

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620054

研究課題名(和文) 界面電荷移動遷移を新規動作原理に用いた次世代無機太陽電池の研究開発

研究課題名(英文) Research and development of next-generation inorganic solar cells using interfacial charge-transfer transitions as a novel operating principle

研究代表者

藤沢 潤一 (Fujisawa, Jun-ichi)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：20342842

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：界面電荷移動遷移は、光吸収と同時に界面電荷分離が起こるため、エネルギー損失を伴わない直接的な電荷分離が可能である。本研究課題では、ワイドバンドギャップ半導体である酸化チタンナノ粒子に硫黄化合物を化学吸着させることで、酸化チタン表面に結合した硫黄原子から酸化チタン伝導帯への界面電荷移動遷移が可視域に発現することを見出した。さらに、この複合材料を太陽電池へ応用することで、界面電荷移動遷移により、内部量子収率が約60-70%程度の光電変換が起こることを明らかにした。本研究により、酸化チタンと硫黄化合物を組み合わせることで、界面電荷移動遷移を示す新たな複合材料を作製できることが示された。

研究成果の概要(英文)：Interfacial charge-transfer transitions enable direct photoinduced charge separation without loss of energy. In this work, we found that interfacial charge-transfer transitions take place from the surface-bound sulfur atoms on TiO<sub>2</sub> to the conduction band of TiO<sub>2</sub> in a TiO<sub>2</sub>-benzenedithiol surface complex. In addition, I applied this material to photovoltaic cells. We observed that photoelectric conversion occurs by the sulfur-to-TiO<sub>2</sub> interfacial charge-transfer transitions with an internal quantum efficiency of about 65%. This result reveals the possibility that a new hybrid material for ICT transitions can be produced by combining titanium dioxide with sulfur-containing compounds.

研究分野：光化学

キーワード：太陽電池 光エネルギー変換 界面

1. 研究開始当初の背景

界面電荷移動遷移は、図 1(a)と 1(b)に示すように、異種物質界面での電子遷移であり、エネルギー損失を伴わない直接的な電荷分離が可能である。このような特徴を有する界面電荷移動遷移は、これまで、主に、無機半導体と有機材料間の無機-有機界面において多くの研究がなされており、物質内の電子遷移に匹敵する強い光吸収が界面電荷移動遷移により起こることが報告されている。さらに、最近では、無機-有機界面電荷移動遷移により高効率な光電流変換が起こることが筆者らにより実証された。しかしながら、異種無機物質界面における界面電荷移動遷移の研究は、図 1(b)に示すような Type-II 型のバンド構造をもつ複合物質について研究が成されているが、そのほとんどは、界面電荷移動遷移に起因する発光に関する報告がほとんどであり、界面電荷移動遷移による光吸収に関する報告はこれまでほとんどないのが現状である。その理由として、界面電荷移動遷移は、界面での化学結合が必要不可欠であるが、異種無機物質界面では、格子不整合により界面構造に欠陥が生じやすく、界面電荷移動遷移の発現に必要な界面での良好な化学結合が形成しづらいことが挙げられる。本研究課題では、界面電荷移動遷移を示す無機複合体を作製し、その複合物質を太陽電池へ応用することで、電荷分離過程でエネルギー損失を伴わない次世代高効率太陽電池を開発することを目指して研究を行った。

2. 研究の目的

本研究課題では、電荷分離過程でエネルギー損失を伴わない新型無機半導体太陽電池の開発を目指して、界面電荷移動遷移を示す無機複合体の作製と界面電荷移動遷移による光電変換に関する研究を行うことを目的とした。上述のように、界面電荷移動遷移を示す無機複合材料の開発には、無機物質の界面での良好な化学結合が必要不可欠であるが、格子不整合により、界面電荷移動遷移を示す無機複合材料の開発を困難であると考えられた。よって、界面電荷移動遷移を示す無機複合物質の開発には、新しいコンセプトの発案とそのコンセプトを実験的に示すことが必要であり、本研究では、材料開発と太陽電池への応用に加えて、無機複合材料の開発のための新たな指針の開拓と実証を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、当初、酸化チタンや酸化タンゲステンのナノ粒子を複合化させることで界面電荷移動遷移を示す複合体の開発を試みた。しかし、前述の通り、異種物質界面における格子不整合のために、良好な界面化学結合を有する複合体の形成は困難であることがわかった。そこで、視点を変えて、金属原子が異なる金属酸化物を複合化するのではなく、有機化合物の柔軟性を利用して、酸化チタン表面に結合した硫黄原子から酸化チタンの伝導帯への界面電荷移動遷移の発現を試みた。

