

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 26 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009 ～ 2012

課題番号：21350079

研究課題名（和文） 連続ナノ細孔中での分子拡散工学と界面分子工学を融合した  
新光電変換素子の提案研究課題名（英文） Proposal of photoelectric conversion device structures fabricated  
by merging molecular diffusion engineering in continuous nanopores and photoelectron  
conversion interface engineering

研究代表者

早瀬 修二（SHUZI HAYASE）

九州工業大学・生命体工学研究科・教授

研究者番号：80336099

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的はナノ酸化半導体中に形成される連続ナノ空間での分子拡散に焦点を絞り、高効率化のための光電変換ナノ界面を分子工学的に構築することである。同じ分子サイズの置換基を持った色素で比較した場合、極性基を有する色素でナノポア内壁を修飾した場合に、酸化型レドックス種の拡散が遅く、かつ開放電圧が低かった。これは酸化型レドックス種の拡散が遅いほど、ナノポア内でチタニア電子との電荷再結合が起こりやすいためであると結論できた。ナノポアのレドックス種拡散現象の解析から、高い開放電圧を維持するためには疎水性長鎖のアルキル基を有する色素が良いことがわかった。

研究成果の概要（英文）：Our objective is to propose items which are necessary to increase efficiency of dye-sensitized solar cells from the view point of diffusion of redox species in TiO<sub>2</sub> nanopores whose wall is stained by dye molecules. When wall of nano pores was stained by dyes having similar size of substituents, diffusion of redox species in nanopores stained with dyes bearing polar substituents became low and open circuit voltage was low. This was explained by facile charge recombination between slowly diffused redox species and TiO<sub>2</sub> electrons in nanopores. Dyes with hydrophobic long alkyl groups are proposed to be preferable for dye-sensitized solar cells with high open circuit voltage from the view point of redox diffusion in nanopores stained by dyes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2012年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度	0	0	0
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：色素太陽電池・レドックス・拡散・解放電圧・色素・ナノポア・高効率・ヨウ素

## 1. 研究開始当初の背景：

色素増感太陽電池に代表されるナノ酸化半導体を使った光電変換素子は、塗布型低コ

スト型太陽電池として注目を集めている。色素増感太陽電池の研究は、高効率化、固体化、モジュール化に集約されつつある。色素、酸化半導体、電解液、固体ホール剤などの新

物質、太陽電池構成に関する研究は数多く存在する。しかし、電荷移動、ナノ界面構築に最も重要である酸化半導体中の連続ナノ空間の分子拡散の観点から、性能向上指針を提案した報告はなかった。

## 2. 研究の目的:

本研究の目的はナノ酸化半導体/リキッドジャンクションからなる光電変換素子の高性能化のための指針を提案することであり、特にナノ酸化半導体中に形成される連続ナノ空間での分子拡散に焦点を絞り、高効率化のための光電変換ナノ界面を分子工学的に構築することである。

提案時には複数の目的を記載したが、実行計画段階で高効率化に最も重要なナノポアの中のレドックス種の拡散速度と開放電圧(Voc)の関係、および色素構造との関係を一般化し、高電圧型の色素増感太陽電池用色素の開発指針を提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

できるだけ太陽電池に近いポーラスチタニアを再現し、そのナノポア内を拡散するレドックス種の拡散速度を測定できる装置を自作した。ポーラスチタニア層だけでは自立してハンドリングできないため、ポーラス金属細線メッシュ上に形成したポーラスチタニア膜を自作した。自立ナノポア膜の一面にレドックス種溶液(I<sup>3-</sup>またはCo<sup>3+</sup>)を接触させ、自立ナノポア膜の他方の面からでてくるレドックス種の濃度を分光法により定量する。拡散してくるレドックス種の濃度と時間の関係から、ナノポア内のレドックス種の拡散速度を推定した。チタニアポーラス膜壁は一般に使用される色素群を吸着さ、表面修飾した。レドックス種は直径30-50nm長さ50,000nmのナノポア内を拡散するために、ナノポア壁面を修飾している色素構造に大きく影響されると考えられる。カマトグラムの分離の原理に類似していると考えられた。ナノポア中で酸化型レドックス(例えばI<sup>3-</sup>)の拡散が遅いとチタニア内電子と酸化型レドックス種との再結合が起りやすくなり、開放電圧が下がるはずである。この関係を実験的に明らかにし、高い開放電圧を維持できる色素構造を提案する。

## 4. 研究成果

### 2009年度の研究成果

2009年度は、ポーラスチタニアナノポア内の分子拡散をできるだけ素子構成に近い形で測定することを目的に、計測システムを構築した。実際にレドックス種のナノポア内での拡散実験を行い、光電変換素子の性能向上に

