

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 10 月 2 日現在

機関番号：87402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350102

研究課題名(和文)有機系光電変換エコデバイスへの新規光有効利用層の提案とその配設に関する研究

研究課題名(英文)Development Novel effective layer utilized wide range of light for organic electrical devise

研究代表者

永岡 昭二(Nagaoka, Shoji)

熊本県産業技術センター(ものづくり室、材料・地域資源室、食品加工室)・その他部局等・その他

研究者番号：10227994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究開発では、太陽電池など、光電変換エコデバイスにおいて、高い光取り出し効率、光閉じこめ効率を発現する光散乱層と光電変換効率の向上を促す光波長変換層を構築し、発光・発電素子の能力を最大限に生かすことができる、「光有効利用層」の開発を行った。

独自技術に基づいて、ポリマー球状粒子を支持体に高屈折材、あるいは波長変換材が表面を被覆した複合粒子を開発し、これらが分散した光散乱層と光波長変換層をそれぞれ、開発した。光散乱層を光電変換デバイスに組み込み、光取り出し効率・閉じこめ効率が高いデバイスを開発した。太陽光が有効に利用されていない短波長の光を長波長側にシフトできる光波長変換材料も開発した。

研究成果の概要(英文)：In this study, for the purpose of up-conversion of dye-sensitized solar cell (DSSC), we fabricated the DSSC photoelectrode with the light scattering layer constituted of core-shell particles. As the materials of shell moiety of core-shell microbead, high refractive index inorganic materials, i.e., CeO₂, TiO₂ and ZrO₂ were adopted. Poly acrylic ester spherical microbead as core matrix was surface-modified with above-mentioned inorganic materials by an electrostatic interaction. In DSSCs, the light scattering layer constituted of the core-shell particles were arranged onto the reverse side of semiconductor layer to which the dye was adsorbed. As results, the remarkable increase in the short circuit photocurrent density J_{sc} and conversion efficiency (%) in novel DSSC with light scattering layer constituted of core-shell microbeads was confirmed relative to that of conventional DSSCs cell.

研究分野：有機工業材料

キーワード：太陽電池 コアシェル粒子 光取り出し 光閉じこめ 複合粒子

1. 研究開始当初の背景

有機 EL や有機太陽電池に関する技術の進歩には、高性能な発光・発電素子の開発だけでなく、光有効利用技術も極めて重要となっている。光有効利用技術により効率化を狙った構造として、透明電極と金属電極間に発光あるいは、発電素子を挟み込んだ階層構造に、光散乱効果を持たせた層や光波長を変換させる層が組み込まれた光電変換デバイスが報告されている。

【発光素子に関する光取り出し効率】有機 EL に関して、単純なデバイスの光取り出し効率が全発光量の 17%程度であるのに対し、光散乱層を設けたデバイスは、これを 1.5 倍程度、向上させることができる。現在の光散乱効果を示す層の研究動向としては、高屈折性の粉末を分散させた散乱層(F. Li, et al. *Org. Elect.*, Vol. 8, 635, 2007 など)が検討されている。

【発電素子に関する光閉じこめ、波長変換による効率化】太陽電池に関して、光を全量取り入れることは、今のところ不可能である。現在、光電変換層と裏側基板の間に反射層を挿入した構造 (S.Hore, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, pp. Vol. 90, 1176, 2006) や透明電極にテクスチャを導入した構造 (C. Haase et al., *Proc. of SPIE*, Vol. 6645, 66450W, 2007) など、光閉じこめ構造の設計が検討されている。さらに、蛍光材料を利用した波長変換層により、短波長の光を長波長側にシフトさせ、効率化を高める研究(T. Fukuda et al., *Opt. Mater.*, Vol. 32, pp. 22, 2009)も報告されている。

