

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：32403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410024

研究課題名(和文) 高密度白金クラスターと酸化亜鉛多分枝ナノロッドを組み合わせた有機系太陽電池

研究課題名(英文) Organic solar cells made from dense platinum clusters and branched zinc oxide nanorods

研究代表者

見附 孝一郎 (MITSUKE, KOICHIRO)

城西大学・理学部・教授

研究者番号：50190682

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：(1) 酸化亜鉛ナノロッドやコアシェル構造を導電性ガラス上に成長させ色素増感太陽電池を作製し、エネルギー変換効率が最大となる合成条件を追究した。電極表面を電子顕微鏡、X線蛍光・元素分析、X線光電子分光、インピーダンス法で観測した。また、酸化チタンナノ粉末を原料として、混合比、添加剤、攪拌時間を変えて多種類のペーストを作製した。(2) DSSCの陰極上に粒径5nm以下の白金ナノ粒子触媒を成長させることで、電解液内の酸化還元反応が効率よく進行することを見出した。(3) 発光観測装置を製作し、色素の蛍光の時間変化を測定した。酸化チタン膜上に吸着した色素の蛍光寿命から、薄膜への電子注入速度を求めた。

研究成果の概要(英文)：Aiming at dye-sensitized solar cells with higher power conversion efficiencies, we have fabricated cells consisting of nanorods of ZnO, Pt nanoparticles, and donor-acceptor (D-A) type organic dyes. First, optimization has been made for the dimensions of thin films of ZnO nanorods or core-shell-structured ZnO-TiO₂. Second, platinum nanoparticles of < 5 nm were synthesized using a polyol method. The purity, average size, and extent of aggregation were found to be sensitive to the temperature for the reduction of platinum ions. Third, we have designed and synthesized various D-A organic dyes, the structures of which contain the derivatives of triphenylamine for the electron donor, a π -conjugated bridge, and cyanoacrylic-acid for the acceptor. Solar cells fabricated and transient emission spectroscopy have revealed a noticeable photoinduced charge separation inside the dye molecules and efficient electron injection to the conduction band of TiO₂ through the anchoring unit.

研究分野：物理化学

キーワード：酸化亜鉛 酸化チタン ナノ粒子 ナノロッド 色素増感太陽電池 発光分光 エネルギー変換 有機色素

1. 研究開始当初の背景

次世代エネルギー源として、環境負荷の少ない色素増感型有機系太陽電池 DSSC は多方面から注目されており、実用化に向けて、広波長域の太陽光を効率よく吸収する色素分子の探索、半導体電極(光電変換電極:アノード)の多孔質化と大面積化、酸化還元能に優れた対極(カソード)の開発などを目指した研究が多数行われていた。しかし、金属錯体色素を含む DSSC のエネルギー変換効率 ECE の世界最高値は約 12% であり、多結晶シリコン太陽電池に比べてかなり低い。DSSC には生産コストが低い、柔軟性や携帯性を持たせられる等の長所があるので、ECE > 15% と長期耐久性が達成できれば、太陽電池市場で十分に競争力を発揮できる。

2. 研究の目的

(1) 導電性ガラス基板上的酸化亜鉛ナノロッドを酢酸亜鉛エタノール溶液に浸漬させ、ゾルゲル法でロッド表面を酸化亜鉛ナノ粒子で被覆し、再度水熱法を適用して枝分かれした酸化亜鉛ナノロッドを成長させる。次に、近赤外吸収に最適化された D-II-A 型色素を酸化亜鉛ナノロッドに高密度で吸着させる。
(2) 酸化亜鉛多分枝ナノロッドと D-II-A 型色素を光電変換電極(アノード)に、高密度多孔質白金クラスターを対極(カソード)にして高効率の DSSC を製作する。さらに、2酸化チタンと Ru 錯体色素から成る従来型 DSSC を並列タンデム接続させる。
(3) アノード電極上の色素に可視レーザーを照射し、真空紫外光電子分光によって基底状態の LUMO 準位を見積もる。または他施設の共同利用研究で逆光電子分光を視野に入れて試料を調製する。
(4) 酸化亜鉛多分枝ナノロッドの伝導帯電子又は色素カチオンを、過渡発光法や過渡吸収法によりプローブする。電子注入や電荷再結合の素反応速度論を検討する。

3. 研究の方法

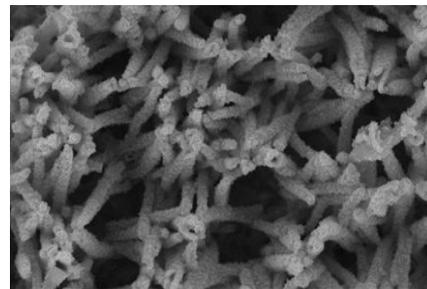
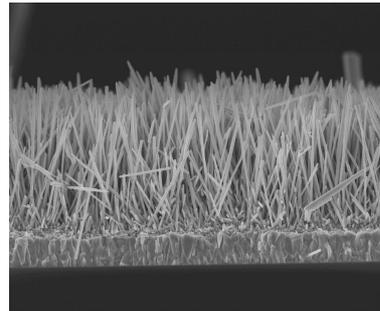
(1) 酸化亜鉛の多分枝ナノロッドの合成
すでに本研究室で合成されているアスペクト比 100 以上のナノロッドを酢酸亜鉛のエタノール溶液に浸漬させ、ゾルゲル法でロッド表面を酸化亜鉛ナノ粒子で被覆した。次いで水熱法を再度適用して枝分かれした酸化亜鉛ナノロッドを成長させた。電子顕微鏡観測、交流インピーダンス法、X 線電子分光で表面形態、内部抵抗、電子状態を検査した。
(2) 有機合成した白金クラスターを単離し、スピコート法で基板に塗布することでカソード電極とした。さらに、パルス電析法で塩化白金酸水溶液から導電性ガラスに白金クラスターを直接析出させる手法も試みた。
(3) レーザー過渡発光装置でアノード電極の時間分解発光を測定した。レーザーダイオード(473 nm)を光源とし、ストリークカメラで発光を検出した。事前に電子注入速度が

遅い ZrO_2 吸着系で色素固有の発光寿命を測定し、続いて、D-II-A 型色素と酸化亜鉛多分枝ナノロッドから構成されるアノード電極の発光減衰曲線を測定し、電子注入速度と量子収率を決定した。

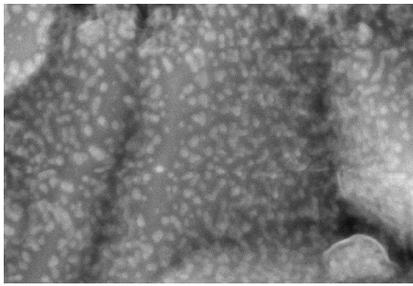
(4) 酸化亜鉛多分枝ナノロッドと D-II-A 型色素からなるアノード電極を光電子分光装置に設置した。色素はナノロッドにエステル基で化学吸着しているため、光電子スペクトルから、色素の HOMO 準位やナノロッドの界面付近のバンド構造を観測できる。続いて、 ZrO_2 吸着系で電極を製作し、緑色レーザーを照射しても電子注入が進行しない条件とし、動的な光電子分光法で LUMO 準位を観測した。

4. 研究成果

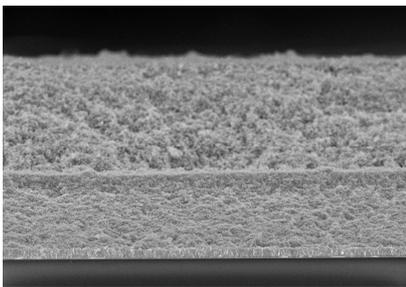
(1) 低温焼成可能な酸化亜鉛 ZnO ナノロッドやそれを酸化チタン TiO_2 ナノ粒子で被覆した $ZnO-TiO_2$ コアシェル構造体は、DSSC における TiO_2 薄膜の有力な代替品である。コアシェル型を用い、エネルギー変換効率 η を 1.7% まで上昇させることに成功した。また、電子顕微鏡画像観測、X 線蛍光分光、電気化学測定により表面形態観測、表面元素マッピング、界面インピーダンス測定を実施した。また、 TiO_2 粒子の代わりに ZnO ナノロッドを電子アクセプターとする方法により、ペーストの塗布に伴うヒビ割れ、剥がれ、ネッキング不足などの問題が大幅に軽減できた。



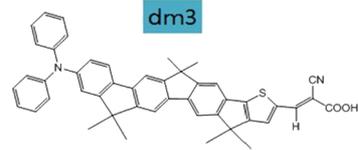
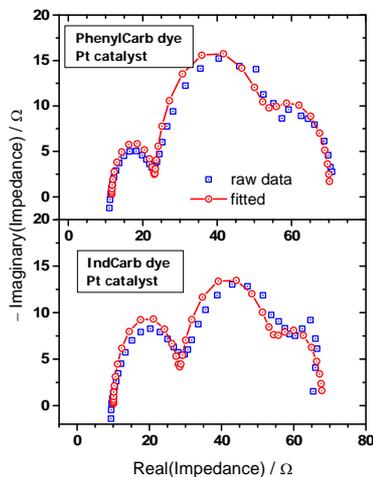
(2) アセチルアセトナート白金のポリオール還元で粒径約 5nm の白金ナノ粒子触媒を合成し、これを DSSC の陰極に担持した。白金ナノ粒子上で酸化還元反応 $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ が効率よく進行することを見出した。さらに、エネルギー分散型 X 線による基板表面の元素マッピングから、ナノ粒子の凝集度と有機物の残留度の合成温度や焼成温度に対する依存性を検討した。



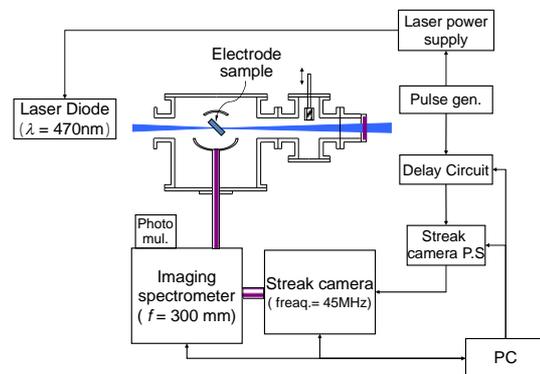
(3) アナターゼ型 TiO_2 のナノ粒子を分散させたペーストを自作し、これを導電性ガラス (FTO) 基板に多数回塗布し焼成することで、アノード用の酸化半導体の多孔質薄膜とした。導電性ガラスに反応性スパッタリングで TiO_x を成膜すれば、ガラス表面の濡れ特性が改善され、 TiO_2 ナノ粒子ペーストとの親和性が著しく高まることが分かった。次に、原料粉末の P90 と P25 の混合比、分散媒となる酸の種類、攪拌/脱泡時間などを変えることで、26 種類のペーストを作製し、 η 値が最大になるように各種実験条件を最適化した。特に、酢酸の量を増やすと pH が下がり、ナノ粒子同士の融着が促進され電荷再結合速度が削減でき、開放電圧と形状因子が増加した。しかも極めて透明度の高いペーストが得られ、その品質は 1 週間以上保持された。

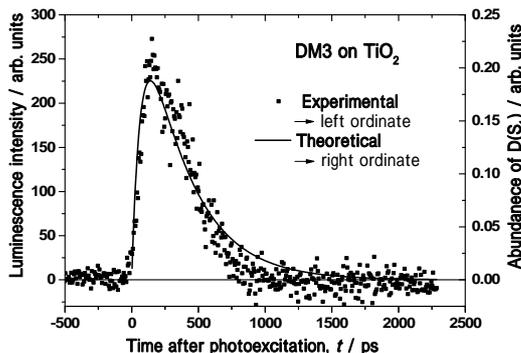
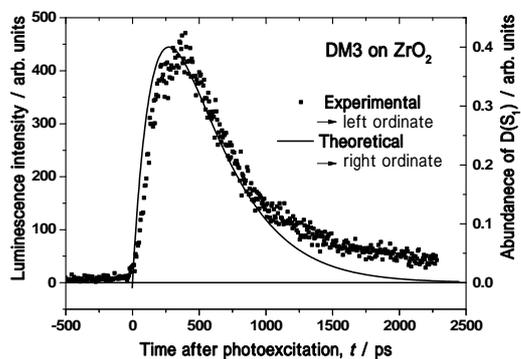


(4) シアノアクリル酸基を TiO_2 ナノ粒子への配位子とする D-II-A 型有機色素を合成し、組立てた DSSC の性能を評価した。この色素分子は電子供与基のトリフェニルアミンまたはその誘導体と電子受容基のシアノアクリル酸から構成されている。 $I-V$ 測定から、可視光吸収で分子内電荷分離が顕著に誘起され、励起電子が TiO_2 へ効率よく注入されることが分かった。



(5) 色素から酸化半導体ナノ結晶への電子注入速度 k を色素の発光寿命から推定し、さらに色素分子の吸着状態や凝集度を調べる目的で、ピコ秒過渡発光観測装置を開発した。 TiO_2 または ZnO の薄膜に吸着したインドール色素 (D149、D205) や城西大で新規合成された D-II-A 型有機色素の蛍光寿命がサブナノ秒であること、すべての色素で $k(\text{TiO}_2) > k(\text{ZnO})$ となることを見出した。光吸収で生成した色素の電子振動励起状態 S_n は、分子内振動エネルギー再分配によって第一励起状態 S_1 に無輻射遷移し、続いて蛍光を発生し S_0 状態に戻ると考えられる。色素が TiO_2 薄膜に吸着した場合には、この逐次過程に加えて、 S_n から TiO_2 の伝導帯に向けて電子が高速注入され、この電荷移動反応が $S_n \rightarrow S_1$ 無輻射遷移と競合していると理解された。以上の反応機構に基づき、3 連の反応速度式を組み立てて、過渡発光信号を理論的式でフィッティングすることで、各過程の反応速度定数を求めた。





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3件)

(1) Enhancement of the solubility, thermal stability, and electronic properties of carbon nanotubes functionalized with MEH-PPV: A combined experimental and computational study," P. Prajongtat, S. Suramitr, M. P. Gleeson, K. Mitsuke, and S. Hannongbua, Monatshefte für Chemie, **144**, 925-935 (2013) 査読有 DOI:10.1007/s00706-013-0963-1.

(2) Mass resolved velocity map imaging of doubly charged photofragments from C₆₀, Hideki Katayanagi, Koichiro Mitsuke, Bull. Chem. Soc. Jpn., **88**, 857-861 (2015) 査読有 DOI:10.1246/bcsj.20140414.

(3) 色素増感太陽電池の高効率化に向けたアンカリングユニットの開発, 橋本 雅司, 見附孝一郎, ケミカルエンジニアリング, **60**, 10-15 (2015) 査読有

<http://www.omegasim.co.jp>.

[学会発表](計28件)

(1) Transient photoluminescence spectroscopy of organic dyes adsorbed on metal oxide semiconductor thin films, Koichiro Mitsuke, ASEAN symposium on Materials Concepts for Solar Energy Conversion and Energy Storage (Bangkok), 2016年8月26日(招待講演)

(2) Synthesis and properties of novel donor acceptor π -conjugated dyes with high molecular planarity, Katsuya Takahashi, Daiki Izutsu, Miho Wakayama, Nobuhide Tanaka, Koichiro Mitsuke,

Masashi Hashimoto, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu) MTLS 2678, 2015年12月18日

(3) Dye-sensitized solar cells consisting of hierarchical thin-layered nanocrystalline TiO₂, Pt nanoparticles from organic syntheses and organic dyes of D- π -A type, Koichiro Mitsuke, Nobuhide Tanaka, Akane Saito, Daiki Izutsu, Katsuya Takahashi, Masashi Hashimoto, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu) INOR 1599, 2015年12月18日

(4) D- π -A 有機色素を含む太陽電池の等価回路解析と内部抵抗測定, 藤谷拓夢, 高橋千晶, 鈴木彩音, 五味友希, 立野楊, 田中伸英, 見附孝一郎, 高橋克弥, 橋本雅司, 第9回分子科学討論会(東京)

3P-046, 2015年9月16-19日

(5) 化学水浴成長法による ZnO および ZnO-TiO₂ ナノロッドの合成と評価, 内藤智崇, 見附孝一郎, 第9回分子科学討論会(東京)

3P-045, 2015年9月16-19日

(6) 色素増感太陽電池の酸化チタン薄膜の階層化と電荷再結合防止処理, 五味友希, 鈴木彩音, 高橋千晶, 立野楊, 藤谷拓夢, 齊藤亜加音, 見附孝一郎, 第9回分子科学討論会(東京) 2P-076, 2015年9月16-19日

(7) Solar cells based on the nanocrystalline heterojunction of TiO₂ with donor- π -acceptor type organic dyes, Koichiro Mitsuke, Akane Saito, Nobuhide Tanaka, Nami Asano, Daiki Izutsu, Katsuya Takahashi, Masashi Hashimoto 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Sapporo) 1A08, 2015年6月3-5日

(8) 階層構造的な TiO₂ 薄膜とポリオール還元による白金ナノ粒子を組合わせた色素増感太陽電池, 見附孝一郎, 齊藤亜加音, 浅野奈美, 田中伸英, 秋田素子, 日本化学会第95春季年会(船橋) 2A6-04, 2015年3月26-29日

(9) D- π -A 型有機色素と階層構造的酸化チタン薄膜を用いた色素増感太陽電池, 田中伸英, 齊藤亜加音, 高橋克弥, 井筒大樹, 若山美穂, 見附孝一郎, 橋本雅司, 日本化学会第95春季年会(船橋) 1PC-011, 2015年3月26-29日

(10) 色素増感太陽電池の高効率化に向けた新規アンカリングユニット開発, 橋本雅司, 関口翔也, 若山美穂, 田中伸英, 見附孝一郎, 日本化学会第95春季年会(船橋) 1PC-016, 2015年3月26-29日

(11) ビス(6-メチルピリジン-2-イル)メタンを配位子に有する銅錯体の合成と物性, 毛利秀史, 田中伸英, 見附孝一郎, 橋本雅司, 日本化学会第95春季年会(船橋) 2PA-062, 2015年3月26-29日

(12) 高い平面性を持つ新規 D- π -A 型増感色素の合成と物性, 高橋克弥, 井筒大樹, 田中伸英, 若山美穂, 見附孝一郎, 橋本雅司, 日本化学会第95春季年会(船橋) 2PC-156, 2015年3月26-29日

