アモルファスシリコンと微結晶シリコンの薄膜を組み合わせたもの) などが用いられ、ガラスまたはセラミック基板上に薄膜として堆積されます。多接合型太陽電池として知られる第3世代の太陽電池は、製造コストを極めて低く抑えながら第2世代の太陽電池の電気性能を改善することを目指しています。これらは、気相成長法を使用して製造され、太陽光スペクトルの異なる領域を利用できる複数の半導体層で構成されます。色素増感系 (DSSC、DSC、またはDYSC) に代表される薄膜太陽電池は、導電性酸化物質陽極上に堆積した色素増感半導体からなり、レドックス電解質を含んでいます。最後に、有機半導体を使用して光吸収と電荷輸送を行う有機太陽電池 (OPVC) は、代表的な第4世代の太陽エネルギー変換デバイスです。

太陽エネルギーを電気に変換することで、さまざまな機器やデバイスに電力を供給することが可能になります。また一方で、そのエネルギーを電池やスーパーキャパシタの中に化学的な形や、あるいは金属有機構造体や炭素系材料中に水素の形で貯蔵することもできます。ある意味では、石炭、石油、または天然ガスの中に化学的に貯蔵された太古の太陽エネルギーが、現在の我々の主要なエネルギー源になっているともいえます。

本号では、光起電力効果を利用した太陽エネルギーの電気への変換、およびそのエネルギーの化学的貯蔵に関連した5件の論文を掲載しました。まず、スイス連邦工科大学ローザンヌ校のK. Kalyanasundaram博士とM. Grätzel教授による、高効率色素増感太陽電池による太陽光から電気への直接変換に関する論文で始まります。次に、日本の産業技術総合研究所 (AIST) の原浩二郎博士と中村長利博士による論文では、色素増感太陽電池に使用される有機色素について論じられています。さらに、米国エネルギー省での太陽光発電研究の状況を、S. Stephens博士に紹介していただきます。また、テキサス州立大学のJ.A. Irvin博士とNaval Air Warfare CenterのJ. Stenger-Smith博士には、エネルギー貯蔵デバイスにイオン液体を利用する方法について解説していただきます。最後に、シグマアルドリッチのS. Caskey博士とミシガン大学アナーバー校のA. Matzger教授による論文で、水素やその他のエネルギー密度の高いガスを大量に貯蔵可能な金属有機構造体 (MOF) について論じていただきます。

(1) 米国再生可能エネルギー研究所の資料 (<http://www.nrel.gov/docs/fy05osti/37322.pdf>) によると、多結晶シリコンや薄膜系の「energy payback period」は3~4年と見積もられています。

Material Matters™では、各記事の後に代替エネルギー研究に役立つ弊社製品の紹介が掲載されています。材料科学研究用の材料をお探しであれば、sigma-aldrich.com/ms-jpをご覧ください。**Material Matters™**に関するご意見やご質問、製品のご提案については sialjpts@sial.com までご連絡ください。

表紙について

太陽エネルギーの埋蔵量は膨大です。1年間に地球の表面に到達する太陽エネルギーの量は、石炭、石油、天然ガスなどの既知の全貯蔵量と採掘されたウランを合わせて発生させることができると考えられるエネルギー量の約2倍です。表紙に示したような太陽電池を理論的能力の限界まで改善すると、あらゆる産業用/農業用の需要、宇宙探査、レジャー、あるいは人類のその他の全活動に十分なエネルギーが供給されるでしょう (4、8、および15ページの論文を参照)。いずれにせよ、地球が太陽から1時間に受けるエネルギーの量は人類の文明が1年間に消費するエネルギーより多いのです。



Viktor Balema
Materials Science
Sigma-Aldrich Corporation

Material Matters™

Vol. 4 No. 4

目次

代替エネルギー 2

はじめに	2
表紙について	2
“Your Materials Matter.”	3
太陽光から電気への 直接変換を可能にする 高効率色素増感太陽電池	4
高性能・高耐久性を目指した 有機色素増感太陽電池	8
着実な発展・普及が期待される ディスラプティブ技術 一太陽光発電	15
エネルギー貯蔵用イオン液体	19
持続可能エネルギー技術における 金属有機構造体の用途	27

容量と価格は
sigma-aldrich.com/japan
をご覧ください

本カタログに掲載の製品及び情報は2010年3月現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、日本Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

"Your Materials Matter."

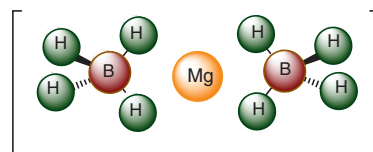


Joe Porwoll

Joe Porwoll, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。「こんな物質を探している」、「こんな製品があればいいのに」といったご意見がございましたら、sialjpts@sial.com までご連絡ください。

タスキギー大学の Sessa S. Srinivasan 教授から、代替エネルギー用途向けの材料として、水素化ホウ素マグネシウム (Aldrich 製品番号 715247) の製品化のご提案がありました¹。アルドリッチにて製造されているこの金属水素化物錯体は高性能エネルギー貯蔵システム用の基礎材料であり、米国エネルギー省の水素貯蔵目標を満たす可能性を備えています²。水素化ホウ素マグネシウムは、結晶化すると室温で安定な六方相になります。また、185℃で斜方晶相に転移し、冷却して室温に戻してもその結晶状態が持続して安定に存在します。どちらの相も、Mg 中心原子と 4 つの BH₄ 単位を含む、角を共有した四面体の複雑な網目状構造で構成されます³。



References:

- (1) Jensen, C. M.; Severa, G.; Ronnebro, E.; Autrey, T.; Orimo, S. *Abstracts of Papers, 238th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, 2009*, FUEL-227.
- (2) Read, C.; Thomas, G.; Ordaz, G.; Satyapal, S. *Material Matters* **2007**, 2.2, 3.
- (3) Soloveichik, G. *Material Matters* **2007**, 2.2, 11

Magnesium borohydride, 95%

[49855-95-0] Mg(BH₄)₂ FW 53.99

715247-1G

1 g

はじめに

本号で特集した代替エネルギー材料

材料カテゴリー	内容	ページ
色素増感太陽電池用金属系色素	色素増感太陽電池の作製に用いられる有機金属色素	6
太陽電池用ナノ粉末	酸化チタンおよび酸化亜鉛系化合物	7
色素増感太陽電池用多環芳香族色素	太陽電池作製に使用される多環芳香族材料	11
太陽電池用材料：有機半導体	各種 n 型および p 型有機半導体材料	12
太陽電池用材料：ITO および酸化インジウム粉末	酸化インジウムスズおよび酸化インジウム	14
太陽電池用材料合成のためのチオフェンビルディングブロック化合物	合成ビルディングブロック化合物	14
高純度金属セレン化物およびテルル化物	薄膜太陽電池用金属セレン化物およびテルル化物	18
エネルギー用途向けイオン液体	エネルギー生成および貯蔵向け低融点イオン液体	22
電気化学用テトラアルキルアンモニウム塩	電池、スーパーキャパシタ、およびその他の電気化学系に使用する電解質用テトラアルキルアンモニウム塩	23
電場応答性高分子	導電性ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリアニリン、ポリピロール、およびポリチオフェン	23
ポリチオフェン	PEDOT/PSS および有機溶媒可溶性 PEDOT	25
金属有機構造体用有機リンカー化合物	各種 3D 金属有機構造体を合成するための有機リンカー化合物	30
金属有機構造体用金属塩類	金属有機構造体の調製に用いられる金属塩類	31
金属有機構造体用溶媒	金属有機構造体の調製に用いられる代表的な溶媒	31
金属有機構造体 (Basolite™)	金属有機構造体化合物	31

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

太陽光から電気への直接変換を可能にする 高効率色素増感太陽電池



Kuppuswamy Kalyanasundaram* and Michael Grätzel
Laboratory for Photonics and Interfaces (LPI), Ecole Polytechnique
Fédérale de Lausanne (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland
*Email: k.kalyanasundaram@epfl.ch

はじめに

太陽光は豊富に存在する天然の資源であり、長年にわたって科学者は太陽からのエネルギーを利用することを目標に、太陽放射を利用した環境にやさしいプロセスを探求してきました。その例は、エネルギー貯蔵から原子力廃棄物の分解まで、広範囲にわたります。太陽エネルギーの変換と貯蔵に関して、非常に魅力的で大きな影響を与える可能性を持つ直接的な方法に発電があります。さらに、電力を電池に貯蔵することで、移動しながらさまざまな作業を行えるようになります。材料の合成や分子レベルでの操作と処理を可能にする実験機器の発達により、ボトムアップ手法による光デバイスやオプトエレクトロニクスデバイスの設計が容易になりました。筆者らの研究室で長年、開発と最適化を行ってきたデバイスの1つが、ナノ結晶薄膜状のワイドバンドギャップ半導体の色素増感作用を利用する薄膜太陽電池です。図1は、色素増感太陽電池（DSC：dye-sensitized solar cell）の模式図です。

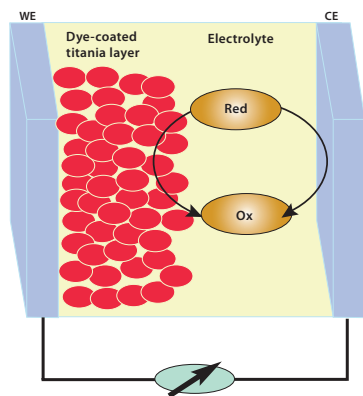


図1. 色素増感薄膜太陽電池の概略図

色素増感太陽電池の構成要素とその組立構造の立体分解図を図2に示します。色素増感太陽電池（DSC）は、基本的に2つの導電性酸化物電極ではさまれた構造になっており、その間に有機レドックス電解質が満たしています。太陽電池の要となるのは、導電性酸化物基板上に堆積したメソポーラスワイドバンドギャップ酸化物層です。この酸化物層は焼結したナノサイズの粒子で構成されているため、電子伝導が可能です。また海綿状構造になっており、色素溶液中に浸漬すると色素分子が吸着して強い着色を生じます。太陽電池に可視光線が当たると、色素Dが電子的に励起されて励起状態（D*）になり、酸化物半導体の伝導帯に電子が注入されます。その後、レドックス電解質によって酸化状態の色素が還元され、色素Dは初期状態（D⁺）に戻ります。最も広く研究されて

いるDSCに用いられている電解質は、有機溶媒中に溶解したヨウ化物／三ヨウ化物の混合物です。

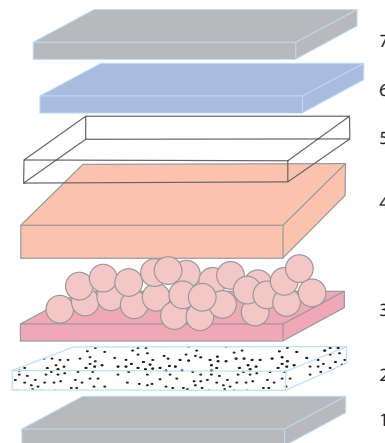


図2. 色素増感太陽電池の主要構成要素を示した立体分解図
1) 透明導電性酸化物 TCO（作用電極、WE）、2) 下層（メソポーラス酸化物）、3) 色素分子で被覆された光活性メソポーラス酸化物、4) レドックス電解質を含む電解質、5) シール用ガスケット／セパレーター、6) Pt 微粉末触媒層、および 7) 透明導電性酸化物 TCO（対電極、CE）

酸化物層内に注入された電子は、ナノ粒子の網目状構造をホッピングしながら通過して背面の集電極に到達します。回路が閉じた状態では、電子は外部回路を流れて、対（向）電極に到達して酸化状態のレドックス電解質を還元します。この一連の反応によって、光誘起酸化還元サイクル、すなわち半導体電極の光増感反応が構成されています。最も広く研究されている系には、 $\{Ru(4,4'-(COOH)_2bpy)_2(SCN)_2\}$ （N3、Aldrich 製品番号 703206）などのRuのポリピリジン錯体が色素として使用され、これと併せてメトキシプロピオニトリル（Aldrich 製品番号 65290）溶媒中のヨウ化物／三ヨウ化物レドックス対がレドックス電解質として使用されます。改良した系では、正孔輸送材料であるトリアリルアミン誘導体の2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-dip-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobithiophene（スピロ-OMeTAD）が（ヨウ化物 - 三ヨウ化物）混合物の代わりに電子メディエーターとして機能します。スピロ-OMeTAD系DSCの利点は、溶媒を使用しない疑似固体系であるために携帯型電子機器用に組み込むことが可能な点です。

メソポーラス酸化物層の利点

当初、開発初期の頃、半導体の光増感作用は単結晶電極について研究されていましたが¹⁻⁸、この場合、比較的低い効率しか得られませんでした。観測された光電流は非常に小さく（数マイクロA/cm²）、全体の光変換効率は1%を大きく下回っていました。しかし、DSCの持つユニークないくつかの特徴によって光エネルギーの効率を大幅に改善することが可能です。メソポーラス構造を使用すると、表面での色素の分散を制御して副次的な影響なしに局所的な高濃度を実現できます。色素分散に利用できるメソポーラス構造体の表面積はかなり大きい（表面粗さ係数（surface roughness）>1,000）ため、平坦な表面で観察されるような濃度消光なしに単分子層被覆を実現できます¹⁻⁸。そして、この局所的に高い濃度の色素単分子層によって、可視光のほぼ定量的な吸収が可能になります。ただし、表面積が大きくなることで電荷が集電極に到達するまでに電荷再結合が促進されてしまうため、効率が低下することがあります。

吸着色素の励起状態にある電荷が酸化物半導体の伝導帯に注入される電子移動は、逆電子移動（励起色素の基底状態への緩和現象）よりはるかに高速に起こります。この5～6桁の速度差によって、注入されたすべての電子のほぼ定量的な利用が可能になります。均一系溶媒の中では逆電子移動が非常に速く生じる傾向があり、多くの場合、光誘起電子移動によって形成された初期の「かご」(primary cage)において、生成物の再結合が起こります（かご効果）。前述した色素吸着酸化物基板のモルフォロジーによる違いの他にも、このタイプの太陽電池の全体の効率を向上させる重要な効果があります。単結晶を用いた平坦な表面の電極とは異なり、電解質におけるヨウ化物イオンの濃度が高い（通常 0.5M）ことで、マクロ的な電場を効果的に遮蔽します。また、電荷の分離は、巨視的な、静電的なポテンシャルエネルギー勾配の存在というよりはむしろ、主に TiO_2 /色素/電解質境界面における異なる化学種の固有のエネルギー論的要因（酸化還元電位）によって起こります。

DSC の発展と課題

DSC の研究は、合成や材料科学分野の研究者にとって非常に興味深い分野になる可能性があります。1 種類の材料を基に作製される結晶系半導体太陽電池とは異なり、DSC はさまざまな革新的手法を生み出す可能性をもつ複数の重要な構成要素を含んでいます。現在、異なる構造や組成を持つ多くの DSC が開発されており、それぞれ多様な特性を示します。以降では、多種多様な化合物を用いて作製された DSC の新たな成果について注目していきます。DSC パネルは、ガラス基板の代わりにポリマー基材を使用した、酸化物層が光学的に半透明から不透明でフレキシブルかつ軽量のタイプ（携帯型電子機器に最適）や、さまざまな色を持つタイプの設計などが可能です。異なる化学構造と官能基を持つ多くの色素を検討した結果、下記に挙げる効果的な色素増感のための主な要件を特定することができました。

- ・太陽光の光子を最大限に吸収するための、可視～近赤外領域における大きな光吸収特性
- ・電子移動プロセスに関与可能な、高い量子効率で生成する低い励起状態
- ・励起状態から半導体の伝導帯への効率的な電荷注入を可能にする一方、レドックスメディエーターによる色素の定量的再生も可能にする、基底状態と励起状態における色素のエネルギー準位の位置
- ・色素の励起状態と半導体酸化物のアクセプター準位の効率的な結合を促す適切なアンカー基の存在
- ・広い範囲における酸化還元サイクルを可能にする、酸化状態での色素の十分な化学的安定性

遷移金属のポリピリジン錯体、メタロポルフィリン、メタロ-フタロシアニンのほか、金属を含まない各種ドナー-アクセプター型色素など、さまざまな発色団配位子 (chromophoric ligand) を持つ種類の色素が合成され、DSC 用に研究されています。図 3 に、DSC のデザインにおける色の選択可能性を示します。