2. 研究の目的

本研究開発では、有機 EL、太陽電池など、光電変換エコデバイスにおいて、**高い光閉じこめ効率を発現する光散乱層と光電変換効率の向上を促す光波長変換層**を構築し、発光・発電素子の能力を最大限に生かすことができる、「**光有効利用層**」の開発を行う。
 ①独自技術に基づいて、ポリマー球状粒子を支持体に高屈折材、あるいは波長変換材が表面を被覆した複合粒子を開発し、②これらが分散した**光散乱層と光波長変換層**をそれぞれ、開発する。
 ③**光散乱層**を光電変換デバイスに組み込み、光導波路の屈折を鑑みながら、**光取り出し効率・閉じこめ効率**が高いデバイスを開発する。
 ④太陽光が有効に利用されていない短波長の光を長波長側にシフトできる**光波長変換層**を調製し、**光散乱層と組み合わせ**、光電変換効率の向上を目指す。

3. 研究の方法

1. 高屈折材/ポリマー複合球状粒子の開発

1-1 アクリル酸微粒子の調製

アクリル酸エステルを加水分解し、表面にカルボキシル基を 4.38 meq/g 生成させた表面加水分解 PMA 微粒子 (PAA-PMA) を調製した。導入量は 0.01 M NaOH 水溶液中に得られた微粒子を分散させて、消費された 0.01 M

NaOH 水溶液を 0.01 M HCl 水溶液で逆滴定する手法により定量した。カルボキシル基の同定は FT-IR スペクトルで行った。

1-2 TiO₂/PAA-PMA 複合粒子の調製

高屈折材にはルチル型 TiO₂ サブミクロン微粒子を採用した。PAA-PMA 分散液 (PAA-PMA/蒸留水=1.0/20 (g/g)) にルチル型 TiO₂ 分散液 (TiO₂/蒸留水=0.2/10 (g/g)) を加え、10 wt% HCl aq. を添加することによ

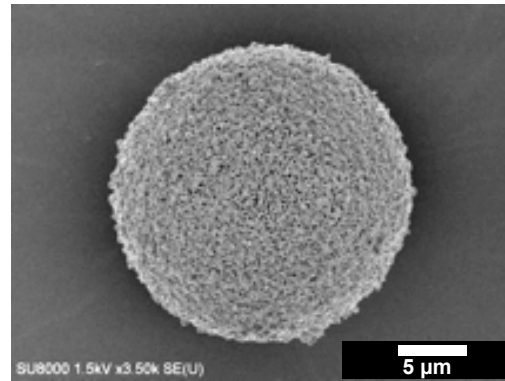


図 1 TiO₂/PAA-PMA 球状粒子の SEM 画像

て反応混合物を pH を 3 に調整しながら、かき混ぜた (60°C、300 rpm、2h)。反応混合物の上澄みを捨て、新しい蒸留水を加えながら 5 回遠心分離後、凍結乾燥し、TiO₂/PAA-PMA 複合粒子を得た (回収量: 1.13 g、回収率: 94.2%)。TiO₂/PAA-PMA 複合粒子は、ルチル型 TiO₂ 微粒子の複において、TiO₂ がほぼ完全に PAA-PMA 粒子表面を覆うように複合化していることを確認した。以上のことから、TiO₂/PAA-PMA 複合粒子を調製する際の TiO₂ 微粒子添加量は 20 wt% が適量であると判断した。複合化量は TG(Material Analysis and Characterization 製 DTA2000)測定より、13% であった。

1-3 TiO₂ 多孔性球状粒子の調製

TiO₂/PAA-PMA 粒子をアルミナ製するつぼ中で、大気中、600°C で 4 時間焼成し、回収した (回収量: 0.0757 g、回収率: 15.7%)。同様にして、900°C で 1 時間焼成し、回収した (回収量: 0.0749 g、回収率: 15.6%)。TiO₂/PAA-PMA 複

