

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21223

研究課題名(和文)光電デバイスの反応活性化による低コスト・高性能ポリマー触媒の開発

研究課題名(英文)Development on low cost, high performance polymer catalyst for photovoltaics by catalytic activation

研究代表者

SEO HYUNWOONG (SEO, HYUNWOONG)

九州大学・システム情報科学研究院・助教

研究者番号：00618499

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：光電デバイスの従来の触媒材料は高コスト、希少性の明らかな限界がある。本研究は代替触媒材料として安価のポリマーを提案し、狭いポリマー/電解液界面を低い触媒活性の原因であることを究明し、界面の増加や反応の向上を研究した。ポリマー/電解液界面の増加のために、ポリマーにナノ材料を添加したポリマーナノコンポジットを対向電極に適用した。研究された15種のナノ材料中、TiO₂、Si₃N₄、SnO₂、Siの適用から従来の白金触媒以上の性能を得た。本研究の結果をもとに今後色素増感太陽電池の研究及び低価格化に大きく寄与することを期待する。

研究成果の概要(英文)：In photochemical photovoltaics, conventional catalytic materials have obvious limitations of high cost and scarcity. This study proposed a low cost polymer as an alternative catalytic material. Here, narrow interface between polymer and electrolyte was defined as a cause of low catalytic activity and the increase in the catalytic interface and catalytic activation were studied. To increase the polymer/electrolyte interface, a polymer nanocomposite which is composed of polymer and nanomaterials was applied to the counter electrode of dye-sensitized solar cell. 15 kinds of nanomaterials were tested for the counter electrode. As a result, the polymer nanocomposites containing TiO₂, Si₃N₄, SnO₂, and Si nanomaterials showed higher performance than the conventional Pt catalyst. Based on the results of this study, we expect to contribute to the future research and cost reduction of dye-sensitized solar cells.

研究分野：工学

キーワード：ポリマー 触媒 光電デバイス ナノ材料 反応活性化 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

次世代光電デバイスの一つである色素増感太陽電池は1991年最初に開発された以来、簡単でエコフレンドリーなプロセス、透明性、多様な色などのメリットをもとに注目されている。色素増感太陽電池は光電極と対向電極の間に電解液が入っているサンドイッチ構造で、対向電極は触媒として I_3^- イオンを還元させる重要な役割を果たす。これまでに炭化物、グラフェン、ポリマーなどが対向電極の触媒材料として研究されたが、高い触媒活性度の白金が依然として主な材料として使われている。しかし、白金の高コスト、希少性は解決しなければならない重要課題であり、安価の高性能の代替材料の開発が必要である。本研究では高価な白金触媒の代替材料としてポリマーを提案する。低コストのポリマーはより価格競争力のある色素増感太陽電池が実現できるが、白金より触媒活性度が低い短所がある。図1の白金とポリマー触媒を用いた色素増感太陽電池のサイクリックボルタムメトリーで、ポリマー触媒は白金に比べて低い触媒反応(低い負ピーク値)の活性度を示している。触媒材料の低い反応活性度は図2のように電子輸送のボトルネックを起こす原因となって光電変換効率の低下をもたらす。しかし、ポリマー触媒の活性度が向上すれば、電子輸送のボトルネックが解決され、白金触媒以上の効率が期待される。そこで、申請者はポリマー触媒の反応活性度を高める研究を着想した。