図 3. 色素増感太陽電池の色のバリエーション。ショット AG 社の許可を得て掲載。

Ru のポリピリジン錯体は、長年にわたるその光物理学と光酸化還元反応の化学に関する膨大な情報の蓄積があるため、ほとんどの研究で最初を選択される色素です。合成する場合、ポリピリジン配位子の共役系を変化させ、配位子に適切な官能基を導入することが合成的に容易なため、分光特性とレドックス特性の両方の付与および調整ができます。構造が ML_2X_2 の配位化合物は、高効率な増感剤であることが分かっています（ここで、L は 2,2'-ジカルボキシビピリジン (dc bpy)、M = Ru (II) または Os (II)、X はハロゲン、シアン化物、チオシアン酸、アセチルアセトナト、またはチオカルバミン酸を表します）。N3 (Aldrich 製品番号 703206)、N719 (Aldrich 製品番号 703214)、Z907 (Aldrich 製品番号 703168)、「black dye」(tris(cyanato)-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate) Ru (II) などのカルボキシ bpy またはカルボキシ terpy 系 Ru 錯体は、ベンチマーク色素として世界中で使用されています。図 4 に、いくつかの高性能色素の構造を示します。

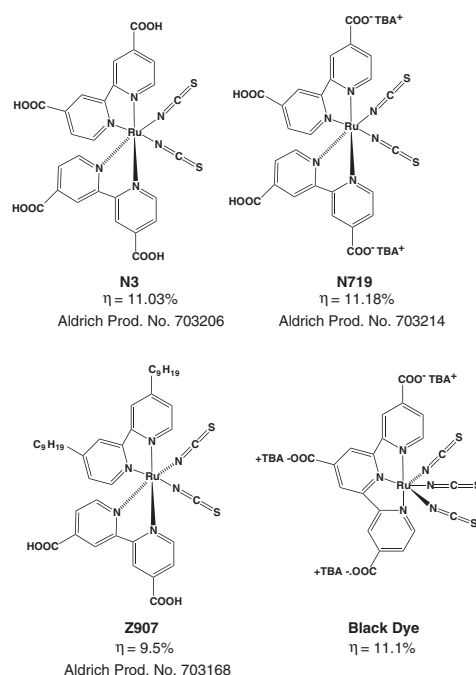


図 4. 最も高効率な色素太陽電池用 Ru 色素の化学構造

クマリンまたはポリエン型の有機色素で、9.2%にも達する非常に高い太陽光変換効率が荒川、内田、およびその共同研究者によって報告されています¹⁻³。高い効率を得るには、界面の分子工学が重要です。色素分子とアルキルアミンドナーの分離防止のための添加剤によって、酸化物の表面特性を制御することができます。この添加剤によって、暗電流を低減させるだけでなく、曲線因子 (FF: fill factor) を向上させることが可能です。

最先端の研究成果

太陽電池の研究開発は 3 つのレベルで行われます。通常、最初の最適化研究は小型のセル (面積 1 cm^2 未満) で行われます。モジュールは太陽電池開発の第 2 段階で使用し、セルのサイズが大きくなります（一般に $25 \sim 100 \text{ cm}^2$ ）。第 3 段階では太陽光発電用の大面積地上設置型装置を使用しますが、これははるかに大型で直列または並列に接続された多数のモジュールで構成されます。代表的なパネルのサイズは $0.5 \sim 2 \text{ m}^2$ です。世界中の多くの研究所で幅広い研究が行われており、研究室レベルでも大型モジュールにおいても、より高い太陽光変換効率が得られています。

さまざまな表面積の電極に各種色素を使用した太陽光変換について、これまでに得られた最高性能（最先端）のデータとさまざまな曲線因子（FF）、開放電圧（ V_{oc} ）を、表1と表2にまとめて示します。

表1. さまざまなデバイスサイズの DSC での各種特性

Dye	Surface (cm ²)	η (%)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA*cm ⁻²)	FF (%)
N-719	<1	11.2	0.84	17.73	74
N-749	0.219	11.1	0.736	20.9	72
N-749	1.004	10.4	0.72	21.8	65
N-719	1.31	10.1	0.82	17	72
N-3	2.36	8.2	0.726	15.8	71
N-749	26.5 (sm)	6.3	6.145	1.7	60

N-719、N-749、および N-3 は、色素の種類をあらわします（図4）。すべての系で、低粘度溶媒（ヨウ化物/三ヨウ化物）混合物から成る液体電解質を使用しています。すべて未公表データです。

今後色素の光吸収特性を特に近赤外領域（700 ~ 900 nm）で改善することが、光電流と光変換効率の向上につながると思われます。

表2. 日本企業の各研究所で最近数年間に得られた DSC の実験室セル、サブモジュール、およびモジュールの効率。すべて未公表データです。

Lab.	Surface (cm ²)	η (%)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA*cm ⁻²)	FF (%)	Date
Dai Nippon	0.16	6.52	0.746	12.88	0.678	2007
Fujikura	25	7.33	0.778	13.788	0.683	2008
NGK	0.25	7.66	0.701	16.4	0.668	2008
NGK	60.86 (8x8)	7.04	0.735	16	0.628	2008
ENEOS	72.2 (10x10)	6.3	0.78	12.5	0.65	2005
ENEOS	72.2	7.25	0.78	13.94	0.67	2007
PECCELL	0.23	5.9	0.705	14.1	0.59	2008
Sharp	1.004	10.4	0.729	21.8	0.65	2005
Sharp	25.45	9.2		19	0.61	2007
Sony	18.5	8.2	0.659	19.8	0.629	2008

実用化に向けて、色素太陽電池は安定性に関する厳しい要件を満たす必要があります。色素化合物には、10 年を超える使用期間にわたり数百万回の酸化および還元サイクルを可逆的に実行する安定性が必要です。熱帯の国々では、パネル表面温度が 60℃ を超えることが少なくありません。したがって、太陽電池モジュールの安定性を高湿度条件にて最高 80℃ までの高温で試験を行う必要があります。低沸点溶媒によるシールの腐食も安定性に問題を生じさせる可能性があります。このため、ハロゲン化アルキルイミダゾリウムなどの常温溶融塩（イオン液体）を使用する試みが現在行われています。色素 Z907 のように、bpy 配位子上で長鎖アルキル置換基を使用したり、イオン液体を用いた電解質を使用したりすることで、1,000 時間を超える連続照射に対して酸化還元安定性を維持できます。また、屋外でのモジュール研究では、拡散光条件下での高い太陽エネルギー変換効率や正の温度係数など、他に見られない DSC の特徴がいくつか明らかになっています。本稿最後の参考文献には、色素増感太陽電池分野での最近の成果に関するさらに詳細な情報を記載しました。

References:

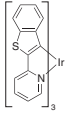
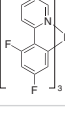
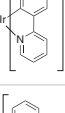
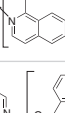
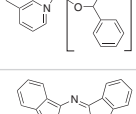
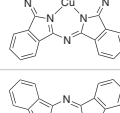
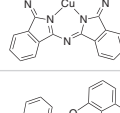
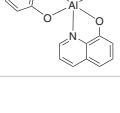
- (1) Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218.
- (2) Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Murai, M.; Kurashige M.; Ito S.; Shinpo A.; Suga S.; Arakawa H. *Adv. Functional Mat.* **2005**, *15*, 246.
- (3) Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Charvet, R.; Cornite, P.; Nazeeruddin M. K.; Péchy P.; Takata M.; Miura H.; Uchida S.; Grätzel M. *Adv. Materials* **2006**, *18*, 1202.
- (4) Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Adv. Functional Mater.* **2009**, *19*, 2187.
- (5) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bauerle, P. *Angew Chem.* **2009**, *48*, 6674.
- (6) Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, M. *Struc & Bonding* **2007**, *123*, 113.
- (7) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem Rev.* **1995**, *95*, 49.
- (8) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347.
- (9) Hodes, G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17778.
- (10) Peter, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2630.
- (11) Peter, L. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6601.
- (12) Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 49.
- (13) Yum, J.-H.; Chen, P.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, Md. K. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 699.
- (14) Gorlov, M.; Kloo, L. *Dalton Trans.* **2008**, 2655.

色素増感太陽電池用金属系色素

色素増感太陽電池関連材料は sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Spectroscopic Properties	CAT. NO.
Di-tetrabutylammonium <i>cis</i> -bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), (N-719) *		95%	λ_{max} = 313, 393, 534 nm	703214-250MG
<i>cis</i> -Bis(isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)(4,4'-dinonyl-2'-bipyridyl)ruthenium(II), (Z-907) *		95%	λ_{max} = 531, 295, 314 nm	703168-250MG
<i>cis</i> -Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), (N-3) *		95%	λ_{max} = 534, 312, 395 nm	703206-250MG

* Product of Dyesol, Ltd

Name	Structure	Purity	Spectroscopic Properties	CAT. NO.
Tris[2-(benzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)pyridinato- <i>C</i> ² , <i>N</i>]iridium(III)		96%	$\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 595 \text{ nm}$ in chloroform	680877-250MG
Tris[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato- <i>C</i> ² , <i>N</i>]iridium(III)		96%	$\lambda_{\text{max}} = 347 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$ in chloroform	682594-250MG
Tris[2-phenylpyridinato- <i>C</i> ² , <i>N</i>]iridium(III)		96%	$\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 507 \text{ nm}$ in chloroform	694924-250MG
Tris[1-phenylisoquinoline- <i>C</i> ² , <i>N</i>]iridium(III)		-	$\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	688118-250MG
Tris(dibenzoylmethane) mono (1,10-phenanthroline)europium (III)		95%	$\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	538965-250MG
Copper(II) phthalocyanine		-	$\lambda_{\text{max}} = 678 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 404 \text{ nm}$	546674-1G
Copper(II) phthalocyanine		>99.99% trace metals basis	$\lambda_{\text{max}} = 678 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 404 \text{ nm}$	702854-500MG
Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum		99.995% trace metals basis	$\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 519 \text{ nm}$	697737-1G

太陽電池用ナノ粉末

ナノ材料の最新リストは sigma-aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

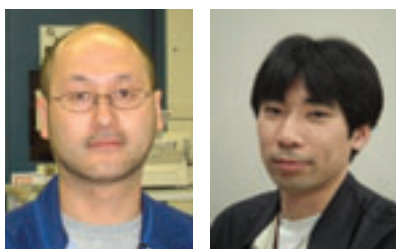
Name	Purity	Dimensions	Concentration (wt. %)	CAT. NO.
Aluminum oxide	≥99.8%	avg. part. size 13 nm, surface area 85-115 m ² /g	-	718475-100G
Titanium dioxide	≥99.5%	avg. part. size 21 nm, spec. surface area 35-65 m ² /g (BET)	-	718467-100G
Titanium(IV) oxide, anatase	99.7% trace metals basis	particle size <25 nm, spec. surface area 200-220 m ² /g	-	637254-50G 637254-100G 637254-500G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	99.5% trace metals basis	particle size <50 nm (XRD) particle size <100 nm (BET)	-	634662-25G 634662-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	99.9% trace metals basis	particle size <250 nm (DLS) particle size ~21 nm primary particle size of starting nanopowder, BET surf. area 50 m ² /g (BET surface area of starting nanopowder)	53-57 in diethylene glycol monobutyl ether/ ethylene glycol	700355-25G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	99.9% trace metals basis	particle size <150 nm (DLS) particle size ~21 nm primary particle size of starting nanopowder	33-37 in H ₂ O	700347-25G 700347-100G
Titanium(IV) oxide, rutile	99.5% trace metals basis	particle size <100 nm, spec. surface area 130-190 m ² /g	-	637262-25G 637262-100G 637262-500G
Zinc oxide	-	particle size <100 nm, surface area 15-25 m ² /g	-	544906-10G 544906-50G
Zinc oxide	>97%	particle size <50 nm (BET), >10.8 m ² /g	-	677450-5G

太陽光から電気への直接変換を可能にする高効率色素増感太陽電池

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safecjp@sial.com

高性能・高耐久性を目指した有機色素増感太陽電池



Kohjiro Hara¹ and Nagatoshi Koumura²

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

¹Research Center for Photovoltaics and ²Photonics Research Institute

1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

Email: k-hara@aist.go.jp, n-koumura@aist.go.jp

はじめに

近年、高性能・低コスト製造の可能性がある次世代太陽電池の候補の一つとして、色素増感型太陽電池が注目されています¹⁻⁴。最近では、実験室レベルの小面積セルではありますが、11%を超える太陽エネルギー変換効率が報告されています(AM 1.5 G 条件下)⁵⁻⁷。色素増感太陽電池では、光吸収材料である光増感剤の吸収波長領域により太陽電池の分光感度特性が決まることや、最初の光吸収ならびにそれに起因する電子移動素過程に寄与することから、光増感剤が太陽電池特性を決める最も重要な構成要素の一つであるといえます。一般的には、*cis*-dithiocyanato bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) ruthenium(II) (N3 (Aldrich 製品番号 703206) や N719 (Aldrich 製品番号 703214) 色素と呼ばれる) などのルテニウム錯体が色素増感太陽電池の光増感剤として用いられています^{4,5}。

ルテニウム錯体に加えて、金属を含まない有機色素も色素増感太陽電池の光増感剤として用いることができます。最近では、有機色素を用いた色素増感太陽電池の太陽電池特性が大幅に向上しています⁸⁻¹⁴。有機色素の特長としては、(a) ルテニウム錯体に比べて資源的制約が少ない、(b) π - π^* 遷移による高いモル吸光係数を有する、(c) 構造が多様で、修飾や改良がしやすいことなどが挙げられます。

しかしながら、これまで有機色素を用いた色素増感太陽電池の光電変換特性は、ルテニウム錯体を用いた太陽電池よりも低いのが一般的でした。有機色素増感太陽電池において、より高い太陽電池特性を得るためには、より複雑で戦略的な有機色素の分子設計が必須であると考えられます。そのため、我々はより高性能の有機色素増感太陽電池を実現するために、アルキル基により機能化した新規のカルバゾール系有機色素 (MK 色素) を分子設計、合成しました¹⁵⁻¹⁷。ここでは、その MK 色素の分子設計やそれを用いた太陽電池の光電変換特性、耐久性などの詳細について紹介します。

色素増感太陽電池の構造と発電メカニズム

図 1 には、色素増感太陽電池の構造と発電メカニズムを表す模式図を示しました。まず、ナノポーラス構造を有するナノ結晶酸化チタン薄膜電極上に吸着した光増感剤である色素分子が光を吸収し、基底状態 (S) から励起状態 (S*) が生成します。ひとつの光励起過程として、最高占有分子軌道 (HOMO) から最低非占有分子軌道 (LUMO) への励起が occurs。色素の光励起にともない、励起電子は酸化チタン電極の伝導帯準位に高速で移動し、色素は電子を失うことにより酸化状態 (カチオン) になります。注入された電子は、酸化チタン粒子間を拡散により移動し、透明導電性電極 (TCO 電極) に達し、回路を経て対極に到達します。色素カチオンは、電解液中の I⁻ イオンにより再還元され基底状態に戻り、I⁻ イオンは I⁻ イオンに酸化されます。I⁻ イオンは、拡散により対極に達し、I⁻ イオンへと再還元され、再生します。すなわち、システム全体としては化学的変化が全く起こらずに光電変換できることがわかります。

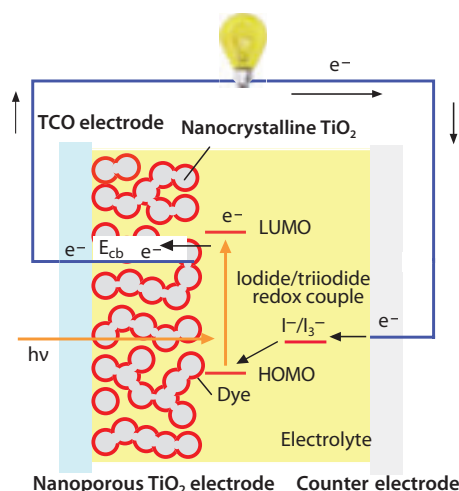


図 1. 色素増感太陽電池の構造と発電メカニズムを表した模式図

前述のように、色素増感太陽電池から得られる光電流は、用いられる色素の物性により決定されます。例えば、HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップは、無機半導体材料のバンドギャップ E_g に相当し、色素増感太陽電池の分光感度特性を決定します。太陽光スペクトルの紫外・可視から近赤外領域にわたる広い範囲の光を吸収するためには、HOMO-LUMO 間のギャップが小さい必要があり、それにより大きい光電流ならびに高い変換効率を生み出すことができます。加えて、電子移動反応が効率よくおこるために、色素の HOMO と LUMO のエネルギー準位が、それぞれヨウ素レドックス準位と酸化チタン電極の伝導帯準位に対して適したレベルになければなりません。具体的には、色素から酸化チタンへ効率よく電子移動がおこるためには、色素の LUMO 準位は酸化チタン電極の伝導帯準位よりも十分に負のレベルにある必要があります。また、色素カチオンがヨウ素イオンから効率よく電子を受け取るために、LUMO 準位はヨウ素レドックス準位よりも十分に正である必要があります。以上のように、高性能の色素増感太陽電池のための増感剤色素の分子設計は、戦略的に注意深く行う必要があります。