関係する因子を見出した。本計測装置は、自立するナノポアシート(金属メッシュでサポートしたポーラスチタニア膜:我々が独自で検討を進めている透明導電膜基板を必要としない太陽電池開発で用いていたバックコンタクト型ポーラスチタニア膜を転用)をレドックス種溶液含有セルとレドックス種を含まない溶液だけのセルでサンドイッチした構造を有する。ナノポアシートはメッシュ構造を有する支持母体にチタニアナノ粒子を塗布することにより作製した。各セルのレドックス種濃度を分光的に連続的に測定し、D. D. Frey, C. J. Kings, J. Chem. Eng. Data., 27, 419 (1982)らの式を用いて見かけの拡散係数を測定した。レドックス種として、I<sup>-</sup>, I<sup>3-</sup>, I<sub>2</sub>の三種を、ナノポーラスチタニア表面を種々の色素を吸着させたナノポア内を拡散させ、その拡散速度係数を相対的に比較した。初年度は我々が色素増感太陽電池の電子移動過程を調べるために系統的に合成したスクアリル色素を用いた。I<sup>-</sup>, I<sup>3-</sup>の拡散速度はI<sub>2</sub>の拡散速度よりも遅かった。前者は色素とのイオンの、静電的相互作用が強く、拡散が阻害されていることがわかった。特にI<sup>3-</sup>の拡散速度は、極性基を有する色素で修飾したナノポア内では拡散が大きく阻害されることがわかった。ナノポア内でのI<sup>3-</sup>の拡散が遅くなるほど、光電変換セルの解放電圧(Voc)が低下するという新事実を見出した。ナノポア内でI<sup>3-</sup>の拡散が大きく阻害されるということは、I<sup>3-</sup>が色素と相互作用し、I<sup>3-</sup>が色素近傍に存在する確率が高いことを意味しており、このため色素/チタニアからI<sup>3-</sup>への逆電子移動(電荷再結合)が起りやすく、Vocが低下すると説明できた。開放電圧が高い色素構造をナノポア内でのI<sup>3-</sup>の拡散係数から推定できることを新しく見出した。この結果は高効率色素の研究開発に大きな指針を与えることができる。色素吸着時にもポーラスチタニアナノポアに色素が拡散し、隔壁への吸着が起る。この為、色素吸着の速度もナノポア内の拡散と大きく関係する。分子サイズが小さいほど、また、極性基が多いほど、ナノポア内での拡散が遅く、色素吸着時に時間がかかることが証明された。これらの原理を使うと吸着の早い色素と、吸着の遅い色素を使うと二層ハイブリッド構造が実現できると期待される。

### 2010年度の研究成果

前年の研究成果を受け、さらにレドックス溶剤の粘度の観点からナノポア内のレドックス種の拡散と開放電圧に関する研究を進めた。高効率色素増感太陽電池には粘度が低いアセトニトリルが使用されている。しかし耐久性を向上させるために高沸点、高粘度の電解液を用いると、太陽電池性能の低下が認め

られていた。これは電解液粘度が高くなるとともにバルク電解液中の I3<sup>-</sup>の拡散が低下し、太陽電池性能が低下すると一般に考えられていた。ナノポア中での I3<sup>-</sup>の拡散が特に重要であると考えられるがナノポア中での I3<sup>-</sup>の拡散と電解液粘度、および太陽電池性能の相関については全く検討されてこなかった。本年度は、電解液溶剤の粘度と色素吸着ナノポア内での I3<sup>-</sup>拡散係数、および太陽電池特性に関する相関を調べた。色素吸着したナノポア中での I3<sup>-</sup>の拡散速度は、バルク中での I3<sup>-</sup>の拡散速度に比べ、より大きく電解液粘度の影響を受けることがわかった。従って、粘度の影響はバルク中での I3<sup>-</sup>の拡散よりもナノポア中での I3<sup>-</sup>の拡散に大きく影響されることがわかった。ナノポア中での I3<sup>-</sup>の拡散は、粘度ばかりでなくナノポアを修飾している色素構造にも大きく依存した。この研究の過程で、ナノポア中での I3<sup>-</sup>の拡散が非常に遅い系であるにもかかわらず、高い短絡電流(Jsc)が得られる系を見出した。本来ナノポア内での I3<sup>-</sup>拡散が遅ければ流れる電流は小さいはずである。このメカニズムを解明することにより、高粘度電解液を用いても高い Jsc が得られる系を提案できる可能性が出てきた。