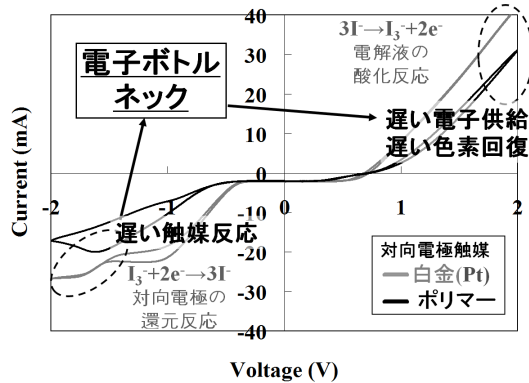


図1. 白金とポリマーの触媒特性比較

2. 研究の目的

本研究の目的は、光電デバイスへの応用が期待される新しいポリマー触媒の電子輸送のボトルネックを解明し、ポリマー触媒の活性度を大幅に向上することである。このために、ポリマー触媒の活性度を多角的アプローチで化学的・電気的に定量測定・解析する。最終的に図3のように電子輸送のボトルネックを解決し、高コスト・希少元素である白金触媒を超える低コスト・高性能ポリマー触媒を実現する。現在増感太陽電池の実用化の最も大きな課題は長期信頼性と製造コストである。本研究のポリマー触媒は従来の高価な

白金触媒を代替することにより製造コストを大幅に下げ、現在のコスト問題を解決する。

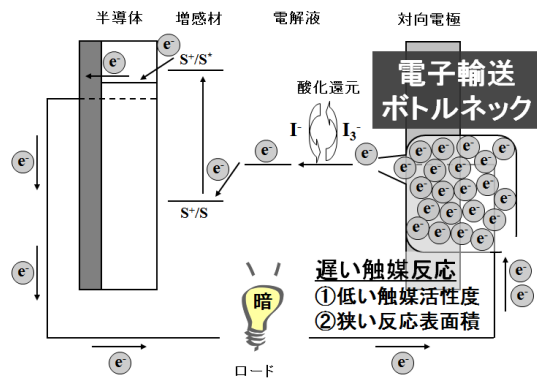


図2. ポリマー触媒の低い触媒活性による電子輸送のボトルネック

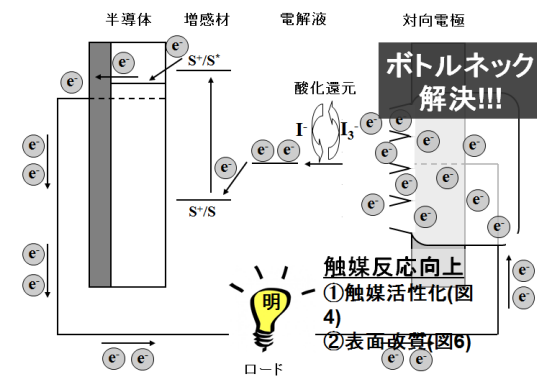


図3. ポリマー触媒の触媒活性の向上による電子輸送のボトルネックの解決

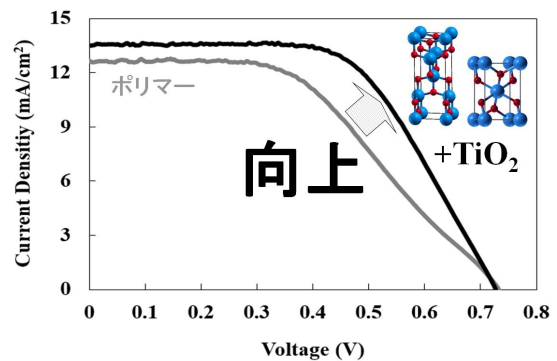


図4. ナノ材料の追加によるポリマー触媒を用いた色素増感太陽電池の電流電圧特性の変化

3. 研究の方法

触媒反応の活性化は触媒自体の活性度を向上させる方法と反応表面積の増加によって触媒反応を向上させる方法がある。本研究では2つのアプローチをすべて研究することにより、従来白金触媒を超える新しいポリマー触媒を開発する。

(1) ポリマー材料の触媒活性度の向上

ポリマーは従来の触媒材とは違って、添加材料によって導電性や反応活性度などの特性が変わる。本研究では様々な半導体材料を用いてポリマー触媒の反応活性度を向上させる。

従来の色素増感太陽電池材料と物理的、化学的に反応せず、触媒特性を向上させるポリマー材料を探すのが核心である。図4のように予備実験から触媒特性の向上が確認されたTiO₂の効果を極大化して触媒反応やデバイスの効率を向上させることはもちろん、TiO₂とポリマーの反応に対する物理的、化学的、電気的分析を通じて触媒活性化過程を明確にする。また、ポリマーと他の半導体材料の合成を通じて高い活性度の新しい触媒も研究する。

(2) 対向電極の表面改質

対向電極の上にポリマーをスピンコーティングすると非常に平坦な触媒電極が作られる。図5のように原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)で、表面荒さ(root mean square roughness) 10.03nmの平坦な触媒の電極が確認された。反応表面積の増加のための表面改質として、図6のような表面エッチングを導入する。エッチングされた電極は平坦な電極に比べて表面積が大きく増加する。これにより、表面での触媒反応も非常に活性化され、より早く電子供給が行ってポリマー触媒によって発生した電子渋滞を解決することができる。

触媒特性が向上したポリマー材料と構造が改善された対向電極の組み合わせを通じて対向電極での触媒反応を従来の白金触媒以上に向上させることができ、新しい触媒を用いた色素増感太陽電池から従来の最高効率以上の効率を達成する。

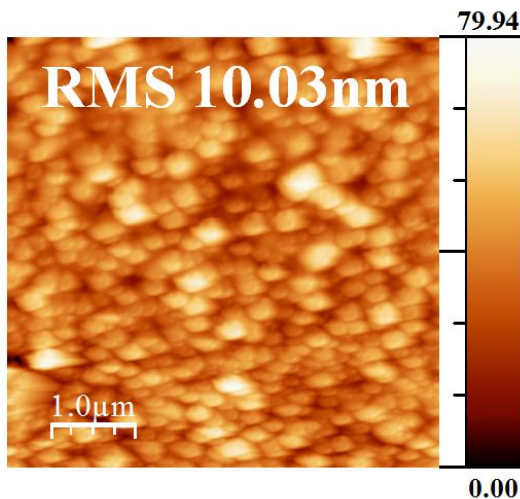


図5. ポリマー触媒表面の原子間力顕微鏡イメージ

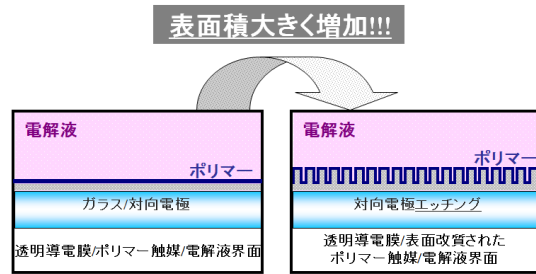


図6. 表面改質(エッチング)によるポリマー触媒/電解液界面の増加

4. 研究成果

(1) TiO₂の触媒特性向上

ここでは、予備実験の結果をもとに、TiO₂ナノ粒子によるポリマー触媒の活性化に関するより具体的な研究を行った。まず、添加されるTiO₂ナノ粒子の量によるポリマー触媒の表面変化を確認した。図7のようにポリマー触媒の表面荒さはTiO₂ナノ粒子の量の増加によって線形的に増加し、触媒反応界面の増加が予想された。

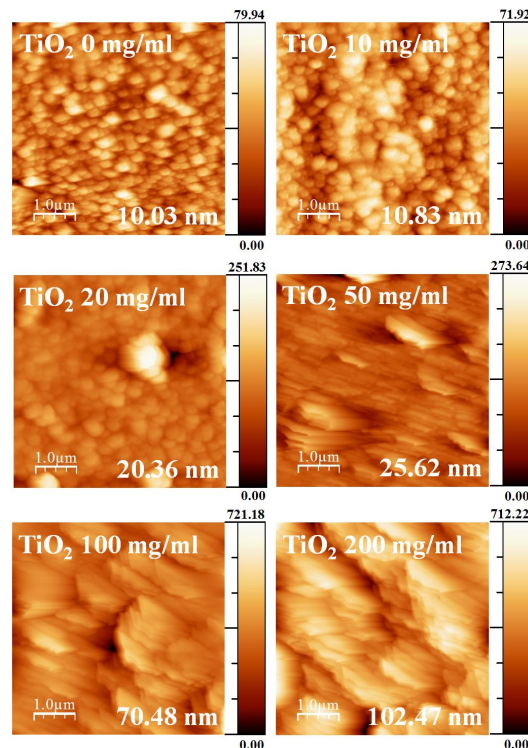


図7. TiO₂ナノ粒子の量の変化によるポリマー膜の原子間力顕微鏡イメージ

また、ラマン分光法(Raman spectroscopy)を利用し、TiO₂ナノ粒子の添加によるポリマーの物性変化を確認した。図8のようにTiO₂ナノ粒子の添加後、1440 cm⁻¹波数付近のピークのずれが確認された。これはポリマー構造がベンゾイド(Benzoid)構造からクイノイ