まず、アナターゼ型酸化チタンナノ粒子(粒径 15nm)をベンゼンジチオール溶液に浸漬し、得られた試料を吸引ろ過し溶媒で洗浄後、真空乾燥することで試料を作製した。得られた試料を紫外可視近赤外分光光度計(V-670, JASCO)とフーリエ変換赤外分光装置(iS10, Nicolet)を用いて、それぞれ、拡散反射スペクトルと FT-IR スペクトルを測定した。

太陽電池の作製は、まず、アナターゼ型酸化チタンナノ粒子の粒径が異なる 4 種類の酸化チタンペースト(HT/SP, T/SP, D/SP, R/SP, Solaronix)をフッ素ドープ酸化錫(FTO)をガラス基板に蒸着した透明導電性基板に、酸化チタンナノ粒子の粒径の小さい順番に、逐次的にスクリーン印刷し、500 で 30 分焼成することで、アナターゼ型酸化チタンナノ多孔性電極(面積: 4×4 mm<sup>2</sup>)を作製した。作製した多孔性酸化チタン電極を四塩化チタン水溶液中に浸漬し、イオン交換水とエタノールで洗浄後、500 で 30 分焼成することで、ナノ粒子界面の電気的接触を改善したアノード電極を作製した。得られた酸化チタン電極をベンゼンジチオールの溶液(溶媒: アセトニトリル)に浸漬することで、光電極を作製し、正孔輸送材としてヨウ素電解液を用いて電気化学太陽電池を作製した。作製した太陽電池の評価には、入射光-電流変換効率励起スペクトル測定装置(a Hypermonolight system

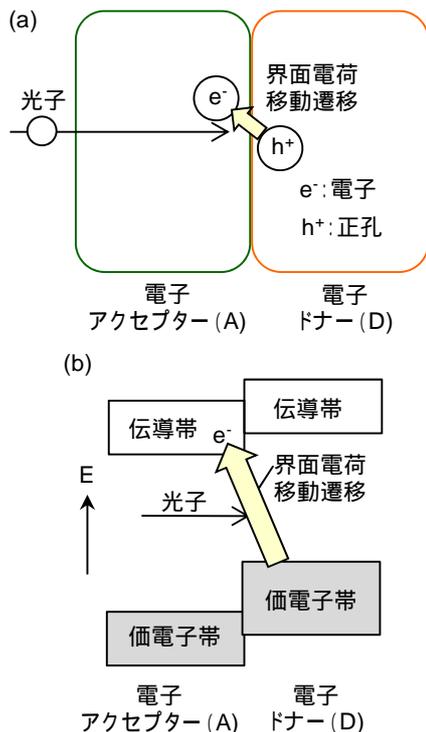


図 1. 界面電荷移動遷移の模式図。(a)実空間での模式図と(b)エネルギーダイアグラム。

SM-250E, Bunkoukeiki)を用いた。

#### 4. 研究成果

本研究では、酸化チタンと表面に結合した硫黄原子間の界面電荷移動遷移を探索するために、図2(a)に示すように、1,2-ベンゼンジチオール（以下、*o*-BDT）を硫黄化合物に用いて実験を行った。図2(a)に示すように、*o*-BDTをアナターゼ型酸化チタンナノ粒子に滴下すると酸化チタンが橙色に発色することがわかった。この発色を拡散反射測定により調べたところ、図2(b)に示すように、酸化チタンのバンド間遷移よりも長波長側にブロードな吸収帯が発現することがわかった。

