

## 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 5月 24日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：20010~2011

課題番号：22656217

研究課題名（和文） 人工光合成型光励起を基盤とする新規な太陽電池の創出

研究課題名（英文） Development of new solar cell based on photosynthesis type double excitation

研究代表者

石原 達己 (ISHIHARA TATSUMI)

九州大学・工研究院・応用化学部門

研究者番号：80184555

研究成果の概要（和文）：

本研究では光合成に類似した2段の励起で、光起電力を生じる新しい無機-有機材料の接合を利用した人工光合成型太陽光電池の開発を行うことを目的とした。従来の太陽電池と異なり、本研究では無機半導体と有機色素間での電子授受を利用して、大きな起電力の発生が可能なZスキーム型の光起電力の発生と電力の発生を行なう。電解析出したZnOを核として水熱合成法で調製したZnO電極はキセノンランプに対して0.5V程度の大きな起電力を示すことを見出した。

種々の色素について検討を行ったところ、フタロシアニンCuに加えて、いくつかの色素で良好な光電流が流せることが分かった。とくに検討した色素では2アミノアントラキノンが比較的、大きな光電流と、光起電力を示すことを見出した。しかしながら、この2アミノアントラキノンは1V vs. NHEに色素の酸化還元電位があり、色素が酸化分解されることが分かった。そこで、安定性に課題があり、太陽電池への応用においては課題があった。一方、Cuポルフィリンについて、金属の修飾効果を検討した。種々の金属の修飾効果を検討したところ、修飾方法として、スパッタ法に比較し、単純な蒸発乾固法で金属を修飾することが有効であり、とくにIrの修飾が最も有望であった。この結果、Ir修飾Cuポルフィリンにおいて、1V印加時に $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ という比較的大きな電流を引き出せることが可能となった。ZnO電極とIr修飾Cuポルフィリンでは、起電力として0.7V程度が達成可能であり、電流は $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度と昨年度より向上することができた。色素の抵抗が大きく、色素の伝導度の向上が今後の課題であり、酸化還元対や色素の複合化による色素電極の特性向上を行う必要があることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Objective of this study is to develop new concept of solar cell based on double excitation in organic and inorganic semiconductor composite, that is similar with photosynthesis. In contrast to the conventional solar cell, the objective solar cell exhibits high electromotive forces by using excitation in organic and inorganic semiconductor. For the case of inorganic semiconductor, we found that ZnO nano tube array deposited by hydrothermal synthesis method shows large electromotive forces of 0.5 V under irradiation of 500 W Xenon lamp.

On the other hand, among various organic dyes, it was found that Cu-phthalocyanine and 2-amino anthraquinone shows relatively large photocurrent. However, in case of 2-amino anthraquinone is decomposed by electrolysis at 1.0V. Therefore, the optimized dye for solar cell is Cu-phthalocyanine. Combination of ZnO and Cu-phthalocyanine electrodes shows 0.7 V for open circuit potential and  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  short circuit current. The current issues is to high resistance of organic dye and so

improvement of organic dye electrode could improve the power generation property of new type solar cells. This study reveals that the concept of double excitation is used for solar cells with high efficiency.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,900,000	0	2,900,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,400,000	150,000	3,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：太陽電池, 無機-有機半導体, 人工光合成, フタロシアニン, ZnO, 二重励起