MK 色素の分子構造

図2に、我々が開発したMK色素(MK-2とMK-14)の分子構造式を示します。これらの色素分子は、電子供与性(ドナー)部位であるカルバゾール骨格と電子吸引性(アクセプター)部位であるシアノアクリル酸基をオリゴチオフェン骨格で結合し、 π 電子共役系を拡張した構造を有しています。このようなドナー・アクセプター構造により、可視光領域を中心に分子内の π - π^* 遷移による強い吸収を示すようになります。例えば、トルエン・テトラヒドロフラン(THF)の混合溶液(80:20)中の紫外・可視級数スペクトルでは、MK-2で480 nm、MK-14では483 nmに吸収ピークを示し、モル吸光係数はMK-2で $38,400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、MK-14では $36,200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ でした^{16,17}。また、これらの色素は酸化チタン電極上に吸着するためのアンカー基としてカルボキシル基を有するのが特徴です。

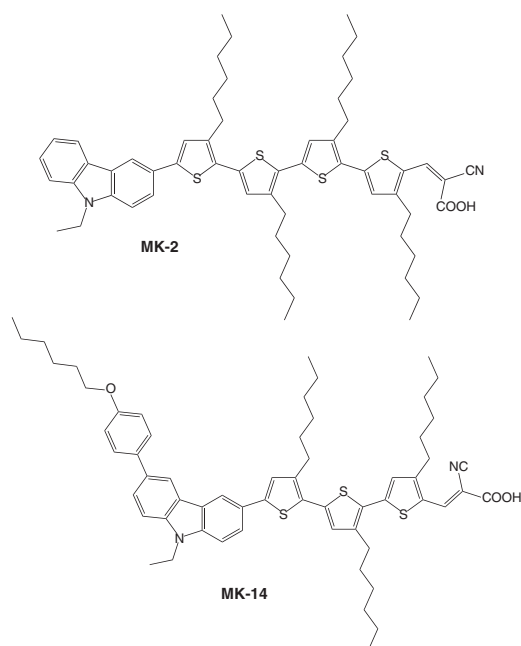


図2. MK色素の分子構造式

さらには、オリゴチオフェン骨格に長鎖アルキル基であるヘキシル基を有するのがMK色素の大きな特徴です。このヘキシル基により、分子間の π - π スタッキングによる会合体形成を抑制する効果があり、これにより、色素から酸化チタン電極への電子注入効率を向上させる狙いがあります。加えて、ヘキシル基により I_3^- イオンを立体的にブロックすることにより、酸化チタン電極中の電子と I_3^- イオンとの再結合を抑制するねらいもあります。このような分子設計は、酸化チタン・有機色素分子・電解液のナノ界面構造を、色素の分子構造の観点から戦略的に制御することが太陽電池の高効率化には極めて重要であると考えているために行いました。

MK色素を用いた色素増感太陽電池の光電変換特性

MK-2を吸着させた酸化チタンナノ結晶薄膜電極とヨウ素レドックス電解液を用いた有機色素増感太陽電池の分光感度特性(外部量子効率、または Incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) の波長依存性)を図3に示します。

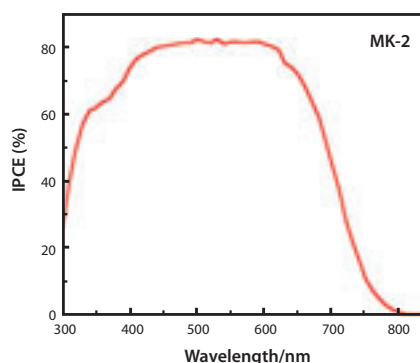


図3. MK-2を用いた有機色素増感太陽電池のIPCEスペクトル

この図のように、この太陽電池は350 nmの紫外領域から800 nmの近赤外領域の光を電流に変換できることがわかります。特に、色素の吸収ピーク付近の波長である400 nmから650 nmの光領域では70%を超える高いIPCE特性を示すことがわかります(最高は498 nmで80%)。透明導電性TCO電極による光の反射、散乱、吸収によるロスを考慮すると、この波長領域では照射した光の90%以上を電流に変換していることになり、この太陽電池の高い光電変換特性を示しています。また、太陽電池の太陽エネルギー変換効率は下記の式で表されます。

$$\eta(\%) = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{I_0} \times 100$$

ここで、 I_0 は照射光強度(標準太陽光AM 1.5 G条件では、約 100 mW cm^{-2})、 J_{sc} は短絡光電流密度、 V_{oc} は開放電圧、 FF は形状因子(フィルファクター)です。図4にはMK-2を用いた太陽電池の光電流電圧曲線を示しました。酸化チタン電極や電解液などの最適化をおこなった結果^{16,17}、MK-2を用いた太陽電池で8.3% ($J_{sc} = 15.2 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{oc} = 0.73 \text{ V}$ 、 $FF = 0.75$ 、AM 1.5 Gの 100 mW cm^{-2} 、アパーチャーマスクあり、反射防止膜なし)、MK-14を用いた太陽電池において8.1% ($J_{sc} = 16.0 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{oc} = 0.71 \text{ V}$ 、 $FF = 0.71$)の高い太陽エネルギー変換効率が得られました(電解液は、0.6 M 1,2-dimethyl-3-n-propylimidazolium iodide - 0.1 M LiI (Aldrich 製品番号 450952) - 0.2 M I_2 (Aldrich 製品番号 451045) - 0.5 M 4-tert-butylpyridine (Aldrich 製品番号 142379)のアセトニトリル溶液)。

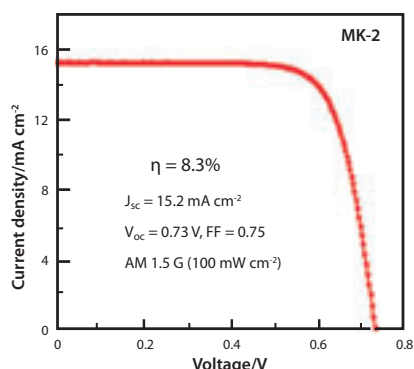


図4. MK-2を用いた有機色素増感太陽電池の光電流電圧曲線(AM 1.5 G、 100 mW cm^{-2} 条件下)

また、揮発性のアセトニトリル電解液の代わりに、難揮発性のイオン液体をベースとする電解液を用いた太陽電池(色素はMK-2)においても7.6% ($J_{sc} = 13.9 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{oc} = 0.73 \text{ V}$ 、 $FF = 0.75$)の高い太陽電池特性が得られました¹⁸。以上のように、MK色素を用いた有機色素増感太陽電池は高い変換効率を示すことがわかります。

電子拡散長

色素増感太陽電池においては、色素から酸化チタン電極への電子注入過程も重要ですが、酸化チタン電極中の電子の移動過程も太陽電池の性能を決める上で重要です。酸化チタン電極中の電子移動は、電子のロスである色素カチオンあるいは I_3^- イオンとの再結合過程と競争反応となっているためです。色素から移動した電子を効率よくTCO電極に捕集するためには、上記の再結合を起こさずに酸化チタン電極中を拡散、移動する必要があります。一般的に、酸化チタン電極中の電子移動は、次式の電子拡散長として定義されます。

$$L = \sqrt{D \cdot \tau}$$

ここで、 D は電子の拡散係数であり、 τ は電子寿命です。例えば、クマリン系有機色素を用いた色素増感太陽電池では、ルテニウム錯体を用いた太陽電池に比べて、電子寿命 τ が大幅に短いことがわかりました。これは、クマリン色素を用いた場合では、ルテニウム錯体を用いた場合に比べて酸化チタン中の電子と I_3^- イオンとが再結合を起こしやすいことを示しています。また、電子の拡散係数 D は色素によりほとんど変化しなかったことから、電子寿命 τ の違いが電子拡散長に影響し、結果として色素の種類が太陽電池特性に影響を与えているものと考えられます。

上述のように、**MK**色素の大きな特徴は、オリゴチオフェン骨格にヘキシル基を有することです。我々は、**MK**色素を用いた太陽電池では、クマリン色素などの従来の有機色素を用いた太陽電池に比べて、電子寿命が大幅に改善することを見出しました^{15-17,19}。ヘキシル基が立体効果、あるいは疎水性効果などにより I_3^- イオンが酸化チタン電極表面に近づくのを防いだために、電極表面近傍での I_3^- イオン濃度が低下、再結合が抑制されたことが原因で電子寿命が向上したものと考えています。以上の結果は、今後も有機色素の分子設計により、有機色素増感太陽電池の光電変換特性をさらに向上させることを示唆しています。

耐久性

図5には、**MK-2**とイオン液体電解液（0.1 M LiI - 0.4 M I_2 - 0.1 MTBP in 1-methyl-3-*n*-propylimidazolium iodide（Aldrich 製品番号 49637））を用いた有機色素増感太陽電池の光電変換特性の耐久性試験結果を示しました（照射光は、100 mW cm^{-2} の疑似太陽光で、 $<420 \text{ nm}$ の紫外線カット、温度約 50 度の条件）。この図のように、連続光照射 2,000 時間以上においても、変換効率の低下は見られず、良好な耐久特性を示しました。この結果から、**MK-2**は太陽電池の条件下において可視光照射下では十分に安定であると考えられます。

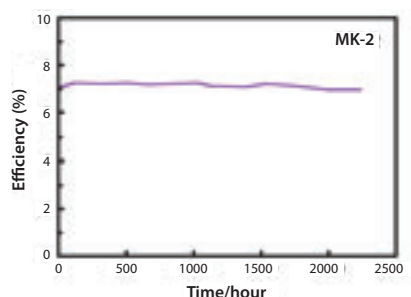


図5. **MK-2**とイオン液体電解液を用いた有機色素増感太陽電池の変換効率の耐久性試験結果（可視光照射下）

我々は、ナノ結晶酸化チタン電極に吸着させた有機色素の可視光照射下における安定性を評価しました^{20,21}。その結果、オリゴチオフェン骨格がない有機色素は可視光照射下において分解したのに対して、オリゴチオフェン骨格を有する

MK-2は分解せず安定であることがわかりました。過渡吸収分光法による結果から、色素から酸化チタンに電子移動して生成する色素カチオンが、オリゴチオフェン骨格がある場合にはプラス電荷が非局在化して安定することがわかりました²⁰。これらの結果から、**MK-2**のオリゴチオフェン骨格が色素自身の安定性に重要であると考えられます。しかしながら、**MK-2**を用いた太陽電池の特性は、紫外線を含む白色光の連続照射や約 80 度の暗所条件下においては、徐々に性能が低下することがわかりました。ただ、色素の分解や脱離による電極表面の変化は見られなかったことから²¹、これらの条件下においても**MK-2**分子自身は安定であると考えています。現時点で詳細は検討中ですが、性能低下は色素以外の要因が原因であると考えています。

まとめ

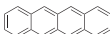
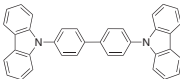
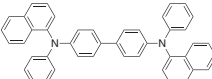
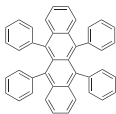
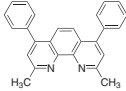
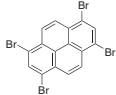
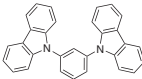
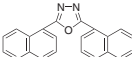
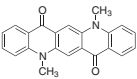
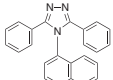
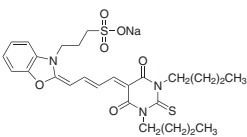
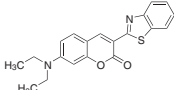
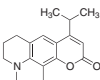
我々は、色素増感太陽電池に用いる光増感剤として、ヘキシル基により機能化した新規のカルバゾール系有機色素（**MK**色素）を分子設計、合成しました。その諸物性や太陽電池の光電変換特性などを評価しました。**MK**色素を用いた有機色素増感太陽電池は、約 8%の比較的高い変換効率（AM 1.5 G の疑似太陽光照射下）と可視光連続照射 2,000 時間以上の良好な耐久性を示しました。**MK**色素の大きな特徴は、オリゴチオフェン骨格にヘキシル基を有することであり、これにより酸化チタン電極中の電子とヨウ素レドックスイオンとの再結合を抑制することにより効率が向上し、さらには、オリゴチオフェン骨格によるプラス電荷の非局在化により太陽電池下での色素分子自身の安定性が向上したものと考えられます。以上の結果は、**MK**色素の分子設計が色素増感太陽電池用の色素として有効なものであり、さらには今後の変換効率の向上や有機色素増感太陽電池の可能性を示唆しています。

References:

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- (2) Smestad, G.; Bignozzi, C.; Argazzi, R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, 32, 259.
- (3) Kay, A.; Grätzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, 44, 99.
- (4) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269.
- (5) Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16835.
- (6) Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, L638.
- (7) Cao, Y.; Bai, Y.; Yu, Q.; Cheng, Y.; Liu, S.; Shi, D.; Gao, F.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6290.
- (8) Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12218.
- (9) Hara, K.; Wang, Z.-S.; Sato, T.; Furube, A.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15476.
- (10) Qin, P.; Yang, X.; Chen, R.; Sun, L.; Marinado, T.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1853.
- (11) Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
- (12) Wang, Z.-S.; Cui, Y.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7224.
- (13) Choi, H.; Baik, C.; Kang, S. O.; Ko, J.; Kang, M.-S.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 327.
- (14) Zhang, G.; Bala, H.; Cheng, Y.; Shi, D.; Lv, X.; Yu, Q.; Wang, P. *Chem. Commun.* **2009**, 2198.
- (15) Koumura, N.; Wang, Z.-S.; Mori, S.; Miyashita, M.; Suzuki, E.; Hara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14256 (Addition and correction, **2008**, 130, 4202).
- (16) Wang, Z.-S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube, A.; Hara, K. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3993.
- (17) Koumura, N.; Wang, Z.-S.; Miyashita, M.; Sekiguchi, H.; Cui, Y.; Mori, A.; Mori, S.; Hara, K. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4829.
- (18) Miyashita, M.; Sunahara, K.; Nishikawa, T.; Uemura, Y.; Koumura, N.; Hara, K.; Mori, A.; Abe, T.; Suzuki, E.; Mori, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17874.
- (19) Wang, Z.-S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Miyashita, M.; Furube, A.; Mori, S.; Hara, K. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2810.
- (20) Katoh, R.; Furube, A.; Mori, S.; Miyashita, M.; Sunahara, K.; Koumura, N.; Hara, K. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 542.
- (21) Hara, K.; Wang, Z.-S.; Cui, Y.; Furube, A.; Koumura, N. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1109.

色素増感太陽電池用多環芳香族色素

色素増感太陽電池関連材料は sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity, Dye Content (%)	Spectroscopic Properties	CAT. NO.
Anthracene		≥99%	-	694959-5G 694959-25G
Benz[<i>b</i>]anthracene		99.99% trace metals basis	$\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 481, 514 \text{ nm}$ in dichloromethane- d_2	698415-1G
Perylene		≥99.5%	$\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 447 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	394475-1G 394475-5G
4,4'-Bis(<i>N</i> -carbazolyl)-1,1'-bi-phenyl		≥99.99% trace metals basis	$\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$	699195-1G
<i>N,N'</i> -Di-[(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -di-phenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine		99%	-	556696-500MG
Rubrene		-	$\lambda_{\text{max}} = 299 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	551112-100MG 551112-500MG
Bathocuproine		99.99% trace metals basis	$\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 386 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	699152-500MG
1,3,6,8-Tetrabromopyrene		97%	-	717274-5G
1,3-Bis(<i>N</i> -carbazolyl)benzene		97%	$\lambda_{\text{max}} = 292, 338 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 345, 360 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	701874-5G
2,5-Bis(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole		99%	-	698202-5G
5,12-Dihydro-5,12-dimethyl-quinol[2,3- <i>b</i>]acridine-7,14-dione		-	$\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$ methylene chloride	557587-500MG
3,5-Diphenyl-4-(1-naphthyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole		97%	$\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 367 \text{ nm}$ in dichloromethane- d_2	703761-1G
Pyrene		99%	-	571245-1G
Merocyanine 540		Dye Content 90%	$\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm}$	323756-100MG
Coumarin 6		≥99%	$\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 505 \text{ nm}$ in ethanol $\lambda_{\text{em}} = 494 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	546283-100MG
Coumarin 480 D		Dye Content 99%	$\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 467 \text{ nm}$ in ethanol	546232-100MG

高性能・高耐久性を目指した有機色素増感太陽電池

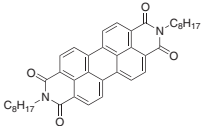
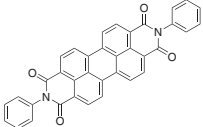
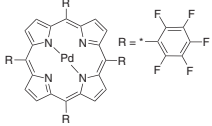
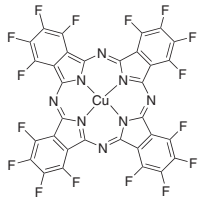
Name	Structure	Purity, Dye Content (%)	Spectroscopic Properties	CAT. NO.
Coumarin 30		Dye Content 99%	$\lambda_{\text{max}} = 413 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ in ethanol	546127-100MG
Coumarin 153		Dye Content 98%	$\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 532 \text{ nm}$ in ethanol	546186-100MG
Coumarin 102		Dye Content 99%	$\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 466 \text{ nm}$ in ethanol	546151-100MG
Benzo[e]pyrene		99%	-	B10102-25MG B10102-100MG
9,10-Dihydrobenzo[a]pyrene-7(8H)-one		97%	-	180610-1G
7-Methylbenzo[a]pyrene		98%	-	380903-100MG
1,3-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-2,4-dihydroxycyclobutenediyl lithium dihydroxide, bis(inner salt)		Dye Content 90%	$\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$	149063-1G

太陽電池用材料：有機半導体

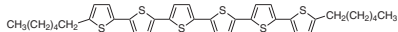
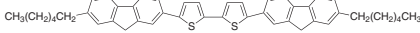
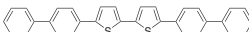
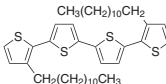
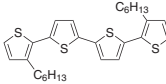
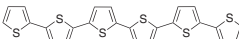
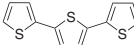
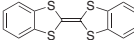
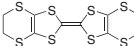
有機半導体材料の全最新リストは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

n 型有機半導体

Name	Structure	Purity (%)	Mobility	Absorption	CAT. NO.
7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane		98	$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	-	157635-5G 157635-10G
2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane		97	-	-	376779-25MG 376779-100MG
1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride		-	$0.003 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	-	N818-5G N818-25G N818-100G
Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride		97	$10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	-	P11255-25G P11255-100G
N,N'-Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide		98	$\sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$\lambda_{\text{max}} 527 \text{ nm}$	663921-500MG

Name	Structure	Purity (%)	Mobility	Absorption	CAT. NO.
<i>N,N'</i> -Diocetyl-3,4,9,10-peryleneedicarboximide		98	1.7 cm ² /V·s	$\lambda_{\max}$ 526 nm	663913-1G
<i>N,N'</i> -Diphenyl-3,4,9,10-peryleneedicarboximide		98	10 ⁻⁵ cm ² /V·s	$\lambda_{\max}$ 527 nm	663905-500MG
5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphine palladium(II)		-	-	$\lambda_{\max}$ 400 nm in acetone	673587-100MG
Copper(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexafluoro-29 <i>H</i> ,31 <i>H</i> -phthalocyanine		-	-	$\lambda_{\max}$ 689 nm	446653-1G

p 型有機半導体

Name	Structure	Purity (%)	CAT. NO.
5,5'''-Dihexyl-2,2':5',2'':5'',2''':5'''-sexithiophene		-	633216-500MG
5,5'-Bis(2-hexyl-9 <i>H</i> -fluoren-7-yl)-2,2'-bithiophene		-	703729-500MG
5,5'-Di(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene		97	695947-1G
3,3'''-Didodecyl-2,2':5',2'':5'',2''':5'''-quaterthiophene		97	691631-500MG
3,3'''-Dihexyl-2,2':5',2'':5'',2''':5'''-quaterthiophene		95	694460-1G
α -Sexithiophene		-	594687-1G
2,2':5',2''-Terthiophene		99	311073-1G
Dibenzotetrathiafulvalene		97	695637-500MG
Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene		98	362026-500MG

高性能・高耐久性を目指した有機色素増感太陽電池

太陽電池用材料：ITO および酸化インジウム粉末

ITO 透明導電性ガラス・PET シートも取り扱っております。詳しくは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Composition	Trace Metals Basis (%)	Physical Form	Particle Size	CAT. NO.
Indium tin oxide	In ₂ O ₃ 90% / SnO ₂ 10%	≥99.99	-	-325 mesh	494682-25G 494682-100G
Indium tin oxide	In ₂ O ₃ 90% / SnO ₂ 10%	-	nanopowder	<50 nm	544876-5G 544876-25G
Indium tin oxide, dispersion	In ₂ O ₃ 90% / SnO ₂ 10%	-	30 wt. % in isopropanol, dispersion	<100 nm (DLS)	700460-25G 700460-100G
Indium(III) oxide	In ₂ O ₃	99.999	powder	-	203424-5G 203424-25G
Indium(III) oxide	In ₂ O ₃	99.99	powder	-	289418-10G 289418-50G
Indium(III) oxide	In ₂ O ₃	99.9	nanopowder	<100 nm (BET)	632317-5G 632317-25G

太陽電池用材料合成のためのチオフェンビルディングブロック化合物

各種ビルディングブロック化合物のリストは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity (%)	CAT. NO.
2,5-Dibromo-3-butylthiophene		96	525499-1G 525499-5G
2,5-Dibromo-3-hexylthiophene		97	456373-5G
2,5-Dibromo-3-octylthiophene		96	525480-1G 525480-5G
2,5-Dibromo-3-decylthiophene		97	456381-1G
2,5-Dibromo-3-dodecylthiophene		97	456403-5G
2-Bromo-3-hexylthiophene		97	691925-1G 691925-5G
2-Bromo-3-dodecylthiophene		95	688312-1G



代替エネルギー

Material Matters Vol.3 No.4では「代替エネルギー」と題して下記特集記事が掲載されています。

- ・ 生体から発想を得た光駆動型水素生成のための電気化学半電池
- ・ 固体高分子形燃料電池における材料の問題
- ・ ポリマー系プリントエレクトロニクス用材料：高効率の太陽光発電と照明の実現へ
- ・ 米国エネルギー省における高性能リチウムイオン電池用材料の研究

弊社Webサイト (www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp) からご覧いただけます。



SIGMA-ALDRICH®

着実な発展・普及が期待されるディスプレイ技術 —太陽光発電—



Scott Stephens
United States Department of Energy
Solar Energy Technologies Program
1000 Independence Ave., SW Washington, D.C., 20585
Email: scott.stephens@ee.doe.gov

はじめに

絶え間ない技術革新により、30年以上にわたって太陽光発電のコスト削減とその指数関数的な市場拡大が続いています。本稿の目的は、この産業の技術的な全体像と、今後有望と思われるいくつかの技術の動向を明らかにすること、およびこの活発な市場成長が今後も続く可能性が高いことを皆さんにご理解いただくことです。

市場の拡大

世界の太陽光発電（PV）市場は2008年に70%成長し、その結果、約6.9ギガワット・ピーク（GWp）の太陽電池生産能力を持つまでになりましたが¹、これはほぼ400億ドル相当のシステムレベルでの新規追加量に換算できます。この市場は、過去30年間で約30%の年平均成長率（複合年間成長率）で拡大し続けています。2009年の成長は急激に低下し、収益成長率については大幅なマイナスが予測されますが、主に今後のコスト削減効果が期待されるために、この産業の長期的な成長予測は引き続き非常に有望です。

技術開発

今日、これまでに設置された全太陽光発電モジュールの約90%は、結晶シリコン（c-Si）技術を使用したものです。この製造プロセスの上流工程は、集積回路産業が使用している標準的なウェハ製造プロセスと密接に関係していますが、スループットと原料効率がより重視されます。「太陽電池グレード」に用いられる多結晶シリコンは、純度が一般に99.999%から99.9999%の範囲にあり、ほとんどの場合ホウ素とリンの含有率が1ppm未満、その他すべての金属の合計が5ppm未満です。この多結晶シリコン原料は、シリコン融液から円柱状の単結晶を引き上げるか、セラミック製するつば内で多結晶ブロックを溶融・凝固させて、インゴットで製造されます。次の工程では、ワイヤーソーを使用してインゴットをスライスし、一般に一边が6インチ、厚さ約160～180μmの正方形のウェハを作製します。セルの加工工程には、ワイヤーソーによる表面損傷のエッチングによる除去、pn接合の形成のためのリンまたはホウ素の不純物拡散、電荷キャリアの再結合防止と集光率向上のための表面処理、および分離した電荷キャリアを取り出すための金属電極の取り付けなどの処理があります。現在、この製造工程にわずかな違いを持たせたり、独自の工程を付け加えることで多くの種類のデバイス構造が存在しています。完成したセルは、最終的に基板上へタイル状に配置され、セル間の相互接続（出力電圧を高くするために主に直列接続）、各種ポリマーフィルムでの封

止（最も一般的なものは、前面にエチレン酢酸ビニル（EVA）系フィルム、白色バックシートには多くの場合ポリフッ化ビニルフィルムを使用）、カバーガラスでの表面の保護、およびアルミニウム枠によるセル端部の支持が行われます。最終製品（図1参照）はパネルまたはモジュールと呼ばれ、一般的に大きさが1～2m²の長方形で、出力は約30～40Vで150～250Wです。現在、ほとんどのc-Siモジュールは、標準の試験条件下（25℃、表面入射エネルギー1,000W/m²）で入射光から電気エネルギーへの変換効率が約14～15%ですが、モジュールの定格効率が20%近くに改良されたセル設計を行っているメーカーもあります。

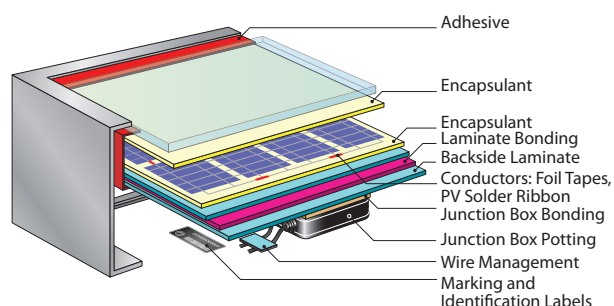


図1. 代表的な多結晶シリコン太陽電池の立体分解図。Hisco社の許可を得て掲載。

モジュールの薄膜化は、メーカーが材料およびプロセスのコストを削減できる代替手段の一つです。代表的な3つの薄膜技術は、光吸収層としてアモルファスもしくはナノ結晶シリコン（a-Si、nc-Si）、CdTe、およびCu(In,Ga)Se₂（CIGS）を使用するものです。このタイプの太陽電池は、光を吸収するこれらの直接バンドギャップ材料のサブミクロン層を、ガラスまたは金属箔の基板上に堆積させて作製します（図2）。吸収層の堆積方法は材料の種類によって異なり、a-Siとnc-SiにはプラズマCVD、CdTeには近接昇華法または気相輸送法、CIGSには蒸着、スパッタリング、ナノ粒子インク印刷、または電気めっきを使用します。薄膜デバイスのその他の層は、スパッタリングまたは化学浴析出法によって積層させます。すべての成膜工程で広い面積にわたって均一性が得られる場合は、機械的またはレーザーエッチング工程によって1枚の大面积基板上にモジュール全体を製造することが可能で、このプロセスはモノリシック集積化と呼ばれています。

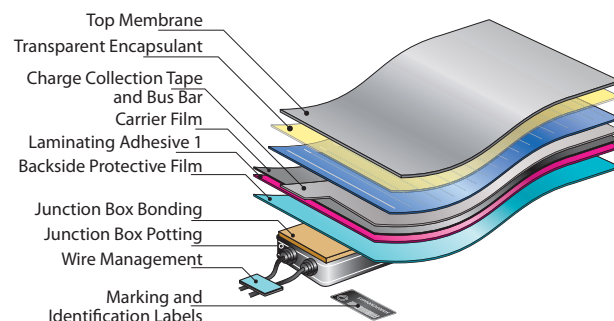


図2. 代表的な薄膜太陽電池の立体分解図。Hisco社の許可を得て掲載。

集光型太陽電池 (CPV:concentrating PV) モジュール (図 3) は、セルサイズを小型化し、安価な光学系を使用して太陽光を高性能セル上に集光することによって、半導体による高コストの影響を低減したものです。太陽光に対する集光比は 2 ~ 1,000 倍の範囲ですが、通常は 3 つのタイプに分類されます。一般的な低集光型太陽電池モジュールは、c-Si セルを使用して約 1.5 ~ 3 倍の集光を行い、緯度に合わせて最適な傾斜を持たせた固定取り付け台の上に配置されます。5 ~ 30 倍の程度の集光比で、直線状に集束する光学系を持つ装置の場合、太陽光を高性能 c-Si セルの列に集光します。このタイプの場合、太陽の方位角 (時角) 運動だけを 1 軸トラッキング (追尾) すればよいのでコストを低く抑えることができます。

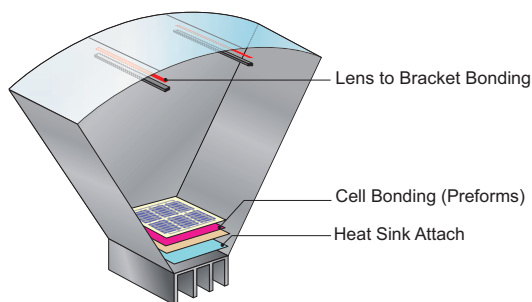


図 3. フレネルレンズを用いた代表的な集光型太陽電池モジュールの立体分解図。Hisco 社の許可を得て掲載。

高集光型太陽電池は一般に 200 ~ 800 倍の範囲の集光比で、2 軸追尾システムを必要とし、非常に高価ではありますが高効率の多接合セルを使用します。集光型太陽電池において、システム全体の価格に占めるセルのコストを最小限に抑えるための最も一般的な手法は、集光比を高くすることです。現在、市販されている多接合セルの変換効率は 40% に近づいており、2 軸追尾によって早朝と夕方近く of モジュール発電量を増やすことができます。しかし集光型太陽電池には多くの欠点もあります。たとえば、光学系と太陽光追尾装置を使用することによるコストの上昇とその信頼性の低さ、セルは太陽周辺の空の狭い領域だけを「見ている」ために太陽光スペクトルの散乱光成分 (約 150 W/m²) が失われること、およびほとんどのモジュールでは、日陰が生じないように各追尾装置の間隔を十分に空ける必要がある点などです。

現在、米国エネルギー省 (DOE: the U.S. Department of Energy) の太陽エネルギー技術プログラム (「ソーラープログラム (Solar Program)」) では、太陽光発電のこれら一般的な 3 つの分類すべてにおける研究・製品開発活動に対して資金を提供しています。世界のエネルギー産業と比べて、これらの太陽電池技術は効率的な製造の点でも製造規模の点でも既存の産業に到達していない上、これらの技術のそれぞれが、現在最先端と考えられている技術水準を越える、ディスプレイな²または変革的な進歩を遂げると期待されています。したがって現状のコスト構造は、今後 5 年を超える期間の中で最も有望な太陽電池技術を予測する最善の指標にはなりません。その上、これらの技術性能は、太陽光の波長や強度、温度、電力密度、重量、モジュール性などの要素に関して大きく異なります。図 4 に各太陽電池技術の特徴的な違いを示しました。このように、産業が成熟しても市場にいくつかのタイプの太陽電池が存在する余地があり得ることを示唆しています。電池やディスプレイなどの産業に多様な製品が存在するように、太陽光発電の分野でも市場の細分化が続くと予想されます。

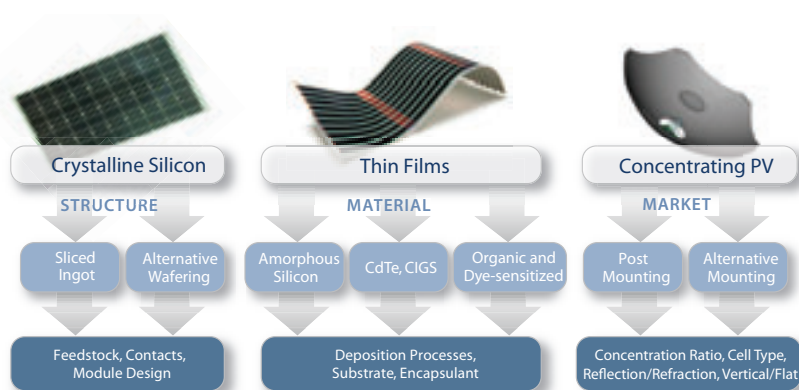


図 4. 3 種類の主な太陽電池技術には、材料とプロセスに大きな違いがあります。このようなシステム属性と性能に違いがあることは、将来、複数の技術プラットフォームが消費者市場で支持される可能性があることを示唆しています。

2005 年以來、DOE のソーラープログラムが太陽光発電について定めた目標は、米国で 2015 年までに住宅、商業、および公益事業の市場でグリッドパリティ（grid parity、発電コストが既存の発電方式と同等になること）を達成すること、および 5 GW 以上のピーク発電能力を持つことでした。この目標を達成するには、2005 年のベースラインと比較して均等化発電コスト（LCOE：levelized cost of electricity）を 50～70%

削減することと、太陽光発電産業による発電が 30%という年平均成長率（CAGR：compound annual growth rate）を維持することが必要です。LCOE は、システムの寿命期間全体にわたって発電したエネルギー（ドル/kWh）に対する太陽光発電システム原価の正味現在価値の比として定義されます。この式と、LCOE に影響する技術的要素の代表的な一覧を図 5 に示します。

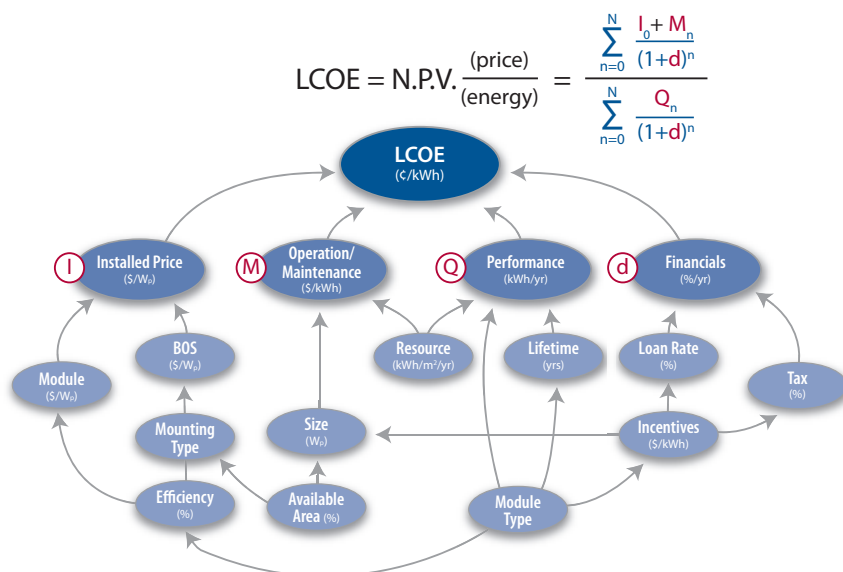


図 5. LCOE に影響する代表的な要因と、それらの相互依存関係

過去の実績を見ると、図 6 のように、モジュールは設置されたシステムの価格の 50%を少し超える値を示しており、そのコスト削減がソーラープログラムの研究開発プログラムの中心でした。

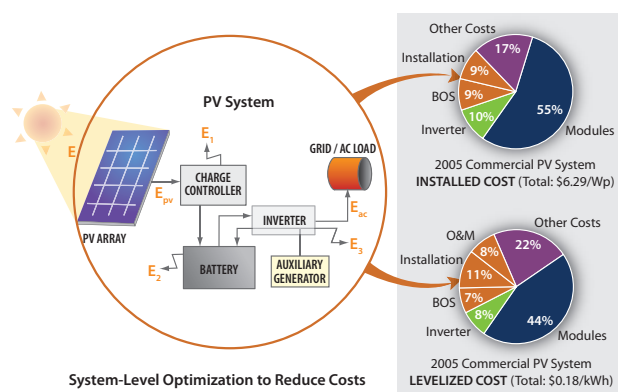


図 6. DOE の目指している太陽光発電に関する現在の研究目標は、システムレベルでのコスト削減です。

さらに、設置されたシステムコストの 80%以上の部分はモジュール効率に直接比例しています（たとえば、PV 効率が 2 倍になった場合、システムコストの 80%に相当する部分が半減するでしょう）。この 10 年より以前は、セルとモジュールの高効率化が発電技術を進化させる最大の要因でした。しかし、セル効率の向上がゆるやかになり、かつ、既存の送電システムを経由した電力と太陽光発電システムが競合するようになると、設置されたシステム全体のコストが注目されるようになりました。そこで過去 3 年間に、DOE のソーラープログラムは、LCOE に影響するすべての重要な要因に関するシステムの改良を中心とした手法に移行しました。モジュール効率とコストに加えて、システム設置、人件費、インバーターの寿命、年間保守費用、資本コストなどが重要な要因です。近年のモジュール価格は継続的に下落しており、システム全体のコスト削減という我々の取り組みは正しいと考えていま

す。これらのシステムコストに影響する要因の具体的な例には、配線コストの削減やシステム設計の柔軟化、太陽電池アレイに日照条件の不均一があった場合でも発電効率の向上などを可能にするモジュールレベルの電力変換（DC-DC または DC-AC）などがあります。「固定的」システム（配線や取り付け作業などの技術革新によらない要素）費用の削減は、モジュールの大型化、高電圧化、またはモジュールの一部を事前に組み立てた状態にした取り付け構造への移行、および防汚コーティングを使用したり、安価な 1 軸追尾装置に高効率モジュールを取り付けたりすることによるシステムのエネルギー収率の改善によって達成されます。

将来の展望

太陽光発電産業は着実に発展への道を進んでおり、米国や世界中で大幅に成長する兆しを見せています。図 7 に示すように、過去 30 年間にわたってモジュール価格は 80%という非常に安定した下落率を維持してきました。

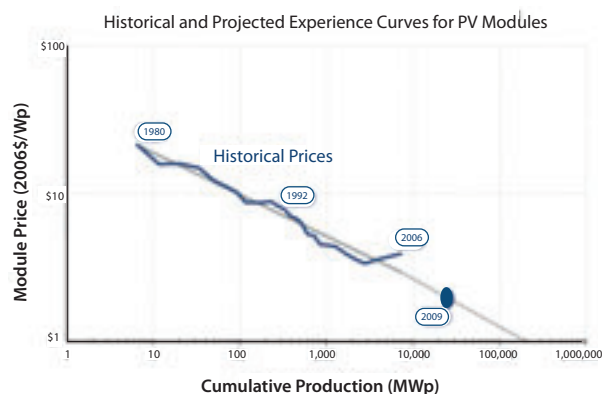


図 7. これまで、太陽電池モジュールの価格は累計生産数が倍になると 20%ずつ低下してきました。

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

この期間内に設置されたシステムの価格について入手できる情報は限られていますが、システム全体の価格が同様の下落傾向を示すことを推測できる根拠が多く存在しています。たとえば、太陽電池のコストを下げる基本要因は、太陽エネルギー資源、発電技術、および市場（規模）です。太陽エネルギーは、地球にとって桁違いに大きな、最も豊富なエネルギー資源です。他の再生可能エネルギーと比較すると、太陽エネルギーは、風力、バイオマス、地熱、潮力、および波力を合わせたエネルギー量の10倍以上です。現在の世界のエネルギー消費量と比較すると、地球に降り注ぐ太陽エネルギーの量は、全世界のエネルギー需要より3桁大きな量になります。さらに、太陽エネルギーは、他のどのエネルギー源より地球全体に均等に分布し、ほとんどの地域で地表1m²に1日あたり数kWhに相当するエネルギー入射量があります。つまり、遠隔地での発電が、送電システムを構築したり燃料を輸送したりするよりもはるかに低価格で実現可能であり、従来はこの点が太陽光発電の普及のために非常に重要でした。そして今後も、太陽光発電で得られるエネルギー密度がほとんどの家庭や建物で必要とされる値とおおよそ等しいという特性が重要であることに変わりはありません。その上、分散して送電システムに接続できる太陽光発電の特性は、大量の電力を遠くに送電できないという現状の送電網発電の制約条件と適合します。一方、太陽電池技術は当分の間継続的なコスト削減が見込まれます。固体光電デバイスの性能改善とコスト削減は、技術の進歩と製造工程の改善の結果であり、今後もこの傾向は変わりません。最近まで、この発展はハイテク製品のすべてのモジュール製造に典型的に見られる「習熟効果（learning by doing）」による改善がほぼすべてでした。この傾向は産業の発展とともに継続する可能性が高いのですが、現在は太陽光発電設備のモジュール的性質を利用して、モジュール以外のコストを低減することに重点が置かれるようになっています。従来のシステム設計の改善をしのぐ効率化の例には、標準的な屋上や地形図に基づいたシステム設計と物流管理のソフトウェアによる最適化、地上据付用自動設置機器の開発、太陽光発電製品と標準的な屋根ふき製品との一体化などがあります。

最後に、この技術には大量にかつ分散して存在するという特性があるため、徐々にかつ不均一に市場に浸透していくことができます。これは、費用のかかる、パラダイムシフトを伴う技術が満たさなければならない必要条件です。1990年代半ばに、新たに追加された「系統連系形の太陽光発電設備」の数が、世界中の「商用電力系統と独立したシステム」の数を超えました。この頃から、この技術が既存の巨大な電力市場にわずかですが浸透し始めたといえるでしょう。当初、太陽光発電が他の既存の発電方法と比べて競争力を持っていたマーケットは、新技術を早期導入する利用者、強力なインセンティブ、進歩的な相互接続政策、低コスト融資、高い電力料金、および（重要度は下がります）日当たりの良い天候などの条件が組み合わされた領域に限られていました。過去15年間にわたって、これらの市場拡大要因のうち、最後の条件を除くすべてが太陽光発電に有利な方向に大きく働いたことで価格が低下してきました。この発展にはさまざまな理由がありますが、一般には、従来エネルギーの製造コストの増大と、目立たずことのない、クリーンで、地域独自のエネルギー技術に対する公的支援によるものと考えることができます。太陽光発電がさらに普及するにはコストが依然として最大の障壁ですが、商用電力系との相互接続に関する規制や法律などの市場障壁がますますボトルネックになりつつあります。今後5～15年の期間では、太陽光発電の普及レベルが地域の全発電量の10～15%を超えたとき、太陽光による断続的な発電が送電システムに与える影響に対処する必要があるでしょう。しかし、太陽光発電の発電プロファイルは、ほとんどの電力需要曲線と良い相関性があるという点は注目に値します。言い換えると、太陽光発電は電力会社が最も必要とするときに発電します。したがって、スマートグリッド技術や分散型電力貯蔵などの有望な技術の開発によって、分散型太陽光発電の普及が大きく進むでしょう。このように、短期的にも長期的にも太陽光発電の将来は明るいと考えられます。業界のさまざまな専門家が、太陽光発電産業の台頭を集積回路やフラットパネルディスプレイといった他の先端技術の急成長を例に説明しています。しかし一方で、太陽光発電に関連する低コストや長寿命といった特性、および大量の材料と消耗品を必要とする点は、この産業が屋根ふき材や窓のようなローテク分野と若干ですが類似しているともいえます。最終的には、メーカーと材料供給業者が、この活気に満ちた産業の成長を利用するには、これら2つの分野を組み合わせる必要があるとされています。

References:

- (1) EERE Databook: http://www1.eere.energy.gov/maps_data/pdfs/eere_databook.pdf
- (2) 「ディスプレイ技術」、「破壊的イノベーション」の用語については米国ハーバード・ビジネススクールのクレイトン・クリステンセン教授による著書、Webサイトをご参照ください。
・「イノベーションのジレンマ—技術革新が巨大企業を滅ぼすとき」、2001、翔泳社
・「イノベーションへの解 収益ある成長に向けて」、2003、翔泳社
・ <http://www.claytonchristensen.com>

高純度金属セレン化物およびテルル化物

Name	Formula	Purity	Physical Form	CAT. NO.
Zinc telluride	ZnTe	99.99% trace metals basis	—100 mesh, powder	254320-25G
Zinc selenide	Zn=Se	99.99% trace metals basis	10 µm, powder	244619-10G 244619-50G
Indium(III) telluride	In ₂ Te ₃	99.999% trace metals basis	coarse powder	461016-5G 461016-25G
Copper(I) telluride	Cu ₂ Te	99.9% trace metals basis	crystalline	548472-25G
Copper(I) selenide	Cu ₂ Se	99.95% trace metals basis	powder and chunks	481629-5G
Cadmium zinc telluride	CdZnTe	99.99999% trace metals basis	pieces	716707-5G
Cadmium telluride	CdTe	≥99.99% trace metals basis	<250 µm, powder	256544-10G 256544-50G
Cadmium telluride	CdTe	99.99999% trace metals basis	pieces	716669-5G
Cadmium selenide	CdSe	99.99% trace metals basis	particle size ~10 µm, powder	244600-10G 244600-50G
Antimony(III) selenide	Sb ₂ Se ₃	99.99% trace metals basis	solid	401196-5G

エネルギー貯蔵用イオン液体



John D. Stenger-Smith¹ and Jennifer A. Irvin²

¹Naval Air Warfare Center, Weapons Division, China Lake, CA 93555

²Texas State University, San Marcos, TX 78666

Email: john.stenger-smith@navy.mil, jennifer.irvin@txstate.edu

はじめに

イオン液体（室温イオン液体、常温熔融塩）は、室温または室温付近で液体の有機塩類です。この塩（図1）は、揮発性が非常に低いこととさまざまな化合物に対する溶解性の高さによって、大きな関心の的になってきました。これら性質の組み合わせによって、イオン液体はエネルギー用途や産業プロセス向けの「グリーン」溶媒として有用です。

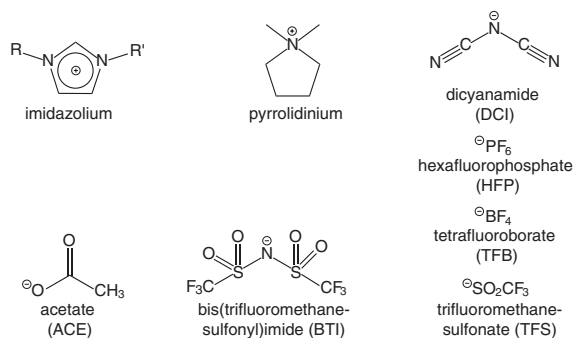


図1. イオン液体を構成する一般的なカチオンとアニオン

一部のイオン液体については、もう1つの有用な特性として、6.0Vにも達する広い電気化学的に安定な（電位）窓を持つことが挙げられます¹。この広い電位窓のために、イオン液体は電気化学用の電解質として有望な材料です。広い電位窓は優れた性質である反面、電解質として使用できないほど粘性が高く、導電率が不十分な場合もあります。粘性が高いことでしばしば酸化電位が高くなることが多くなり（質量輸送速度が低い）、反応時間が長くなることがあります²。

表1に示したいくつかのイオン液体電解質（ILE: ionic liquid electrolyte）の各性質の結果からも、そのトレードオフの関係にあることが明らかです。

表1. 電気化学用途で利用されるイオン液体の特性¹

Ionic Liquid	M.P. (°C)	Viscosity (mm/s 25 °C)	Conduct. (mS/cm)	Electrochem. Window (V)
1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI-BTI) (Aldrich Prod. No. 711691)	-17	18	8.8	4.1
1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (EMI-TMS) (Aldrich Prod. No. 711756)	-9	43	9.2	4.1
1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-BTI) (Aldrich Prod. No. 38894)	-50	71	2.2	5.5
1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (HMI-HFP) (Aldrich Prod. No. 89320)	-80	548	1	5.5
1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide (EMI-DCA) (Aldrich Prod. No. 713384)	-21	17	27	5.9
1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate (MOI-TFB) (Aldrich Prod. No. 96324)	-88	422	0.43	6

ILE の出現によって大きな恩恵を受けてきたのは、電場応答性高分子（電気活性ポリマー）の分野です。電場応答性高分子（EAP: electroactive polymer）は、一般に2つもしくはそれ以上の安定な酸化状態を行き来することができるため、導電率、色、体積などの特性変化を引き起こします。色の変化はディスプレイや自動調光窓などのエレクトロクロミック用途につながる一方、体積変化は人工筋肉や微小電気機械素子（MEMS）などの電気機械アクチュエータ用途につながります。EAPを組み込んだ装置は、過去30年間にわたり集中的に研究されてきました。このポリマーは、中性形、p型ドーパされた酸化形、およびn型ドーパされた還元形の間を行き来することができるため、さまざまな電極構成をとることが可能です。電場応答性高分子の利用例には、電気化学キャパシタ³、充電式バッテリー⁴、およびエレクトロクロミックデバイス⁵での使用があります。図2に、EAPの一般的な酸化還元反応を示します。

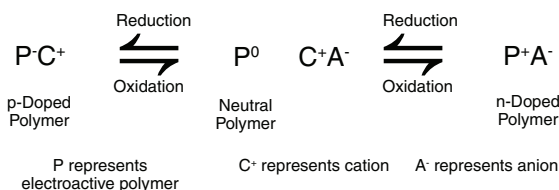


図2. 電解質（C⁺A⁻）の存在下でのn型ドーパ、中性型、およびp型ドーパ状態の間で切り換わる電場応答性高分子（P）の反応スキーム

図2に示すように、EAPの酸化、中和、および還元には、電荷保存則に従うためにイオンの移動が必要です。イオンの種類によって、モルフォロジーや安定性、酸化還元電位が変化します⁶。イオンは、水やアセトニトリル、または炭酸プロピレン（Aldrich 製品番号 310328）に溶解したテトラアルキルアンモニウム塩などの電解質溶液を用いて導入されます。

図1に示したイオン液体は、EAPを用いた系の代替電解質として大きな関心を集めており、そのまま使用したり、他の溶媒と組み合わせて使用することができます⁷⁻⁹。ILEの利点には、広い温度範囲で使用できる電位窓、難揮発性、優れた電気化学的および熱的安定性などがあります¹⁰。他の溶媒を加えずにイオン液体のみを電解質として用いた場合、EAPデバイスの切り換え安定性が溶液を電解質として用いた場合と比較して大幅に改善されます¹¹。

スーパーキャパシタおよび電池への イオン液体の応用

電気化学キャパシタ（スーパーキャパシタ）

電気化学キャパシタ（EC: electrochemical capacitor）はスーパーキャパシタとも呼ばれ、電場応答性高分子、金属酸化物、または炭素質材料の酸化と還元を利用して電気エネルギーを貯蔵する、電力平準化用の電荷蓄積デバイスです。充電プロセスではECの電極が還元（陰極）および酸化（陽極）されて電気エネルギーを貯蔵し、次に放電中にこの電気エネルギーを放出して電極材料が中性状態に戻ります。図3に、エネルギー貯蔵量を最大化するためにp型ドーブ（陽極）とn型ドーブ（陰極）のポリマーを組み合わせた構造をもつECの動作についての模式図を示します。

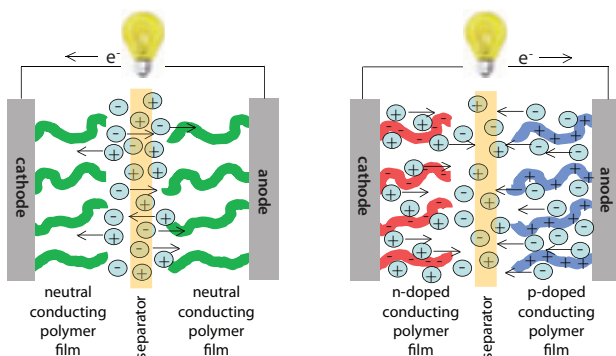


図3. 電場応答性高分子を使用した電気化学キャパシタの充電中（左）および放電中（右）の電子の流れとイオンの移動を表した模式図。充電中、陰極（n型ドーブ）側のポリマーは負に帯電し、カチオンが電解質から移動して電荷を補償します。同時に、陽極（p型ドーブ）側のポリマーは正に帯電し、アニオンが電解質から移動して電荷を補償します。放電中は両方のポリマーがそれぞれ中性状態に戻り、イオンは溶液に戻ります。

ECの最も重要な用途には、携帯型電子機器のメモリー保護システム、電力負荷平準化、電気自動車でのエネルギー貯蔵などがあります。ECは、一般に電池より単位質量あたりの出力電力が大きく、従来のキャパシタより単位質量あたりで多くのエネルギーを貯蔵します。したがって、電気自動車に必要な短時間の高電力供給に利用できるかもしれません。また、どのECも動作するには電解質が必要ですが、イオン液体を使用^{7,12}すると揮発性で有害な従来の溶媒が不要になり、これらのデバイスの動作安定性を改善することができます。

リチウムイオン電池

Liイオン電池は民生用電子機器市場に広く普及しており、最終的に大規模な商業用大電力エネルギー貯蔵を独占する可能性があります。Liイオン電池は、リチウムがインターカレートした酸化物と炭素の2つの電極が電解質をはさんだ形をとります（図4）。電池を充電すると、リチウムイオンが酸化物電極から炭素電極に移動してエネルギーが貯蔵されます。電池を放電すると、リチウムイオンが炭素電極に戻ってエネルギーが放出されます。リチウムイオンの輸送は電解質によって促進されますが、通常、電解質には揮発性の可燃性溶媒が含まれています。したがって、従来の電解質を含むLiイオン電池では安全性が大きな問題になります。可燃性溶媒の存在下で短絡や局所的な過熱が生じた場合、熱暴走、火災、さらには爆発が起こるおそれがあるためです。可燃性溶媒をイオン液体で置き換えることで電池の安全性が向上するため、リチウムイオン電池に対して特に有効であると考えられます¹⁰。

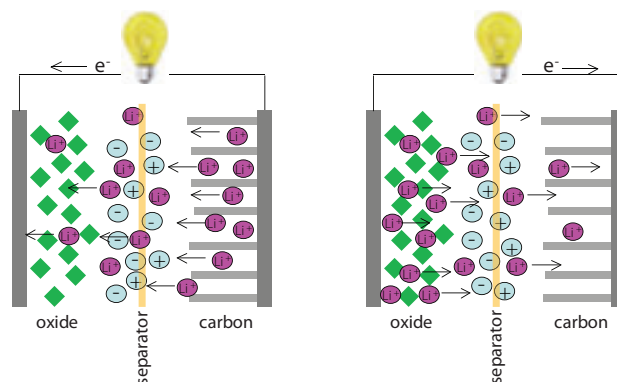


図4. リチウムイオン電池における放電中（左）および充電中（右）の電子の流れとリチウムイオンの移動

さらに、電気化学キャパシタの電解質とは異なり、Liイオン電池の電解質はリチウムイオンの輸送を促進し、非常に高い負電位で安定性を維持し、電池の安定動作をサポートしなければなりません。この要件を満たすことができる材料として、イオン液体の研究がいくつかのグループによって行われています^{10,13}。これまで研究されたイオン液体には、*N*-butyl-*N*-ethyl pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonylimide)（Aldrich 製品番号 38894）、ethylmethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonylimide)（Aldrich 製品番号 711691）、*N*-methyl-*N*-propyl pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonylimide)、*N*-methyl-*N*-propyl piperidinium bis(trifluoromethylsulfonylimide) などがあります。これらのうちどれか1つを使用して、リチウムイオンが活性物質である lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide)（Aldrich 製品番号 544094）溶液を調製することができます。

極端な温度でのイオン液体

エネルギーの生成と貯蔵への注目が高まるとともに、幅広い温度で動作する電荷蓄積デバイスの需要が増加しつつあります。自動車産業では、電荷蓄積デバイスが-30℃の低温でも使用可能であることが理想的です¹⁴。軍事用途での要求はさらに厳しく、場合によっては-60℃という低温が目標になります¹⁵。低温、特に-60℃にもなるとほとんどの電池で性能低下が極めて顕著になります¹⁶。充電/放電プロセスでの速度低下とは別に、低温では電解質の粘度が増加して電解質の電荷輸送性能が低下します。このような特性変化により、低温に長時間さらされると素子の性能低下や故障が発生します。溶液系電解質に対する低温の最も大きな影響の1つは電解質物質の溶解度低下で、その結果、塩が析出したり電気化学キャパシタや電池の破壊につながる場合があります。表1に示されるように、自動車産業が要求する中程度の低温では多くのイオン液体電解質が使用できますが、軍事用途に要求される極端な低温で機能するものはほとんどありません¹⁷。さらなる課題は、これらの電解質が、同様の広い温度範囲にわたって各種モノマー/ポリマーを用いた系での電気化学プロセス（堆積、酸化、還元、素子の動作¹⁵、その他）をサポートしなければならないことです。残念ながら、極低温で液体状態を保つILはごく少数であり、ほとんどの電気化学用途に使用できないほど粘度が高くなる可能性があります。そこで、異なるイオン液体を混合したり粘性低減のための添加剤を使用したりすることで、この影響を緩和することができます。一方、エネルギー貯蔵産業では60℃までの高温での電気化学デバイスの性能も関心の一つです¹⁴。残念ながら、ほとんどの溶媒系電解質は高温における溶媒の高い揮発性が問題になります。密封された系内では蒸発した溶媒が火災や爆発を引き起こすおそれがある一方で、開放系では、電解質の沈殿、電荷蓄積材料の分解、および電荷蓄積機能の喪失が生じることがあります。したがって、揮発性が極めて低いイオン液体は、高温で使用する際の最適な電解質といえます。

その他の用途

イオン液体の潜在的に有望な用途は、この他にも多数あります。例えば、広い電気化学的窓と低い蒸気圧のために、金属や半導体の電気めっきに適しています¹⁸。イオン液体は、高温型燃料電池を可能にする技術としても有望です¹⁹。水を溶媒として選択できない100℃を超える温度において、イオン液体は多くの場合、従来の水溶液によるプロトン輸送系の優れた代替手段になります。電場応答性高分子またはイオン交換ポリマーを使用した電気機械アクチュエータは、動作を円滑にするために電解質を必要とします。イオン液体を用いることによって、これらデバイスの長期安定性が向上することが明らかになっています²⁰。その最も顕著な例は、おそらくエレクトロクロミックデバイスであり、ポリアニリン系エレクトロクロミックディスプレイに電解質として1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (Aldrich 製品番号 711748) を使用すると、100 万サイクル後でも電気活性の大幅な低下は観測されませんでした¹⁰。

純度要件

エネルギー貯蔵用途に使用される電解質の純度は、電気化学デバイスの安定性と性能にとって極めて重要です。イオン液体も例外ではありません。イオン液体の調製に用いられる合成経路によっては、材料中に水、過剰なカチオンまたはアニオン、あるいはその他の溶媒が不純物として含まれることがあります。微量の混入物質でも、好ましくない副反応が生じて EAP デバイスの性能を損なう場合があります。例えば、塩化物や水の不純物がイオン液体の粘度に影響を及ぼすことが明らかになっています^{21,22}。また、少量(数 ppm)のアルミナ、シリカなどの吸着剤によっても、電気化学的性能が低下すると報告されています²³。電気化学用途に適したイオン液体を調製するための精製方法として、多くの場合、カラムクロマトグラフィーや真空蒸留(揮発性不純物を除去するため。イオン液体自体は蒸留されません。)が用いられます。多くの一般的な物質についての精製方法が報告されており、注意深く行う必要があります²¹⁻²³。

まとめと結論

多くのイオン液体は、非常に低い揮発性と電気化学的安定性を備えているため、エネルギー貯蔵装置の電解質材料として優れた選択肢になります。また、電気化学用途には厳密な精製が求められます。イオン液体電解質を使用したデバイスでは、優れた電気化学的安定性が観察されます。イオン液体電解質は極端な温度でも使用可能である特徴を持ち、電気自動車やその他多くの用途における有望な候補物質となっています。

謝辞

J. Stenger-Smith は、米国海軍省科学技術本部 (the Office of Naval Research、特に M. Anderson、P. Armistead、R. Carlin の各博士) および the Power Sources Strategic Technology Initiative office の支援に感謝します。J. Irvin は、米国海軍省科学技術本部、アメリカ化学会 (ACS) Petroleum Research Fund、およびウェルチ財団 (the Welch Foundation) の支援に感謝します。また、有益な助言をいただいた Andrew P. Chafin 氏、David J. Irvin 博士、Andrew Guenther 博士、および Mariem Rosario-Canales 博士に、我々二人より感謝します。

本稿に掲載した見出しは著者のものであり、必ずしも DoD (米国国防総省) またはその各組織の見解を表すものではありません。

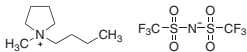
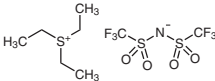
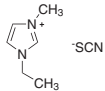
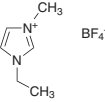
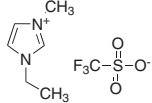
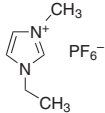
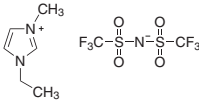
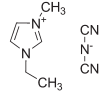
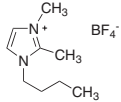
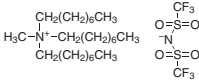
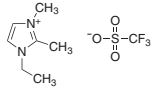
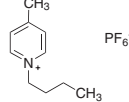
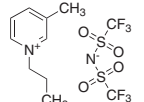
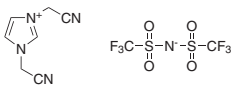
References:

- (1) Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567.
- (2) Pringle, J. M.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 684.
- (3) Gottesfeld, S.; Ferraris, J. P.; Rudge, A.; Raistrick, I. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 273.
- (4) Novák, P.; Müller, K.; Santhanam, K. S. V.; Haas, O. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 207.
- (5) Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, **1995**.
- (6) Irvin, J. A.; Irvin, D. J.; Stenger-Smith, J. D. Electrically Active Polymers for Use in Batteries and Supercapacitors. in *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd ed.; Skotheim, T., Ed.; Reynolds, J. R., Ed.; Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2008**.
- (7) Stenger-Smith, J. D.; Webber, C. K.; Anderson, N. A.; Chafin, A. P.; Zong, K.; Reynolds, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A973.
- (8) Pringle, J. M. *Polymer* **2005**, *46*, 2047.
- (9) Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*(14), 2187.
- (10) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nature Mater.* **2009**, *8*, 621.
- (11) Irvin, D. J.; Stenger-Smith, J. D.; Irvin, J. A. Electrochemical Supercapacitors Based on Poly(Xylyl Viologen) *Polymer Preprints* **2007**, *48*, 150.
- (12) Balducci, A.; Henderson, W. A.; Mastragostino, M.; Passerini, S.; Simon, P.; Soavi, F. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2233.
- (13) Matsumoto, H.; Sakebe, H.; Tatsumi, K. *J. Power Sources*, **2006**, *160*, 1308.
- (14) Pesaran, A. A.; Markel, T.; Tataria, H. S.; Howell, D. "Battery Requirements for Plug-In Hybrid Electric Vehicles - Analysis and Rationale," Conference Paper July **2009** NREL/CP-540-42240.
- (15) Department of Defense Test Method Standard MIL-STD-810G Method 502.5 (Low Temperature). <http://www.dtc.army.mil/publications/MIL-STD-810G.pdf> (accessed October 2009)
- (16) Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Scrosati, B. in *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed.; Skotheim, T. A., Ed.; Elsenbaumer, R. L., Ed.; Reynolds, J. R., Ed.; Marcel Dekker, NY **1998**.
- (17) Aurbach, D. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 247.
- (18) Endres, F. *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Abbott, A., Ed.; MacFarlane, D. R., Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**.
- (19) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206.
- (20) Ding, J.; Zhou, D.; Spinks, G.; Wallace, G.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2392.
- (21) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
- (22) Zhang, J.; Bond, A. M. *The Analyst* **2005**, *130*, 1132.
- (23) Clare, B. R.; Bayley, P. M.; Best, A. S.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *Chem. Commun.* **2008**, 2689.



エネルギー用途向けイオン液体

イオン液体製品の最新リストは sigma-aldrich.com/alternative-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity (Assay) (%)	Melting Point (°C)	CAT. NO.
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥98.0	-18	38894-5G-F 38894-50G-F
Triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥99.0	-35.5	08748-5G-F 08748-50G-F
1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate		≥99.0	-6	07424-5G-F 07424-50G-F
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate		≥99.0	15	00768-5G-F 00768-50G-F
1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate		≥99.0	-	00738-5G-F 00738-50G-F
		≥98.0		711756-100G 711756-1KG
1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate		≥97.0	58-62	46093-5G-F 46093-50G-F
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥97.0	-15	11291-1G-F 11291-5G-F
		≥98.0		711691-100G 711691-1KG
1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide		≥98.0	-	713384-100G 713384-1KG
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate		≥99.0	-	04383-5G-F 04383-50G-F
Methyl-trioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥99	-	00797-5G-F 00797-50G-F
1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium trifluoromethanesulfonate		≥99.0	-	00765-5G-F 00765-50G-F
1-Butyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphate		≥97.0	45	88458-5G
3-Methyl-1-propylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥97.0	0	30565-1G-F 30565-5G-F
1,3-Bis(cyanomethyl)imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥94	81-85	28961-5G-F 28961-25G-F

Name	Structure	Purity (Assay) (%)	Melting Point (°C)	CAT. NO.
1-Methyl-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)imidazolium hexafluorophosphate		≥97.0	78-81	44979-1G-F
1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥97.0	15	50807-1G-F 50807-5G-F

電気化学用テトラアルキルアンモニウム塩

Name	Structure	Purity (Assay) (%)	Melting Point (°C)	CAT. NO.
Tetrabutylammonium bromide		≥99.0	102-106	86836-10G 86836-50G
Tetrabutylammonium iodide		≥99.0	141-143	86912-5G
Tetrabutylammonium perchlorate		≥99.0	211-215	86893-10G 86893-50G
Tetrabutylammonium tetrafluoroborate		≥99.0	155-161	86896-25G
Tetrabutylammonium tetraphenylborate		≥99.0	230-236	86897-5G
Tetrabutylphosphonium hexafluorophosphate		≥99.0	226-228	86927-5G
Tetrabutylphosphonium tetrafluoroborate		≥99.0	96-99	86934-25G
Tetraethylammonium chloride		≥99.0	-	86616-5G 86616-25G

電場応答性高分子

ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物の最新リストは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Structure	Description	CAT. NO.
Poly(1,4-phenylene sulfide)		average $M_n \sim 10,000$	182354-5G 182354-100G 182354-250G
Poly(1,4-phenylene sulfide)		viscosity at 310 °C 275 poise	427268-100G
Poly(1,4-phenylene sulfide)		viscosity at 310 °C 1,400 poise	427233-100G
Polyaniline (emeraldine base)		average $M_w \sim 5,000$	556459-5G 556459-25G
Polyaniline (emeraldine base)		average $M_w \sim 10,000$	476706-10G 476706-50G
Polyaniline (emeraldine base)		average $M_w \sim 20,000$	556378-5G 556378-25G