この吸収帯について、密度汎関数理論(DFT)計算を用いて解析を行った。DFT計算では、アナターゼ型酸化チタンナノクラスタの表面に、*o*-BDTの2つの硫黄原子が隣接している2つの表面Ti原子に配位結合したモデル化合物を構築した。このモデル化合物を用いて、まず、FT-IRスペクトルで観測された*o*-BDTの振動構造が良く再現できることを確認した。このことは、DFT計算で用いたモデル化合物が、実際の*o*-BDTの酸化チタン表面上での吸着構造と類似の構造であることを示している。

このモデル化合物を用いて、電子励起スペクトルの計算を行った。DFT計算から、図3(a)に示すように、可視域で複数の電子励起が起こることが示された。これらの可視域の電子励起は、図3(b)に示すように、酸化チタン表面に結合している*o*-BDTの最高占有軌道(HOMO)から酸化チタンの伝導帯への界面電荷移動遷移に起因していることがわかった。さらに、HOMOの電子分布を調べたところ、HOMOの半分以上が架橋硫黄原子上に分布

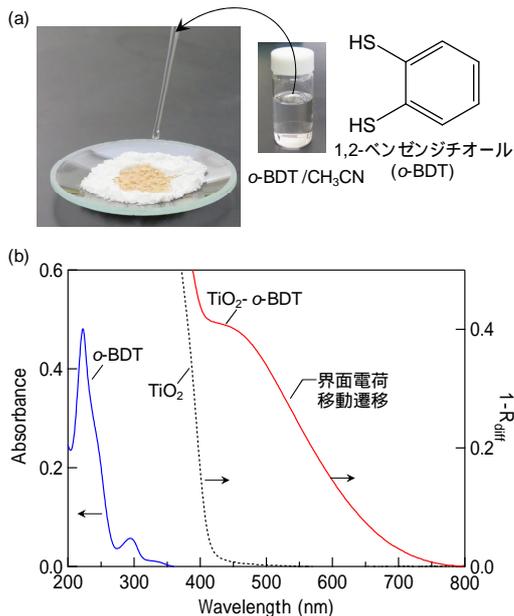
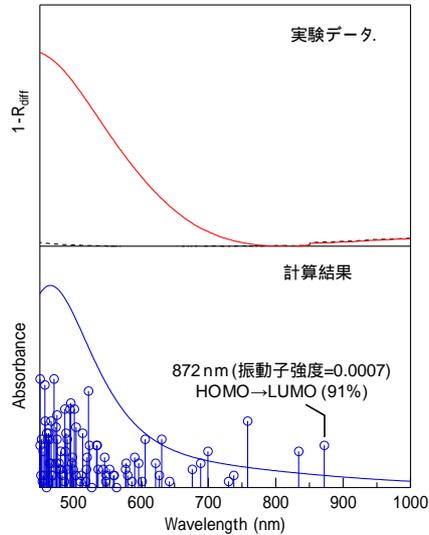


