

## 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24年 6月25日現在

機関番号：87402  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21560804  
 研究課題名（和文） カーボン/チタニア複合マイクロ球状粒子を用いたカラム型色素増感太陽電池セルの開発  
 研究課題名（英文） Development of column type dye-sensitized solar cell using carbon/TiO<sub>2</sub> hybrid spherical microbeads  
 研究代表者  
 永田 正典（NAGATA MASANORI）  
 熊本県産業技術センター・材料・地域資源室・研究参事  
 研究者番号：60399673

研究成果の概要（和文）：色素増感太陽電池の酸化半導体電極を作製するために、ビスコース相分離法によってセルロース/チタニア複合マイクロ球状粒子を調製した。さらに、焼結によりカーボン/チタニアマイクロ球状粒子を調製した。酸化亜鉛微粒子を用いて色素増感太陽電池セルの作製も行い、200°C以下で高効率なセルが得られることを見出した。この方法を用いることによりプラスチック基板を用いたカラム型色素増感太陽電池モデルを作製した。

研究成果の概要（英文）：Cellulose/TiO<sub>2</sub> hybrid spherical microbeads were made by a phase-separation method using viscose. And the carbon/TiO<sub>2</sub> hybrid spherical microbeads prepared by carbonization of the cellulose/TiO<sub>2</sub> composite. Dye-sensitized solar cells were fabricated using ZnO nanoparticles. The conversion efficiency value was virtually constant under 200°C, but decreased significantly over 200°C. A model of column type dye-sensitized solar cell was fabricated using a plastic substrate.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：触媒・資源化学プロセス

科研費の分科・細目：エネルギー変換プロセス

キーワード：チタン、色素、多糖類、微粒子、太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は、1)透明導電膜基板、2) ポーラスチタニア、3)色素、4)電解液、5)対極、6)封止の設計・組立によって作製される。その中で、重要な部位であるチタニア部位において、吸着した色素による光の吸収割合は、吸着色素分子密度1分子/nm<sup>2</sup>、色素のモル吸光係数を105 M<sub>cm</sub><sup>-1</sup>とすると3.8%となる。したがって、可視光線を十分に利用するためには、少なくとも30分子層くらいの色素が必要であるということになる。しか

しながら、色素が1分子層を超えて、厚くなると濃度消光の原因となる。したがって、1分子層の多くの色素を吸着すること、電子の拡散およびイオン拡散の向上に着目するために、チタニアの表面積の肥大化に関する研究報告例が多い。一方、我々が以前開発したカーボン/チタニア複合球状粒子は多孔質であるため、チタニアを多く表面に担持することができ、しかも、有機化合物を単相で効率良く、大量に吸着でき、さらにチタニア上への表面拡散により光触媒効果が増幅する。(S.

Nagaoka, M. Nagata, et al., *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 177, pp. 255-263, 2001.) これまでにカーボン/チタニア複合球状粒子が下記特徴により、色素増感太陽電池のセルに利用できると考えた。1) カーボン部位は吸着性が良好である。2) 多孔質であるため、チタニアを多く担持することができ、色素および電解液相も大量に吸着できる。3) 吸着された色素は表面拡散によりチタニア上に移り、有効に働く。4) 本微粒子はマイクロオーダーであるため、ハンドリングが簡単でしかも球状であるため、基板に並びやすい。5) 平板型だけでなく、カラム型への応用も可能となる。マイクロ球状粒子はカラムに再現良く、均一に充填でき、長さや太さの調節により、特性を増幅できる可能性がある。6) カラム型太陽電池は、コンパクト化が図られ、電解相の新しい封止技術としても開発意義が高い。

## 2. 研究の目的

(1) 我々が以前、確立したビスコース相分離造粒法 (*Polymer Journal*, Vol. 37(3), pp. 186-191, 2005)により、セルロース/チタニア複合マイクロ球状粒子を調製し、

(2) チタニアが構造転移しない程度の温度で焼結し、カーボン/チタニア複合マイクロ球状粒子を調製する。(S. Nagaoka, M. Nagata, et al., *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 177, pp. 255-263, 2001.)

(3) 得られたカーボン/チタニア複合マイクロ微粒子は、比較的低温で焼結されているため、水酸基が残存している。これを利用して、ビニルピリジンポリマーやアクリロニトリルポリマーをグラフト化し、チタニアの周囲に塩基性のバリアを形成することによって、チタニアの伝導帯に注入された電子と酸化状態の Ru 増感色素との再結合反応や注入電子と電解質溶液の  $I_3^-$  との再結合を抑制することも検討する。

(4) さらに色素をこれらカーボン/チタニア複合マイクロ球状粒子に吸着させる。あるいは、色素を残存水酸基に化学結合させ、色素固定化微粒子として調製する。

(5) ITO-PEN フィルム(透明導電性プラスチックフィルム)にカーボン/チタニアマイクロ球状粒子を塗布し、微粒子固定化フィルム電極として、平板状のセルを作製し、基本的な変換効率を評価する。

(6) 最終的に ITO-PEN フィルムをカラム状に設計・加工し、得られたカーボン/チタニア複合マイクロ球状粒子をカラムの片末端から充填し、電解液を吸着させた後、片末端を導電性キャップで完全に封止し、新規セルとしての性能評価を行う。

## 3. 研究の方法

1) セルロースを微粒子化するには、セルロースの水酸基による水素結合を消失させなければならぬ。セルロースを水に溶かす方法(ビスコース法)として、セルロースの水酸基のゼンテート化技術が古くから利用されている。これをポリアクリル酸水溶液に添加することによって、電荷的反発から、セルロース溶液が液滴化し、加熱することによって、水酸基の再生、それによる水素結合の再度形成により、球状固化が起る。その際に、分散性が高い無機微粒子を用いるとセルロース粒子表面上に無機微粒子を露出させることができる。(Polymer Journal, Vol. 37(3), pp. 186-191, 2005)

2) 無機材料として、チタニアや酸化亜鉛、酸化錫、あるいは、複合酸化物を用い、表面にこれらをもつ球状粒子を調製する。有機物との吸着性を向上させるために、セルロース分をカーボン化し、カーボン/チタニア複合マイクロ球状粒子を調製する。

(*Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 177, pp. 255-263, 2001.)

3) 色素を吸着させ、導電性を有するフィルムなどの基板にスキージ技術により、均一塗布する。電解液剤を添加して、対極側に白金をスパッタした基板を用い、スパーサーフィルムを挟み込んで、セルを作製する。ソーラシミュレーターにより、疑似太陽光を照射しながら、電流-電圧特性を評価する。さらに、カラム型色素増感太陽電池として、導電性プラスチックフィルムを筒状に設計・加工し、微粒子を充填し、周囲から太陽光を照射して、その電流-電圧特性も評価する。

## 4. 研究成果

色素増感太陽電池は、1)透明電極基板、2)酸化物半導体微粒子、3)色素、4)電解液、5)対向電極、6)封止材によって構成されている。我々が以前、開発したカーボン/酸化物半導体複合球状粒子は多孔質であり、チタニアを多く表面に保持している。また、酸化物半導体として、バンドギャップはチタニアと同等であるが、チタニアに比べて100倍以上電子の移動度が高い酸化亜鉛を用いることでより高効率な色素増感太陽電池を得ることが期待される。

① 色素固定化カーボン/酸化物半導体複合マイクロ球状粒子の調製

1) ビスコース相分離法により、セルロース/酸化物半導体マイクロ球状粒子を調製し、2)有機物の吸着性の向上のために、焼結によりカーボン/酸化物半導体複合マイクロ球状粒子を調製した。さらに、カーボン微粒子にピラー状酸化亜鉛をカーボン微粒子の表面に導入することができた。また、カーボン微粒子のサイズは、平均粒径  $6\mu\text{m}$  のカーボン微粒子と数百ナノメートルの表面にカルボキシル基を有するカーボン微粒子を用い、それ

ぞれ酸化亜鉛の修飾を行なうことができた。酢酸亜鉛により、核付けし、酸化亜鉛を表面に修飾することにより、また、反応時間を制御することにより、その導入量を制御可能であることが確認された。また、カーボン/酸化物半導体複合マイクロ球状粒子を用い、平板セルを作製し、光を照射することにより、発電することが確認された。

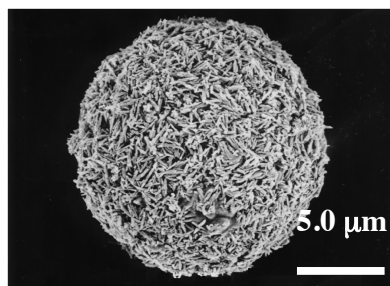


図1 カーボン/チタニア球状マイクロ微粒子

## ② 酸化亜鉛微粒子電極の作製と評価

1) ナノ～サブミクロンサイズの酸化亜鉛微粒子を、エタノールに分散させた溶液を調製し、2) FTO 透明電極上にスピコートまたはスキージ法により塗布し、450°C で焼成することにより酸化物半導体層を作製し、その構造の走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、スピコート法では1回の塗布ではまばらにしか酸化亜鉛微粒子が塗布されず、回数を重ねることで、隙間に酸化亜鉛微粒子が敷き詰められていくことが分かった。また、スキージ法では1回の塗布で約 30μm の厚さの酸化物半導体層が得られることが分かった。酸化物半導体層を形成させた基盤を N719 色素溶液に浸漬し、色素を酸化物半導体層に複合化させ、白金電極、樹脂製スペーサー、ヨウ素電解液と組み合わせることによって太陽電池セルをそれぞれ作製した。これらをソーラーシミュレーターにより評価したところ、スピコート法で作製した場合は変換効率

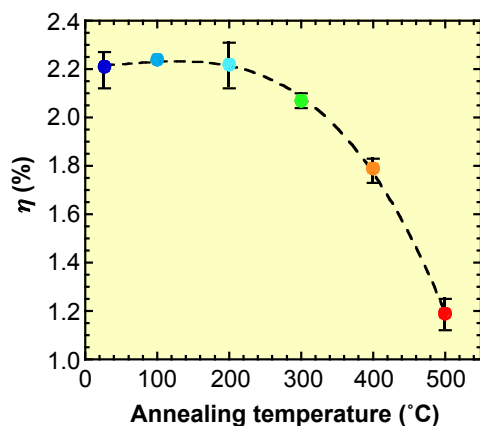


図2 アニール温度と光電変換効率の関係

が約 0.5%であり、スキージ法で作製したセルの場合は約 1.4%の変換効率を得られた。

## ③ 酸化物半導体光電極作製時のアニール温度の影響評価

1) 酸化亜鉛球状ナノ粒子をエタノール/水混合溶媒中に分散させることでペースト化し、2) 透明電極基板に塗布してから熱アニールを行い、3) 色素を複合化させてから太陽電池セルを組み、4) 疑似太陽光の照射下で光電変換効率等の測定を行った。熱処理の温度を室温～500°Cまで変化させてみたところ、チタニアの場合と異なり、300°C以下の方が高い性能の太陽電池が得られ、特に100°Cで熱処理した場合が最も光電変換効率の高いセルが得られた。このことから、酸化亜鉛微粒子を用いることで、高温での熱処理に耐える事ができないプラスチック等を基板に用いることが可能となり、カラム型太陽電池のカラムにプラスチック透明電極を使用することが可能となった。また、性能は高いが熱に弱いという特性の、インジウム-スズ電極を用いることも可能となり、より高性能な太陽電池を作製することが可能となった。これまでは1.4%の光電変換効率のセルしか得られていなかったが、3.2%の変換効率のセルを得る事が出来た。さらに色素を複合化させた酸化亜鉛微粒子を筒状にしたITO-PENフィルムに充填し、電解液を浸透させ、カーボン電極と組み合わせることによりカラム型太陽電池を作製した。このセルの通電を確認することができ、光照射によって抵抗が生じることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

表1 熱処理温度と太陽電池セルの性能

Photoelectrode (°C)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
Non-annealing	7.10	0.616	0.520	2.27
100	8.30	0.612	0.503	2.55
200	6.21	0.626	0.595	2.31
300	5.88	0.629	0.569	2.10
400	5.81	0.621	0.508	1.83
500	4.60	0.679	0.399	1.25



図3 カラム型色素増感太陽電池モデル

(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5件)

- ① K. Saita, S. Nagaoka, T. Shirosaki, M. Horikawa, S. Matsuda, H. Ihara, Preparation and characterization of dispersible chitosan particles with borate crosslinking and their antimicrobial and antifungal activity, *Carbohydrate Research*, 査読有り、Vol. 349, 2012, pp. 52-58、  
[DOI:10.1016/j.carres.2011.12.017](https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.12.017)
- ② K. Saita, S. Nagaoka, T. Shirosaki, M. Horikawa, S. Matsuda, H. Ihara, Chitosan sub-micron particles prepared using sulfate ion salt as bacteriostatic materials in neutral pH condition, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 査読有り、Vol. 2, 2011, pp. 347-352、  
[DOI:org/10.4236/jbnb.2011.24043](https://doi.org/10.4236/jbnb.2011.24043)
- ③ A. Uchimura, S. Kubota, S. Yamada, T. Wakiya, M. Takafuji, T. Shirosaki, S. Nagaoka, H. Ihara, Facile and versatile method for preparing core-shell microspheres with controlled surface structures based on silica particles-monolayer, *Materials Chemistry and Physics*, 査読有り、Vol. 129, 2011, pp. 871-880、  
[DOI:org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.029](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.029)
- ④ S. Nagaoka, K. Saita, S. Kobayashi, M. Horikawa, T. Shirosaki, M. Takafuji, H. Ihara, Preparation of dispersible chitosan particles with borate-crosslinking and antimicrobial and antifungal application, *Chemistry Letters*, 査読有り、No. 9, 2010, pp. 935-937、  
[DOI:org/10.1246/cl.2010.935](https://doi.org/10.1246/cl.2010.935)
- ⑤ H. Ihara, S. Kubota, A. Uchimura, Y. Sakai, T. Wakiya, M. M. Rahman, S. Nagaoka, M. Takafuji, A facile preparation method for self-assembled monolayers with silica particles on polystyrene-based microspheres, *Materials Chemistry and Physics*, 査読有り、Vol. 114, 2009, pp. 1-5、  
[DOI:org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.043](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.043)

[学会発表] (計5件)

- ① Hiroki Yonekawa, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa, Shoji Nagaoka, Masanori Nagata, Hirokuni Jintoku, Makoto

- Takafuji, Hiroataka Ihara, Annealing Temperature Dependence of the Photoelectrochemical Properties of Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated with ZnO Nanoparticles, 第21回日本MRS 学術シンポジウム、2011年12月19日、横浜情報文化センター(神奈川県)
- ② Hiroki Yonekawa, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa, Shoji Nagaoka, Makoto Takafuji, Hiroataka Ihara, Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated with ZnO Nanoparticles for High Conversion Efficiency, 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, 2011年9月21日、九州大学(福岡県)
  - ③ 米川 裕基, 城崎 智洋, 堀川 真希, 永岡 昭二, 高藤 誠, 伊原 博隆, ZnO ナノスフェアを用いた色素増感太陽電池の作製とその評価、第48回化学関連支部合同大会、2011年7月9日、北九州国際会議場(福岡県)
  - ④ 針崎 良太, 馬場 玲輔, 城崎 智洋, 堀川 真希, 永岡 昭二, 佐川 尚, 吉川 進, 高藤 誠, 伊原 博隆, エチレングリコールユニットを有するフラレン誘導体によるバルクヘテロ接合構造の制御、2010年日本化学会西日本大会、2010年11月7日、熊本大学(熊本県)
  - ⑤ 城崎 智洋, 馬場 玲輔, 堀川 真希, 永岡 昭二, 櫻井 英夫, 佐川 尚, 伊原 博隆, ビニル基含有フラレン誘導体による有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ接合構造の制御、第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月16日、長崎大学(長崎県)

[図書] (計1件)

永岡昭二, 伊原博隆, シーエムシー出版、コアシェル微粒子の設計・合成技術・応用の展開、2010年、総ページ数13

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：色素増感太陽電池の製造方法  
発明者：城崎智洋、永岡昭二、堀川真希、伊原博隆、高藤誠、田中巧、後藤武弘  
権利者：熊本県、国立大学法人熊本大学、大東化成工業株式会社  
種類：特許  
番号：特願 2011-235486  
出願年月日：2011年10月26日  
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永田 正典 (NAGATA MASANORI)

熊本県産業技術センター・材料・地域資源

室・研究参事  
研究者番 60399673

(2)研究分担者

永岡 昭二 (NAGAOKA SHOJI)  
熊本県産業技術センター・材料・地域資源  
室・研究主幹  
研究者番号：10227994  
城崎 智洋 (SHIROSAKI TOMOHIRO)  
熊本県産業技術センター・材料・地域資源  
室・研究員  
研究者番号：70554054

(3)連携研究者

伊原 博隆 (IHARA HIROTAKA)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号：10151648  
佐川 尚 (SAGAWA TAKASHI)  
京都大学・エネルギー理工学研究所・准教  
授  
研究者番号：20225832