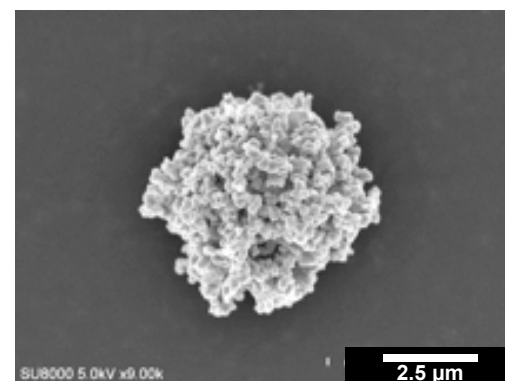


図 2 TiO₂ 多孔性粒子の SEM 画像

合粒子 (TiO₂ 添加量 : 20 wt%) を 900°C で 1 時間加熱処理することで得られた多孔性球状粒子の SEM 写真を図 2 に示す。600°C と同様に、複合粒子に加熱処理を行ったことにより、粒子の収縮はみられたが、TiO₂ 微粒子の脱離はみられず、球状を保っており、粒子表面の巨孔が確認された。

1-4 拡散反射率の測定

ルチル型 TiO₂ 微粒子、TiO₂/PAA-PMA 複合粒子および多孔性球状粒子の反射率は紫外可視分光光度計 (JASCO 製 V-670) によって測定した。

ルチル型 TiO₂ 微粒子、TiO₂/PAA-PMA 微粒子、多孔性粒子 (600°C 焼成) および多孔性粒子 (900°C 焼成) の反射率測定結果を図 3 と図 4 に示す。反射には、鏡面反射成分と拡散反射成分が存在する。鏡面反射とは、一方向からの光が別方向に反射されて出ていくことであり、鏡などによる完全な光の反射である。これに対して拡散反射は、入射光が様々な方向に反射されることを指す。今回は、鏡面反射と拡散反射を併せた反射率の測定と、拡散反射のみの反射率の測定を行った。

全ての粒子が、200 nm から 400 nm 付近の波長領域に強い吸収が確認され、400 nm から 800 nm の反射率が高いというルチル型 TiO₂ 微粒子の反射スペクトルと類似した結果となった。ルチル型 TiO₂ 微粒子の鏡面反射と拡散反射を併せた反射率は約 82.2%、拡散反射率のみは約 71.0%であった。このことから、鏡面反射率は約 11.2%であるといえる。同様に、TiO₂/PAA-PMA 微粒子の鏡面反射と拡散

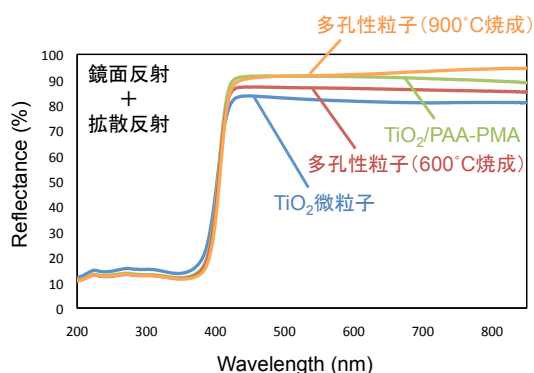


図 3 光散乱粒子の全反射スペクトル

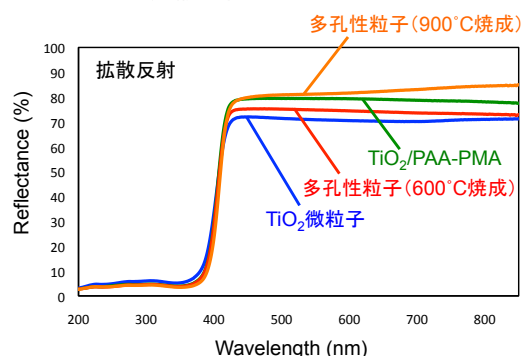


図 4 光散乱粒子の拡散反射スペクトル

反射を併せた反射率は約 91.4%、拡散反射率のみは約 79.5%、鏡面反射率は約 11.9%であった。同様に、多孔性球状微粒子 (600°C 焼成) の鏡面反射と拡散反射を併せた反射率は約 86.8%、拡散反射率のみは約 74.9%、鏡面反射率は約 11.9%であった。また、多孔性球状微粒子 (900°C 焼成) の鏡面反射と拡散反射を併せた反射率は約 91.6%、拡散反射率のみは約 81.2%、鏡面反射率は約 10.4%であった。