#### 2011 年度の研究成果

2011 年度はモデル色素としてスクアリル色素を使って明らかとなった酸化型レドックス種の拡散速度と開放電圧の関係を一般的に用いられる色素にも適用できるかを検証した。一般的に使われるルテニウム錯体、インドリン系色素、ポルフィリン色素で修飾したナノポア内のヨウ素レドックスの拡散を独自に開発した装置で測定し、そのポア内拡散定数と開放電圧(Voc)の関係を明らかにした。色素に置換する側鎖が同じような大きさ、分子サイズが同じような大きさの色素でポア内を修飾した場合、I3<sup>-</sup>種の拡散速度と Voc には明らかに相関性があり、I3<sup>-</sup>の拡散がナノポア内で遅くなるほど太陽電池の Voc が低下した。I3<sup>-</sup>と強く相互作用すると考えられる色素でナノ界面を修飾するほど、逆電子移動が起こりやすく解放電圧 (Voc) が低下したと理解できた。これらの結果を色素構造の観点から考えると色素の置換基が大きいほど、チタニア内電子と I3<sup>-</sup>の接触を抑制することができ Voc が高い傾向にあった。同じ程度の嵩高さを有する置換基で比べると、F や O 原子のように電荷の偏りを誘発し、I3<sup>-</sup>と相互作用しやすい置換基を側鎖に有する色素を使った色素増感太陽電池は Voc が低い傾向にあると考えられた。これらの結果から、疎水性の長いアルキル基を有する色素が高効率を達成するための一つの候補であることが提案できた。

#### 2012 年度の研究成果

これまで酸化型レドックス種として I3<sup>-</sup>を用いてナノポア内での拡散の影響と開放電圧との関係を検討してきた。2012 年度は高電圧型高効率太陽電池として注目されている Co レドックス種のポーラスチタニアナノポア内拡散と色素構造の関係、および Voc との関係を明らかにすることを目的に研究を行った。色素として一般的に良く使用されるルテニウム色素、スクアリル色素、シアニン色素、インドリン系色素、フタロシアニン色素、ポルフィリン色素を用いてチタニアナノポアの内壁を修飾し、色素と Co レドックス種との拡散を検討した。同種類の色素で比較したところ、コバルト錯体と相互作用しやすい置換基を有する色素で修飾したチタニアほど、ナノポア内での Co3<sup>+</sup>の拡散が小さいことがわかった。さらに拡散が遅いほどチタニア内電子と Co3<sup>+</sup>との電荷再結合が起こりやすく、Voc が低下することがわかった。これまで4年間の研究で、ヨウ素レドックス、コバルトレドックスとも、チタニアナノポア壁を修飾する色素との相互作用が大きいほどレドックス種の拡散が遅く、チタニア内電子とレドックス間での電荷再結合が起こりやすく、電圧が低下する傾向があることがわかった。代表的な二種類のレドックス種、および代表的な色素群を用いた研究により、レドックス種との相互作用が小さいと考えられる長鎖アルキル基を置換させた色素が高電圧型色素増感太陽電池に適していると結論できた。長鎖アルキル基はレドックス種のポア内拡散を促進させるばかりでなく、立体的にレドックス種がチタニア表面に拡散することを防止し、高電圧化を可能にしているものと考えられる。これらの結果は高効率色素の設計指針として有用である。

色素増感太陽電池に一般的に使われている代表的な色素母体構造であるルテニウム色素、スクアリル色素、シアニン色素、インドリン系色素、フタロシアニン色素、ポルフィリン色素で修飾されたチタニアナノポア中での I3<sup>-</sup>、および Co3<sup>+</sup>の拡散定数を測定した。これらのレドックス種は極性基を有する色素置換基と相互作用し、ナノポア内での拡散速度が遅くなることが明らかとなった。また拡散速度が遅いほど Voc は低下しており、ナノポア中の I3<sup>-</sup>、Co3<sup>+</sup>の拡散が電荷再結合のしやすさを決定する一因であることを実証できた。より広い範囲の色素群、レドックス種に当てはまる一般的な現象であることを証明でき、高効率を与える色素構造を実験事実から提案できた。これらの結果は本研究の目的としたものであり、当初目的を達成した。2009 年度

## 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)

- ① Azwar Hayat, Shyam S. Pandey, Yuhei Ogomi, and Shuzi Hayase, “Relationship between I<sub>3</sub>-diffusion in titania nanopores modified with dyes and open circuit voltage of dye-sensitized solar cell” J. Electrochem. Soc., 158, B770-B771 (2011)。査読あり
- ② Yuhei Ogomi, Shyam S. Pandey, Shunta Kimura, Shuzi Hayase, Probing mechanism of dye double layer formation from dye-cocktail solution for dye-sensitized solar cells, Thin Solid Films, 519 (2010) 1087-1092. 査読あり