ド(Quinoid)構造に変化したということである。この構造変化はポリマー膜で電子移動の向上をもたらす。TiO₂ ナノ粒子の添加によるポリマー/電解液界面の増加は対向電極での触媒反応を向上させ、**図 9** のサイクリックボルタンメトリーで負ピーク値の増加からこれを確認した。結果的に、向上した触媒反応によってポリマー触媒を用いた色素増感太陽電池の光電変換効率は 5.19% から 8.27% に向上し、この効率は白金触媒を用いた従来の色素増感太陽電池の効率(7.59%)より高かった。**(図 10)**

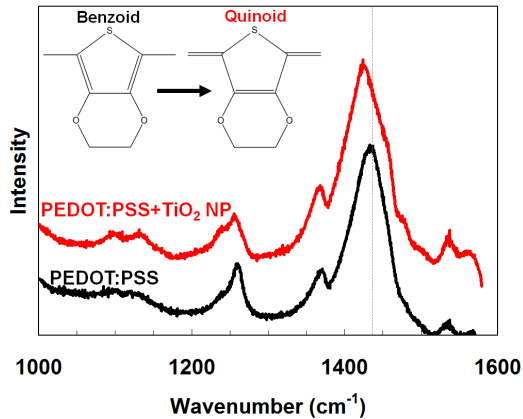


図 8 . TiO₂ ナノ粒子の有無によるラマンスペクトル

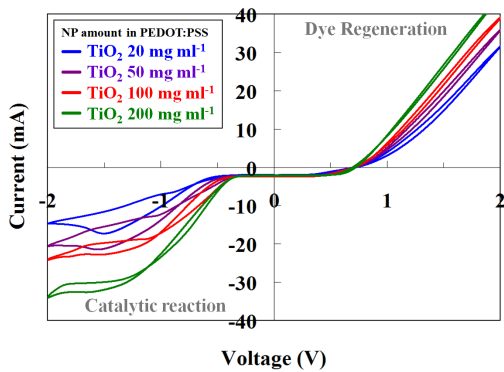


図 9 . TiO₂ ナノ粒子の量によるポリマー触媒のサイクリックボルタンメトリー

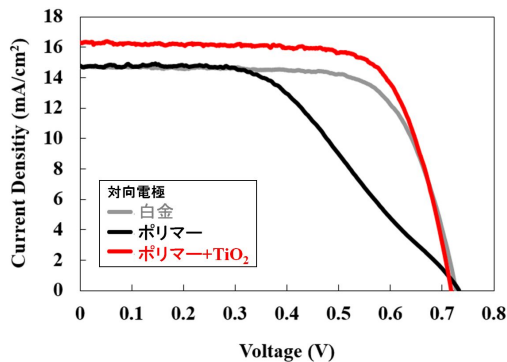


図 10 . 対向電極による光電変換特性

(2)他のナノ材料の研究

TiO₂ ナノ粒子による触媒特性の向上を確認した後、他のナノ材料も研究した。Al₂O₃、ZrO₂、Si₃N₄、V₂O₅、WO₃、ZnO、SnO₂、SiO₂、TiN、MnO₂、Fe₂O₃、MoO₃、SeO₂、Si など多様なナノ材料がポリマー触媒に適用された。TiO₂ の場合と同様に、ナノ材料の添加によるラマン分光を測定し、**(図 11)** サイクリックボルタンメトリーから触媒活性を比較した。SiO₂ ナノ粒子を添加した場合、ポリマーのラマンピークがなくなって物性が変わったことを確認しており、一部のナノ材料は強酸のポリマーと激しく反応して硬貨したため、対向電極にてきようできなかった。結果的に、Si₃N₄、SnO₂、Si ナノ粒子の添加によって触媒特性向上の効果を確認し、白金触媒を用いた色素増感太陽電池の光電変換効率と同等、あるいはそれ以上の効率を示した。**(図 12)** Si ナノ粒子の場合、より具体的なナノ粒子添加の効果を研究するため、粒子サイズ、添加量を変化させ、同一材料でナノ粒子のサイズによる触媒特性変化も研究された。