複合粒子を 600°C で焼成して得られた多孔性粒子は、他の粒子と比較して極薄い灰色であったため光を吸収してしまい反射率が向上しなかったと考えられる。600°C では有機物が完全に除去できていないと考えたため、900°C で焼成したところ白色の多孔性粒子が得られ、反射率も高い値を得た。

2. 高屈折材/ポリマー複合球状粒子の光散乱層への応用

2-1 太陽電池の作成

<酸化物半導体層の形成>

洗浄済み FTO ガラスをテーブルの上に置き、中央を 5 mm 程度残して左右にメンディングテープを貼り、上下にも 1 mm 程度 FTO ガラスが隠れるようにテープを貼った。この時、パスツールピペット等のガラス棒でテープをこすり、空気が入っていない状態にした。FTO ガラスの下端に酸化チタン溶液をのせ、ガラス棒で素早く上方に向けて伸ばした (スキージ法)。5 分程静置し、風乾させた。ペーストの塗布と風乾を繰り返すことで酸化物半導体層を形成した。固定用のテープを取り、セラミックの上に FTO ガラスを乗せ、炉に入れ焼結を行った (30 分かけて 450°C に升温し、450°C を 1 時間保持した)。

<色素溶液の吸着>

0.3 mM の色素溶液 (N719 の *tert*-ブタノール/アセトニトリル (1:1) 溶液) に FTO 面が上になるようにつけ込み、周りをアルミホイルで巻いて遮光し、室温で一晩静置した。FTO 板を色素溶液から取り出しアセトニトリルで洗浄後、ドライヤーで乾燥させた。

<太陽電池の組み立て>

短絡を避けるため、光電極と Pt 対向電極の間にスペーサーフィルム (約 25 μm) を挟んで固定した。その後、アセトニトリルを溶媒とした、0.05 M I₂、0.1 M LiI、0.6 M 1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド、0.5 M 4-*tert*-ブチルピリジンを含む電解溶液を光電極と Pt 対向電極の間に注入し、色素増感太陽電池を作製した。

2-2 酸化物半導体層作製の検討

<TiO₂ ペーストの調製条件>

TiO₂ 微粒子 (0.2 g)、Triton-X100 (16.6 mL)、アセチルアセトン (6.6 μL) をイオン交換水 (340 mL) に加え、15 分間の外部超音波照射

によって分散することによって TiO₂ ペーストを調製した。

2-3 TiO₂ ペーストの調製条件の検討

<TiO₂ ペースト調製法>

硝酸処理済み TiO₂ 微粒子 (0.2 g)、Triton-X100 (16.6 μL)、アセチルアセトン (6.6 μL) をイオン交換水 (340 μL) に加え、15 分間の外部超音波照射によって分散することによって TiO₂ ペーストを調製した。

2-4 光散乱層の作製

以下の手順で光散乱層の作製を行った。

<光散乱ペーストの調製>

TiO₂ 多孔性球状粒子を用い、光散乱ペーストの調製を行った。ペーストの溶媒は、水/エチレングリコール = 1/2 の混合比で調製したものをを用いた。スクリュウ管に溶媒/粒子 = 3/1 を量り取り、ボルテックスミキサーで 1 分間分散させた。同様に、ルチル型 TiO₂ 微粒子を用いた光散乱ペーストの調製を行った。

<光散乱層の形成>

酸化半導体層上に、スキージ法を用いて光散乱ペーストを塗布することにより光散乱層を形成した。

2-5 太陽電池評価装置による性能評価

太陽電池評価装置を用いて、作製した色素増感太陽電池の電流-電圧 (*I-V*) 特性を測定した。

4. 研究成果

酸化半導体層形成条件の検討

<TiO₂ ペーストの乾燥条件の検討>

<乾燥条件>

スキージ法により TiO₂ ペーストを 1 回塗布したあと常温で 5 分風乾した。風乾後重ねてペーストを 1 回塗布し、電気炉中で 450°C で 1 時間焼成した。昇温速度は 15°C/分とした。