[学会発表] (計 15 件)

- ① 川野美延, 佐藤宏美, 中屋敷創也, 尾込裕平, Shyam Pandey S., 早瀬修二, 色素増感太陽電池のナノポア内における電解質の拡散挙動と電子輸送について, 公益社団法人電気化学会創立第 80 周年記念大会, 3/29-31/2013, 東北大学川内キャンパス,
- ② 川野美延, 佐藤宏美, 中屋敷創也, 尾込裕平, PANDEY, Shyam Sudhir, 早瀬修二, 色素増感太陽電池におけるナノ細孔内での電解質の拡散挙動と電子輸送について, 日本化学会第 93 春季年会, 3/22-25/2013, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス.
- ③ Shuzi Hayase, Research trend of organic solar cells and review of our research, Seminar on organic devices, 2012/11/17, New Delie, India.
- ④ 川野美延・佐藤宏美・SHYAM SUDHIR PANDEY・尾込裕平・早瀬修二, 色素増感太陽電池におけるチタニア細孔内での電解質の拡散挙動に関する研究, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 9/11-14/2012, 愛媛大学・松山大学.
- ⑤ PANDEY, Shyam S.・HAYAT, Azwar・李根泳・佐藤宏美・尾込裕平・早瀬修二, 色素増感太陽電池の色素構造による吸着及び拡散挙動の研究, 日本化学

会, 2012/3/26, 慶応大学.

- ⑥ 早瀬修二, 色素増感太陽電池の高効率化に関するアプローチ, 応用物理学会, 2012/3/17, 早稲田大学.
- ⑦ 佐藤宏美, HAYAT AZWAR, SHYAM SUDHIR PANDEY, 尾込裕平, 早瀬修二, 色素増感太陽電池におけるチタニア細孔内での酸化還元種の拡散挙動に関する研究, 2011 年電気化学会秋季大会, 9/9/2011, 新潟コンベンションセンター.
- ⑧ 佐藤宏美, HAYAT Azwar, Shyam S. Pandey, 尾込裕平, 早瀬修二, 色素増感太陽電池におけるチタニア細孔内での酸化還元種の拡散挙動に関する研究, 第 48 回化学関連支部合同九州大会, 2011/7/9, 北九州国際会議場.
- ⑨ 佐藤宏美, Hayat Azwar, Shyam Sudhir Pandey, 尾込裕平, 早瀬修二, 色素吸着チタニア層内での酸化還元種の拡散挙動に関する研究, 電気化学会第 78 回大会, 3/31/2011 横浜国立大学.
- ⑩ ANDEY, Shyam S.・HAYAT, Azwar・李根泳・佐藤宏美・尾込裕平・早瀬修二, 色素増感太陽電池の色素構造による吸着及び拡散挙動の研究, 2010 年度日本化学会, 3/26-29/2011, 神奈川大学.
- ⑪ Hayat Azwar, Lee Keun-Young, Shyam S. Pandey, Yuhei Ogomi, and Shuzi Hayase, The effect of substituents of sensitizing dyes upon the apparent diffusion of dyes and redox species in nanoporous TiO<sub>2</sub>, 2010 年応用物理学会秋季大会, 9/14-17, 2010, 長崎大学.
- ⑫ Hayat Azwar, 李根泳, Shyam S. Pandey, 早瀬修二, Effect of molecular structure of adsorbed dyes on diffusion redox species in nanoporous TiO<sub>2</sub>, 2010 年電気化学秋季大会, 9/3, 2010, 神奈川工科大学.
- ⑬ Hayat Azwar, 李根泳, Shyam S. Pandey, 早瀬修二, Investigating the Diffusion of I<sub>2</sub> and Sensitizing dyes in Nonporous TiO<sub>2</sub>, 第 7 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 7/8-9/ 2010, 北九州国際会議

場.

- ⑭ 松下 周平, 李 根泳, Hayat Azwar, 早瀬 修二, 色素増感太陽電池におけるヨウ素および色素のチタニア層内での拡散挙動に関する研究, 3/31/2010, 電気化学会秋季大会. 富山.
- ⑮ 早瀬 修二, タンデム色素増感太陽電池, 日本化学会 ATP 講演会依頼講演, 3/26/2010, 近畿大学.

[その他]

ホームページ等

<http://www.life.kyutech.ac.jp/~hayase/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

早瀬 修二 ( SHUZI HAYASE )

九州工業大学・生命体工学研究科・教授

研究者番号：80336099