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

Name	Structure	Description	CAT. NO.
Polyaniline (emeraldine base)		average M_w ~50,000	556386-5G 556386-25G
Polyaniline (emeraldine base)		average M_w ~65,000	530689-10G 530689-50G
Polyaniline (emeraldine base)		average M_w conductivity: $\sim 100,000, 1 \times 10^{-9}$ S/cm (pressed pellet, ASTM F8)	576379-5G 576379-25G
Polyaniline (emeraldine salt)		conductivity: ~ 0.5 S/cm	577073-10G
Polyaniline (emeraldine salt)		conductivity: 30 S/cm	530565-5G 530565-25G
Polyaniline (emeraldine salt)		viscosity ~ 3 cP, conductivity: 10-20 S/cm	650013-10ML 650013-50ML
Polyaniline (emeraldine salt)		conductivity: ~ 1 S/cm	649996-10ML
Polypyrrole doped		conductivity: > 0.0005 S/cm	482552-100ML
Polypyrrole		conductivity: 0.8-1.0 S/cm	578177-10G
Polypyrrole		conductivity: 10-40 S/cm	577030-5G 577030-25G
Polypyrrole		conductivity: 30 S/cm	530573-25G
Polypyrrole		conductivity: 13-20 S/cm	577065-10G

ナノ材料

Material Matters Vol.4, No.1では、「ナノ材料とその合成方法」と題した特集記事と弊社ナノ材料の紹介が記載されております。

また、新規メソポーラス炭素材料「Starbon」に関する論文では、化学的・機械的安定性に優れたナノ構造体の作製方法について論じられています。ぜひご参照ください。

弊社Webサイト (www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp) からご覧いただけます。

ALDRICH
Chemistry



SIGMA-ALDRICH

ポリチオフェン（有機溶媒可溶性 PEDOT）

導電性高分子化合物の最新リストは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Structure	Composition	Description	Additive	CAT. NO.
Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)- block-poly(ethylene glycol) solution		1 wt % dispersion in nitromethane	conductivity: 0.5-3 S/cm, resistance 10,000-100,000 Ω/sq (spin cast thin films: typically 1-3 layers spun at 1,000 rpm) work function 4.33 eV 40 nm (RMS roughness spin cast thin films)	perchlorate	649805-25G
Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)- block-poly(ethylene glycol) solution		1 wt % dispersion in nitromethane	conductivity: 10^{-4} - 10^{-3} S/cm, work function 4.19 eV	<i>p</i> -toluenesulfonate	649791-25G
Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)- block-poly(ethylene glycol) solution		1 wt % dispersion in propylene carbonate	0.5-3 S/cm (bulk)	perchlorate	649783-25G
Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene), tetramethacrylate end-capped solution		0.5 wt. % (dispersion in propylene carbonate), Oligotron™ tetramethacrylate 0.5 wt. % propylene carbonate 99.5 wt. %	conductivity: 0.1-0.5 S/cm, resistance 1-10 M Ω/sq (typical surface resistance of film)	<i>p</i> -toluenesulfonate	649813-25G
Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene), tetramethacrylate end-capped solution		0.5 wt. % (dispersion in nitromethane), Oligotron™ tetramethacrylate 0.5 wt. % ethanol 5.8 wt. % isopropanol 0.3 wt. % nitromethane 93.4 wt. %	conductivity: 0.1-0.5 S/cm, resistance 1-10 M Ω/sq (surface resistance of film)	<i>p</i> -toluenesulfonate	649821-25G
Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene), bis-poly(ethyleneglycol), lauryl terminated		0.4-0.9 wt. % (content of dispersion), Acetonitrile 4-8 wt. % Aedotron™-C3 polymer 0.2-0.7 wt. % Nitromethane 90-95 wt. % Propylene glycol 0.0-0.3 wt. % proprietary processing additive 0.1-0.7 wt. %	conductivity: 10-60 S/cm, surface resistivity 600-3000 Ω/sq	-	687316-25G

詳しくは弊社日本語 Web サイト (sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp) や Material Matters Vol. 2, No.3 をご覧ください。また、下記 3 種類の PEDOT/PSS の水溶液タイプも取り扱っております。

- ・ high-conductivity grade (Aldrich 製品番号: 655201)
- ・ conductive grade (Aldrich 製品番号: 483095)
- ・ low-conductivity grade (Aldrich 製品番号: 560596)



ハイテック炭素材料

Engineered for Applications on This World and Beyond

シグマアルドリッチでは、20年以上にわたって炭素材料の研究と製品開発が行われてきました。弊社では、熱力学および速度論的性質が既存および新規の炭素材料の性能特性に与える影響を理解することが、一番重要であると考えています。そして、この基礎研究から得られた知見は、革新的な新しい炭素材料の開発や、その他多くの炭素材料の性能向上に役立っています。今日では、粒子サイズが0.2 μm 未満のものから841 μm まで、表面積が5 m^2/g から1,500 m^2/g の範囲に及び、45種類以上の各種炭素材料を提供しております。

弊社の炭素材料はそのユニークかつ優れた特性が認められ、1995年の木星へのガリレオ・ミッションや土星の最大の衛星であるタイタンへの2005年のカッシーニ・ホイヘンス・ミッション、および2007年の火星へのフェニックス・ミッションにおいて、その探査衛星に搭載され、有機物分析や大気分析などに用いられました。

近年、スーパーキャパシタ研究でのメソポーラス炭素と高表面積炭素材料の利用について、急速に関心が高まりつつあります。

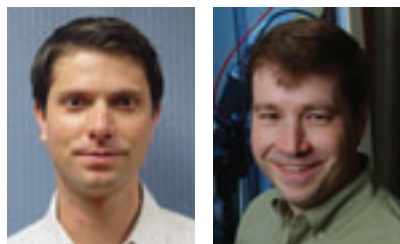
表1には、シグマアルドリッチの代表的な炭素材料とその物理特性を示しました。弊社製品が皆様の研究のお役に立つことができれば幸いです。

表1. 代表的な高表面積炭素材料

Prod. No.	Carbon	Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (cc/g)			Pore Diameter ($\text{\AA}$)	Particle Size		Pkg Size (g)
			Micro	Meso	Macro		Mesh	μm	
699624-5G	Mesoporous carbon, graphitized	70				137		<0.5	5
699640-5G	Mesoporous carbon	203	-	0.49	-	96.3	-	40-50	5
699632-5G	Mesoporous carbon, purified	214	0.06	0.28	-	63.9	-	<0.2	5
11051-U	Carbopack™ Z	220	-	1.73	-	255	60/80	177-250	10
10439-U	Carbopack X	240	-	0.62	-	100	120/400	37-125	50
10264	Carboxen™ 564	400	0.24	0.13	0.14	6-9	20/45	354-841	10
10269	Carboxen 569	485	0.20	0.14	0.10	5-8	20/45	354-841	10
10263	Carboxen 563	510	0.24	0.15	0.24	7-10	20/45	354-841	10
10184	Carbosieve™ S-III	975	0.35	0.04	-	4-11	60/80	177-250	10
10471	Carboxen 1003	1,000	0.38	0.26	0.28	5-8	40/60	250-400	10
10190-U	Carbosieve S-II	1,059	0.45	0.01	-	6-15	80/100	149-177	10
11072-U	Carboxen 572	1,100	0.41	0.19	0.24	10-12	20/45	354-841	10
10199	Carbosieve G	1,160	0.49	0.02	-	6-15	80/100	149-177	5
11052-U	Carboxen 1000	1,200	0.44	0.16	0.25	10-12	80/100	149-177	100

※上記以外に新規メソポーラス炭素材料「Starbon®」を取り扱っております。詳細は、Material Matters 4-1「ナノ材料とその合成方法」をご覧ください。

持続可能エネルギー技術における 金属有機構造体の用途



Stephen R. Caskey¹ and Adam J. Matzger²

¹Sigma-Aldrich Corp., Milwaukee, WI 53209

²Department of Chemistry and the Macromolecular Science and Engineering Program, University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109
Email: stephen.caskey@sial.com, matzger@umich.edu

はじめに

高表面積材料の分野は非常に成熟していると考えられています。しかし、代替エネルギー用途向け高表面積材料に関しては依然としてその改良が急務です。現在、ゼオライト、金属酸化物、および活性炭がこの市場を独占していますが、より高度な材料の開発がさまざまな用途で求められています¹。近年、有望な解決策が、これまであまり想定されていなかった分野からもたらされました。それは配位ポリマーです。何十年もの間、非常に詳しく研究されてきたにもかかわらず、多孔質配位ネットワークを広い範囲にわたって、しかも高い信頼度で構築できる金属配位子相互作用の一種が見つかったのはほんの約 10 年前であり、最も高表面積のゼオライトより高い表面積を持つ金属有機材料が見出されたことがきっかけで発見されました。金属有機構造体 (MOF: metal-organic framework) という用語は、このような配位ポリマーを表すものとして広く使用されています。MOF のさらなる開発によって、最高表面積の活性炭を上回る記録的な表面積を持つ材料が得られています²⁻⁴。MOF の中には、1 グラムの表面積がアメリカンフットボール競技場の面積 (120 × 53.33 ヤード = 6,400 平方ヤード、すなわち約 5,351 m²) に達するものもあります。

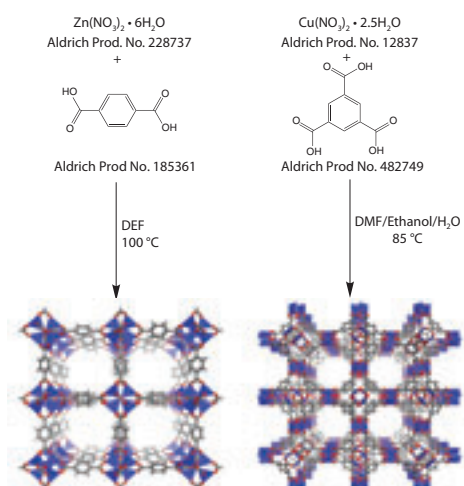


図 1. 代表的な MOF の合成方法

最もよく研究されている 2 つの MOF、すなわち MOF-5⁵ と Cu-BTC と呼ばれる HKUST-1⁶ (Hong Kong University of Science and Technology, 香港科技大学) は 1999 年に初めて報告されました。MOF-5 は、図 1 に示すように、有機リンカーとしてテレフタル酸ジアニオンを持つ Zn(II) クラスターで構成されています。表面への多層ガス吸着が可能な、MOF-5 の

Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面積は約 3,500 m²/g です。HKUST-1 は、トリメシン酸トリアニオンでリンクされた paddlewheel 型 Cu(II) ダイマーで構成されています (図 1)。HKUST-1 (Basolite™ C 300 (Aldrich 製品番号 688614) として市販) の表面積は約 1,900 m²/g です。最も高表面積である既知の材料の 1 つである MOF-177 は、プロトタイプ的な高性能 MOF です (図 2)⁷。MOF-177 中の金属クラスターは MOF-5 のものと同じです。しかし MOF-5 とは異なり、リンカーは直線状ではなく、H₃BTB と呼ばれることもあるトリトピック (tritopic) カルボン酸の 1,3,5-tris(4'-carboxyphenyl) benzene (Aldrich 製品番号 686859) から誘導されます。MOF-177 は、MOF-5 と同じ条件下 (N,N-ジエチルホルムアミド、100 °C) で合成され、その BET 表面積は 4,750 m²/g に達します⁸。

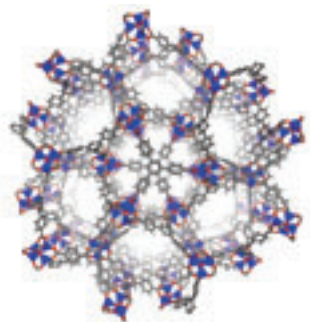


図 2. MOF-177 の結晶構造図

MOF の化学

一般に、MOF は、塩基の存在下でソルボサーマル条件または水熱条件の下で合成されます。代表的な合成方法を図 1 に示します。多くの MOF は、純粋な N,N-ジエチルホルムアミド (DEF, Aldrich 製品番号 186317) または N,N-ジメチルホルムアミド (DMF, Aldrich 製品番号 227056) 溶媒中で調製されますが、これらは、高温で分解して緩やかにアミン塩基を生成し、これがリンカーの有機官能基を脱プロトン化して金属有機クラスターを生成します。この反応は、溶媒の漏れおよび/またはキャップの腐食を防止するためのテフロンライナー付きキャップで密封されたガラス製シンチレーションバイアル (約 100 mg) またはガラス製広口びん (1 ~ 10 g) の中で行います。その後、反応溶液を 50 ~ 250 °C まで加熱することによって結晶性物質が形成されます。続いて結晶から溶媒を除去します。まず、結晶をさまざまな低沸点の非配位性または弱配位性溶媒 (CHCl₃、CH₂Cl₂、メタノール、エーテルなど) の中に浸漬して、材料の細孔から DEF、DMF および/または水を取り除きます。最後に、溶液から結晶をろ過し、高温真空中で乾燥させて細孔から溶媒を完全に除去します。いったん溶媒を除去すると、MOF は空気や湿気の影響を受けやすくなり、空气中で不可逆的に分解したり再水和したりする場合があります。MOF の表面積を最大化するためには、新しい、未使用の DEF または DMF (これらは時間とともに、あるいは空気にさらされると劣化する傾向があります) を使用すること、反応混合物を加熱前にろ過および/または超音波処理すること、N₂ によって反応溶媒を脱気することのほか、当然ながら、上に述べたような活性化/溶媒除去を適切に行うことが推奨されます。これらの各手順によって、結晶欠陥が低減し材料の表面積を大きくすることができます。新規材料の特性分析に使用される最も重要な分析法には、ガス吸着による表面積分析、X 線回折 (XRD、粉末および/または単結晶)、微量元素分析 (CHN)、IR、熱重量分析 (TGA) などがあります。既知の MOF の場合、新たに合成し

た各バッチについて、XRD と表面積分析によって相純度を確認する必要があります。ただし、多くの場合、相互貫入（最初の構造体の細孔内に別の構造体が含まれている状態）の存在を検出することは困難です。このような余分の構造体によって細孔が塞がれてしまうため、材料の特性に大きな影響を及ぼすことがあります⁹。

今日では、高性能 MOF 化合物の合成に必要な化合物や金属塩（硝酸塩）、および溶媒が市販されています。また、リファレンス物質として、もしくは新規 MOF の開発に用いられる MOF-177⁷ (Aldrich 製品番号 686859)、UMCM-150¹⁰ (Aldrich 製品番号 714747)、mesoMOF-1¹¹ (Aldrich 製品番号 719250)、NOTT-101¹² (Aldrich 製品番号 716502)、およびその他のよく知られた構造体の合成に適したリンカー化合物も入手することができます (図 3)。

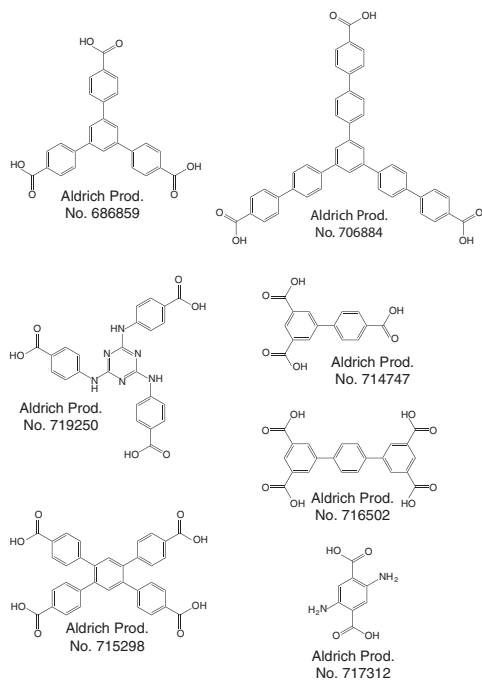


図 3. アルドリッチより販売されている高性能 MOF 用リンカー化合物の代表例

用途

MOF の用途として最もよく研究されている分野は、自動車のクリーンな代替エネルギーのためのガス貯蔵です。研究が進められている 2 つの主な候補は水素ガスとメタンガスです。水素は、間違いなくよりクリーンな（環境にやさしい）エネルギーですが、製造、安全な貯蔵、および大量輸送が難しいために、これまでその実用性は限られていました。つまり、水素はエネルギー出力が高い上に燃焼副生成物が水であるために環境への影響が小さいことから、魅力的ではありません。しかし、水素は分子量が小さく、水素分子間の引力が非常に弱いために、その輸送方法が非常に大きな問題です。所定の温度、圧力において一定の空間内に貯蔵できる水素の量は、表面への水素の物理吸着結合によって増加させることができるため、弱い引力でも水素分子をさらに充填できます。MOF は、最も高表面積の既知材料として、これらの要件を満たす最も大きな可能性を持っています。一方、MOF のさらなる可能性として分離および精製用途への応用があります。分離の難しい化合物の場合、多くは蒸留もしくはある 1 つの成分から除去の容易な別の成分への変換など、多量のエネルギーを要するプロセスが用いられます。これらのプロセスを単純化することで、エネルギー資源の大幅な節約に結びつく可能性があります。したがって、本稿では次に、エネルギー用途および燃焼排ガスからの CO₂ の分離の観点から MOF の利用について議論します。

