

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05664

研究課題名(和文) 自己組織化金属ナノクラスターを基盤とするメゾスコピック太陽電池の逐次界面制御

研究課題名(英文) Materials Interface Engineering in Mesoscopic Solar Cells Using Self-Assembled Metal Nanoclusters

研究代表者

萬関 一広 (MANSEKI, Kazuhiro)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：30379135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、次世代の太陽光発電技術のひとつである有機系太陽電池、特に色素増感太陽電池の開発に取り組んだ。軽量性、色鮮やかさ等の点で用途展開の観点から魅力的である一方、光電変換効率と耐久性についての課題が残されている。これらの解決のため、素子の心臓部を担う酸化チタン電極材料の高性能化、液体の電解液を使用しない固体型素子の高性能化に関する技術基礎を創出した。チタンクラスター分子を用いて低温合成が可能な酸化チタン電極物質や、導電性高分子から成る素子構成材料の非真空積層プロセスを開発した。

研究成果の概要(英文)：The focus of this research has been on the development of organic photovoltaics, specifically, dye-sensitized solar cells (DSSCs). DSSCs have drawn a lot of attention owing to their potential product diversity, which originates from device features, such as their light-weight and vivid appearance. On the other hand, there remains some issues in terms of light-to-electricity conversion efficiency and device stability. We have established low-temperature metal cluster-based synthesis of high-performance titania electrode materials. Also, we have developed solid-state DSSCs modified with conductive polymers instead of using liquid electrolytes. Our solid-state devices can be fabricated through materials interface engineering without using vacuum process.

研究分野：ナノ材料化学、錯体化学、光電気化学

キーワード：色素増感太陽電池 酸化チタン 導電性高分子 金属クラスター ラマンイメージング

## 1. 研究開始当初の背景

光を利用するエネルギー創出技術として、酸化チタン等のナノ粒子を焼結した多孔質電極から成る「メゾスコピック太陽電池」が注目されている。屋外のみならず、屋内向け用途として、近年、発電・耐久性等の技術基礎に関する研究や実用化研究が加速している<sup>1,2)</sup>。広帯域光増感色素やヨウ素フリー電解質等の電子材料開発が進展する中で、重要視すべき課題は光アノード電極の空孔がつくるメゾ空間での光吸収材料、ホール輸送層の界面エンジニアリングである。従来色素増感太陽電池では、電解液の揮発によって生じる経時劣化が実用化へのボトルネックとなっていた。本研究では、電解液を使用しない固体型色素増感太陽電池のブレークスルーを目指し、発電の中心的役割を担う界面(酸化チタン電極/色材/ホール輸送材料/対極)の精密設計に着目した。現状、固体型色素増感太陽電池の光電変換効率の向上技術として、短絡電流密度を増大する技術が主要課題のひとつである。

## 2. 研究の目的

固体型色素増感太陽電池の高性能化に向けた技術創出は、有機太陽電池分野で重要なテーマである。光電変換機能の向上に向け、素子における電荷分離および電荷輸送効率の向上を考慮しつつ、下記3点の要素技術の開発に注力した。

(i) 金属ナノクラスターを基盤とする高性能酸化チタン電極の材料創出

(ii) 多孔質酸化チタン電極のナノスケール空間への導電性高分子の充填・評価法の開拓  
(iii) ナノカーボン材料を用いる貼り合わせ型太陽電池の高性能化に向けた電子材料の逐次界面制御

～目的～

(i) に関しては、原子・分子レベルで精密構造設計が可能なチタンナノクラスターを高性能酸化チタン電極材料の原料として用いる合成手段に着眼した。最も重要な目的は、チタンナノクラスターの反応性を制御して、高表面積かつ2次粒子凝集体構造を制御し、電荷分離と電荷輸送に適した酸化チタンの合成法を確立することである。また、従来か

ら汎用される水熱合成とは異なる低温合成法を利用して、優れた光電変換機能を示す酸化チタンの開発を目指した。金属クラスターを用いて、錯体化学・ナノ材料化学の融合概念に基づいた新たな材料創製法の開発を目指した。(ii)では、有機半導体である導電性高分子を *In-situ* で光吸収材料上に逐次的に積層して固体型太陽電池を作製し、高性能化の最適反応条件を見出すことに注目した。その際、ラマンイメージング法を用いて、導電性高分子の充填状態について独自の解析法の確立を目指した。ラマンイメージングで得られた知見を活用し、(iii)での貼り合わせ型メカニカルスタック太陽電池を開発し、発電機能の高性能化指針を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

有機エレクトロニクス分野で汎用性が高い導電性高分子 PEDOT を電解液の代わりに用いて、太陽電池内の電荷移動パスを分子レベルで精密構築した。酸化チタン多孔質電極のナノスペースを利用し、発電効率を大幅に高めることができる酸化チタン/色素/PEDOT 界面の有機・無機複合構造を明確化した。また、貼り合わせで簡便に素子を組み上げる手法の開発を進めた。

まず、既知のルテニウム色素 (Dyesol 製 Z907 色素) や酸化チタン微粒子 PST-18NR (触媒化成製電極材料) を基準材料として用いて、固体化技術を確立した。この際、PEDOT の原料としてエチレンジオキシチオフェンの二量体 (bis-EDOT) の溶液に多孔質酸化チタン/色素ハイブリッド膜を浸漬させ、光照射下 ( $>520 \text{ nm}$ ) 色素の酸化力を利用して、色素近傍での PEDOT 重合反応を電気化学的に制御した。ラマンイメージングを活用して、酸化チタン電極内部での PEDOT の重合状態を可視化し、重合条件の最適化を図った。さらに、貼り合わせに適した導電性高分子 (ポリアニリン: PANI) の対極材料およびカーボンナノ材料を用いた素子作製方法 (材料積層方法) について検討した。

並行して、チタンクラスターの加水分解反応を制御し、新型の酸化チタン電極材料 (高表面積かつ電荷輸送の高効率化が可能なサ

ブミクロンスケール酸化チタン微粒子)の開発を進めた。

#### 4. 研究成果

電極部材 (A: FTO/TiO<sub>2</sub>/Z907 色素/PEDOT 基板と B: PANI/FTO 基板) の貼り合わせで作製可能なハイブリッド太陽電池の製造手法を確立した (真空プロセスを用いないプロセス)。ホール輸送層としての PEDOT の素子内部での分布状態をラマン分光法で明らかにして、重合反応の条件検討に反映させ、太陽電池高性能化の基礎を構築することができた。

レーザーラマン分光、SEM、EDX 測定等を利用して、素子内部での PEDOT 材料の分布や構造について調べた。特に重要な成果は、酸化チタン/色素/PEDOT 薄膜のラマンイメージング解析を新たに導入して PEDOT の存在状態を可視化する技術である (図1)。重合の反応時間を変化させることで、後述する貼り合わせに適した酸化チタン表面での析出量制御や高性能化に寄与する酸化チタン電極内部での分布状態を見出すことが可能となった。例として、反応 900 秒後のラマンスペクトルで見られる 1400 ~ 1450 cm<sup>-1</sup> 付近のブロードピークの存在から、電解質として用いた TFSI アニオンが bis-edot ラジカルカチオンを安定化し、PEDOT が効果的に形成すると示唆された。重合時間が長くなるとともにピーク強度が増大したことから、PEDOT の生成量が増えることを確認した。ラマンイメージングを活用する多孔質電極/導電性高分子ハイブリッド材料の分析は、本研究で初めて示す結果である。

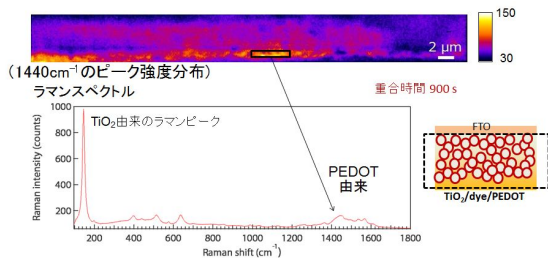


図1 PEDOT 重合後の FTO/TiO<sub>2</sub>/色素/PEDOT 基板のラマンイメージング (重合 900s 後の結果の例) と対応するラマンスペクトル

基板 A と B の単純な貼り合わせで作製した素子はほとんど発電しない (光電変換効率 < 0.1%)。酸化チタン/色素/PEDOT/対極界面における電荷移動の効率化を実現するため、PEDOT/対極間へのナノカーボン材料の導入を考案した (図2)。カーボンナノチューブやカーボンナノホーン等を PEDOT 表面上に塗布後、透過性のポリアニリン/FTO 基板を貼り合わせて素子を作製した。この際、酸化チタン上での PEDOT の重合反応を制御して素子を作製した。図3に示すように、ソーラシミュレータでの擬似太陽光下の電流-電圧測定から、カーボンナノホーン系で 4.36% の光電変換効率を得た (作用極側からの照射)。同じ色素を用いて、真空プロセスで対極を形成した既報の素子 (~ 3%)<sup>3)</sup> に比べ、優れた光電変換機能を有する点が興味深い。特に J<sub>sc</sub> が飛躍的に向上する点が特徴である。有機材料を中間層として用いるメカニカルスタック型ハイブリッド太陽電池 (色素増感系) はこれまでに例が無い新技術である。これらの結果については特許出願を行い、最新の成果について現在、論文投稿の準備中である。

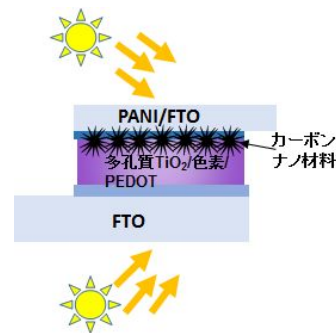


図2 貼り合わせで作製可能なハイブリッド太陽電池の素子構造

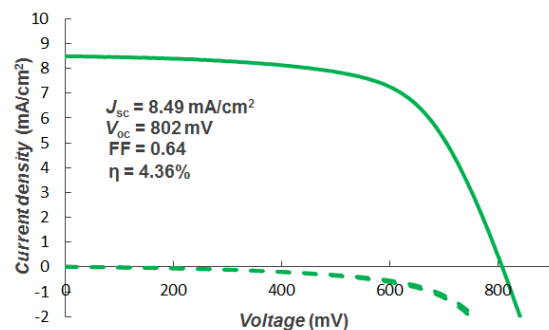
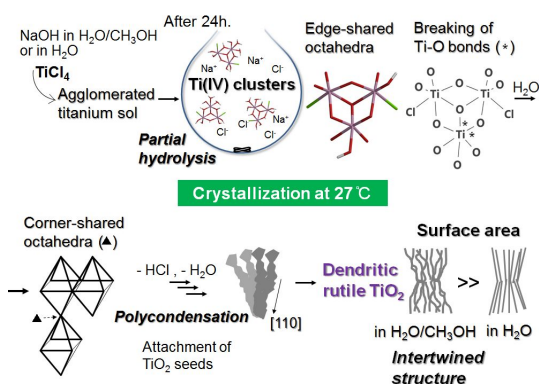


図3 擬似太陽光下 (1 Sun) で測定したハイブリッド太陽電池の電流-電圧曲線 (最高性能の結果)

電極用酸化チタンの表面形態を制御し、系統的に空隙サイズを変え、電荷移動の高効率化に寄与する TiO<sub>2</sub>/色素/PEDOT 層の構造を見出すことで、さらなる光電変換効率の向上につながると期待できる。

