

平成 22 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20710093
 研究課題名（和文） 自己テンプレート法を用いたナノ構造制御による酸化亜鉛色素増感型太陽電池の開発
 研究課題名（英文） Development of dye sensitized solar cells using ZnO by nanostructure control based on self template method
 研究代表者
 細野 英司（HOSONO EIJI）
 独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究員
 研究者番号：80462852

研究成果の概要（和文）：本研究では、ZnOのナノ構造を制御し、色素増感型太陽電池用の電極として適した構造を作製することで、変換効率の向上を目指した。ナノ構造制御の手法として自己テンプレート法を用いたナノ構造制御を行うことが大きな特徴である。自己テンプレート法とは、ナノ構造体形成物質として、金属有機塩の豊富な種類と多様な分子性結晶構造に注目し、金属塩を析出させ、その結晶構造に由来するナノ構造制御を行い、これを熱処理することによって金属塩の構造を維持したナノ結晶多孔質酸化物を得る手法である。この手法により、ZnOナノ構造体を作製した。自己テンプレート法によって得られた多孔質膜を用いた色素増感型太陽電池により、TiO₂にはまだ及ばないが、ZnOを用いた太陽電池としては比較的高い変換効率を達成している。今後、さらなるナノ構造制御を進めると共に、色素、電解液等の研究と合わせることで、変換効率の向上が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this work, the increasing of a conversion efficiency of dye sensitized solar cell (DSSC) based on the nanostructure control of ZnO for DSSC is studied. For nanostructure control, the self template method is used. The nanostructure control of metal-organic salts, which include many kinds of crystal structure, results in formation of metal oxide nanostructure by pyrolysis reaction. The metal oxides are constructed by nano particles and many pores. The ZnO nanostructure is fabricated by this method and used for DSSC. The efficiency is relatively high as the ZnO DSSC, although that efficiency is lower than that of TiO₂. Further study of nanostructure control, dyes, and electrolyte will improve the efficiency.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：自己テンプレート法、ZnO、色素増感型太陽電池、ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

現在、TiO₂を用いた色素増感型太陽電池を用いた研究が盛んに行われている。ZnOを用いた色素増感型太陽電池は、そのバンド構造から、TiO₂と同等の高い変換効率が期待されている。しかしながら、これまでの変換効率はTiO₂を用いた場合に比べて、大きく劣っていた。本研究では、ZnO電極のナノ構造を制御することによりZnOを用いた色素増感型太陽電池に最適な電極構造の作製と共に、ZnOに適した増感色素を用いることで、TiO₂に代わる高効率太陽電池の開発を行う。

世界での産業の発展に伴い、化石燃料の消費が増加し、CO₂の排出量の増加や原油価格の高騰などの環境・エネルギー問題を克服しなければ、持続的発展可能な産業は実現しない状況となっている。その中で、太陽光という自然エネルギーを高効率で利用することができる太陽電池の開発が非常に注目されている。太陽光発電としてシリコンを用いた太陽電池が世界的に普及しつつあるが、更なるシリコン太陽電池の普及拡大を考えると、原料となるシリコンの供給不足が懸念されている。そのため太陽電池の普及拡大のためには、シリコンを用いない太陽電池の開発が必須であり、その中でも低コストで作製可能である色素増感型太陽電池への期待は高まっている。これまでの研究としては、主として電極にTiO₂を用いた報告が世界中で多数報告されている。しかしながら、その変換効率は1991年に10%が報告されるも、現在の最高効率は11%であり、非常に多くの研究にもかかわらず、その効率は大きく向上していない。

本研究の提案者は、これまで、溶液合成法もしくは化学溶液析出法を用いて種々の物質のナノ粒子、ナノ構造体を作製してきた。電気化学エネルギー材料の特性向上のためには、界面反応場の増大、界面反応の高効率化、電子伝導性の向上が必須だからである。その中でも自己テンプレート法という独自の技術を開発し、色素増感型太陽電池をはじめ、種々のデバイスに応用してきた。提案者は、ナノ粒子によって構成される特徴的な形状物が微細空間内に配列しているものが、界面反応場の面積を飛躍的に増大させるという目的に叶った電気化学エネルギー材料のナノ構造であると捉えた。一方、これまでの水溶液中での化学溶液析出法により、直接基板上に金属酸化物膜を作製する方法は、低コスト作製法として期待されているが、生成する酸化物の結晶構造に基づいた結晶成長を行うため、ナノ構造を制御し、高表面積を有

するデバイスに適した膜の作製は困難であった。ナノ構造体形成物質として、提案者は、金属有機塩の豊富な種類と多様な分子性結晶構造に注目した。金属塩を析出させ、その結晶構造に由来するナノ構造制御を行い、これを熱処理することによって金属塩の構造を維持したナノ結晶多孔質酸化物を得ることができれば、デバイスの性能向上のための新たなナノ構造作製技術となると考えたのである。具体的には、層状金属水酸化物を自己テンプレート形成体として利用し、ナノシートおよびナノニードル構造などの特異な形態を有する種々の多孔質膜を作製し、これを自己テンプレート法と名づけた。

