

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：32644

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810101

研究課題名(和文) 二酸化チタンの階層的構造構築による色素増感太陽電池の高機能化

研究課題名(英文) High functionalization of dye-sensitized solar cells by hierarchical structure construction of titanium dioxide

研究代表者

富田 恒之(TOMITA, Koji)

東海大学・理学部・准教授

研究者番号：00419235

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)：新しい太陽電池として期待されている色素増感太陽電池の二酸化チタン電極に関する研究を行った。独自のチタン錯体を原料に用いることで、ニードル状の二酸化チタンを合成し、この試料を用いて電極を作製したところ、無定形の二酸化チタンに比べて高いエネルギー変換効率を示した。また、様々な二酸化チタンの結晶多形を作り分け、電極としての機能を調査した。最もよく使用されるアナターゼ型に比べ、ブルカイト型は電流値は低かったが、高い電圧が取り出せることが見出された。

研究成果の概要(英文)：We studied titanium dioxide electrodes of dye-sensitized solar cells which is expected as a new solar cell. By using original titanium complexes as starting materials, needle-like titanium dioxide was synthesized and an electrode was fabricated using this sample, showed higher energy conversion efficiency than random shaped titanium dioxide. In addition, various polymorphs of titanium dioxide were prepared, and the properties as electrodes were investigated. Compared with the anatase type which is most frequently used, the brookite type was found to have a low current value but a high voltage can be taken out.

研究分野：無機化学

キーワード：二酸化チタン 太陽電池 色素増感型太陽電池 形態制御 水熱合成 結晶多形 チタン錯体

### 1. 研究開始当初の背景

世界的なエネルギー需要の拡大に伴い、化石燃料に依存しない再生可能エネルギーのひとつとして、太陽電池の利用が普及してきた。シリコン型太陽電池は長期にわたって安定的に発電でき、一般家庭の屋根への設置など、その利用は着実に増えている。一方、シリコン型太陽電池の抱える問題として、製造に必要なエネルギーが大きく、そのため発電によってエネルギー回収までに掛かる時間が長い。

色素増感型太陽電池は開発途上の太陽電池であるが、製造に必要なエネルギーを小さくすることが可能であり、新しい太陽電池として大きな注目を集めている。色素増感型太陽電池の普及に対する課題として、耐用年数の短さと、エネルギー変換効率の向上が挙げられる。現在家庭用などで普及しているシリコン型太陽電池のエネルギー変換効率は20%程度であるが、色素増感型太陽電池は最高値でも11%台であり、この値を向上させることが強く求められている。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、色素増感太陽電池の高効率化を目的として、色素増感太陽電池の光活性電極として用いられる二酸化チタンをミクロ(原子配列)・マクロ(膜の成層構造)の階層的構造構築を行い、太陽エネルギーの変換効率向上を目的とした。ミクロ構造制御では、最適な二酸化チタンの原子配列、すなわち結晶多形としてアナターゼ、ルチル、ブルカイト、ブロンズの4種類を合成し調査した。マクロ構造制御では、針状や棒状など一次元的に成長させた二酸化チタン粒子の利用による吸着色素量増大と粒界抵抗の低減を狙った。ナノメートルからマイクロメートルスケールの階層的な構造構築による、色素増感型太陽電池の電極構造の最適化を調査した。

### 3. 研究の方法

図1に本研究の手法を表す図を示す。色素増感型太陽電池では光を吸収する色素を二酸化チタン電極に吸着させる。光の吸収量を増やすため、一般に二酸化チタンは微粒子を用いて、多孔質電極が用いられる。多孔質電極では色素吸着量が大きくなることで、高い電流値が得られるが、二酸化チタン微粒子同士の粒界が抵抗として働き、発電を妨げることも知られている(図1左)。大きな粒子を使えば粒界は減少するが色素吸着量が減少してしまうため(図1中央)、本研究では棒状の二酸化チタンを作製し、それを用いて二酸化チタン電極膜をつくり、色素増感太陽電池としての機能を調べた(図1右)。

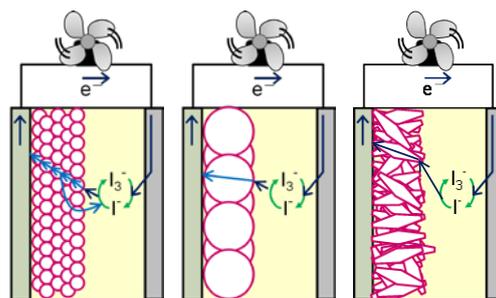


図1 色素増感型太陽電池における二酸化チタン電極の形状と効果の模式図

また、二酸化チタンには図2に示す6種類の結晶多形が知られているが、色素増感型太陽電池として十分に調査されているのはアナターゼ型のみであり、ルチル型とブルカイト型の報告はあるがわずかである。本研究では図3に示すオキソペルオキソグリコール酸チタン酸錯体を原料に用いて、アナターゼ型、ルチル型、ブルカイト型、ブロンズ型の4つの結晶多形を作り分け、色素増感太陽電池としての機能を比較した。

