

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03099

研究課題名（和文）一般化された酸化物半導体／有機分子／電解液界面の電子移動モデルの構築と応用

研究課題名（英文）Generalized model for electron transfer at the interfaces of metal oxide/dye molecules/electrolyte and its application

研究代表者

森 正悟（Mori, Shogo）

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：10419418

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：酸化物半導体とその上に吸着した有機色素分子および電解液中の分子（レドックス対）との間で起こる電子移動の速度を決定する因子を明らかにすることを目的に、さまざまな材料の組み合わせで電子移動速度を測定した。有機溶媒を用いた電解液では酸化チタンは酸化スズや酸化亜鉛と比べて電解質を吸着しやすく、その結果、酸化物から色素への電子移動速度は他の酸化物と異なることが分かった。また酸化チタン上の色素の被覆率が高いことも電子移動に影響を与えることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は主に色素増感太陽電池に応用することを目的に行なったが、界面での電子移動の理解は光触媒などにも応用できる。色素増感太陽電池の電極は主に酸化チタンが用いられる。酸化チタン以外の酸化物でも作製できるが、効率は低く、その理由は明らかにならなかった。本研究で得られた知見は、酸化チタンの主な特異性は電解質や色素の吸着の様子が他の酸化物とは異なることであり、そのことが電子移動速度に影響を与えることが分かった。よって他の酸化物に対する設計指針が得られ、酸化物を用いたデバイスに対してより広い材料の選択肢を与えることができる。

研究成果の概要（英文）：In order to elucidate the factors determining the electron transfer rates at the interfaces of metal oxides, organic dyes adsorbed on the oxide, and electrolyte containing redox couples, the electron transfer rates were measured for the combinations of various materials. For organic solvents, TiO₂ absorbs more electrolytes than ZnO and SnO₂. As a result, the interfacial electron transfer rates were different between the oxides. In addition, surface coverage of metal oxides by the adsorbed dyes was different, also resulting different electron transfer rates

研究分野：光物理化学

キーワード：界面電子移動

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池 (DSC) は主に多孔質 TiO₂ 電極、電極に吸着した色素分子、レドックス対を含む電解液から構成され、世界中で研究開発が行われてきた。DSC の最高エネルギー変換効率は約 14% であったが、一方 DSC から派生したペロブスカイト型太陽電池は 20% 以上の変換効率を達成し、多くの DSC 研究者がペロブスカイト型に移行した。DSC の大幅な変換効率の向上方法として、DSC の第 3 世代化 (タンデム型や中間バンド型など) が考えられる。第 3 世代型はバンドギャップエネルギー (E_{BG}) 以上を持つ光子で励起された電子が E_{BG} まで緩和されることで失うエネルギーを低減させる構造を持つ太陽電池の総称であるが、DSC において実現する場合は TiO₂ と異なる伝導帯準位を持つ半導体が必要である。しかし、他の酸化物を用いた DSC のエネルギー変換効率は低く、その理由の多くは未解明であるが、TiO₂ 以外の電極に対する研究はかなり少ない (当時 DSC に関する論文数は約 16500 報、TiO₂ 以外の電極を用いたものは約 1000 報であった)。しかし DSC に用いられる材料はエネルギー準位の制御が容易であり、タンデム化においても、他の固体型太陽電池の上に DSC を形成するなど、様々な酸化物半導体を DSC に用いることができれば第 3 世代型太陽電池の設計の自由度が大きくなり、太陽電池の大きな性能向上が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では ZnO、SnO₂、In₂O₃ ナノ粒子から作製された多孔質半導体電極を用いた色素増感太陽電池 (DSC) における電子移動機構の解明を行い、TiO₂ を含めて酸化物全てに適用できるナノ粒子酸化物半導体/有機分子/電解液界面における電子移動モデルを構築する。

3. 研究の方法

本研究では (1) 簡便な電子移動速度測定装置の開発、(2) 半導体/色素/電解液界面において異なる自由エネルギー差、再配向エネルギー、電子カップリングを持つ太陽電池の作製と電子移動速度の測定、(3) 異なる共吸着物/電解質カチオンを用いた太陽電池の作製と電子移動速度の測定を行った。電子移動速度の測定は独自の過渡電流、過渡電圧、過渡吸収測定装置を用い、異なる温度でも測定を行うことで、より詳細に機構を調べた。またインピーダンス測定から電解液の伝導度を測定した。酸化物/色素/電解液界面での電子状態とエネルギー準位を系統的に変化させるために、色素の構造を設計し合成した。酸化物電極上の酸化状態色素への電子移動はナノ秒またはサブナノ秒パルスレーザーによる色素の励起とプロンプ光による酸化状態色素の過渡吸収によって測定した。(1) ではこの測定をステップ状に光強度を変化させた励起光を用いた測定方法を開発しようとしたが、この励起光による過渡吸収はパルス光による過渡吸収と時定数が異なり、現在も解釈の途中であることから本報告では (2) と (3) の結果を示す。

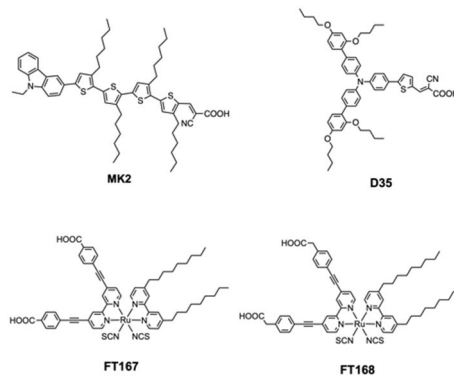


図 1. 本研究で用いた色素 (一部) の構造。

4. 研究成果

4.1 電解質と電導帯準位

色素増感太陽電池に用いる電解液はアセトニトリルなどの有機溶媒に LiI や LiClO₄ などの電解質、4-tert-ブチルピリジン (tBP) などの添加物を溶かしたものをを用いる。酸化チタンを用いた場合、Li⁺ や tBP が酸化チタンに吸着し、酸化チタンの電位をシフトすることが分かっている。図 2 は 4 種類の酸化物電極と 3 種類の色素および 2 種類の電解液を用いて作製した太陽電池の開放電圧と電子密度の関係を示す。閉じたシンボルは電解液中のカチオンにテトラブチルアンモニウムを、オープンシンボルはリチウムを用いた太陽電池の値を示す。酸化チタンを用いた太陽電池の開放電圧はリチウムを電解質に用いた方が低く、テトラブチルアンモニウムはアルキル鎖が酸化チタンへの吸着を阻害するために伝導帯が正側にシ

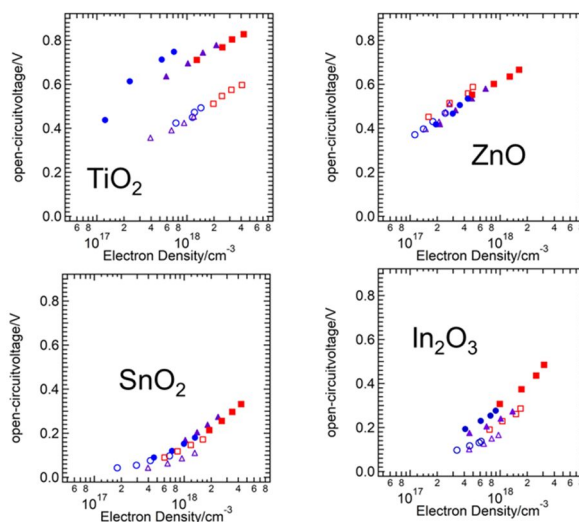


図 2. 4 種類の酸化物電極と 3 種類の色素および 2 種類の電解液を用いて作製した太陽電池の開放電圧と電子密度の関係。

フトしないため開放電圧が高いことを示唆する。また吸着の様子は色素にほぼ依存しない。それに対し、酸化亜鉛は電解質（カチオン）は電極に吸着せず、酸化スズもほとんど吸着せず、酸化インジウムは多少吸着することがわかる。酸化スズは数ヶ月の時間で多少カチオンが吸着することを示唆する結果があるが、作製直後では酸化チタンが特異的にリチウムや小さいサイズのカチオンを吸着することがわかった。

4.2 電解質と酸化状態色素の還元

酸化物表面に吸着した電解質の還元速度への影響を調べるために、レドックス対を含まない電解液を用いたセルを作製し過渡吸収を測定した。また比較のために電解質を含まないアセトニトリル（ACN）のみを用いたセルも作製した。色素はMK2を用いた。結果を図3に示す。酸化チタンを用いたセルでは過塩素酸リチウム（LiP）を用いると酸化チタンから酸化状態色素への電子移動が速くなった。これはテトラブチルアンモニウムでは起こらず、リチウムカチオンが吸着したために、酸化チタン中の電子拡散が速くなったためと解釈できる。tBPが吸着すると（データは未掲載）還元速度は遅くなり、これは酸化状態色素上のホールの色素間のホッピングがtBPにより阻害されたためと解釈できる。酸化スズで同様な測定を行うと、リチウムやtBPの影響はほぼ無く、吸着が酸化チタンと酸化スズの違いを生んでいることがわかった。

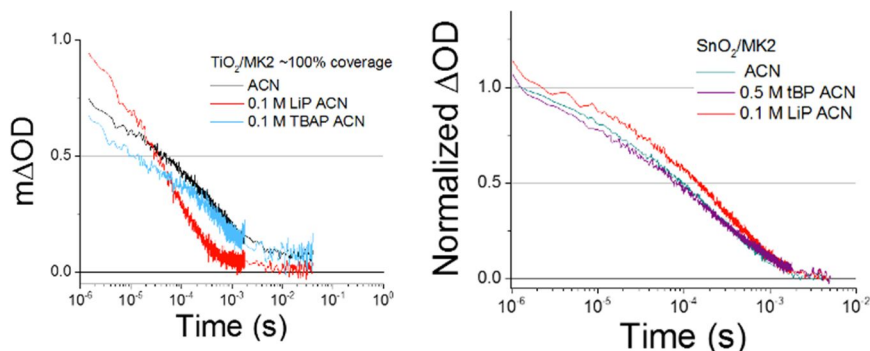


図3．レドックス対を含まない電解液または電解質を含まないアセトニトリルに浸された酸化物電極上の酸化状態色素の還元過程。

4.3 色素の共役構造の有無と酸化状態色素の還元

太陽電池のために設計する色素は、一般的に分子中の共役構造を伸ばすことで吸収波長領域を広げるが、酸化物に吸着するカルボン酸まで共役構造を伸ばすことで色素分子中で励起した電子が酸化物に注入しやすくさせている。しかし注入しやすいということは電荷再結合も起こりやすいことになりジレンマが生じている。そこで共役構造の影響を確認するための色素を合成し（図1, FT167, FT168）3種類の酸化物上に吸着させ、レドックス対を含まない電解液（ LiClO_4 , 0.5M ACN）を用いて過渡吸収を測定した（図4）。酸化チタンを用いた場合、共役構造を含まない色素への電子移動が遅くなったが、その他の酸化物ではその差はほぼなかった。リチウムを含まない電解液でも同じ挙動を示した。酸化チタンは他の酸化物よりも誘電率が高く、また電子移動度が小さい。よってこれらの物性が影響を与えたと推測できるが、今回のルテニウム錯体に対しては電解液中のリチウムカチオンの影響が有機色素に対する影響とは異なり、今回の結果の解釈にはより詳細な検討が必要である。

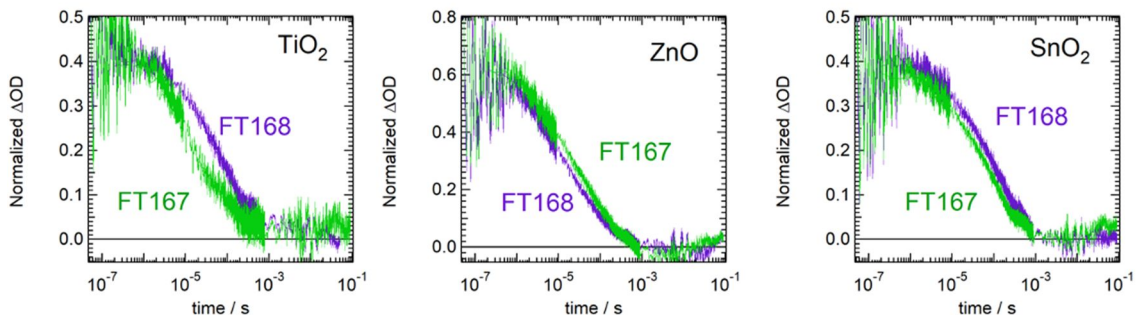


図4．共役構造の有無が異なるルテニウム錯体色素の過渡吸収。電解液は LiClO_4 0.5M in acetonitrile.

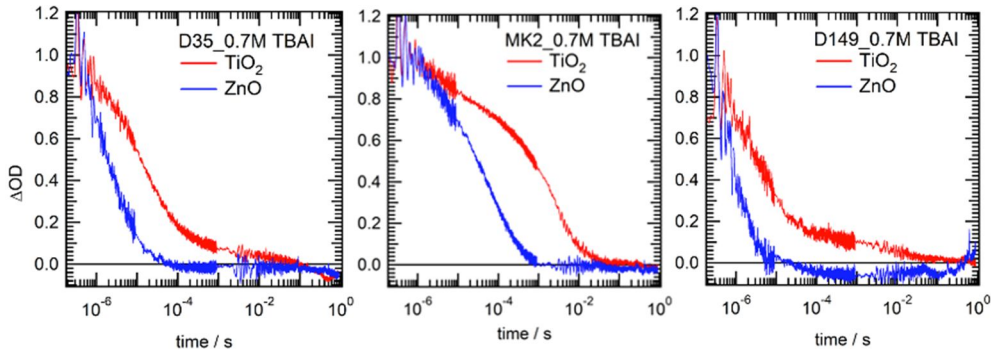


図5．ヨウ化物イオンレドックス対を用いた色素増感太陽電池の酸化状態色素の過渡吸収．3種類の色素と2種類の酸化物を組み合わせてセルを作製した．

4.4 レドックス対による酸化状態色素の還元

太陽電池として機能させるためには酸化状態の色素は電解液中のレドックス対分子によって還元されなければならない。できるだけ高い色素の吸着密度の電極を作製し、ヨウ化物レドックス対を含む電解液を用いて太陽電池を作製し、酸化状態色素の過渡吸収を測定した。図5に示すように、酸化チタン上の色素は還元速度が遅かった。これは酸化チタン上の色素の吸着密度が酸化亜鉛よりも高いためにヨウ化物イオンが色素に接触しづらくなり、還元速度が遅くなったと考えた。そこで色素の吸着密度を下げて太陽電池を作製し、過渡吸収を測定すると、酸化チタン上の色素の還元速度が最も速くなった(図6)。酸化チタンの電子の移動度は他の酸化物よりも低く、この結果も現在解釈しきれていない。太陽電池として用いるには、色素による電極の被覆率が低いことは、色素の還元にとっては有利だが酸化物からレドックス対の電子移動が速くなり、結局太陽電池の効率が下がるため、酸化チタン以外のために色素を再設計する必要がある。

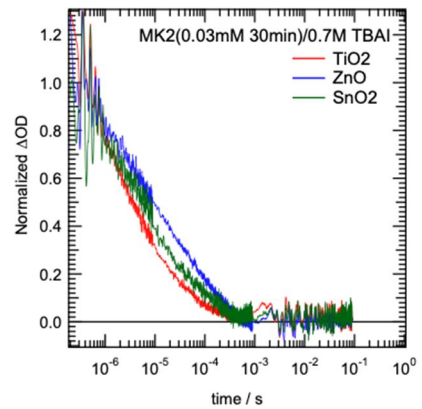


図6．ヨウ化物イオンレドックス対を用いた色素増感太陽電池の酸化状態色素の過渡吸収．低い色素吸着量の電極を用いてセルを作製した．

4.5 異なる酸化物を用いた色素増感太陽電池の性能

酸化チタン以外の酸化物を用いて色素増感太陽電池を作製すると酸化チタンを用いたものよりも性能が下がる。以前酸化亜鉛と有機色素(D35)とコバルト錯体レドックス対を用いて太陽電池を作製したところ、酸化チタンのセルよりも高い開放電圧、1V以上の開放電圧が得られた。そこでコバルト錯体よりも高い開放電圧が期待できる銅錯体レドックス対を用いてセルを作製したが、同条件の酸化チタンを用いたセルよりも低い開放電圧となった。またD35と似た構造を持つ色素など様々な色素と酸化亜鉛とコバルト錯体でセルを作製したが、最大0.858Vだった。また酸化インジウムでも同様な実験を行った(図7)。D35を用いた場合、約0.5V、IPCEは80%と高い値が得られ、今後の可能性が見える結果となった。

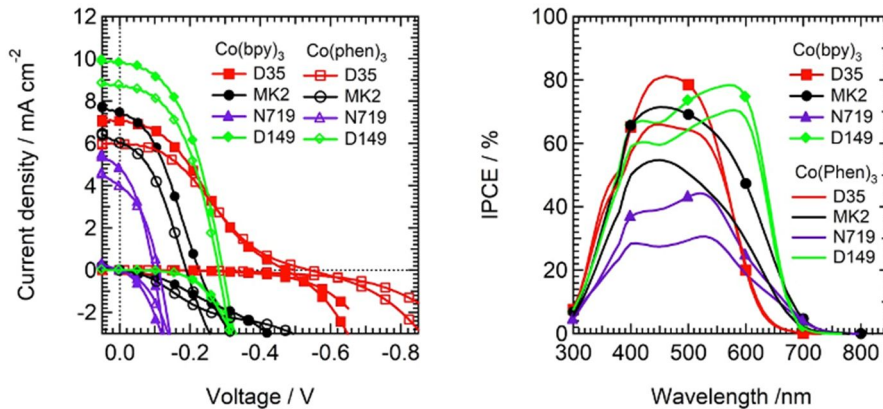


図7．酸化インジウムを電極に用いた色素増感太陽電池のIVカーブと量子効率．4種類の色素と2種類のコバルト錯体を組み合わせてセルを作製した．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Dall'Agnese Chunxiang, Dall'Agnese Yohan, Anasori Babak, Sugimoto Wataru, Mori Shogo	4. 巻 42
2. 論文標題 Oxidized Ti3C2 MXene nanosheets for dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 16446 ~ 16450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8NJ03246G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Dall' Agnese Chunxiang, Komatsu Kazuhiro, Koshika Mizuho, Morikawa Dai, Moineau-Chane Ching Kathleen I., Mori Shogo	4. 巻 356
2. 論文標題 Enhancement of quantum efficiency by co-adsorbing small julolidine dye and bulky triphenylamine dye in dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 403 ~ 410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2018.01.021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Moia Davide, Abe Masato, Wagner Pawel, Saguchi Hiromu, Koumura Nagatoshi, Nelson Jenny, Barnes Piers R. F., Mori Shogo	4. 巻 124
2. 論文標題 The Effect of the Dielectric Environment on Electron Transfer Reactions at the Interfaces of Molecular Sensitized Semiconductors in Electrolytes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6979 ~ 6992
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.JPCC.9B11860	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ikeuchi Takuro, Kudo Ryota, Kitazawa Yu, Mori Shogo, Kimura Mutsumi	4. 巻 13
2. 論文標題 3D Structural Optimization of Zinc Phthalocyanine-Based Sensitizers for Enhancement of Open-Circuit Voltage of Dye-Sensitized Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energies	6. 最初と最後の頁 2288 ~ 2288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/EN13092288	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Canto-Aguilar Esdras J., Gutierrez-Moreno David, Sastre-Santos Angela, Morikawa Dai, Abe Masato, Fernandez-Lazaro Fernando, Oskam Gerko, Mori Shogo	4. 巻 355
2. 論文標題 Identification of the loss mechanisms in TiO ₂ and ZnO solar cells based on blue, piperidiny-substituted, mono-anhydride perylene dyes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 136638 ~ 136638
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2020.136638	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Masato Abe, Dai Morikawa, Mutsumi Kimura, Shogo Mori
2. 発表標題 The Effect of Dye Structure and Electrolyte on Electron Transfer at ZnO/dye/electrolyte Interfaces
3. 学会等名 EM-NANO 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原田 卓哉、本吉 大輝、西井 良典、森 正悟
2. 発表標題 かさ高いアミン系電子ドナー部位を有するアリールチオフェン系太陽電池色素の合成
3. 学会等名 第50回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部聖人, 森川大, 木村睦, 森正悟
2. 発表標題 ZnO/色素/電解液界面の電子移動に対する色素構造と電解液の影響
3. 学会等名 電気化学会86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保井廉, 船木敬, 森正悟
2. 発表標題 色素増感太陽電池に対するRu錯体色素と電解液中のI ³⁻ 間の相互作用の影響
3. 学会等名 電気化学会86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小鹿 瑞歩、甲村 長利、木村 睦、森 正悟
2. 発表標題 色素増感太陽電池における酸化状態有機色素の還元速度に対する電解質の影響
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐口 裕夢、甲村 長利、Moia Davide、森 正悟
2. 発表標題 色素増感太陽電池の半導体電極に対する色素の吸着角度と酸化状態色素の還元速度の関係
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shogo Mori, Mizuho Koshika, Hiromu Saguchi, Nagatoshi Koumura, Mutsumi Kimura
2. 発表標題 Facilitation of the Reduction Rate of Oxidized Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells
3. 学会等名 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshinori Nishii, Kazuhiro Komatsu, Akihiro Tsuchiya, Pawel Wagner, Shogo Mori
2. 発表標題 Practical syntheses of functionalized dyes for dye-sensitized solar cells
3. 学会等名 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	西井 良典 (Nishii Yoshinori) (40332259)	信州大学・学術研究院繊維学系・教授 (13601)	
研究分担者	木村 睦 (Kimura Mutsumi) (60273075)	信州大学・学術研究院繊維学系・教授 (13601)	
研究分担者	船木 敬 (Funaki Takashi) (80450659)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------