それらの研究の中で、水酸化亜鉛ナノシートを基板上に直立させ、比較的低温な熱処理を行うことにより、水酸化亜鉛のナノシート形態を維持しつつ、一枚のナノシートはナノ結晶とメソポーラスによって構成されるZnOナノ結晶膜の作製を行った研究では、色素増感型太陽電池の電極として用いることによって3.9% (Ru色素利用) という変換効率を達成した。これは、ナノシートが直立する特異なナノ構造を作製することにより、電解質の移動、電子伝導が効率よく行われたためであると考えられる。約4%の変換効率は、ZnOを用いた色素増感型太陽電池の論文として報告されている中では、高い値であり、ZnOを用いた太陽電池の可能性を大いにアピールする報告であり、ナノ構造制御の重要性を示す結果であった。

2. 研究の目的

ZnOを用いた太陽電池の報告は、TiO₂を用いたもの比べて驚くほど少ない。これは、その変換効率の低さから、多くの研究者たちの中で避けられてきた材料であるからである。ZnOを用いた場合、バンド理論から考えると、伝導帯下端の位置からは、TiO₂と同等の電圧を得ることは可能であり、さらには、電子の移動度はTiO₂よりも10⁷程度も大きいことから、抵抗も小さく大きな電流値を得られることから、TiO₂を上回る変換効率を実現することは可能であると考えられる。また、TiO₂よりも低温で焼結することも可能である。現在、TiO₂を用いた高効率太陽電池は比較的高い温度での熱処理が必要とされ、耐熱性にすぐれたネサガラス (FドープSnO₂) を用いているため、透明導電性基板の電池全体に占めるコストの割合が高い。そこで、耐熱性を考慮から外すことができるZnOを用いれば、価格の安い透明導電性基板の使用が可能となり、高い変換効率を有する太陽電池

をより低コストで作製することができると考えられる。ZnO を用いた太陽電池の開発は、そのポテンシャルの高さにもかかわらず、未発展の分野であり、基礎的研究を行うことで、環境・エネルギー問題の克服にも大いに寄与できると考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、ZnO のナノ構造を制御し、色素増感型太陽電池用の電極として適した構造を作製することで、変換効率の向上を目指した。ナノ構造制御の手法として自己テンプレート法を用いたナノ構造制御を行うことが大きな特徴である。自己テンプレート法とは、ナノ構造体形成物質として、金属有機塩の豊富な種類と多様な分子性結晶構造に注目し、金属塩を析出させ、その結晶構造に由来するナノ構造制御を行い、これを熱処理することによって金属塩の構造を維持したナノ結晶多孔質酸化物を得る手法である。この手法により、ZnO ナノ構造体を作製した。

4. 研究成果

(1) : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と尿素を所定の濃度で水へ溶解させ、これに FTO 電極を浸し、60 で 2 日静置することによって、水酸化炭酸亜鉛膜 (LHZA) を得るといふ化学溶液析出法 (CBD) を行った。得られた LHZA 膜を熱処理することにより ZnO 膜を得た。得られた ZnO 膜に有機色素である D-149 色素を所定の時間吸着させ、I-V 特性を評価した。

ZnO と有機色素を用いた系で、ZnO を用いた色素増感型太陽電池としては比較的高い変換効率である約 4% の値を示すことができた。

(2) : 酢酸亜鉛二水和物 (0.3M) およびペンタデカフルオロオクタン酸アンモニウム (0.2M) をメタノールに溶解させた。これにガラス基板を入れて化学溶液析出法を行った。

図 1 に作製された LHZA ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) および新規層状水酸化亜鉛ナノシート膜の XRD パターンを示す。約 6 度の LHZA の (001) (図 1(a)) が新規層状水酸化亜鉛ナノシート (図 1(b)) においては約 4 度へと低角度側にシフトしていることが分り、ペンタデカフルオロオクタン酸が Zn-OH の層間にインターカレートされたことが示唆される。

FT-IR 測定からは、 CH_3COO 基および $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{OO}$ 基の存在が確認され、TG-DTA 測定による熱分解挙動および重量減少の割合から、作製された新規層状水酸化亜鉛ナノシートは、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_1(\text{C}_8\text{F}_{15}\text{OO})_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であると考えられ、通常の LHZA の二つの CH_3COO

基の一つが $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{OO}$ 基に交換されたといえる。 CH_3COO 基よりも分子鎖の長い $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{OO}$ 基へと交換された結果、層間が広がり、XRD の層間に由来されるピークが高角度側にシフトしたと考えられる。