下図のスキーム 1 に示すようなチタンクラスターの加水分解反応を制御して、ブラシ型酸化チタン結晶（ルチル酸化チタン）を設計・合成した。合成した微粒子は TEM 観察によりサイズが 100 nm 程度で、先端は 5 nm 以下の径のワイヤー形態で構成され、空隙を有する。特徴的な点は、水熱条件下ではなく、室温で結晶成長制御が可能にある。反応時の溶剤種や、カチオン種の添加剤を工夫し、チタンイオンの加水分解反応速度を制御することができる。クラスターの反応性を考慮して、高比表面積化(201m<sup>2</sup>/g)に成功した(図 4)。本研究で見出した酸化チタンの合成法は、その他の遷移金属酸化物の高表面積化にも適用範囲を広げられる重要な知見である。



スキーム 1 水熱法を利用せずチタンクラスターの反応性を低温で制御して合成したブラシ型酸化チタン微粒子の結晶成長メカニズム

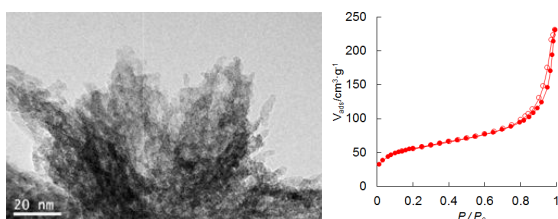


図 4 酸化チタン微粒子の微細構造の評価例 TEM 像(左)および 77K での N<sub>2</sub> 吸脱着曲線(右)

さらに、チタンクラスターを利用する上記合成法をもとに、低温(60 )で金属イオンをドーブする独自の合成手法を開拓した。希土類イオンの La イオンの添加の有無によって、結晶系(アナターゼおよびルチル)や形態が異なる酸化チタン微粒子を系統的に作り分けた。インドリン色素(D205)を増感剤とした色素増感太陽電池の系で、La の添加効果を検証したところ、特に J<sub>sc</sub> の向上が顕著であった。結果の例を示す(La 添加有 J<sub>sc</sub>:16.2 mA/cm<sup>2</sup>, V<sub>oc</sub>:641 mV, FF:0.65, η:6.75 %、La 添加無し: J<sub>sc</sub>:13.0 mA/cm<sup>2</sup>, V<sub>oc</sub>:648 mV, FF:0.67, η:5.64 %)。サブマイクロスケールの結晶ドメイン間に酸化ランタン等が存在し、再結合が抑制され、高性能化につながったと推測している。金属イオンドーブ光電極の成果に関しては現在、論文投稿の準備中である。

固体型色素増感太陽電池の研究開発では、個々の太陽電池材料開発とともに、分子レベルで電荷移動を高効率化する材料積層技術・評価法の開拓が求められている。周辺分野であるペロブスカイト太陽電池とともに、EL 照明・ディスプレイ、太陽光水分解等、光機能デバイスの高性能化技術プラットフォームとして本研究の成果は幅広く一般化できるものと考えられる。

#### < 引用文献 >

- 1) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev., 110 (2010) 6595-6663.
- 2) Y. Bai, I.-M.-Seró, F.-D. Angelis, J. Bisquert, P. Wang, Chem. Rev., 114 (2014) 10095-10130.
- 3) S. Yanagida, Y. Yu, K. Manseki, Acc. Chem. Res., 42 (2009) 1827-1838.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

K. Manseki, K. Saka, M. Masaki, S. Vafaei, T. Sugiura, Structure identification of Ti(IV) clusters in low-temperature TiO<sub>2</sub> crystallization: creating high-surface area brush-shaped rutile TiO<sub>2</sub>, CrystEngComm, 19 (2017) 5844-5848., 査読有, <http://pubs.rsc.org/en/content/article1>

anding/2017/ce/c7ce00928c#!divAbstract

S. Vafaei, K. Manseki, S. Horita, M. Matsui, T. Sugiura, Controlled assembly of nanorod TiO<sub>2</sub> crystals via a sintering process: photoanode properties in dye-sensitized solar cells, International Journal of Photoenergy, (2017) 7686053., 査読有,  
<https://www.hindawi.com/journals/ijp/2017/7686053/>