### 1. 研究開始当初の背景

現在、CO<sub>2</sub>の発生抑制とエネルギー枯渇問題から革新的太陽光発電への期待が高まっている。現在の太陽電池にはp-n接合型、色素増感型、化合物型、有機物型がある。現在の太陽電池で、最も高効率なのはSi単結晶を用いるp-n接合型であるが、製造に大きなエネルギーの投入が必要であり、ペイバック時間及び価格に課題がある。これに対して近年、安価で、製造の容易な色素増感型太陽電池が注目されているが、色素増感型セルは液体を用いることから、長期的な安定性に課題があるとともに、変換効率も12%程度が最高で、これを凌駕する数値は得られていない。一方、植物の光合成ではクロロフィルにおいて、2種類の色素の励起を利用するZスキーム型の光励起により、光エネルギーの物質への変換が効率よく行われる。この方式では、多くの太陽電池と異なり、p-n接合を利用しないことから、組み合わせる材料の選択肢が広がることに加え、2回の励起を利用することで、理論効率に制約はあるが、起電力を大きく取ることができ、現在の方式より大きなエネルギー変換効率の達成が期待できる。従来の研究で、申請者は2回励起を利用した新しい光触媒の開発を検討し、KTaO<sub>3</sub>に色素を修飾すると、KTaO<sub>3</sub>から色素への電子注入が起こることを世界最初に確認し、報告した。この触媒では光合成と類似したZスキーム型の励起が起こり水の完全分解を達成でき、Pt/KTaO<sub>3</sub>に比べるとH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の生成速度は約1000倍向上することを見出した。一方、この原理を利用すると、従来はまったく提案の無い、無機-有機材料を利用し

た新規な光合成型光電池の可能性が示唆される。

### 2. 研究の目的

本研究では無機-有機材料の接合を利用した新規な人工光合成型太陽光電池の開発を行うことを目的とする。本研究では複合する色素の最適化を行うとともに、概念の実証と種々の光化学的手法に基づく電荷移動過程の証明および高効率発電のために必要な材料の選択と、要素材料の高性能化を検討することを目的とする。また、色素による増感効果も組み合わせ、起電力の向上を行い、色素増感太陽電池や有機太陽電池を凌駕する高効率太陽電池を創造する。

### 3. 研究の方法

本研究ではZスキーム型の光励起を利用した新規な太陽光発電を実現するために、無機半導体の製膜時に得られるカラムナー構造を利用する。具体的には、バンド構造からZスキーム達成が可能な電子準位を有する酸化物半導体を選択し、そのスパッタまたは湿式法による製膜をおこなう。一方、対極に有機色素からなる機能電極を作成する。作成法には主に、蒸着法を用いて行い、Z型の励起場を構築する。電解液とメディエータを利用して電荷を伝達する。

発電特性は500Wキセノンランプを用いて評価するとともに、Z型の励起が実現できていることを、電流の流れ方などから推定する。種々の酸化物、および色素について検討し、最適の組み合わせを明確にする。

### 4. 研究成果

#### (1) 無機電極の選定

表1に種々の酸化物について、薄膜を作成し、その光起電力を測定した。検討した酸化物半導体では、表1に示すようにTiO<sub>2</sub>やZnO<sub>2</sub>

において高い起電力を示すことが分かった。

表 1 種々の無機半導体の光応答

Oxide semiconductor	Photovoltaic potential / V	
	Full arc	Visible light
TiO <sub>2</sub>	0.72	0.40
ZnO	0.70	0.53
Brookite TiO <sub>2</sub>	0.64	0.29
WO <sub>3</sub>	0.36	0.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37	0.32
KTaO <sub>3</sub>	0.30	0.001
BiVO <sub>4</sub>	-0.18	-0.08
	-0.17	-0.19

A Light source: 300W Xe lamp with 420 nm cut off filter, Counter electrode: Pt  
Reference electrode: Ag/AgCl electrode, Electrolyte: 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.

そこで、ZnO 電極について、作成方法をさらに検討した。ZnO 調製法としてはスピコート法、水熱合成法を検討した。その結果、水熱合成法により、より大きな光電流を取り出せることが分かった。作製した ZnO 電極の XRD パターンを図 1 に示した。XRD 測定では FTO 由来の SnO<sub>2</sub> のピークと ZnO のピークが確認できた。そこで、ZnO 電極が合成できたことが分かる。