<酸化半導体層の膜厚の検討>

酸化半導体層の膜厚の検討を行った。TiO₂ ペーストの塗布回数を変化させることで約 5 μm から約 25 μm の TiO₂ 層を持つセルを作製した。太陽電池評価装置による *I-V* 曲線を短絡電流密度、開放電圧および変換効率とともに、膜厚が 17.5 μm であったサンプルの変換効率が最も高く、*J_{sc}* も高い値となった。

<添加剤の検討>

TiO₂ (3 g)、蒸留水 (60 mL)、HNO₃ aq (0.5 mL) を 80°C で 8 時間加熱処理し、エバポレーターで乾固させた後、10 分間乳鉢ですり潰した (硝酸処理)。硝酸処理済み TiO₂ 微粒子 (0.2 g)、PEG 20,000 (0.06 g) およびイオン交換水 (1.02 g) をスクリュウ管に秤取り、ボルテックスミキサー (1 分) および外部超

音波照射 (15 分) により分散させた。最終的に PEG 20,000 を除いた組成でペーストの調製を行った。

<光散乱層形成条件の検討>

酸化半導体層上に光散乱層を形成し、評価を行った。光散乱材としてルチル型 TiO₂ 微粒子 (250 nm) を用いたセルと、多孔性球状粒子を用いたセルの 2 種類を作製した。太陽電池評価装置による *I-V* 曲線を図 5 に、短絡電流密度、開放電圧および変換効率の結果を表 1 に示した。

サンプル a: 光散乱材なし

サンプル b: 光散乱材としてルチル型 TiO₂ 微粒子 (250 nm) を用いた。

サンプル c: 光散乱材として多孔性 TiO₂ 球状粒子を用いた。

<酸化半導体層用ペースト調製条件>

ペーストの溶媒は、水/エチレングリコール = 1/2 の混合比で調製したものをを用いた。スクリュウ管に溶媒/粒子 = 3/1 を量り取り、ボルテックスミキサーで 1 分間分散させた。

光散乱層を形成していないサンプル a と光散乱層を形成したサンプル b および c の短絡電流密度 (*J_{sc}*) を比較すると、光散乱層を形成したサンプル b および c の方がより高い値が得られた。これは光散乱層を太陽電池内に形成したことによって光の利用効率が向上したためであると考えられる。また、光散乱材に多孔性球状粒子を用いたサンプル c が TiO₂ 微粒子を用いたサンプル b より高い *J_{sc}* 値が得られたことから、多孔性球状粒子の形状が光散乱効果をより高めていると考えられる。それぞれのサンプルの開放電圧 (*V_{oc}*) を比較すると、サンプル a とサンプル c の値は変わらなかったのに対し、光散乱材に TiO₂

表 1 光散乱層を配設した DSSC の変換効率

Sample	SL	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (V)	FF	Efficiency (%)
a	-	10.41	0.76	0.58	4.63
b	TiO ₂ particle (250 nm)	12.41	0.65	0.51	4.12
c	TiO ₂ hollow particle	13.08	0.76	0.56	5.64

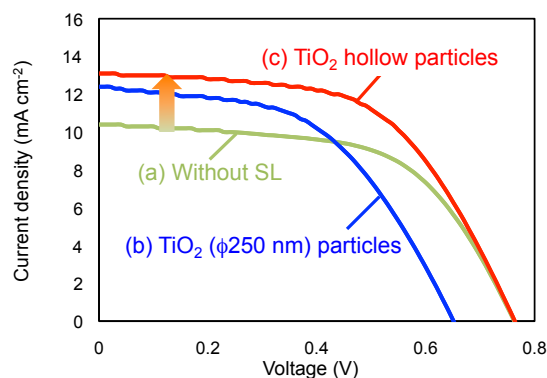


図 5 光散乱層を配設した DSSC セルの *I-V* 曲線

微粒子を用いたサンプルbは V_{oc} が低下した。この原因として、 TiO_2 微粒子が酸化半導体層上に隙間なく敷き詰まったことにより、電解液の浸透を阻害した可能性が考えられる。光散乱材に多孔性粒子を用いたサンプルcでは、光散乱粒子が多孔性であることから電解液の浸透を妨げなかったため V_{oc} 値が低下しなかったのではないかと考えられる。