S. Vafaei, K. Manseki, S. Sugimoto, T. Sugiura, Optimizing titanium oxide nanofluid for dye-sensitized solar cells, Proceedings of the 2nd thermal and fluid engineering conference, TFEC2017, 3593-3597., 査読有,  
<http://dl.astfe.org/conferences/tfec2017,24b75c644043df3f,2cbfa7293f6051b5.htm>

〔学会発表〕(計 13 件)

生田尚也, 萬関一広, 杉浦隆,  
金属イオンドーブ酸化チタンの低温合成と光機能コンポジット薄膜の構築,  
日本化学会第 98 春季年会 2018 年 3 月 20 日

上山涼太, 萬関一広, 杉浦隆,  
3D 構造を制御した酸化チタン電極を基盤とする PEDOT の光電解重合と太陽電池応用,  
日本化学会第 98 春季年会 2018 年 3 月 20 日

K. Manseki,  
Creation of metal complex-based polymer nanocomposite materials for photoenergy conversion,  
The 24th International SPACC Symposium  
2017 年 11 月 23 日

坂和樹, 萬関一広, 杉浦隆,  
ブラシ形状を有する高表面積ルチル酸化チタンの合成と色素増感太陽電池への応用,  
第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 2017 年 11 月 11 日

長尾嘉宣, 萬関一広, 杉浦隆,  
ラマン分光法を活用する酸化チタン/PEDOT ナノコンポジット薄膜の解析と太陽電池特性評価,  
第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 2017 年 11 月 11 日

坂和樹, 萬関一広, 杉浦隆,  
室温ウェットプロセスで合成した酸化チタン微粒子の結晶化過程の解析と太陽電池応用,  
日本化学会第 97 春季年会 2017 年 3 月 18 日  
長尾嘉宣, 萬関一広, 杉浦隆,

ラマン分光法を活用した多孔性酸化チタン電極反応場での PEDOT 電解重合過程の解明,  
日本化学会第 97 春季年会 2017 年 3 月 18 日

萬関一広, 杉浦隆,  
多孔性酸化チタンナノ結晶電極への導電性高分子の充填技術と太陽電池応用,  
第 40 回電解技術討論会 2016 年 11 月 18 日

萬関一広, 杉本宗世, 杉浦隆,  
自己集合したルチル酸化チタンナノ結晶の低温合成と色素増感太陽電池への応用  
日本化学会第 96 春季年会 2016 年 3 月 25 日

萬関一広, 渋谷佑樹, 杉浦隆,  
自己組織化金属ナノクラスターを導入した固体型色素増感太陽電池の開発  
日本化学会第 96 春季年会 2016 年 3 月 25 日

横井秀平, 萬関一広, 平野智也, 杉浦隆,  
メゾスコピック太陽電池における PEDOT の光電気化学重合と添加剤の効果  
第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 2015 年 11 月 8 日

K. Manseki,  
Nano-scale materials processing for dye-sensitized solar cells,  
International Conference on Printed Electronics Technology 2015 年 10 月 16 日

平野智也, 萬関一広, 杉浦隆,  
導電性高分子の光電気化学重合を利用する固体型色素増感太陽電池の開発,  
第 26 回東海地区光電気化学研究会・2015 年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会合同講演会 2015 年 9 月 25 日

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 光電変換素子およびその製造方法  
発明者: 萬関一広、平野智也、杉浦隆  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-184540 号  
出願年月日: 平成 28 年 9 月 21 日  
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
萬関一広 (MANSEKI, Kazuhiro)  
岐阜大学・工学部・助教  
研究者番号: 30379135

(2) 連携研究者  
杉浦隆 (SUGIURA, Takashi)  
岐阜大学・工学部・教授  
研究者番号: 18560653