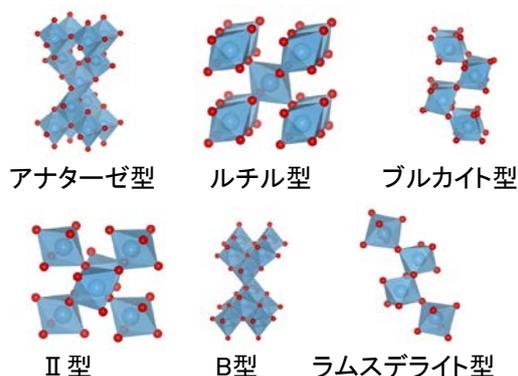


図2 二酸化チタンの結晶多形

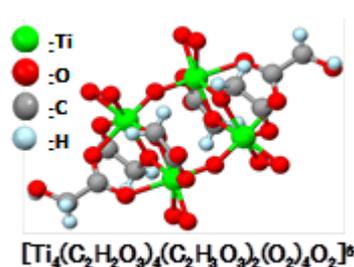


図3 オキソペルオキソグリコール酸チタン酸錯体の構造

### 4. 研究成果

酒石酸チタン錯体を原料に用い、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、ジエチレントリアミンなどのアミノ基を有する有機分子を添加し、水熱処理することで、図4のようなニードル形状を持つアナターゼ型二酸化チタンが得られた。

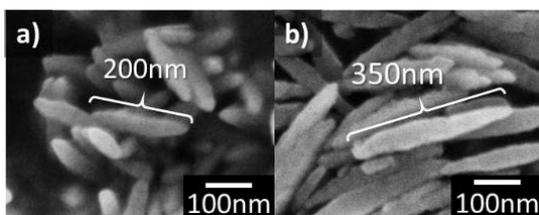


図4 条件を変えて合成した長さの異なるニードル状アナターゼ型二酸化チタン

これらを透明導電性基板上に成膜した試料の電子顕微鏡画像を図5に示す。短い粒子は比較的ランダムな方向を向いて成膜されているが、長い粒子を用いたときは粒子が基板に平行な向きに並んでいることが観察された。

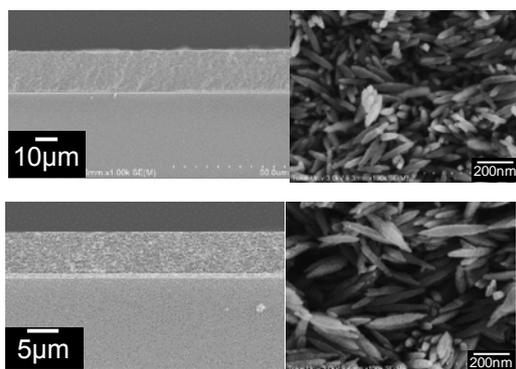


図5 ニードル状粒子を用いて作製した電極膜の電子顕微鏡画像(左上:短粒子膜基板の断面、右上:短粒子膜基板の断面拡大、左下:長粒子膜基板の断面、右下:長粒子膜基板の断面拡大)

短粒子を用いて作製した電極のエネルギー変換効率は7.7%であり、比較のための無定形粒子を用いた電極の変換効率7.4%をわずかではあるが上回った。これは棒状の形状によって、高い色素吸着量と粒界の減少が両立できたためと考えられる。一方、長粒子を用いたとき、エネルギー変換効率は5.4%と低かった。これは、粒子が基板に対して平行になってしまったことで、粒界を減らす効果が減衰したことによると考えられる。

次に、結晶多形の影響について示す。一般的に合成が容易なアナターゼ型に加えて、グリコール酸チタン錯体を用いて、硫酸添加条件下でブロンズ型、アンモニア添加条件下でブルカイト型二酸化チタンを合成した。ルチル型は一般に高温処理によってアナターゼを相転移させることで合成するが、高温処理を行うと比表面積が極端に小さくなり色素増感型太陽電池の電極には不向きである。そこで酒石酸チタン錯体に大量の過酸化水素を添加し水熱処理することで、微結晶のルチル粒子を合成した。図6にこれらのX線回折パターンと、ラマンスペクトル測定の結果を示す。X線回折パターンから、アナターゼ、ルチル、ブルカイト、ブロンズの4多形が得られている

ことを確認した。またその回折ピークの半値幅が同程度であることから、比較的近い結晶子サイズの粒子が得られており、これらを電極に用いることで、比表面積の影響が小さく、結晶多形自身の影響を比較できるといえる。またブロンズとブルカイトはアナターゼと回折ピークの多くがオーバーラップするが、ラマンスペクトル測定によってアナターゼ型が両試料に含まれていないことを確認し、4つの結晶多形が単相で得られたといえる。