スピコート法で作製した ZnO 極は強度が低いことから、さらに強度のある電極の作製を目的に水熱合成法を検討した。図 2 にはスピコート法、水熱合成法でそれぞれ作製した ZnO 電極の SEM 写真を示した。スピコート法で作製した ZnO 電極は多孔質となっており、測定時に ZnO 膜が剥離してしまうという問題点があった。そこで、あらかじめ FTO 上に ZnO の seed layer を電気析出させ、水熱合成により seed layer 上に ZnO を成長させることで、図 2 に示すような多孔状ではあるが、強度ある膜を作製することができた。水熱合成法で作製した ZnO 電極は繰り返しの測定にも耐えうる強度であった。また、表面には多くのとげ状の析出物があり、興味ある形状であった。

図 3 には作成した ZnO 電極の光起電力測定の結果を示した。図 3 に示すように光起電力は Ag/AgCl 標準電極に対して -0.55V 程度を示した。ZnO のバンドギャップは色素増感型に用いられるアナターゼの TiO<sub>2</sub> と同じ 3.2eV であるが、伝導帯準位が TiO<sub>2</sub> よりも若干高いため、TiO<sub>2</sub> を用いた色素増感太陽電池よりも高い開放電圧が得られると報告されている。一方、ZnO の吸収帯から考えて、主に紫外光を吸収すると考えられるが、図 3 に示すように可視光に対しては、起電力は大きく低下した。いずれにしても ZnO により、最も良好な光起電力が得られた。

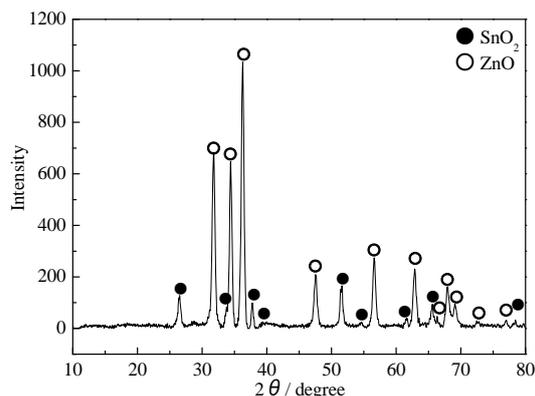


図 1 ZnO 電極の XRD パターン

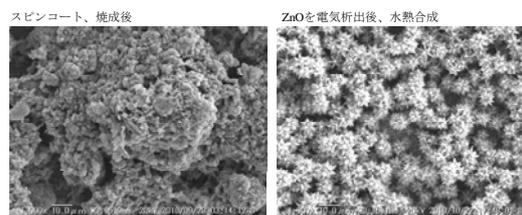


図 2 スピコート法、水熱合成法でそれぞれ作製した ZnO 電極の SEM 写真

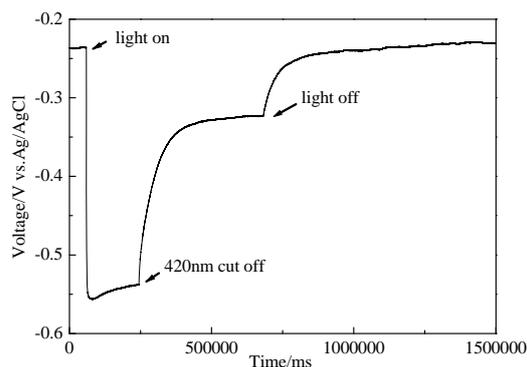


図 3 作成した ZnO 電極の光起電力測定の結果

## (2)有機色素電極の検討

無機電極に比べ、有機色素による光起電力は有機色素の安定性に強く依存しており、安定に起電力を示す色素は比較的少なかった。表 2 には検討した色素の中で、比較的大きな起電力を示した色素の光起電力の結果をまとめた。可視光下でもこれらの色素では光応答を示した。特に TPFPP は比較的、大きな光起電力を示すことが分かった。

そこで、図 4 には TPFPP 電極の光応答特性を示した。図 4 に示すように Au 電極上に製膜した TPFPP は平滑で良好な薄膜を得ることができ、比較的、大きな起電力を示した。有機色素は p 型の半導体なので、起電力は n 型半導体の ZnO とは異なり、標準電極の Ag/AgCl 標準電極に対して正の値を示した。