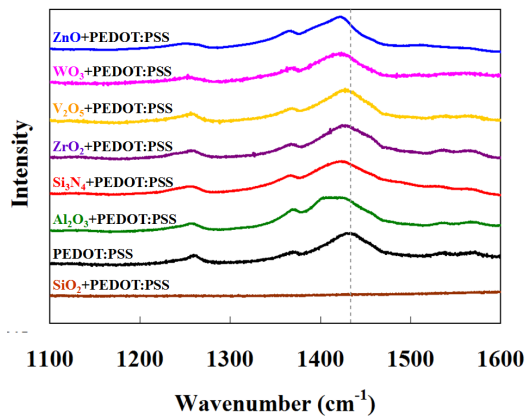


図 11 . ナノ材料によるポリマーのラマンスペクトル

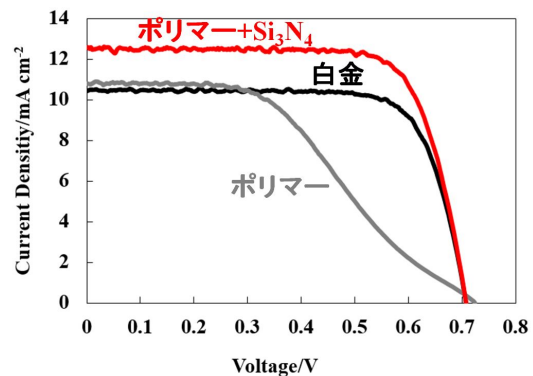


図 12 . 対向電極による光電変換特性

(3)対向電極の表面改質

透明導電膜のエッチングによる界面の増加や触媒特性の向上効果も研究された。エッチングのために Ti 基板を電極として使用し、**図 13** のように表面エッチングによって反応

界面が増加したことを確認した。増加した反応界面による触媒反応の向上を確認したが、白金触媒を用いた色素増感太陽電池より低い効率を示して、ナノ材料の適用程度の効果を得ることはできなかった。(図 14)

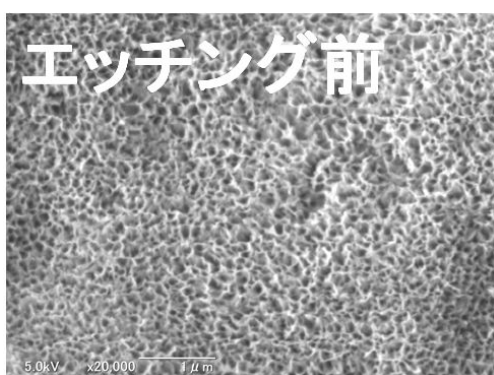
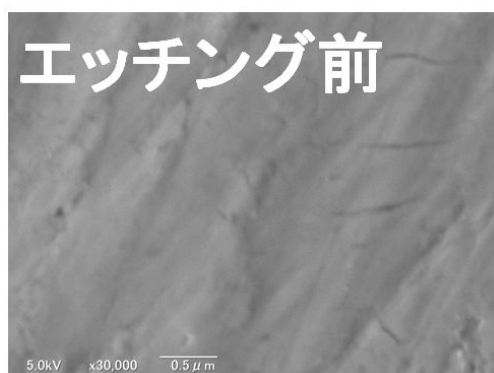


