

先端国際共同研究推進事業

2023 年度採択

次世代のための ASPIRE

エネルギー分野

2023 年～2024 年度

年次報告書（公開版）

研究課題名	光電解デバイス電極における高速電荷輸送のための有機-無機複合界面に関する国際頭脳循環
日本側研究代表者	渡邊 源規 九州大学 准教授
相手側研究代表者	Thomas Lippert, Professor, Paul Scherrer Institute
研究期間	2024 年 2 月 1 日～2027 年 3 月 31 日

1. 研究成果の概要

① 研究構想にかかる成果

<実施したこと>

- ・研究テーマ 1： LaTiO_2N に正孔輸送層かつ有機半導体であるポリチオフェンを塗布し、酸素イオンの拡散を防ぐとともに、PLD-NiO による水酸化触媒性能の向上を図った。また、ハライドペロブスカイト PLD に向けた材料と正孔輸送層との界面研究を行った。
- ・研究テーマ 2： PLD により NiO 成膜を金/P3HT(正孔輸送層)/色素担持 TiO_2 (電子注入層)/FTO(集電体)に行い、有機色素を電荷生成層として用いた光アノードの開発を行った。
- ・研究テーマ 3： UPS/XPS による電極のエネルギー準位および化学種の検討を行った。

<得られた成果>

・研究テーマ 1：

成膜した NiO/P3HT/LaTiO₂N 膜の結果を示す。MgO/TiN 電極に PLD 成膜した LaTiO₂N 膜を成膜したところ、004 面に配向した膜が形成され、スピコートにより P3HT 膜を成膜し、さらに室温 PLD により NiO 成膜した。犠牲剤フリー条件下で光アノード電流を観測することができ、目的とするアノードの作成に成功した。

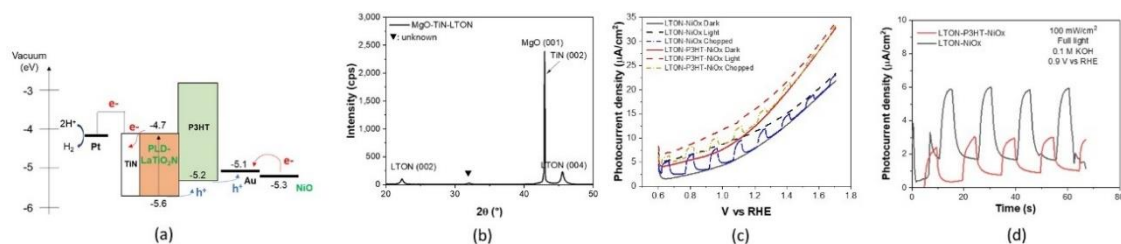


図 1：(a)NiO/P3HT/LaTiO₂N 膜のエネルギーダイアグラム (b) MgO(001)TiN(002)上に成膜した LaTiO₂N(004)膜の XRD 回折 (c) LSV 測定結果 (d) 0.9V Vs RHE におけるチョッピング結果

また、正孔輸送層は熱劣化することが知られている。この問題を軽減するために、金電極と HTL の間の電荷抽出中間膜として、真空蒸着可能な硬質遷移金属酸化物をいくつか用い、金のマイグレーションを抑制する研究を行った。電極は太陽電池構造 (PSC) を用い、MoO₃、V₂O₅、MoO₂、ReO₃ 中間膜を組み込んだ PSC は、中間膜なしの PSC に匹敵する約 20% の電力変換効率を達成した。

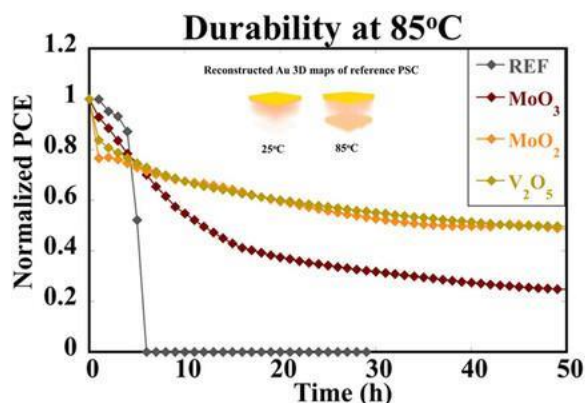


図 2：各酸化物中間層の導入による安定性向上結果

・研究テーマ 2：

低温 PLD-NiO 成膜を金/P3HT(正孔輸送層)/色素担持 TiO_2 (電子注入層)/FTO(集電体)に行った。SEM-EDX 分析で NiO の存在を確認できたが、電極表面に NiO を堆積したところ、XRD 解析の結果、膜状に顕著な NiO パターンは見られなかった。これは室温で堆積した NiO-PLD 膜がアモルファスであることに起因する。光電流密度の測定より、正孔輸送層と PLD-NiO により酸化反応が促進されていることが確認できた。

PLD-NiO/金/P3HT(正孔輸送層)/色素担持 TiO₂(電子注入層)/FTO(集電体)のアクションスペクトルを測定したところ、色素の吸収スペクトルに伴い電荷取り出し効率（IPCE）は向上した。この結果より、本研究の光アノードは色素増感型の光アノードであり、さらに PLD-NiO 成膜により活性が向上されたことが確認された。

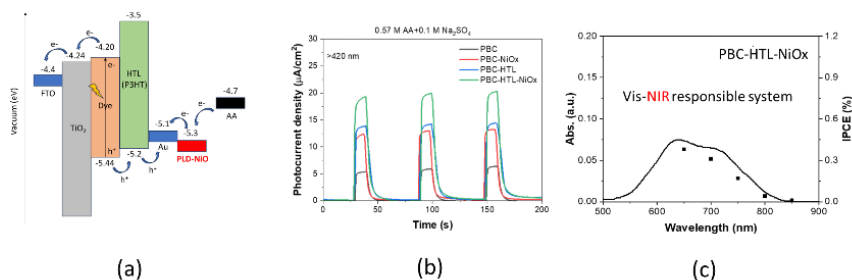


図 3 : (a)予想される光アノードの電子移動機構 (b)担持した PLD-NiO の光電流密度の効果 (c) アクションスペクトルにより色素増感依存性の確認

・研究テーマ 3 :

UPS/XPS による低温 PLD-NiO のエネルギー準位および化学種の検討を行った。一般的な NiO のフェルミ準位は-5.0~-5.4eV であり、この準位は NiO 表面の電子状態に依存するが、成膜した薄膜の UPS/XPS を測定した結果を示す。UPS 測定の結果、NiO のエネルギーは-5.3 eV であり、図に示すように金（-5.1 eV）と PLD-NiO（-5.3 eV）のエネルギーと逆転している。このため、光アノード反応を行う際に駆動力が大きく必要であるため、光電流密度の向上が少なくなったものと考察された。

これにより PLD で成膜されたアモルファス NiO 表面は、NiOOH と Ni(OH)₂ が存在することが示唆された。加えて、表面に存在する水酸基の存在により NiO の準位が負の方向へシフトしたことが考察できた。

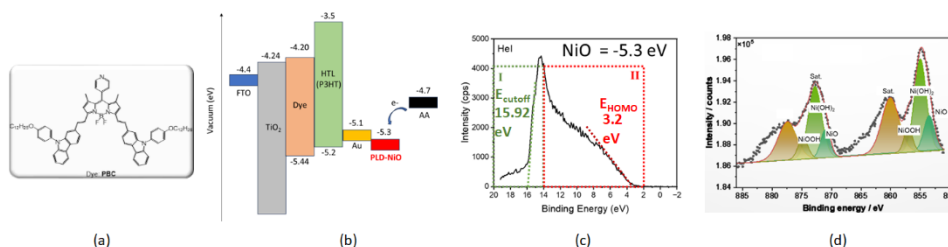


図 4 : (a)用いた色素の構造 (b)エネルギー準位 (c)PLD-NiO 膜の UPS 測定 (d) PLD-NiO 膜の XPS 測定

② 国際頭脳循環の促進にかかる成果

<実施したこと>

- ・日本-スイスで博士研究員の長期（1 年）派遣による薄膜制作および技術の習得を行った。
- ・将来の人材育成・機会促進および技術交流を目的として、修士-博士学生の短期交換留学を実施した。
- ・他国際プロジェクトとの他異分野領域融合による国際頭脳循環の加速を図った。

<得られた成果>

- ・日本-スイスで博士研究員の長期派遣および修士-博士学生の短期交換留学

九大のメンバーは有機材料や有機デバイスの知見があり、一方でスイス・パウル・シェラー研究所（PSI）メンバーは無機材料の知見がある。それぞれの研究内容を理解し、さらに他分野の知見を複合して新たな研究分野を開拓するため、九大の博士研究員を 1 年間 PSI に派遣し、継続した無機薄膜・PLD 研究を進めた。この長期派遣の間に、別途、九大の修士学生を派遣し（1 か月）、さらにこの修士学生が帰国後直ちに、

PSI の博士学生を日本へ渡航させ（2 か月）、その知見と研究環境の理解を図ることで、研究の相互理解と共同研究の促進を狙った。また、無機・薄膜材料を研究している PSI の博士学生が日本への渡航時に、有機系の国際会議に九大メンバーと共同で参加し、九大チームの発表や有機材料の最新の国際会議研究内容の理解を通して、他有機材料・デバイスに関する研究の知見に関して理解を深めた。さらに、PSI メンバーの渡航により、九大側で XRR による極薄膜解析等が可能となり、共同研究による情報の共有の促進などの成果を得た。

・他異分野領域融合による国際頭脳循環の加速

無機半導体や表面化学の専門分野のメンバーが多く参集する九大・石原 ASPIRE（相手側共同研究者である英国インペリアルカレッジロンドン・Stephen Skinner 教授）のチームは PLD 薄膜や光触媒化学に精通しているメンバーも参加している。これらグループとの国際頭脳循環の拡大・促進を進めるため、PSI より Thomas Lippert が参加し、ASPIRE 間での合同ワークショップを九州大学で開催した。

2. 研究実施体制

研究テーマ	中心となる研究者氏名	所属機関・部署・役職名
研究テーマ1	松島 敏則・渡邊 源規	九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授
研究テーマ2	渡邊 源規	九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授
研究テーマ3	Thomas Lippert	パウル・シェラー研究所・教授

3. 代表的な業績（原著論文、プレスリリース、表彰など）

1: Toshinori Matsushima, Chuanjiang Qin, Teng Teng, Narayanaswamy Kamatham, Lydia Sosa Vargas, David Kreher, Benoit Heinrich, Tomohiro Ishii, Shinobu Terakawa, Matthew R. Leyden, Atula S. D. Sandanayaka, Fatima Bencheikh, Kiyoshi Miyata, Ken Onda, Yoshihiko Kanemitsu, Fabrice Mathevet, and Chihaya Adachi, Efficient Electroluminescence from Organic Fluorophore-Containing Perovskite Films, Advanced Materials, Volume 36, Issue 49, Page 2408775, Year 2024

2: Chathuranganie A. M. Senevirathne, Jun Tae Song, Dai Semba, Takato Saito, Kentaro Imaoka, Yuki Fujita, Telugu Bhim Raju, Pangpang Wang, Sunao Yamada, Toshinori Matsushima*, Role of Metal Oxide Interlayers in Preventing Gold Migration in Perovskite Solar Cells, Solar RRL, Volume , Issue , Page 2414576, Year 2024

3: Yuki Fujita, Dai Semba, Badamgarav Purev-Ochir, Nozomi Nakamura, Telugu Bhim Raju, Toshinori Matsushima, and Chihaya Adachi, Thermally Stable Perovskite Solar Cells with Fluoropolymer Coating, Solar RRL, Volume 8, Issue 16, Page 2400342, Year 2024