

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390077

研究課題名(和文) 有機硫黄化合物による色素増感太陽電池用酸化チタンの表面修飾

研究課題名(英文) Surface modification of TiO₂ by sulfur-containing molecules for dye-sensitized solar cells

研究代表者

下村 勝 (Shimomura, Masaru)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：20292279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：色素増感太陽電池(DSC)は低コスト太陽電池として期待されているが、セル構造の中に酸化チタンのナノ構造が含まれており、その表面構造によって変換効率に影響がある。我々は化学処理、物理処理等によって酸化チタン表面の制御を行い、太陽電池セルへの影響について調べた。成果の一つはアンモニウムピロリジンジチオカーバメートによって溶液処理した場合、表面硫黄酸化物によって表面チタンがより正電荷に偏り、色素の吸着量が増加し、結果として短絡電流が増加することが判明した。この他、酸化チタンナノチューブ型のセルにおいては、亜鉛原子が表面に残留していることによって解放電圧が大幅に上昇することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Dye-sensitized solar cell is known as a low-cost solar cell. The efficiency of the DSC is strongly influenced by the surface condition of the TiO₂ nano structure in the cell. We investigated effect of the chemical- and physical-treatments of the TiO₂ surfaces to the solar cell performance. First finding is that chemical treatment by the ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDTC) increases the amount of the N719 dye on the TiO₂ surface. We found that the oxidized sulfur enhances the surface positive charge on the Ti atom. and thus, short circuit current is increased by the APDTC treatment. Next, we found the open circuit voltage of TiO₂ nanotube type DSC is increased by Zn atom attachment at the surface.

研究分野：表面科学

キーワード：色素増感太陽電池 表面処理 酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は電気化学的なセル構造を持ち、作製に大掛かりな設備を必要としないことから低コストの太陽電池として大きな期待を集めている。研究開始当初、我々は太陽電池用酸化チタン多孔質電極を、有機硫黄化合物であるピロリジンジチオカーバメート (PDTC) に浸漬させた後、色素を吸着させると、太陽電池セルにおける電流密度が大きく向上し、結果として変換効率が改善されることを発見した。この時点で、X線光電子分光 (XPS) スペクトルを測定すると硫黄 2p 軌道の結合エネルギーは硫酸イオン (SO_4^{2-}) に並に高く、PDTC 分子内の硫黄は複数の酸素と結合している可能性が高いことが分かっていたが、それ以上の情報はなく、どのような機構で電流が増加するのかは不明であった。

2. 研究の目的

- (1) PDTC による酸化チタン表面処理によって、なぜ短絡電流が増加するのかを解明する。
- (2) 酸化チタン単結晶基板を用いて、PDTC 処理後の硫黄の吸着構造を調べる。
- (3) PDTC 以外の硫黄供給源を用いて、太陽電池性能への影響を調べる。
- (4) 酸化亜鉛など他の酸化物を用いた系の表面処理について調査する。
- (5) 単結晶無機基板への有機分子吸着とその動的過程を調べる。

3. 研究の方法

- (1) 酸化チタンナノ多孔質試料に PDTC 溶液処理を行う。その後、試料を N719 色素に浸漬させ、アンモニウム PDTC (APDTC) 処理の影響を様々な分析機器によって調査する。
- (2) 酸化チタン (ルチル型) 単結晶基板を準備し、アルゴンスパッタによって清浄化を試みる。その後、硫黄処理を行い、吸着状態を調べる。
- (3) 硫酸アンモニウム、硫化アンモニウムを用いて表面処理を行い、色素吸着量への影響を評価する。
- (4) 酸化亜鉛ナノロッドをテンプレートにした酸化チタンナノチューブを用いた太陽電池セルを作製し、性能評価を行う。
- (5) 本研究のように単結晶基板へのヘテロ有機分子の吸着反応を調査することは学術面、応用面ともに大変意義深い。原子スケールでよく定義されたシリコン表面にヘテロ有機分子を吸着させ、その動的過程を走査トンネル顕微鏡によって調べる。

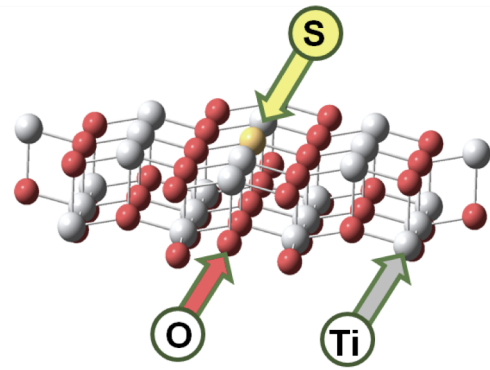


図1 アナターゼ $\text{TiO}_2(001)$ 表面における硫黄と酸素の結合例。

4. 研究成果

(1) DSC に使用されている光電極表面を PDTC 分子によって処理を行った場合に短絡電流が大幅に上昇し光電変換効率を 10 %ほど上昇するという現象が観測されたため、この原因について研究を行った。通常、光電極表面に増感色素を吸着させる場合、色素分子の吸着サイトや分子自体の立体障害などにより吸着量が飽和する密度に達するとそれ以上吸着量が増えることはない。しかし、PDTC 分子による光電極表面の処理を行うと、PDTC 分子が光電極表面に吸着し増感色素の吸着量を増加させる。この際に PDTC1 分子が増感色素 1 分子の吸着を促進させている。また、増感色素の吸着量の増加分と電流電圧測定で観測された短絡電流の上昇値を比較すると、それぞれの上昇の割合は非常に近い値であり短絡電流が増加し光電変換効率が上昇した理由は光電極上に吸着した増感色素の量が増えたことが原因であるといえる。

次に、増感色素の量が増加する原因について検討した。酸化チタン表面に PDTC 分子による処理を行うと、PDTC 分子中の硫黄原子が酸化チタン表面の酸素原子と結合し、硫酸イオンに似た化学状態になるということが XPS の結果から判明した。予想される表面の硫黄を含む構造を図 1 に示す。この場合、硫黄原子周辺が硫酸イオンのように負電荷を有し、周辺の表面 Ti が正電荷に偏る傾向があると考えられる。このような表面チタンのルイス酸サイトは増感色素のカルボキシル基と容易に結合し、吸着できる増感色素の吸着量が増加し、PDTC 処理を行ったデバイスでは光電変換効率の上昇が見られたと予想される。

(2) 酸化チタン表面に PDTC 分子が吸着した際にどのような吸着構造をとるのかを単結晶基板を用いて調べた。酸化チタン-rutile(110)を用いた実験では、PDTC 分子は酸化チタンの光触媒作用によって分解され、硫黄原子として酸化チタン表面に結合していることが判明した。また、光電子回折による酸化チタン表面に吸着した硫黄原子の吸着サイ

トや周辺の構造についての解明を試みたところ、現在までの研究では硫黄原子の吸着構造には周期性はないという結論に至った。今後、より詳しい解析を行う予定である。

また、本研究では Ar ガスクラスターイオン銃を用いることで表面組成の変化を抑えたエッチングを行い、その様子を XPS により評価した。一般的に使用される Ar モノマーを用いたスパッタリングでは、酸素の優先スパッタにより表面組成が大幅に変化してしまい、本来の酸化チタン Ti^{4+} に対し、組成の変化した Ti^{3+} および Ti^{2+} に起因する成分が多く観察される。一方、ガスクラスターイオン銃を用いると、100 分以上のスパッタを行っても、 Ti^{3+} の成分が 20% 程度混じる程度に抑制されており、主たるピークは Ti^{4+} のままであることが分かった。今後、この正常化された基板を用いて有機分子吸着実験を行うことを計画している。

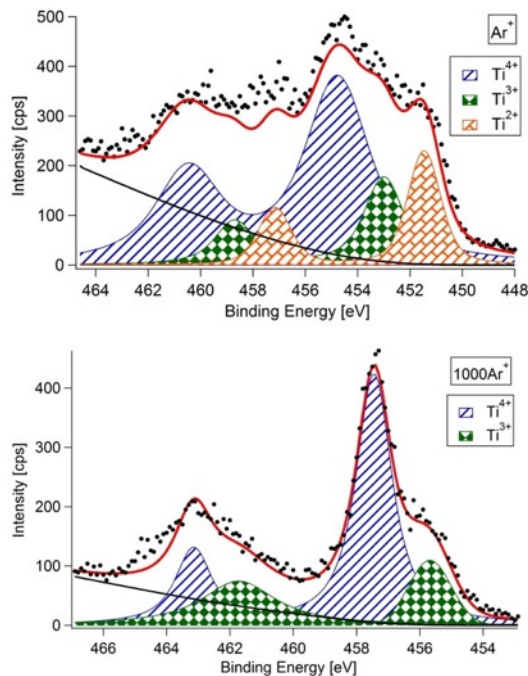


図2 ルチル型酸化チタン単結晶のモノマー（上図）およびガスクラスターイオン銃清浄化後の XPS スペクトル。

(3) 以下の表に、未処理の酸化チタンアノード、APDTC 処理を行ったアノード、 $(NH_4)_2SO_4$ 処理を行ったアノード、 $(NH_4)_2S$ 処理を行ったアノードについて、吸着色素の量を色素に含まれる Ru の元素分析結果から見積もった結果を示す。元素分析には EPMA を用いた。

	Ru 含有量 (at. %)	増減比
未処理	0.112	1.000
APDTC	0.125	1.116
$(NH_4)_2SO_4$	0.107	0.955
$(NH_4)_2S$	0.111	0.991

この結果から、APDTC 以外は色素吸着量が減少

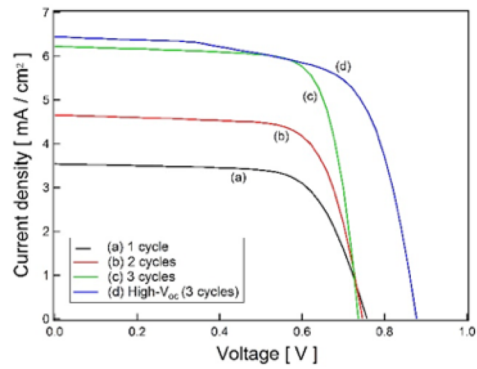


図3 酸化チタンナノチューブ DSC の電流電圧特性。

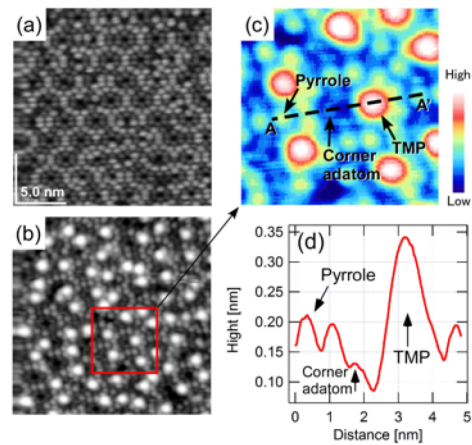


図4 (a)ピロール吸着後の STM 像、(b)TMP 吸着後の STM 像、(c) (b)の拡大、(d) ラインプロファイル。

してしまうことが分かった。つまり、硫黄の吸着の状態によって、その効果は全く異なるということが言える。

(4) 色素増感太陽電池の形態の一つとして酸化亜鉛ナノロッドをテンプレートとしてチタンナノチューブを作製する方法が行なわれている。本研究では、この手法を用いて太陽電池セルを作製することを試みた。酸化亜鉛ナノロッドの長さを確保する為に、ナノロッド成長を3回繰り返す方法を用いたところ、およそ $3\mu m$ ほどのナノロッドが得られた。これをテンプレートにして酸化チタンナノチューブを作製し、電流電圧特性がチューブの長さによって向上する様子が観察された。(図3 (a)-(c)) また、この際、亜鉛が若干残留している場合に、解放電圧値が大幅に上昇する傾向が見られた。(図3 (d)) 表面残留亜鉛と太陽電池性能との関連を調査している。

(5) Si (111)- 7×7 表面にピロール分子を吸着させると、ピロールがセンターアトムに優先的に吸着することで、ハニカム状の分子柵構造が得られる。この構造を形成させた後、トリメチルフォスフィン (TMP) 分子を供給し、

STM 像の連続的な記録により分子の挙動の観察を行った。ピロールは表面のアドアトムと強固に結合しており、移動することは無い。一方で、TMP 分子は STM 観察中に表面を移動することが分かった。特に、ピロール分子フェンス構造内に TMP 分子が閉じ込められており、そのフェンスの内側のコーナーアドアトム上を TMP が移動する様子が観察された。さらに、TMP 分子同士には反発する性質があることが分かった。

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 M. K. Ahmad, C. F. Soon, A. B. Suriani, A. Mohamed, M. H. Mamat, M. F. Malek, M. Shimomura, K. Murakami, “Effect of heat treatment to the rutile based dye-sensitized solar cell”, *Optik*, 127 4076-4079 (2016) 査読あり.
doi:10.1016/j.ijleo.2016.01.034
- ② M. Shimomura, K. Ota, “Adsorption of pyrrole on the Si(111)-7x7 surface: Effect of substrate temperature”, *Advanced Material Research*, 1117, 35-38 (2015) 査読あり.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1117.35
- ③ M. Shimomura, A. Iwanabe, T. Kiyose, “Dynamic Observation of Confined Molecules in Self Assembled Molecular Corrals”, *Journal of Physical Chemistry C*, 118, 27465-27469 (2014) 査読あり.
DOI: 10.1021/jp509610x

[学会発表] (計 16 件)

- ① 近藤篤義、下村勝 他、「酸化チタンナノ構造の Ag ガスクラスターイオン銃による清浄化」、第 3 回表面科学学術講演会、つくば国際会議場 (つくば市) (2015. 12. 1-3).
- ② M. Shimomura, H. Ota 他, “Surface treatment by sulfur containing molecules for dye-sensitized solar cells, 14th International Conference on QiR, Lombok Raya Hotel (Indonesia), (2015. 8. 10-13).
- ③ M. Shimomura, “Surface controlling of TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cells”, Second Research Congress of the Postgraduate Institute of Science (PGIS), Peradeniya (Sri-Lanka) (2015. 10. 9-10).
- ④ E. K. D. H. D. Siriwardena, M. Shimomura 他 “Vertically aligned TiO₂ one-

dimensional nanostructured arrays with different lengths prepared using one-step template method for DSC applications”, *InterAcademia2015, ACT CITY* (浜松市) (2015. 9. 28-30).

- ⑤ M. Shimomura, H. Ota 他, “Surface modification of TiO₂ for dye sensitized solar cells”, *InterAcademia2015, ACT CITY* (浜松市) (2015. 9. 28-30).
- ⑥ 近藤篤義、下村勝 他、「Ar ガスクラスターイオン銃を用いた TiO₂ ナノチューブの X 線光電子分光による組成分析」、応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場 (名古屋市) (2015. 9. 13-16).
- ⑦ 下村勝、太田紘志 他、「色素増感太陽電池のための酸化チタン表面の硫黄処理」、応用物理学会春季学術講演会、東海大学 (平塚市) (2015. 3. 11-14).
- ⑧ M. Shimomura, A. Iwanabe, T. Kiyose, “Confined molecules in self-assembled molecular corrals”, *International Integrated Engineering Summit (IIES2014), UTHM (Malaysia)* (2014. 12. 1-4).
- ⑨ H. Ota, M. Shimomura 他, “Surface treatment with sulfur containing molecules for dye-sensitized solar cells”, *International Integrated Engineering Summit (IIES2014), UTHM (Malaysia)* (2014. 12. 1-4).
- ⑩ 山本千智、下村勝 他 「DSC 用酸化チタン電極における焼結処理中のガス組成の影響」応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 (札幌市) (2014. 9. 17-20).
- ⑪ 下村勝、岩辺あい、清瀬史 「Si 表面における分子柵内への TMP 分子の閉じ込め」応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 (札幌市) (2014. 9. 17-20).
- ⑫ M. Shimomura, A. Iwanabe, T. Kiyose, “Confinement of a molecule in a molecular fence structure on silicon surface” *iPURSE (Peradeniya University International Research Sessions) ペラデニヤ (スリランカ)* (2014. 7. 4-5).
- ⑬ 太田紘志、下村勝 他、「色素増感太陽電池の光電極表面の PDTc 処理による効率改善の原因」応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学 (相模原市) (2014. 3. 19).
- ⑭ M. Varishetty, 下村勝 他、「Synthesis of nanostructured FTO for DSSC application」応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学 (相模原市) (2014. 3. 18).
- ⑮ 太田紘志、下村勝、「色素増感太陽電池のための酸化チタン表面における増感色素吸着の研究」日本表面科学会中部支部学術講演会、名古屋工業大学 (名古屋市) (2013. 12. 21).
- ⑯ 太田紘志、下村勝 他、「色素太陽電池の高効率化：光電極 PDTc 処理による色素吸着

量の増加」第4回有機分子バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会、レイクフォレストリゾート（南山城村・京都府）（2013.9.2-4）.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下村 勝 (SHIMOMURA MASARU)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：20292279

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

村上 健司 (MURAKAMI KENJI)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：30182091