そこで、先の ZnO 電極と組み合わせることで、電流を得ることができると期待される。一方、図4に示すように可視光を照射しても起電力の低下は少ない結果となった。そこで、光機能電極として可能性が示唆された。

表2 種々の色素機能電極における光起電力

Dye	Photovoltaic potential /V	
	Full arc	Visible light
TPFPF	-0.42	-0.42
Zn-TPP dimer	-0.38	-0.37
THPP	-0.31	-0.24

<sup>a</sup>Light source: 300W Xe lamp with 420 nm cut off filter, Counter electrode: Pt wire, Reference electrode: Ag/AgCl electrode, Electrolyte: 1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aq.

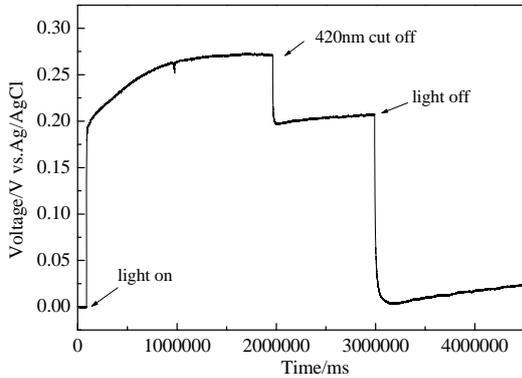
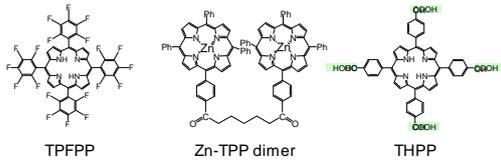


図4 TPFPP 電極の光応答特性

### (3) メディエータの検討

次に二つの電極間で電荷を伝導するメディエーターについて検討した。図5には ZnO 電極を用いて、光酸化を行った結果を示している。レドックスメディエーターとして、硫黄レドックス、ヨウ素レドックス、鉄レドックスを用いた際の ZnO 電極の光酸化電流測定の結果を示した。Na<sub>2</sub>S 系電解質において最も大きな光酸化電流を確認でき、フラットバンド電位も最も負電位側の-0.6V 付近で観測されたことから、Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をレドックスメディエーターとして用いることにした。

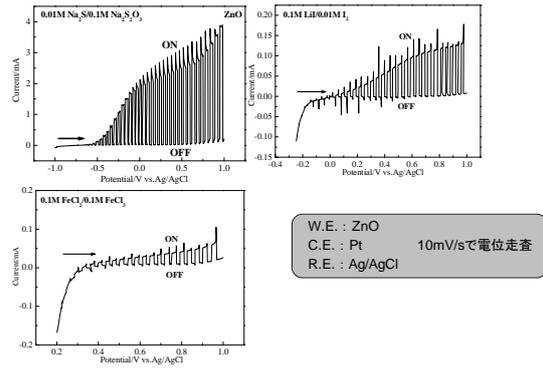


図5 ZnO 電極を用いて、光酸化を行った結果

### (4) 太陽電池特性

ZnO、TPFPF を用いた電池の異なる電解質を用いた IV 特性の結果を図6に示す。0.4V 程度の起電力が得られ、ZnO から TPFPP 極に向かって電子が流れたことから、期待したような二重の励起が達成できたと考えている。Na<sub>2</sub>S 単体、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単体を電