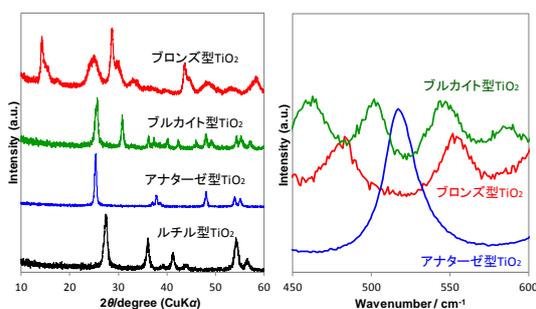


図6 4つの二酸化チタン結晶多形のX線回折パターンとラマンスペクトル

作製した4つの二酸化チタン結晶多形試料を用いて、透明導電性基板上に多孔質膜を作製し、色素増感型太陽電池としての発電性能を調べた。この時の電流-電圧曲線を図7示す。

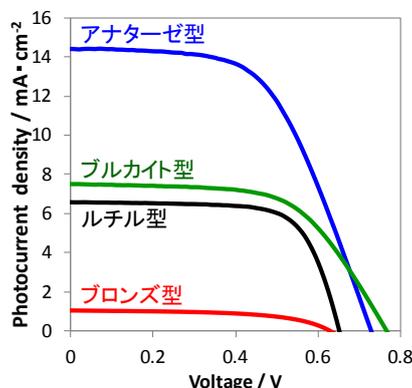


図7 4種類の二酸化チタンを用いて電極作製した色素増感太陽電池の電流-電圧曲線

電流値はアナターゼ型が最も高く、次にブルカイト型とルチル型が同程度で、ブロンズ型は極端に低かった。エネルギー変換効率はアナターゼ型が5.9%と最も高く、ルチル型が3.0%、ブルカイト型が3.4%、ブロンズ型が0.38%であった。ルチル型は電流値が低いものの、直列抵抗は低い値を示し、色素吸着量を増やすことができればアナターゼと同程度の変換効率を示すと考えられる。ブルカイト型は最も高い電圧を示したが、直列抵抗がアナターゼやルチルに比べて高く、10 μm以上の比較的厚い膜を必要とする色素増感型太陽電池には不向きな特性であることが分かった。これは有機ペロブスカイト型太陽電池のよう

な、数百 nm 程度の薄い電極膜を利用する太陽電池ではあまりデメリットにはならず、アナターゼ型よりも高い電圧を示したことから、有望な電極になり得る結果である。ブロンズ型については電流が極端に低く、これはブロンズ型の伝導帯準位は他の 3 種類に比べて高いことから、色素の励起電子を受け取りにくいため、極端に発電効率が悪くなったと考えられる。

以上より、二酸化チタン電極を化学的な合成プロセスを駆使して種々作り分け、結晶多形の影響と粒子形態の影響を明確にした。この成果は色素増感型のみならず、近年極めて高いエネルギー変換効率を示すことから注目を集める有機ペロブスカイト型太陽電池にも応用できる成果である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

1. Y. Kunugi, A. Seki, Y. Shimoyama, T. Kikuchi, K. Tomita, Fabrication of Dye-sensitized Solar Cells Using Ellipsoid Titanium Dioxide Nanoparticles, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 28, 2015, pp. 399-401  
doi:10.2494/photopolymer.28.399

〔学会発表〕 (計 8 件)

1. 菊地貴寛、冨田恒之、関彩希江、功刀義人、梅津信二郎、小林亮、垣花 眞人、色素増感太陽電池に向けたニードル状アナターゼ型二酸化チタンの高比表面積化、日本セラミックス協会 2016 年年会、2016 年 3 月 15 日、早稲田大学(東京都新宿区)
2. 菊地貴寛、冨田恒之、関彩希江、功刀義人、梅津信二郎、垣花眞人、ニードル状 TiO<sub>2</sub> の形態制御と色素増感太陽電池への応用、日本化学会秋季事業第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015 年 10 月 14 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)
3. 菊地貴寛、冨田恒之、関彩希江、功刀義人、梅津信二郎、垣花眞人、ニードル状アナターゼ型二酸化チタンの形態制御と色素増感太陽電池用多孔質電極膜の構造制御、日本セラミックス協会第 28 回秋期シンポジウム、2015 年 9 月 17 日、富山大学(富山県富山市)
4. Koji Tomita, Miwako Furue, Takahiro Kikuchi, Yuki Shimoyama, Yoshihito Kunugi, Shinjiro Umezu, Masato Kakihana, Structure and morphology

control of titanium dioxide for environmental and energy materials by solution processes, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 8th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2015/IC-PLANTS2015), 2015 年 3 月 28 日 名古屋大学(愛知県名古屋市) 招待講演

5. 坪田凌吾、菊地貴寛、古江美和子、冨田恒之、近藤一秀、下山夕貴、功刀義人、垣花眞人、水溶性チタン錯体を用いた色素増感太陽電池のバッファ層の作製、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015 年 3 月 19 日、岡山大学(岡山県岡山市)

他 3 件

〔図書〕 (計 1 件)

1. 垣花眞人、小林亮、加藤英樹、佐藤泰史、冨田恒之、情報機構、<詳解>無機材料合成・探索法、2014、pp.108-116

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

主な成果や発表を掲載するホームページ  
<http://www.geocities.jp/tomitalabo/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

冨田 恒之 (TOMITA, Koji)  
東海大学・理学部・准教授  
研究者番号：00419235