水素貯蔵

初期の頃、室温にて高レベルの水素を MOF に貯蔵した報告は大きな関心を集めました。これら初期の研究成果についてはその再現が困難であったために、その後、極低温における貯蔵研究への移行が進みました。現在、極低温水素貯蔵は MOF-177 を含むさまざまな MOF について研究され¹³、77 K (-196°C) 約 55 bar で 7.5 重量%の水素が可逆的に吸蔵されることが報告されています。図 4 は、高圧水素貯蔵の点で MOF-177 が他の MOF より優れていることを示しています⁸。この値は、水素貯蔵システムに関する DOE の最終目標である 7.5% (2009 年に改定) にはまだはるかに及びませんが¹⁴、それでも、物理吸着材料での最大の過剰水素吸蔵量 (excess hydrogen uptake)²⁵ の 1 つです。高表面積 MOF は一般に水素貯蔵容量が大きい傾向にありますが、UMCM-2 の場合のように³、高表面積であれば常に大量の水素を吸蔵できるとは限りません。この MOF の BET 表面積は、すでに報告されている全物質中最大の 5,200 m²/g ですが、6.9 重量%という過剰水素質量吸蔵量は MOF-177 に及びません。この結果は、MOF についてまだ完全には理解されていない細孔の体積、形状、および/またはその他の特徴と関係している可能性があります。このように、MOF の水素貯蔵容量を現状より合理的に向上させるには、まだ大きな課題と可能性が残されています。

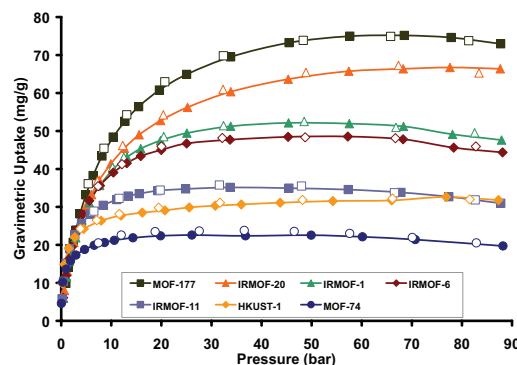


図 4. さまざまな MOF の水素貯蔵量。塗りつぶした記号は吸着データを、白抜き記号は脱離データを示します。米国化学会の許可を得て引用。

多くの研究が、高表面積である点と吸着脱離の可逆性を維持しながら水素に対する MOF の親和性を増大させることに焦点が当てられています。この場合、水素親和性の増大には必然的に水素吸着熱の上昇が伴うと考えられます。物理吸着材料における吸着熱を支配する要因はよく理解されていませんが、小さな細孔や、細孔の形状（円筒、長方形、その他）、および配位不飽和な金属中心が要因として挙げられ、それぞれが強固な水素結合を促進する可能性があると考えられます。最近まで、biphenyl-3,5,3',5'-tetracarboxylic acid から合成される Cu 系 MOF である MOF-505 が、77 K、1 気圧で最大の容量を持つ低圧水素吸蔵材料（2.6 重量%）として報告されており、高い水素吸着熱と強い水素親和性を示します¹⁵。もう 1 つの Cu 系材料である UMCM-150 の水素吸着熱は、この材料より低い 7.3 kJ/mol です。しかし、MOF-505 を大幅に超える高表面積を持つため、77 K、1 bar で 2.1 重量%という非常に高い過剰質量水素吸蔵量を示します¹⁰。MOF-74 とその Co、Ni、および Mg 系類似化合物¹⁶ は、すべて 2,5-dihydroxyterephthalic acid (Aldrich 製品番号 382132) を使用して合成され、配位不飽和な金属中心を持つ小さな円筒状の細孔を備えています。これらの物質はまた、77 K、1 気圧で高い水素吸着熱を持つことも知られていますが^{17,18}、一般に表面積が比較的低いため、その特性は制限されます⁸。Hupp らは、1,2,4,5-tetrakis(4'-carboxyphenyl) benzene (Aldrich 製品番号 715298) と 3-di(4-pyridyl)-2,3-butanediol (Aldrich 製品番号 43653) を柱とする Zn 系 MOF を、リチウムまたはマグネシウムイオンによって改質することで親和性と水素吸蔵量を増加させました。しかし残念ながら、これらの材料の表面積は約 800 m²/g という低い値しか示しませんでした¹⁹。

なお注意しなければならないのは、低圧力領域における水素親和性を高めることは、最終的にはあまり効果が得られないかもしれないという点です。つまり、貯蔵システムの動作圧力が1気圧未満になる可能性は低いいため、基本的にこの圧力未満で吸蔵したガスは実際には供給(利用)できないガスになります。

メタン貯蔵

圧縮天然ガス(CNG: compressed natural gas)自動車は、今日その利用がすでに始まっています。CNG車の燃料タンクのガス(メタン)圧力は、3,600 psi (248 bar, 2.48×10^7 Pa)に達します。同じ経済的エネルギー出力をもち、より貯蔵と輸送の安全性を改善するために、DOEはメタン貯蔵について35 bar以下で180 v(STP)/v (v(STP)=メタンの標準温度および圧力における体積、v=吸着材の体積)という目標を設定しています²⁰。IRMOF(isoreticular MOF)シリーズ²¹の多くのMOF、すなわち同じ金属クラスターを持ち、直線状の有機リンカーの種類が異なるZn系MOFが、メタン貯蔵用として評価されました。その結果、36気圧でIRMOF-6($155 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$)は、MOF-5($135 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$)とIRMOF-3($120 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$)を上回り、このシリーズで最高の値を示しました。IRMOFシリーズに最大30 barまでの圧力で吸着したメタンのラマンスペクトルを調べた結果、有機リンカーの違いだけが、メタンの吸着親和性に大きな影響を及ぼすことが明らかになっています²²。最近、Zhouは、アントラセン誘導体リンカーを持つCu-MOF、PCN-14が高いメタン吸蔵量を持つことを報告しています(メタンの絶対吸着容量は、35 bar、290 Kで230 v/vと推定されています)²⁰。この成果は素晴らしいものではありますが、一方でこの物質がDOEの目標を超えた理由の1つが結晶密度とかさ密度の違いによるものではないかとの報告がされています²³。

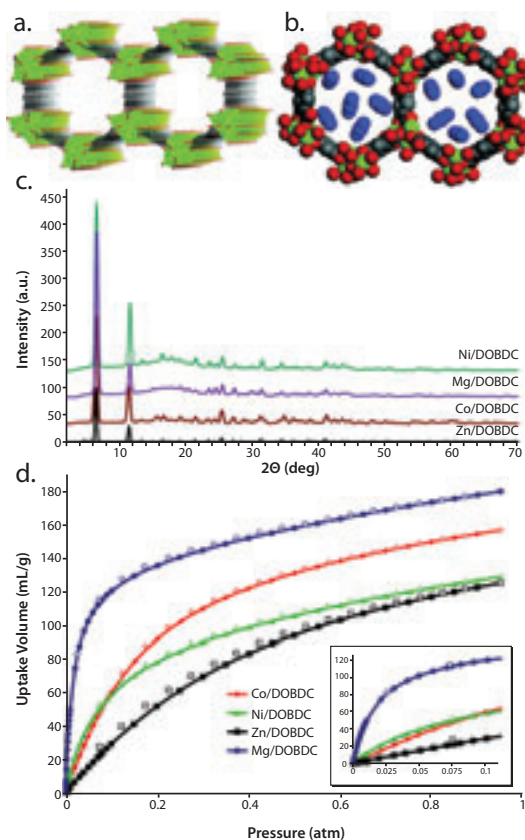


図5. a) MOF-74類似化合物の構造、b) CO₂分子を含んだMOF-74類似化合物の構造、c) MOF-74類似化合物の粉末X線パターン、d) MOF-74 (Co^{II}、Ni^{II}、Mg^{II}、およびZn^{II})類似化合物の低圧における二酸化炭素吸着量。米国化学会の許可を得て引用。

二酸化炭素の吸蔵

代替エネルギーに対する世界的な注目の高まりにもかかわらず、

二酸化炭素の排出問題はますます深刻化しています。たとえば、メタンガスを1次燃料源として組み込んでも、その燃焼副産物としてCO₂が依然として排出されます。現在、CO₂の単一排出源として最大のものは発電所であり、1気圧で約15%のCO₂濃度の燃焼排ガス(燃焼煙の排出)が発生しています。CO₂の貯蔵はあまり難しい課題ではありませんが、燃焼排ガス流からのCO₂分離は深刻な問題であり、何らかの地質学的隔離技術が効果的に実施される前に、高CO₂親和性材料の開発によって対処しなければなりません。最近我々は、Zn系材料であるMOF-74とそのCo、Ni、およびMg系類似化合物を低圧におけるCO₂吸蔵に使用した場合、MOF-74のMg系類似化合物(Mg/DOBDC)が、1気圧、室温で約35重量%のCO₂を吸蔵することを明らかにしました¹⁶(図5)。この値は、同じ条件下でゼオライト13X(モレキュラーシーブ13X)を含む他のどの物理吸着材料よりも著しく高い値です。我々の報告の後、Blom、Dietzel、およびその共同研究者がこの結果を確認し、CO₂分子がMOF-74のNi系類似化合物の金属中心に結合していることを示すX線結晶構造データを報告しました²⁴。燃焼排ガス中に他の成分が存在するような場合にもこのような吸蔵反応を達成できる技術の開発が、アミンによる化学吸着に基づいた既存の吸蔵技術の置き換えを考える上で最終的に必要となります。

まとめ

配位ポリマーの一種である金属有機構造体は、多くの代替エネルギー用途で利用される非常に有用な新規化合物です。MOFは簡単な合成方法を用いて容易に調製可能であり、目的に合わせた高表面積材料を手に入れることができます。また、現在のMOF技術を基に、水素とメタンについてそれぞれ極低温および室温貯蔵の基準が設定されています。さらに、MOFを使用した化合物分離という新たな技術の可能性によって、クリーンな代替エネルギーを供給できる見通しが開けます。

References:

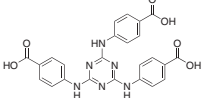
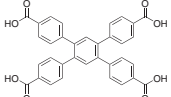
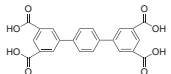
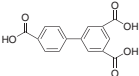
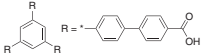
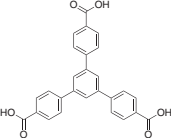
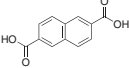
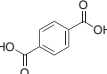
- (1) For a review issue regarding MOF applications see: *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1201.
- (2) Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 677, and references therein.
- (3) Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4184.
- (4) Wang, Z.; Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 296.
- (5) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, 402, 276.
- (6) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, 283, 1148.
- (7) Chae, H. K.; Siberio-Pérez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **2004**, 427, 523.
- (8) Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494.
- (9) Hafizovic, J.; Bjørger, M.; Olsbye, U.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Prestipino, C.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3612.
- (10) Wong-Foy, A. G.; Lebel, O.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15740.
- (11) Wang, X.-S.; Ma, S.; Sun, D.; Parkin, S.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16474.
- (12) Lin, X.; Telepeni, I.; Blake, A. J.; Dailly, A.; Brown, C. M.; Simmons, J. M.; Zoppi, M.; Walker, G. S.; Thomas, K. M.; Mays, T. J.; Hubberstey, P.; Champness, N. R.; Schröder, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2159.
- (13) Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1294.
- (14) Department of Energy, *DOE Targets for On-Board Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf. DOEの水素貯蔵(システム)目標とは、タンクや安全装置、バルブ、レギュレータなどを含めた水素貯蔵システム全体の重量に対する水素吸蔵量です。
- (15) Chen, B.; Ockwig, N. W.; Millward, A. R.; Contreras, D. S.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 4745.
- (16) Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10870, and references therein.
- (17) Liu, Y.; Kabbour, H.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Ahn, C. C. *Langmuir* **2008**, 24, 4772.
- (18) Zhou, W.; Wu, H.; Yildirim, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15268.
- (19) Mulfort, K. L.; Farha, O. K.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3866.
- (20) Ma, S.; Sun, D.; Simmons, J. M.; Collier, C. D.; Yuan, D.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1012.
- (21) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, 295, 469.
- (22) Siberio-Pérez, D. Y.; Wong-Foy, A. G.; Yaghi, O. M.; Matzger, A. J. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3681.
- (23) Sun, Y.; Liu, C.; Su, W.; Zhou, Y.; Zhou, L. *Adsorption* **2009**, 15, 133.
- (24) Dietzel, P. D. C.; Johnsen, R. E.; Fjellvåg, H.; Bordiga, S.; Groppo, E.; Chavan, S.; Blom, R. *Chem. Commun.* **2008**, 5125.
- (25) 「excess uptake」と「total uptake」について、文献13にて詳しい説明がされています。

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

金属有機構造体用有機リンカー化合物

金属有機構造体関連製品の最新リストは sigma-aldrich.com/alternative-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity (Assay) (%)	CAT. NO.
4,4',4''-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyltriimino)trisbenzoic acid		>95	719250-1G
2,5-Diaminoterephthalic acid		>95	717312-500MG
1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene		≥98	715298-1G
[1,1':4',1'']Terphenyl- 3,3'',5,5''-tetracarboxylic acid		>95	716502-500MG
Biphenyl-3,4',5-tricarboxylic acid		>95	714747-500MG
1,3,5-Tris(4'-carboxy[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzene		95	706884-500MG
1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzene		≥98	686859-1G
2,5-Dihydroxyterephthalic acid		98	382132-5G 382132-25G
2,6-Naphthalenedicarboxylic acid		99	523763-5G
2-Methylimidazole		99	M50850-100G M50850-500G
Imidazole		99	I202-1G I202-5G I202-100G I202-500G I202-2KG
Terephthalic acid		98	185361-5G 185361-100G 185361-500G
Trimesic acid		95	482749-100G 482749-500G

金属有機構造体用金属塩類

Name	Structure	Purity (Trace Metal Basis) (%)	CAT. NO.
Zinc nitrate hydrate	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.999	230006-25G 230006-250G
Nickel(II) nitrate hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.999	203874-20G 203874-100G 203874-500G
Magnesium nitrate hexahydrate	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.999	203696-10G 203696-50G
Copper(II) nitrate hydrate	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.999	229636-5G 229636-25G 229636-100G
Cupric nitrate hydrate	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	≥99.99	467855-50G 467855-250G
Cobalt(II) nitrate hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.999	203106-10G 203106-50G
Aluminum nitrate nonahydrate	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.997	229415-10G 229415-100G

金属有機構造体用溶媒

Name	Structure	Purity (Assay) (%)	CAT. NO.
N,N-Dimethylformamide		99.8	227056-100ML 227056-1L 227056-2L
N,N-Dimethylformamide		≥99.8	437573-4X4L 437573-18L
N,N-Diethylformamide		99	186317-25G 186317-100G

金属有機構造体 (Basolite™)

金属有機構造体関連製品の最新リストは sigma-aldrich.com/alternative-jp をご覧ください。

Name	BET Surf. Area (m ² /g)	Particle Dimension (μm)	CAT. NO.
Basolite A100	1100-1500	particle size distribution 31.55 (D50)	688738-10G 688738-100G 688738-500G
Basolite C 300	1500-2100	particle size distribution 15.96 (D50)	688614-10G 688614-100G 688614-500G
Basolite F300	1300-1600	-	690872-10G 690872-100G 690872-500G
Basolite Z1200	1300-1800	particle size 4.9 (D50)	691348-10G 691348-100G 691348-500G
Basosiv™ M050	400-600	-	713716-10G 713716-100G 713716-500G

Basosiv and Basolite is a trademark of BASF SE.

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com



持続可能エネルギー技術における金属有機構造体の用途

材料科学研究でお困りのことはございませんか？

Material Matters™

材料科学研究のための Aldrich 季刊テクニカルニュースレター

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- ナノ材料の応用最前線 (2-1)
- 有機エレクトロニクス (2-3)
- 3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1)
- ナノスケール表面改質 (3-2)
- 生体材料 (3-3)
- 代替エネルギー (3-4)
- ナノ材料とその合成方法 (4-1)
- 先端セラミック材料 (4-2)
- 有機および分子エレクトロニクス (4-3)
- 代替エネルギー 2 (4-4)



定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.com へ電子メールにてご連絡ください。

・本カタログに掲載の製品及び情報は2010年3月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。
最新の情報は、弊社Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格 (税別) です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみとして販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ

SAJ1192 2010.3

SIGMA-ALDRICH®