図2. (a)*o*-BDTを滴下した際の酸化チタンの発色と(b)拡散反射スペクトルの変化。

(a) 界面電荷移動吸収の実験データと計算結果の比較



(b) 状態密度を用いた界面電荷移動遷移の解析

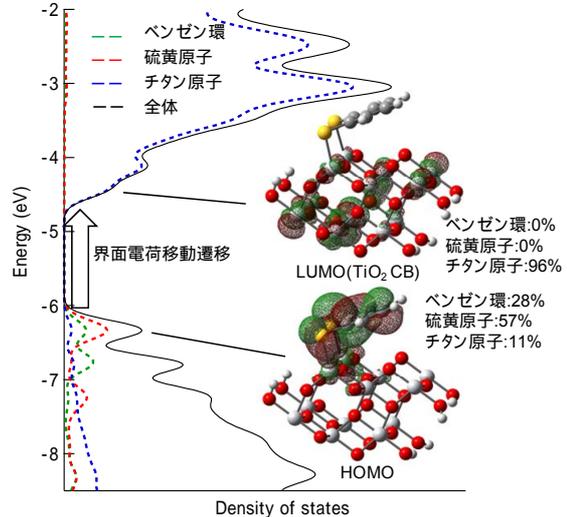


図3. (a)TiO<sub>2</sub>-*o*-BDT複合体の界面電荷移動吸収の実験データと計算結果の比較と(b)状態密度と軌道の電子分布。

があることから、図2(b)に示したブロードな吸収帯は、酸化チタン表面に結合している硫黄原子から酸化チタンの伝導帯への界面電荷移動遷移に帰属されることがわかった。

本研究テーマである異種無機物質界面における電荷移動遷移の発現に関して、本実験では、含硫黄有機化合物を用いているが、通常は無機-有機界面電荷移動遷移( $\pi$ 共役系から酸化チタンへの電荷移動遷移)とは対照的に、酸化チタンに結合している硫黄原子から酸化チタンの伝導帯への界面電荷移動遷移が起こる。

本研究では、この硫黄酸化チタン界面電荷移動遷移による光電変換に関して、電気化学太陽電池を作製して、研究を行った。図4(a)に、作製した太陽電池の断面の模式図を示す。図4(b)に示すように、界面電荷移動遷移により可視域で光電変換が起こることが示された。入射光-電流変換効率、25%程度と低いが、吸収光子当りの光電流変換効率(APCE)

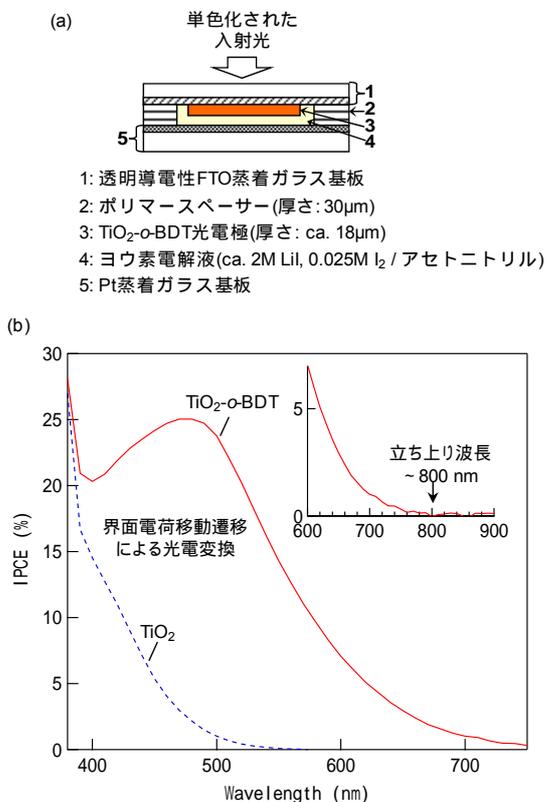


図 4. (a)TiO<sub>2</sub>-o-BDT を用いた電気化学太陽電池の構造と(b)入射光-電流変換効率 (IPCE)の励起スペクトル.

を見積もったところ約 60-70%程度の高い値を示すことがわかった。この実験結果は、硫黄酸化チタン界面電荷移動遷移の光吸収効率を高めることができれば、光電変換効率を大幅に改善できることを示している。

## 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 1 件)

J. Fujisawa, R. Muroga and M. Hanaya, Interfacial Charge-Transfer Transitions in the TiO<sub>2</sub>-Benzenedithiol Complex with Ti-S-C Linkages, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 17, pp.29867-29873 (2015).

〔学会発表〕(計 3 件)

藤沢 潤一、室賀 龍輝、花屋 実、硫黄架橋原子による共役分子と TiO<sub>2</sub> 間の強電子結合の発現、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日 - 3 月 27 日、同志社大学 京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)。

室賀 龍輝、藤沢 潤一、花屋 実、Ti-S-C 結合により発現する界面電荷移動遷移、2015 年光化学討論会、2015 年 9 月 9 日 - 11 日、大阪市立大学 杉本キャンパス (大阪府・大阪市)。

室賀 龍輝、京免 徹、藤沢 潤一、花屋 実、酸化チタンと硫黄キレート配位子の複合体形成、第 31 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2015 年 9 月 7 - 9 月 8 日、信州松代ロイヤルホテル (長野県・長野市)。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

藤沢 潤一 (FUJISAWA, Jun-ichi)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：20342842