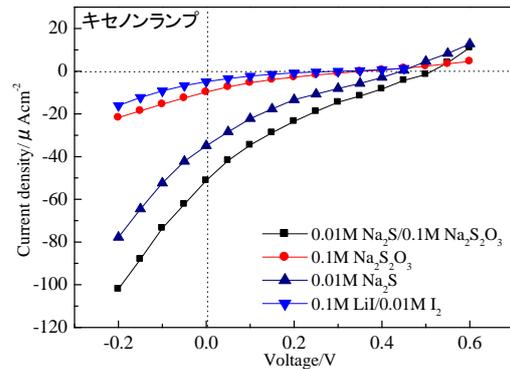


図6 ZnO、TPFPF を用いた電池の異なる電解質を用いた IV 特性

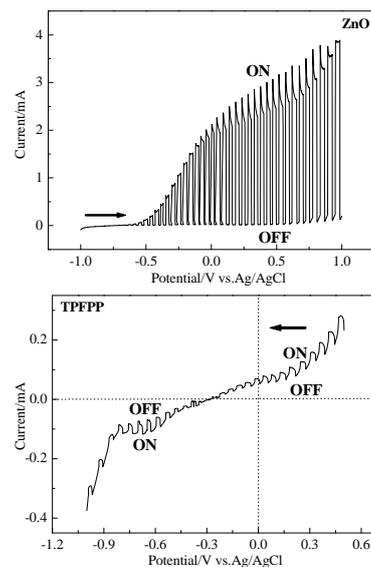


図7 ZnO 電極、TPFPF 電極の光酸化、還元電流の測定結果

解質として用いた電池よりも  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を混合した電解質で高い性能を示し、OCV、短絡電流が最も大きい結果となった。しかしながら、得られた起電力は期待した値より小さく、また短絡電流値も非常に小さいため、この理由をさらに検討した。

図7には  $\text{ZnO}$  電極、TPFPP 電極の光酸化、還元電流の測定結果を示した。 $\text{ZnO}$  電極においてはすでに示したように、数 mA 程度の比較的大きな光酸化電流が確認できるのに対し、色素電極側ではほとんど光還元電流が観測されない結果となった。この結果から、期待されるほど光電流が得られなかったのは色素側の光電流が少ないことに起因することがわかった。そこで、色素についてさらに検討を行った。

TPFPP に加え、図8に示すように色素電極の無い系、及び  $\text{Cu}$  フタロシアニンを検討したところ、 $\text{ZnO}$ - $\text{Au}$  の組みあわせにおいても光起電力が観測されたことから、色素側の光励起が十分に進んでいないものと考えられる。一方、 $\text{Cu}$  フタロシアニンでは  $\text{ZnO}$  のみより、約 0.1V 高い起電力を示すとともに、短絡電流密度も向上した。そこで、色素電極での起電力も認められるとともに、色素側の励起も光電流の発生に使用されていることが確認できた。TPFPP に比べると  $\text{Cu}$ -フタロシアニンの方が色素電極としては適していると考えられる。一方、I-V カーブは直線的で、これは内部抵抗が大きいためで、このように  $\text{ZnO}$  の抵抗が大きいことも、大きな出力が取れないことの1つの理由のようである。

電極上でのメディエータの反応性を向上し、電解質の抵抗を低減する目的で支持塩の影響について検討した。大変おもしろいことに、図9に示すように電解液濃度に依存して、OCVは大きく変化し、低濃度の  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  では 0.7V 程度の高い起電力を示した。一方、電解質濃度が増加すると起電力は低下するが、図9に示すように短絡電流は増加することがわかった。そこでさらに、電解質を工夫し、最適化することでより大きな出力が得られる可能性がある。

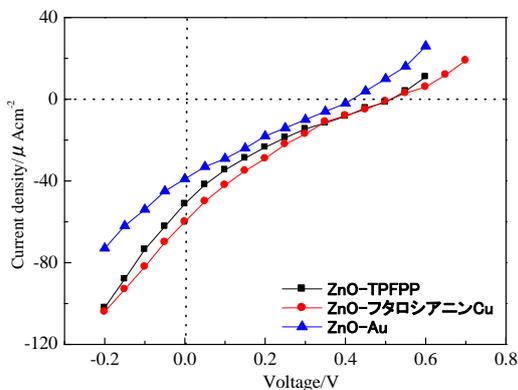


図8 色素電極の発電特性への影響

#### (5) 有機色素電極への添加物効果

有機色素電極への添加物が、光電流に及ぼす効果をさらに検討した。図10には  $\text{Cu}$ -フタロシアニンについて種々の金属の修飾効果を示した。図10に示すように光電流は金属を添加することで、大きく向上し、とくに  $\text{Ir}$  をスパッタ法で修飾した際には光電流が大きく向上できた。これは金属の修飾により、有機電極の還元触媒活性が向上したためと抵抗が低減できたため考えられる。今後、太陽電池への応用により、性能の向上が期待される。