(13) 実用的な色素増感太陽電池の開発を目指して, 見附孝一郎, 神奈川大学理学部化学

科講演会, 2014年12月16日(招待講演)
(14) トロポロンやシアノアクリル酸を電子受容基とするプッシュプル型増感色素を用いた太陽電池, 見附孝一郎, 田中伸英, 関口翔也, 井筒大樹, 若山美穂, 橋本雅司, 第8回分子科学討論会(東広島)3B-10, 2014年9月21-24日
(15) 色素増感太陽電池カウンター電極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価, 浅野奈美, 古郡玲, 見附孝一郎, 第8回分子科学討論会(東広島)2P-028, 2014年9月21-24日
(16) ドナー- π -アクセプター型分子による色素増感太陽電池の製作と評価, 田中伸英, 若山美穂, 関口翔也, 井筒大樹, 見附孝一郎, 橋本雅司, 第8回分子科学討論会(東広島)1P-080, 2014年9月21-24日
(17) Electrochemical properties of DSSCs made of ZnO-TiO₂ core-shell nanorods, Tomotaka Naito, Yu Miuchi, Ryo Honda, Koichiro Mitsuke, 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Himeji) 2P-21, 2014年6月4-6日
(18) DSSCs characterized by the sensitizer dye having an anchoring unit of seven-membered tropolone ring, Miho Wakayama, Shoya Sekiguchi, Nobuhide Tanaka, Koichiro Mitsuke, Masashi Hashimoto, 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Himeji) 2P-23, 2014年6月4-6日
(19) Mass resolved velocity map imaging of doubly charged photofragments from fullerenes, Hideki Katayanagi, Koichiro Mitsuke, 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Himeji) 1P-18, 2014年6月4-6日
(20) インドロカルバゾール骨格を有する新規 D A 型増感色素の合成と物性, 井筒大樹, 若山美穂, 見附孝一郎, 橋本雅司, 日本化学会第94春季年会(名古屋)2PA-060, 2014年3月27-30日
(21) 色素増感太陽電池の高効率化に向けた新規アンカーユニット開発, 関口翔也, 若山美穂, 見附孝一郎, 橋本雅司, 日本化学会第94春季年会(名古屋)2PA-055, 2014年3月27-30日
(22) C₆₀ の解離性光イオン化機構の質量分解速度画像法による解明, 片柳英樹, 見附孝一郎, 日本化学会第94春季年会(名古屋)2D4-03, 2014年3月27-30日
(23) イオン液体を含む電解液で構成される色素増感太陽電池の性能評価, 伊藤秀明, 野村咲子, バシユアル ディパック, 見附孝一郎, 第4回イオン液体討論会(日吉)1P26, 2013年11月20日
(24) High performance dye sensitized solar cells based on multilayered structure of P90 and P25 titania nanoparticles, Deepak Bashyal, Masakazu Ito, Koichiro Mitsuke, 第7回分子科学討論会(京都)2C21, 2013年9月23-26日
(25) 有機系太陽電池カウンター電極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価, 古郡玲, 河野睦, 見附孝一郎, 秋田素子, 第7回分子科学討論会(京都)2P041, 2013年9月23-26日

(26) Development and evaluation of carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells, H. Katayanagi, K. Shida, K. Mitsuke, 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Sendai) 2P43, 2013年6月5-7日
(27) 光電変換電極に用いる酸化亜鉛ナノロッドの合成と評価, 美内 優, 見附孝一郎, Hong Quang Le, 日本化学会第93春季年会(草津)2PD-016, 2013年3月22-25日
(28) 酸化チタンナノ粒子 P25、P90 及びイオン液体を含む電解液から構成される色素増感太陽電池の製作, 野村咲子, 佐藤睦, 見附孝一郎, 日本化学会第93春季年会(草津)2PD-011, 2013年3月22-25日

〔図書〕(計1件)
基礎物理化学演習 第2版 尾崎 裕, 末岡 一生, 宮前 博, 見附孝一郎
三共出版 pp.1-195, 2013年

〔その他〕
ホームページ等:
<http://www.josai.ac.jp/~mitsuke/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

見附 孝一郎 (Mitsuke Koichiro)
城西大学 理学部 教授
研究者番号: 50190682