

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600035

研究課題名(和文) 組織化された液晶性色素半導体を内部に持つ酸化チタンナノ粒子の開発

研究課題名(英文) Studies on TiO₂ nanoparticles encapsulating self-organized liquid crystalline dye semiconductors

研究代表者

清水 洋 (Shimizu, Yo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門ハイブリッドアクチュエータグループ・研究員

研究者番号：40357223

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：研究分担者が開発した高温、高圧下におけるゾルゲル反応を応用することによってアルキルフタロシアニン液晶性色素半導体内包中空型酸化チタンナノ粒子がワンポット合成できることを見出した。この手法により、内部に70vol%以上のアルキルフタロシアニン液晶性色素半導体が含まれる平均粒径約800nm、殻厚約140nmの酸化チタンナノ粒子が再現性良く合成できた。これを用いて色素増感型太陽電池として機能するものが作製できた。この結果、色素増感型太陽電池への応用では、多様な色素半導体材料を含む酸化チタンナノ粒子を合成、それらを調合することで太陽光スペクトルに対応する光吸収を持つ色素増感型太陽電池が可能となる。

研究成果の概要(英文)：It was found that hollow TiO₂ nanoparticles(NPs) encapsulating alkylphthalocyanine liquid crystalline semiconductor (aPc LCS) can be synthesized by a sol-gel reaction at high temperature and pressure which was developed by the collaborators.

This method gives such a TiO₂ NPs quantitatively of which diameter ca. 800 nm with ca. 140 nm of shell thickness with >70vol% of aPc LCS.

This NPs were applied to the fabrication of dye-sensitized solar cells (DSSCs) to give an evidence that this method could provide TiO₂ NPs encapsulating a variety of dye semiconductors to give a new type of DSSCs of which photo-absorption fully covers solar spectrum range.

研究分野：液晶化学、有機光電子化学

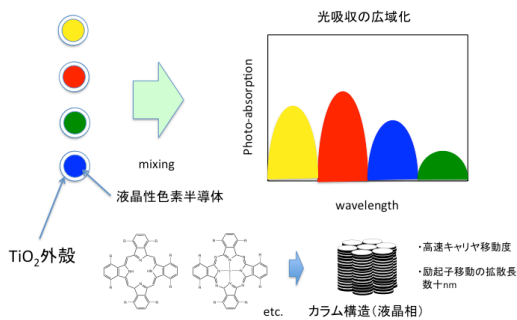
キーワード：酸化チタン ナノ粒子 色素増感型有機太陽電池 超臨界反応 液晶性色素 液晶性有機半導体

1. 研究開始当初の背景

色素増感型有機太陽電池の研究開発の重要な研究要素に太陽光のより効率的な捕集を実現するために分子設計による広範な光吸収波長幅をカバーする新たな色素材料の研究が盛んに行われている。しかしながら、色素分子の設計は通常光吸収波長域の広域化に伴い、基底状態と励起状態のエネルギーレベルにも変化を与える。このため複数種の色素分子の混合系では、光励起子移動パスの形成、電荷分離サイトの構造、電荷分離後の酸化チタン層へのホールが注入といった一連のプロセスを含めたデバイス構造の設計思想が困難さを伴う。これまでの研究では、特に酸化チタンと色素分子との関係では、励起子拡散では励起状態の高寿命化や励起子拡散長の増大を期待した酸化チタン界面近傍での分子の配向制御に関する研究、効率的電荷分離のための酸化チタン表面への色素分子の吸着及び界面の大量積化の試み等の取り組みであった。近年、単一の化学構造で低バンドギャップ化を計り、かつ電荷輸送特性に優れた材料が見出されているものの、太陽光をそのスペクトル範囲に対応して十分に活用するという点で限界がある。また、互いの電子的エネルギーのバランスの考慮の必要性から色素分子を単純に混ぜるとい手法論は本質的な問題を持つ。

2. 研究の目的

中空型酸化チタンナノ粒子内に色素分子、特にその強い自己組織化性によりキャリア輸送性に優れた液晶性有機半導体を閉じ込めた液晶性色素内包酸化チタンナノ粒子の開発を行う。これにより、光吸収波長域の異なる複数種の液晶性有機半導体を、それぞれ単一成分を閉じ込めた液晶性半導体内包酸化チタンの作製が可能となり、自然光のスペクトルに適合した、酸化チタンナノ粒子の混合系の作製が可能となるために、現在までの色素増感型太陽電池の単一色素系による高効率光電変換系の研究開発に新たな研究指針を与え、飛躍的な性能向上を目指す端緒とすることができる。



3. 研究の方法

中空酸化チタンに液晶性色素半導体を内包させる技術を開発し、光吸収波長域の異なる複数種の液晶性色素半導体をそれぞれ内包する酸化チタンナノ粒子を太陽光の波長分散に対応させた混合系とし、その太陽電池としての性能を評価する。

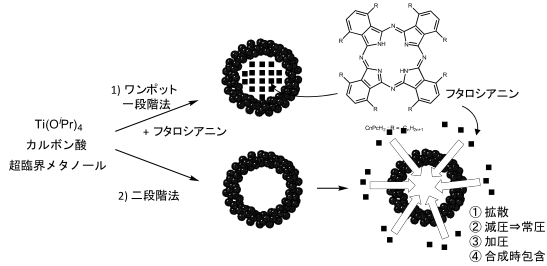


図1 液晶性色素内包型酸化チタンナノ粒子の合成

具体的には、研究分担者である小廣（高知工科大学）らの中空酸化チタンナノ粒子調製法を色素としても有機半導体としても機能する液晶性分子（フタロシアニン、ポルフィリン誘導体）を内在させた酸化チタンナノ粒子の作製条件を検討し、調製法として確立を目指す（図1）。光吸収スペクトルの波長域の異なる複数種の液晶性色素半導体は酸化チタン表面に吸着性を持たせた新たな化学構造を設計、合成する。これらの液晶性、半導体特性等基本的な物性を明らかにする。これらの液晶性色素半導体をそれぞれ内包させた酸化チタンナノ粒子を太陽光スペクトルに対応するような組成比で混合し、これを色素増感型有機太陽電池の従来の酸化チタン膜に置き換えることにより太陽電池としての機能発現を確認する。

4. 研究成果

研究分担者が開発した研究代表者側で合成した高温、高圧下におけるゾルーゲル反応を利用した中空型酸化チタンナノ粒子のワンポット合成法を適用し（図2）、反応系中にアルキルフタロシアニン液晶性色素半導体（以下、C6PcH₂と呼ぶ）を含ませた実験を行った。その結果、平均粒径約 800nm、殻厚約 140nm の酸化チタンナノ粒子が再現性良く生成することが判った（図3）。更に、EDX 測定では炭素原子の分布が明確に粒子内部に

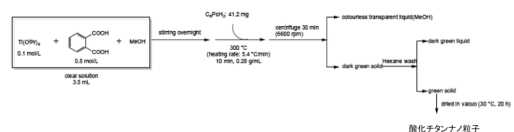
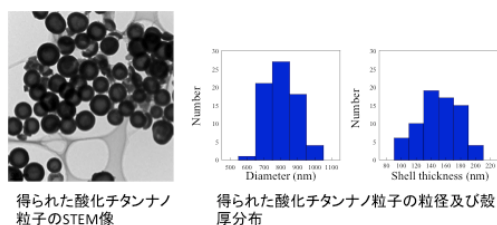


図2 液晶性フタロシアニン C6PcH₂ を内包させた酸化チタンの合成スキーム



得られた酸化チタンナノ粒子のSTEM像
得られた酸化チタンナノ粒子の粒径及び殻厚分布

表 得られた酸化チタンナノ粒子の平均粒径と殻厚(複数回の実験により高い再現性が示された。これらはその2例)

Lot No.	Diameter / nm	Shell thickness / nm
1	787 ± 97	137 ± 22
2	797 ± 69	140 ± 14
C ₆ PcH ₂ -Free	300 ± 159	140

図3 得られた酸化チタンナノ粒子のSTEM像及び粒径と殻厚の分布

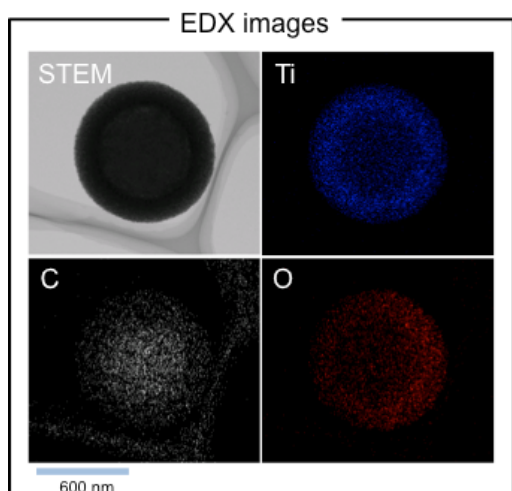


図4 得られた C₆PcH₂ 内包酸化チタンナノ粒子の EDX 像

偏在することが示され(図4)、紫外可視吸収スペクトル法により C₆PcH₂ の内包量は体積率にして70%以上のが内包されていることが判った。これにより研究分担者らの中空ナノ粒子合成のワンポット法が酸化チタンナノ粒子の機能化に有用であることが明らかとなった。この反応では、酸化チタンの原料となるチタニウムテトラ iso プロポキシドが酸化チタンの一時粒子を形成、その粒子が集合して殻部を形成、中空ナノ粒子となると考えられており、その過程でカルボン酸誘導体(本系ではフタル酸)が一次粒子間を結びつける重要な役割を果たしていると考えられてきた。このことから、先の反応で得られた C₆PcH₂ 内包酸化チタンナノ粒子にフタル酸も内包されているとの実験的示唆を踏まえて、フタル酸に変えて先の C₆PcH₂ の隣接するアルキル長鎖の末端にカルボン酸を導入したジカルボン酸誘導体(C₆PcH₂-DCA: 図5)を合成、フタル酸との混合系、フタル酸をジカルボン酸誘導体に置き換えた系で、同様の合成反応を実施した。その結果、カルボン酸部分が生成した酸化チタンナノ粒子

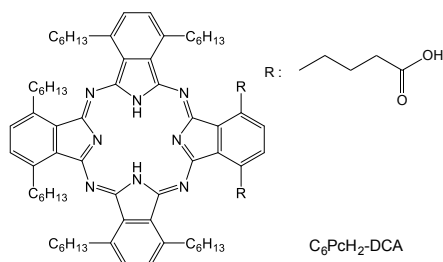
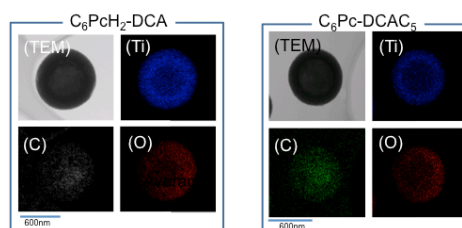


図5 新たに合成した長鎖アルキルフタロシアニンジカルボン酸誘導体

表面に強く吸着することにより、溶媒による洗浄後もフタロシアニンに由来する強い緑色が消失しないこと、更には、中空部のみならず殻部に存在する一次粒子間の微細孔にもフタロシアニン誘導体が含まれることを見出した。色素増感型有機太陽電池への応用の観点から、殻部の細孔中にフタロシアニン半導体が存在することは重要である。

また、C₆PcH₂-DCA のペンチルエステル(C₆Pc-DCAC₅)についても同様の実験を行った結果、生成するナノ粒子については同様の結果を得た(図6)。加えて回収されたエステルがメチルエステルにエステル交換していたことから、これまで不透明であった、高温高圧下での溶質であるフタロシアニンの反応溶媒メタノール中への溶解(室温では基本的に不溶)に基づく均一系反応であることが強く示唆された。



	Filling rate / vol%			
	Diameter nm	Shell thickness nm	TGA	UV-vis
C ₆ PcH ₂ -DCA	808±81	160±20	251	155
C ₆ PcH ₂ -DCA+C ₆ PcH ₂	788±72	159±16	180	104
C ₆ PcH ₂ -DCAC ₅	730±69	145±18	192	180

図6 フタロシアニンカルボン酸誘導体を持った場合の結果

以上の結果より、高温高圧下でのナノ粒子合成反応が分子性材料の内包を可能にするワンポット合成法であることが判った。本手法は従って、酸化チタンナノ粒子の機能化手法の一つとして有用であることも明らかにできた。

一方、C₆PcH₂ を内包させた酸化チタンナノ粒子を用いて色素増感型太陽電池の作成を行った。手法は既報の構造及び作成法を参考に素子作製を行った(図7)。その結果、C₆PcH₂ を内包させた酸化チタンナノ粒子を活性層

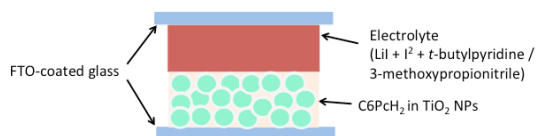


図7 本研究で作製した色素増感型太陽電池の構造

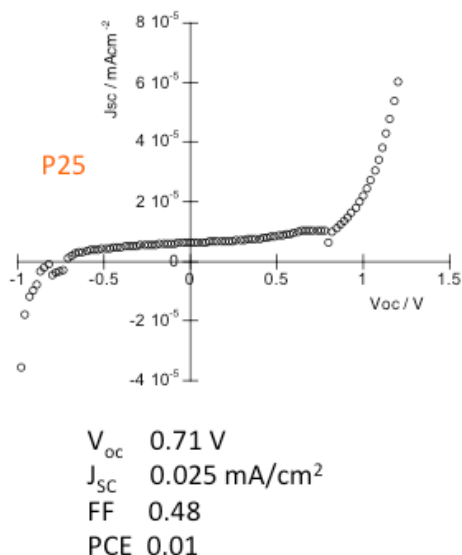


図8 本研究で作製した色素増感型太陽電池の太陽電池特性

として薄膜を作成することに成功した。太陽電池特性の評価の結果、この素子は太陽電池として機能はするが、その性能は開放端電圧 $V_{oc}=0.71$ V、短絡電流 $J_{sc}=0.025$ mA/cm²、フィルファクター $FF=0.48$ 、変換効率 $PCE=0.01\%$ と、更に素子作製の条件を検討する必要がある。

以上、本研究課題により、小廣らの高温高圧反応がワンポットで有機分子性材料を内包した酸化チタンナノ粒子を合成する手段として十分に魅力的であることを明らかにした。このことは、この手法が他の幾つかの金属酸化物についてもナノ粒子合成の有用であることから、酸化チタンにとどまらず広く応用が可能なナノ粒子の機能化のための手法であるということも合わせて示唆できた。

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0件)

〔学会発表〕(計5件)

- (1) 清水 洋、川野倅暉、樋口由美、高橋己之一、大谷政孝、小廣和哉、「液晶性フタロシアニンを内包させた酸化チタンナノ粒子の調製」、日本化学会第95春季年会、2015/03/26、日大理工(千葉県船橋市)、口頭

- (2) 松本宏紀、川野倅暉、樋口由美、高橋己之一、大谷政孝、小廣和哉、清水 洋、「液晶性フタロシアニンを充填した酸化チタンナノ粒子の調製」、第19回液晶化学研究会シンポジウム、2015/05/15、名古屋大学(愛知県名古屋市)、ポスタ

- (3) 松本宏紀、川野倅暉、樋口由美、高橋己之一、大谷政孝、小廣和哉、清水 洋、「超臨界条件下で行う液晶性フタロシアニンを充填した酸化チタンナノ粒子の調製」、2015日本液晶学会討論会、2015/09/07、東工大(神奈川県横浜市)、ポスタ

- (4) 松本宏紀、川野倅暉、樋口由美、大谷政孝、小廣和哉、清水 洋、「液晶性フタロシアニンを充填した酸化チタンナノ粒子の熱相転移と光電特性」、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015/09/14、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)、口頭

- (5) 松本宏紀、高瀬和貴、大谷政孝、小廣和哉、清水 洋、「液晶性フタロシアニン半導体を内包したTiO₂ナノ粒子のワンポット合成におけるアルキルフタロシアニンジカルボン酸の効果」、日本化学会第96春季年会、2016/03/19、同志社大(京都府京田辺市)、口頭

〔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〕

特になし

6. 研究組織

- (1) 研究代表者

清水 洋 (SHIMIZU YO)

(国) 産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・ハイブリッドアクチュエータグループ・研究員

研究者番号: 40357223

- (2) 研究分担者

小廣 和哉 (KOBIRO KAZUYA)

高知工科大学・工学部・教授

研究者番号: 60170370

- (3) 研究分担者

研究分担者

王 鵬宇 (WANG PENGYU)

高知工科大学・総合研究所・特任講師

研究者番号: 60598184

- (4) 研究分担者

大谷 政孝 (OHTANI MASATAKA)

高知工科大学・工学部・助教

研究者番号: 20585004