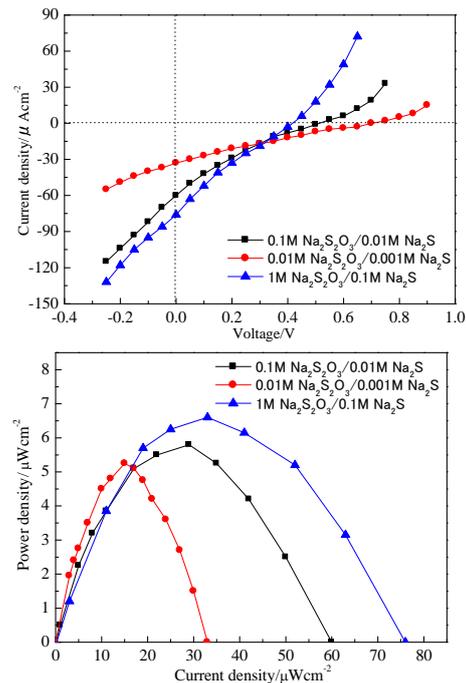


図9 太陽電池発電特性に及ぼす支持塩の影響

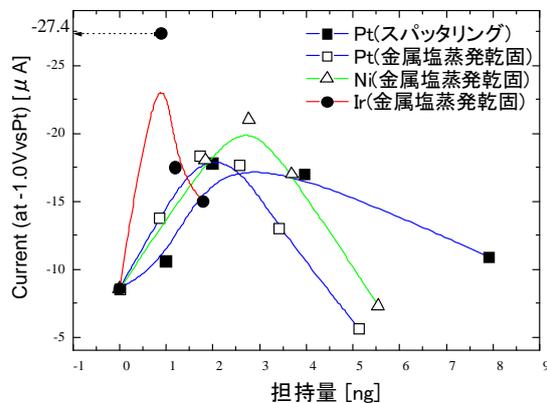


図10  $\text{Cu}$ -フタロシアニンについて、電圧印加時の光電流に及ぼす種々の金属の修飾効果

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)

1) H. Hagiwara, T. Inoue, S. Ida and T. Ishihara, Long-time charge separation in porphyrin/KTa(Zr)O<sub>3</sub> as water splitting photocatalyst, Phys. Chem. Chem. Phys, 13, 18031-18037 (2011)

2) M. Nagatomo, H. Hagiwara, S. Ida, and T. Ishihara, Modification Effect of Organic Dyes on Photocatalytic Water Splitting Activity of KTa(Zr)O<sub>3</sub>, Electrochemistry, 39, 498-499 (2011).

3) H. HAGIWARA, K. KUMAGAE, and T. ISHIHARA, "Effects of Nitrogen Doping on Photocatalytic Water-splitting Activity of Pt/KTa<sub>0.92</sub>Zr<sub>0.08</sub>O<sub>3</sub> Perovskite Oxide Catalyst, Chemistry Letters, 39, 498-499, (2010).

[学会発表] (計 2 件)

1) 萩原英久・長友真聖・伊田進太郎・石原達己, "色素で修飾した ZnO:GaN 固溶体光触媒による水の光完全分解", 第 108 回触媒討論会(平成 23 年 9 月 20 日-22 日)北見工大

2) 萩原英久、井上高教、伊田進太郎、石原達己, "過渡応答法による水分解用色素修飾 KTaO<sub>3</sub> 光触媒の電荷移動機構の解明", 2010 年光化学討論会(平成 22 年 9 月 8 日)千葉大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~ishihara-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石原 達己 (ISHIHARA TATSUMI)

研究者番号: 8 0 1 8 4 5 5 5

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし