

# 阿部隆夫

目的別テーマ：励起色素からの電荷移動現象に関する電気化学的研究

研究テーマ

15-4-7：化学修飾による光電気化学的機能向上化ファイバーの開発

## ABSTRACT

*A layer of NiO particles originated from NiCl<sub>2</sub> was prepared on a sheet of FTO glass. We investigated spectral sensitization phenomenon with sensitizing dyes adsorbed on the NiO layer. We measured photo-current, photo-electromotive force, and light intensity, and calculated incident photon-to-current conversion efficiency as well as quantum efficiency.*

*We have observed the spectral sensitization phenomenon resulted from migration of holes produced at HOMO of sensitizing dyes, and have found that the relation of energy levels between HOMO of dyes and the valence band edge of NiO is important for the spectral sensitization.*

## 研究目的

異物質界面を通じた電子または正孔の移動現象は、写真、太陽電池、光触媒、センサー等の実用化済みの製品で実際に利用されている。これらの応用製品においては、作用プロセスの効率の向上、コストの低減が課題となっている。

本研究では、色素増感太陽電池（Graetzel セル）の起電力アップ、および、光電変換効率アップのための技術について検討した。本来の Graetzel セルは n 型半導体である TiO<sub>2</sub> を光電変換の作用電極として対極に白金電極を用いる構成であるが、本研究の光電池構成では、p 型半導体を色素増感したもうひとつの作用電極を白金電極の代わりに用いる。この n-p 直列構成の色素増感太陽電池では、p 型作用電極の特性が本来の n 型色素増感太陽電池に上乘せられる結果、出力電圧が高くなり、また、n 型作用電極を透過してきた光を p 型作用電極で利用することが可能になることに基づいて太陽光利用の効率のアップにつながることを期待される。

本研究では、本質的な上記に関わる研究に加えて、製品化に直結した研究開発を効果的に進めるための観点から技術経営工学的な環境分析も試みた。

## 5年間の研究内容と成果

### 1. n-p 直列型色素増感太陽電池

p 型半導体電極の材料として NiO を用いた。NiO の調製は、NiCl<sub>2</sub> 1g、H<sub>2</sub>O 3g、界面活性剤（BASF 社 F108）1g、EtOH 6g を混合、攪拌したものを、フッ素ドープされた酸化スズ透明導電性膜付きガラス（FTO）に塗り、電気炉で 400℃、30 分間焼結を行った。得られた NiO 膜の膜厚は 1μm、NiO の粒径は 20nm であった。Fig. 1 に NiO 膜の電子顕微鏡写真を示す。

色素増感のために、0.1mM の色素を溶解した EtOH 溶液に NiO 膜を 60℃ で 3 時間浸漬させた。増感用として HOMO の電位が異なる 6 種類の色素を用い、それらの色素の分光増感効率について比較検討した。Table 1 に、本研究で用いた色素と NiO の電位関係を示した。HOMO、LUMO 等の記号は、定法に従う。HOMO はサイクリックボルタンメトリ (CV) の値であり、LUMO については CV と蛍光波長から値を見積もった。ともに数値は水素標準電極に対する電位を表している (Volts vs NHE)。

色素の分光増感特性を測定するためのセルを Fig. 2 に示す。電解液に I<sub>2</sub> 0.65M、LiI 0.7M を添加し、溶媒としてメトキシアセトニトリルを用いた。対極には FTO に Pt-Pd をスパッタリングしたものを用いた。

このセルに対してソーラーシミュレータを用いて光照射し、光電変換効率  $\phi$  を求めた。I<sub>p</sub> は光電流、P は光強度とすると、光電変換効率  $\phi$  は (1) 式で表される。色素に入射した光子の数に対する外部を流れる電子数の割合は、IPCE (Incident Photocurrent Conversion Efficiency) と呼ばれ、照射

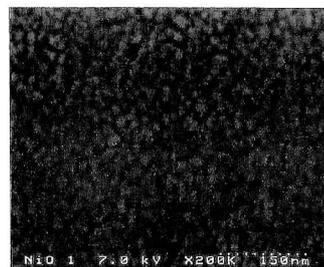


Fig. 1 NiO膜の電子顕微鏡写真

Table1 本研究で用いた分光増感色素

Dyes	HOMO	LUMO
NK-2612	0.6	-0.88
NK-3628	0.75	-0.9
NK2684	0.81	-1.61
C343	1.21	-1.23
FastGreen	1.25	-0.74
NKX-2311	1.28	-0.82

NiO VB: 0.54 \* CB: -3.06 \*

\* Hagfeldt et al JPCB, 1999, 103, 8940.

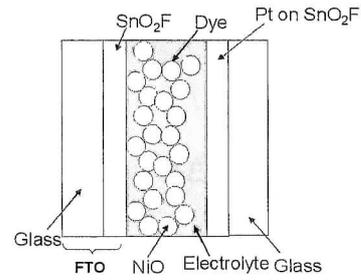


Fig.2 色素増感p型セルの構成

する光の波長を連続的に変化させながらセルの起電力を測定したものであって、これも光電池の効率を表す重要な指標として用いられる。

$$\phi = \frac{(I_p/e)}{(P/h\nu)} = \frac{\text{発生して外部回路を流れる電子数}}{\text{色素に吸収されたフォトン数}} \quad (1)$$

Fig.3 に C343 を増感色素として用いたときの測定結果を例示する。C343 はカルボキシル基を有する色素で、構造式を Fig.4 に示す。

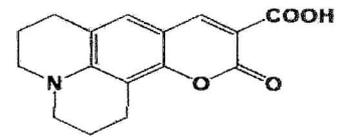


Fig.4 色素 C343

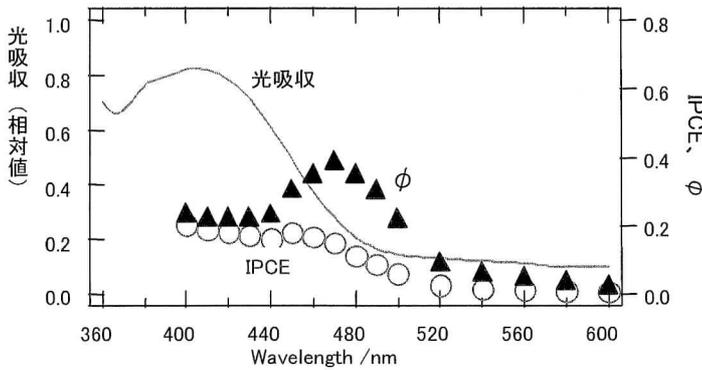


Fig.3 C343+NiO 系の色素増感の効率

外部に取り出した光電流の向きおよび NiO/色素のエネルギー準位の関係から、Fig. 5 に示したように C343 の HOMO から NiO の価電子帯へ正孔の注入が起こり、それによって光電流が発生して、Fig. 3 に示した結果が得られたと考えられる。

【結論】

n-p 直列型太陽電池の構成では、上記の増感プロセスの結果として起電力の上昇が認められた。しかし、NiO 結晶中における正孔の移動度が電子の移動度より小さいために電流値はむしろ低下し、光電流に関しては必ずしも有利とならない。

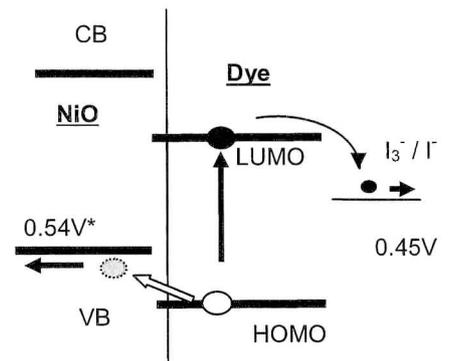


Fig.5 正孔注入による分光増感

2. 効果的な製品化推進のための技術経営工学的環境分析

技術および製品の開発を行うときの信州大学繊維学部を調べるために SWOT 分析と PEST 分析を行った。SWOT 分析のまとめを Table2 に示す。

Table2 信州大学繊維学部の研究開発環境についての SWOT 分析

	プラス要素	マイナス要素
内部環境	材料開発から製品評価まで研究リソースが信大にある COE, 21COE, 知的クラスターの研究成果がある 構内に AREC, VBL 施設がある	保身・唯我独尊の考えから抜け切れていない研究者が少なからずいる 研究設備・環境が古く展開に制限がある 「繊維」を狭義に捉え自ら活動範囲を制限している部分がある
外部環境	高機能ファイバー材料を求める技術分野 (IT, メディカル等) が発展してきた 産業界が新規材料の登場およびその応用開発を待望している 信大繊維学部は日本で繊維・ファイバーを前面に掲げるオンリーワンの高等教育研究機関である	従来から信大繊維学部が提携してきた繊維産業の活力が低下している 学生の確保等従来は問題とならなかったことが運営課題として挙がってきた 連携すべき繊維関係の「学」の力が急減している