図 13 . エッチング前後の Ti 基板の表面の走査型電子顕微鏡イメージ

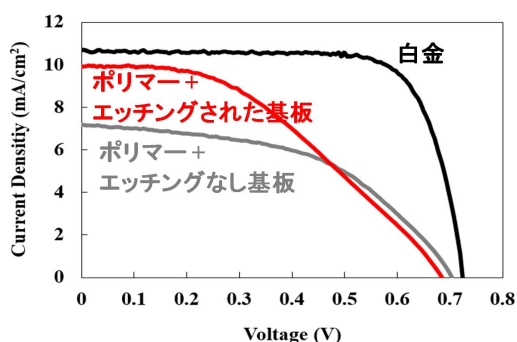


図 14 . 対向電極による光電変換特性

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Hyunwoong Seo, Min-Kyu Son, Shinji Hashimoto, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani, Surface Modification of Polymer Counter Electrode for Low Cost Dye-sensitized Solar Cells, *Electrochimica Acta*, 査

読有、210 巻、2016、880 - 887
DOI:10.1016/j.electacta.2016.06.020

Hyunwoong Seo, Sang-Hun Nam, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani, Jin-Hyo Boo, Effect of Sulfur Doped TiO₂ on Photovoltaic Properties of Dye-sensitized Solar Cells, *Electronic Materials Letters*, 査読有、12 巻、2016、530 - 536
DOI:10.1007/s13391-016-4018-8

Hyunwoong Seo, Min-Kyu Son, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani, Polymer Counter Electrode of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) Containing TiO₂ Nano-particles for Dye-sensitized Solar Cells, *Journal of Power Sources*, 査読有、307 巻、2016、25 - 30 DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.12.112

[学会発表](計 12 件)

Hyunwoong Seo, 色素増感太陽電池の触媒としてのポリマーナノコンポジット、応用物理学会春季学術講演会、20170316、パシフィコ横浜(神奈川・横浜)

Hyunwoong Seo, Stability issue of photochemical photovoltaics: UV and humidity, 4th Korea-Japan Joint Symposium on Advanced Solar Cells, 20170210、九州大学(福岡・福岡)

Hyunwoong Seo, Catalytic characteristics and photovoltaic application of polymer nano-composite, 応用物理学会九州支部学術講演会、20161204、対馬市交流センター(長崎・対馬)

Hyunwoong Seo, Low cost dye-sensitized solar cells based on polymer composite catalyst, 26th International Photovoltaic Science and Engineering, 20161026、シンガポール(シンガポール)

Hyunwoong Seo, Catalytic Activation of Polymer Composite Catalyst for Photochemical Solar Cells, 67th annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 20160823、ハーグ(オランダ)

Hyunwoong Seo, 色素及び量子ドット増感太陽電池の電解液に適用可能なポリマー触媒、第 7 回薄膜太陽電池セミナー、20160314、山形大学(山形・米沢)

Hyunwoong Seo, Hybrid counter electrode of photochemical solar cells for iodine and polysulfide redox systems, The 3rd Korea-Japan Joint Symposium on Advanced Solar Cells, 20160217、江原(韓国)

Hyunwoong Seo, Stable and low cost polymeric catalyst for dye-sensitized

solar cells、Energy, Materials, and Nanotechnology Photovoltaics Meeting 2016、20160119、香港(中国)

Hyunwoong Seo、Photovoltaic potentials of nano-particles based on advanced plasma processes、25th annual Meeting of MRS-J、20151208、横浜開港記念会館(神奈川・横浜)

Hyunwoong Seo、Catalytic Activation in Polymeric Counter Electrode of Dye-sensitized Solar Cells by Surface Modification、25th International Photovoltaic Science and Engineering、20151117、釜山(韓国)

Hyunwoong Seo、Novel polymer counter electrode of dye-sensitized solar cells、66th annual Meeting of the International Society of Electrochemistry、20151005、台北(台湾)

Hyunwoong Seo、Catalytic enhancement on polymeric counter electrode of Si quantum dot-sensitized solar cells、10th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering、20150922、濟州(韓国)

〔その他〕

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K004397/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徐 鉉雄 (Hyunwoong, Seo)

九州大学・システム情報科学研究所・助教

研究者番号： 00618499