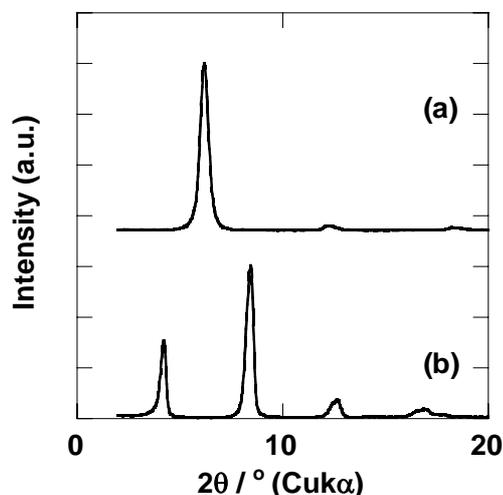


図 1 ナノシート膜の XRD パターン

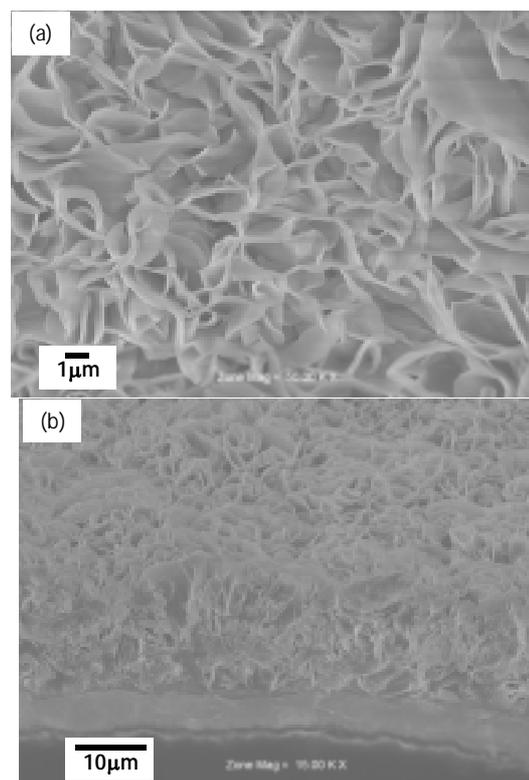


図 2 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_1(\text{C}_8\text{F}_{15}\text{OO})_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 膜の SEM 像

図 2 に $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_1(\text{C}_8\text{F}_{15}\text{OO})_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 膜の SEM 像を示す。図 2(a) の膜を真上から観察した像では、ナノシートおよびその間の空隙を確認することができ、傾斜させて観察し

た図 2(b)の断面像からは、膜の下部は緻密な構造であるが、膜の上部は直立方向へとナノシートが直立方向へランダムに成長していることが分る。

ペンタデカフルオロオクタン酸を層間へ挿入することに成功し、 $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_1(C_8F_{15}OO)_1 \cdot 2H_2O$ というこれまでに作製してきた層状水酸化亜鉛の一つである、 $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ よりも層間を広げた、新規ナノ構造体の作製に成功し、新たな自己テンプレートの候補を得るに至った。

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2件)

Xiao-Feng Wang, Osamu Kitao, Eiji Hosono, Haoshen Zhou, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki, TiO₂- and ZnO-based solar cells using a chlorophyll a derivative sensitizer for light-harvesting and energy conversion, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 210, 2009, 145-152

Eiji Hosono, Yosuke Mitsui and Haoshen Zhou, Metal-free organic dye sensitized solar cell based on perpendicular zinc oxide nanosheet thick films with high conversion efficiency, Dalton Transactions, 40, 2008, 5439 - 5441

[学会発表](計5件)

細野英司、齋藤達也、松田弘文、藤原忍、市原正樹、周豪慎、化学溶液析出法による $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)(C_8F_{15}OO) \cdot 2H_2O$ ナノシート膜の作製、日本セラミックス協会 2010 年会, 2010 年 03 月 23 日, 東京農工大学 (小金井キャンパス)

細野英司、松田弘文、藤原忍、市原正樹、周豪慎、化学溶液析出法による配向性ナノシート膜の作製、第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 2010 年 01 月 12 日, 沖縄コンベンションセンター

Wang Xiao Feng, 北尾 修, 細野英司, 周豪慎, 民秋 均, 佐々木真一, クロロフィル増感太陽電池, 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月 29 日, 京都大学吉田キャンパス

Eiji Hosono, Yosuke Mitsui and Haoshen Zhou, High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells by Metal-Free Organic Dye and Perpendicular ZnO Nanosheet Thick Film, 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2008 年 07 月 28 日, Sydney

6. 研究組織

(1) 研究代表者

細野 英司 (HOSONO EIJI)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究員

研究者番号: 80462852

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: