

## 1. 研究の目的

色素増感太陽電池は次世代の太陽電池と言われ、軽量かつ低コストで作製できるなどの長所をもつ。しかし、従来から使われてきたシリコン系太陽電池に比べてエネルギー変換効率が低い。そこで、その欠点を克服するために様々なアプローチにより変換効率の向上の試みがなされてきた。主要なアプローチの一つに近赤外光の利用がある。現在の色素増感太陽電池は発電の源である色素の吸収できる波長が可視光領域にしかなく、太陽光に含まれる光を十分に利用することができないため、色素増感太陽電池が低効率である一つの大きな要因である。したがって、近赤外光を吸収するような色素の開発が切望されている。このような背景から、ポルフィリン等をベースとした共役化合物に代表されるような近赤外光を吸収する色素の合成が盛んに研究されている。しかし、上記の化合物は合成に多ステップを要し、決して低コストで合成できるものではない。そこで、近赤外光を吸収し、かつ簡易に合成できる材料を用いた新しい色素増感太陽電池が必要となっていた。

最近、金ナノ粒子を利用した色素増感太陽電池の研究が盛んに行われている。金ナノ粒子は可視光を吸収することで局在プラズモン電場が発生する。この局在プラズモン電場は色素を励起することが報告されており、この原理を応用した光電変換も注目されている。しかし、金ナノ粒子は可視光しか吸収することができないため、それを色素増感太陽電池に用いても大きな効率の向上は見込めない。そこで本研究では金ナノロッドに着目した。金ナノロッドは近赤外光を吸収し局在プラズモン電場を発生することができる。そのため、高効率な色素増感太陽電池の開発に応用できる可能性がある。また、本研究では近赤外光を吸収する金クラスターにも着目した。本研究では、金ナノロッドおよび金クラスターを用いた色素増感太陽電池を開発することを目的とした。

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

### 1. 金ナノロッドを用いた色素増感太陽電池の作製と評価

#### (1) 実験方法

金ナノロッドは下記の手順で合成した。まず塩化金(III)水溶液( $\text{HAuCl}_4$ )および臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB)、水素化ホウ素ナトリウム( $\text{NaBH}_4$ )を混合して金ナノ粒子を作製した。その後、 $\text{HAuCl}_4$ 、CTAB、硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )、アスコルビン酸を用いて成長溶液を作製し、その中に金ナノ粒子を滴下して金ナノロッドを作製した。評価は紫外-可視吸収スペクトルおよび透過型電子顕微鏡にて行った。

色素増感太陽電池の作製法は下記のとおりである。はじめに、スクリーン印刷法を用いてFTOガラス基板上に $\text{TiO}_2$ 微粒子を含むペーストを塗布した。 $\text{TiO}_2$ ペーストは粒径の小さいものから順番に塗り重ねた。続けて大気中500℃で焼成し、 $\text{TiO}_2$ 光電極を作製した。その後、金ナノロッドを $\text{TiO}_2$ 電極にキャストし、Pt対極との間に電解質溶液( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ )を浸透させた。作製後、太陽電池としての性能評価を行った。

#### (2) 結果と考察

はじめに、作製した金ナノロッドの吸収スペクトルを測定した。二つの吸収ピークが観測され、金ナノロッドの短軸に由来する520 nm付近の吸収と長軸に由来する長波長側の吸収が観測された。また金ナノロッドの作製時に $\text{AgNO}_3$ の濃度を変えることによって、生成する金ナノロッドの吸収スペクトルが変化した。長軸に由来する吸収は、 $\text{Ag}40 \mu\text{L}$ を用いた場合では吸収の最大値は630 nm、 $\text{Ag}60 \mu\text{L}$ では680 nm、 $\text{Ag}80 \mu\text{L}$ では710 nm、 $\text{Ag}100 \mu\text{L}$ では800 nm周辺となり、使用した $\text{AgNO}_3$ の量が増加するに従って、吸収の最大値はレッドシフトした。なお、 $\text{Ag}40 \mu\text{L}$ 以下では金ナノロッドは作製出来なかった。次に作製した金ナノロッド

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

ドを TEM により確認した。金ナノロッドの平均アスペクト比は 4.5 であった。金ナノロッドをキャストした酸化チタン層に光照射を行い、光電流の発生を調べた。光源はキセノンランプを用い、550 nm 以下の光をカットした。光照射下では暗所の場合に比べて電流値が増加することが分かった。これは金ナノロッドがない場合では見られないことから、金ナノロッドが光電流の発生に関わっていると推測される。金ナノロッドをキャストした酸化チタン層を Pt スパッタした対極ではさみ、電解液を注入して太陽電池を作製した。太陽電池の性能評価は I-V 曲線にて行った。その結果、暗所や金ナノロッドを担持していない太陽電池の場合に比べてエネルギー変換効率が大きかった。

### 2. 金クラスターを用いた色素増感太陽電池の作製と評価

#### (1) 実験方法

金クラスター(Au<sub>25</sub>)は下記の手順で合成した。まず塩化金(III)水溶液(HAuCl<sub>4</sub>)、テトラオクチルアンモニウムブロミド(ToABr)、トルエンを混合・攪拌後、分液により有機相を取り出した。その後、配位子であるトリフェニルホスフィンを加え、水素化ホウ素ナトリウムで還元することによってホスフィン保護 Au<sub>11</sub> クラスターを合成した。その後、過剰に加えた水素化ホウ素ナトリウム、トリフェニルホスフィンを除去するために超純水およびヘキサンにより洗浄を行った。得られた Au<sub>11</sub> クラスターをクロロホルムに分散させ、グルタチオンを含む水と混合し、55 °C で 5 時間攪拌することによって配位子交換法により Au<sub>25</sub> クラスターを得た。得られた Au<sub>11</sub>、Au<sub>25</sub> クラスターを紫外可視吸収スペクトルにより評価した。Au<sub>11</sub> クラスターは 350, 430 nm、Au<sub>25</sub> クラスターは 450, 680 nm に特有のピークがそれぞれ現れたことから、目的の金クラスターが合成されたことが確認された。色素増感太陽電池の作製法は下記のとおりである。ITO 基板をそれぞれスキャット、アセトン、超純水中で超音波を用いて洗浄し、続けてオゾン処理を行った。その後、スクリーン印刷法を用いて ITO 基板上に TiO<sub>2</sub> 微粒子(15~20 nm)を含むペーストを塗布した。続けて大気中 500 °C で焼成し、TiO<sub>2</sub> 電極を作製した。その後、TiO<sub>2</sub> 電極を Au<sub>25</sub> クラスター水溶液に暗所で吸着させた。作製した TiO<sub>2</sub> 電極は Au 対極との間に電解質溶液 (0.5 M ヒドロキノンおよび 0.1 M 過塩素酸テトラブチルアンモニウムを溶解したアセトニトリル)を浸透させた。作製後、太陽電池としての性能評価を行った。作製した TiO<sub>2</sub> 電極を透過型電子顕微鏡によって観察した。Au<sub>25</sub> クラスターの粒径が約 1 nm であることが知られているのに対して、今回の測定結果では平均粒径が約 1.7 nm であった。次に、レーザー脱離イオン化法により TiO<sub>2</sub> 表面の測定を行った。その結果、Au<sub>25</sub> クラスターに由来するピークが観測された。これらの結果から TiO<sub>2</sub> 表面に Au<sub>25</sub> クラスターが吸着されていることがわかった。

#### (2) 結果と考察

作製した太陽電池の性能を光電流作用スペクトル(IPCE)にて評価した。はじめに、作製した太陽電池の IPCE の形状は、Au<sub>25</sub> クラスターの紫外可視吸収スペクトルのそれと良く一致し、450, 680 nm に Au<sub>25</sub> クラスター由来であるピークが確認できた。また、IPCE 値は 1000 nm 付近まで確認され、近赤外光が光電変換に寄与していることがわかった。次に TiO<sub>2</sub> 表面上に Au<sub>25</sub> クラスターを吸着させる際の pH を変化させた時の IPCE を評価した。pH が 5 の時に最大の IPCE 値を示した。一方、pH が 9 以上の時にはほとんど発電が見られなかった。これはグルタチオンの pKa と酸化チタンのゼータ電位との組み合わせから説明することができ、グルタチオンの pKa が 2.05 と 3.40 であり、酸化チタンの等電点が 6.89 であるため、pH が低すぎたり高すぎたりするときにカルボキシル基と酸化チタンとの間の結合が起こりにくいと考えられる。また、Au<sub>25</sub> クラスターと色素(N719)を共吸着させた際の IPCE の変化を調べた。Au<sub>25</sub> クラスターと N719 を同時に吸着させた場合よりも、Au<sub>25</sub> クラスターもしくは N719 を順番に吸着させた場合のほうが IPCE 値が高かった。一般的には共吸着によって IPCE 値が大幅に減少する場合があるが、今回に関しては見られなかった。

### 3. 研究の結論、今後の課題

#### 【研究の結論】

#### 1. 金ナノロッドを用いた色素増感太陽電池の作製と評価

- ・金ナノロッドを増感剤とする色素増感太陽電池の開発に成功した
- ・550 nm 以下の光をカットしたキセノンランプ光源下でも光電流が発生していることがわかった
- ・I-V 曲線にて太陽電池としての評価を行った結果、金ナノロッドを担持した色素増感太陽電池は金ナノロッドを担持していないものに比べてエネルギー変換が大きかった

#### 2. 金クラスターを用いた色素増感太陽電池の作製と評価

- ・金クラスター(Au25 クラスター)を増感剤とする色素増感太陽電池の開発に成功した
- ・Au25 クラスターを用いて作製した色素増感太陽電池の IPCE を測定した結果、その形状は Au25 クラスターの紫外可視吸収スペクトルのそれと良く一致し、450、680 nm に Au25 クラスター由来であるピークが確認できた
- ・IPCE 値は 1000 nm 付近まで確認され、近赤外光が光電変換に寄与していることがわかった
- ・TiO<sub>2</sub> 表面上に Au25 クラスターを吸着させる際の pH を変化させた時の IPCE を評価した結果、pH が 5 の時に最大の IPCE 値を示した
- ・Au25 クラスターと N719 色素との共吸着による IPCE の変化を調べた結果、IPCE の向上が見られた

#### 【今後の課題】

今後は、金ナノロッドと金クラスターを組み合わせた色素増感太陽電池の開発を行い、近赤外光をさらに高い効率で変換することを目標とする。また、金クラスターと色素との共吸着効果についてさらに詳しく知らべて、金クラスターの共吸着剤としての機能を解明する。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

##### 1. 社会的価値

色素増感太陽電池の高効率化と普及の促進への期待

色素増感太陽電池は実用化が目前と言われている一方、エネルギー変換効率や耐久先の面で課題が多く、それらの克服が切望されている。本研究は金ナノロッドや金クラスターを用いた近赤外光の有効利用を提案するものであり、エネルギー変換効率の向上が期待されるだけでなく、合成が難しくコストのかかる有機材料をもちいずとも赤外光吸収ができる色素増感太陽電池ができるため、色素増感太陽電池を低コスト化できる可能性もある(本研究は金ナノロッドや金クラスターを用いているが、その材料費は高くない)。本研究において金ナノ材料を用いた色素増感太陽電池の開発が達成されたが、さらに効率や耐久性の高い色素増感太陽電池ができることで社会的ニーズの高い色素増感太陽電池の実用化に大きな貢献をすると期待される。

##### 2. 学術的価値

###### 1. 新しい原理に基づく色素増感太陽電池の開発

金ナノロッドや金クラスターを用いた色素増感太陽電池の作製例は極めて少ない。金ナノロッドや金クラスターがもつ近赤外光吸収能とそれに伴う酸化チタンへの電子注入能は新しい着眼に基づくものであるため学術的な波及効果が大きい。また、複数種の金ナノ材料や色素の混合は色素増感太陽電池の多波長化を可能にするものであり、高効率な色素増感太陽電池の開発に関して新しい考え方を提案するものと期待される。

###### 2. 金ナノロッドから発生する局在プラズモン電場と色素間の相互作用に関する知見

金ナノロッドから発生する局在プラズモン電場と色素間の相互作用(エネルギー移動)は従来の研究にはないため、本研究がさらに進展することで新たな知見が得られると期待される。

##### 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

・” Broad Band Photovoltaic Properties of Solar Cells Based on a Multiple Dye System of Au<sub>25</sub> Clusters and N719” Kazuya Nakata, Sho Sugawara, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Morio Nagata, Satoshi Uchida, Munetoshi Sakai, Toshihiro Yamanari, Baoshun Liu, Tsuyoshi Ochiai, Taketoshi Murakami, Katsuhiko Takagi, Makoto Yuasa, and Akira Fujishima (投稿予定)