結果として、光散乱層を導入しない場合と比較して、光散乱層に多孔性球状粒子を用いた場合、 η が22%向上した。

<DSSC 表面の SEM 観察>

DSSC の電極の SEM 写真を図 6 に示す。セル表面にヒビ等が確認されなかったことから、ペーストの分散性が高いと考えられる。また、焼成によって PEG が消失した跡と思われる微細な気孔が観察でき、全体として多孔質構造をしていることが確認された。

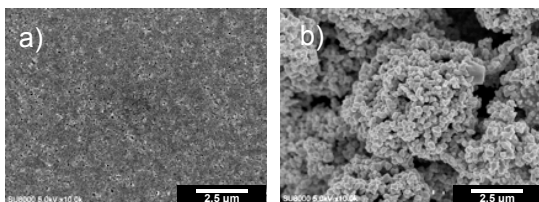


図 6 DSSC の半導体層の電極表面(a)と光散乱層を配設した電極表面(b)

<波長変換材料の開発>

合成ポリマーに発光材料を包埋し、太陽光が有効に利用されない短波長光を長波長側にシフトできる光波長変換材料を開発した(図 7)。

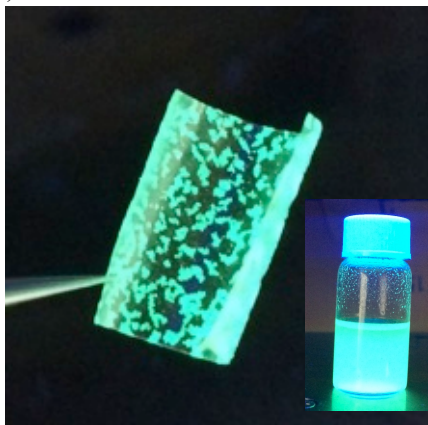


図 7 DSSC の波長変換層と波長変換粒子

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) Chemical Mechanical Polishing of Transparent Conductive Layers Using Spherical Cationic Polymer Microbeads
Thin Solid Films, Vol.576, pp.31-37, 2015.
(DOI:10.1016/j.tsf.2014.12.028)

Shoji Nagaoka, Naoya Ryu, Akinori Yamanouchi, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa, Hideo Sakurai, Makoto Takafuji and Hiroataka Ihara

3) Synthesis of a Series of Malonic diester Introduced Fullerene Derivatives.

Tomohiro Shirosaki, Ryota Harisaki, Maki Horikawa, Hideo Sakurai, Shoji Nagaoka and Hiroataka Ihara

Synthetic Communications, Vol. 44, 2014, pp. 275-279

[学会発表] (計 14 件)

1) Induced chiral dye aggregates on gemini surfactant-silica hybrid twisted ribbons

The 10th SPSI International Polymer Conference (IPC2014), Tsukuba

Naoya Ryu, Yutaka Okazaki, Makoto Takafuji, Emilie Pouget, Reiko Oda, Shoji Nagaoka and Hiroataka Ihara

2) Development of Light Scattering Core Shell Particles for Dye-sensitized Solar Cell

第 24 回 日本 MRS 年次大会, 横浜市

Tomohiro Shirosaki, Erika Tsuda, Maki Horikawa, Makoto Takafuji, Shoji Nagaoka and Hiroataka Ihara

3) 光散乱性コアシェル粒子を用いた高効率色素増感太陽電池の開発

高分子学会 第 63 回高分子討論会, 長崎市
津田慧理香, 城崎智洋, 堀川真希, 高藤誠, 永岡昭二, 伊原博隆

4) 弾性エラストマーからのコアシェル粒子の簡易的調製方法

くまもと発 新技術説明会(JST), 東京
永岡昭二

5) ポリブタジエンからの有機/有機コアシェル球状粒子の設計・調製と制御

第 51 回化学関連支部合同九州大会, 北九州市
花田慶介, 三好明子, 城崎智洋, 堀川真希, 龍直哉, 高藤誠, 永岡昭二, 伊原博隆

6) ポリブタジエンを用いた有機/有機コアシェル球状粒子の調製とその界面制御

高分子学会 第 63 回高分子年次大会, 名古屋市

永岡昭二, 花田慶介, 三好明子, 城崎智洋, 堀川真希, 高藤誠, 伊原博隆

7) Up-conversion of photon-to-current efficiency of dye-sensitized solar cell using light scattering layer consisting of organic/inorganic core-shell microbeads

2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston

Shoji Nagaoka, Taisuke Yamashita, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa, Makoto Takafuji and Hiroataka Ihara

8) High efficiency dye-sensitized solar cells with light scattering layer using inorganic/organic shell core beads

The 13th Pacific Polymer Conference, Kaohsiung Erika Tsuda, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa, Taisuke Yamashita, Makoto Takafuji, Shoji Nagaoka, and Hirotaka Ihara

9) Flexible Dye-sensitized Solar Cells Fabricated with ZnO Nanoparticles using Silsesquioxane Film

Kyusyu-Seibu/ Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers(16th) and Fiber(14th), Saga

Masaru Karaoke, Hideo Sakurai, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa, Shoji Nagaoka, Makoto Takafuji, and Hirotaka Ihara

10) Fabrication of High Efficient Thermal Conductive Plate using Dia/Cellulose Shell-core Microbeads

International Conference on Diamond and Carbon Materials, Italy

Shoji Nagaoka, Erika Tsuda, Takuma Jodai, Maki Horikawa, Tomohiro Shirosaki, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara

11) コア・シェル型有機/無機複合微粒子を用いた高効率 DSSC 用光閉じ込め層

JST 新技術説明会, 東京

永岡昭二, 伊原博隆

12) 有機/無機コアシェル複合微粒子からの光散乱効果による色素増感太陽電池の光変換高効率化

高分子学会 第 62 回高分子学会年次大会, 京都市

永岡昭二, 山下太輔, 城崎智洋, 堀川真希, 高藤誠, 伊原博隆

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 4 件)

名称: 複合粒子およびその製造方法

発明者: 永岡昭二・城崎智洋・堀川真希・三好明子・伊原博隆・高藤誠・龍直哉

権利者: 熊本県, 熊本大学

種類:

番号: 特願 2014-96707

出願年月日: 2014 年 5 月 8 日

国内外の別: 国内

名称: 太陽電池

発明者: 永岡昭二・城崎智洋・堀川真希・吉田一浩・大場智之・伊原博隆・櫻井英夫

権利者: 熊本県, 熊本大学, JNC

種類:

番号: 特願 2013-224348

出願年月日: 2013 年 10 月 29 日

国内外の別: 国内

名称: 色素増感型太陽電池

発明者: 永岡昭二・城崎智洋・堀川真希・伊原博隆・高藤誠

権利者: 熊本県, 熊本大学

種類:

番号: 特願 2013-099720

出願年月日: 2013 年 5 月 9 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 複合粒子の製造方法

発明者: 伊原博隆・永岡昭二

権利者: 熊本大学, 熊本県

種類:

番号: 第 5150833 号

出願年月日: 2006 年 7 月 7 日

取得年月日: 2012 年 12 月 14 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

研究分担者

堀川真希 (HORIKAWA, Maki)

熊本県産業技術センター

・材料・地域資源室・研究主任

研究者番号: 50588465

研究分担者

城崎智洋 (SHIROSAKI, Tomohiro)

熊本県産業技術センター

・材料・地域資源室・研究主任

研究者番号: 70554054

(3) 連携研究者

佐川尚 (SAGAWA, Takashi)

京都大学・大学院

・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号: 20225832