

機関番号：32717

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：平成18年～平成21年

課題番号：18350111

研究課題名(和文) 多孔質半導体と導電性ポリマー・炭素複合材料を用いる固体光電変換素子の構築

研究課題名(英文) Construction of solid-state photovoltaic devices with use of mesoporous semiconductors and polymer-carbon composites

研究代表者 宮坂 力 (MIYASAKA TSUTOMU)

桐蔭横浜大学大学院工学研究科・教授

研究者番号：00350687

研究成果の概要(和文)：

本研究は、新規の有機・無機ハイブリッド構造を持つ固体系光電変換素子の創製を目的とし、①酸化物半導体、②イオン伝導材料、③導電性ポリマー材料、④炭素材料、からなる接合構造と、①～④のいずれかの界面に配置した⑤光吸収体により、高効率の光励起電子移動と光エネルギー変換を実現する基盤技術を、真空工程等に依存しない平易な塗布法によって構築することを目指して行った。光吸収体に有機色素を用いた TiO₂ 半導体/イオン液体/ポリアニリン・炭素複合材料からなる固体型光電変換素子、ならびに、ハロゲン化鉛系ナノ結晶(量子ドット)を光吸収体に用いた TiO₂/イオン電解質からなる光電変換素子の2種を開発し、前者で対太陽光スペクトルのエネルギー変換効率4.1%、後者でエネルギー変換効率3.8%を得た。

研究成果の概要(英文)：

This study has aimed at constructing a novel solid-state photovoltaic device that comprises a junction of oxide semiconductor, ionic conductor, electro-conductive polymer, and carbon material in which one of the heterogeneous interfaces formed is loaded with a light-absorbing material that causes photo-excited electron transfer and light energy conversion with high efficiency. Two types of devices based on the above concept have been constructed; one is composed of organic dye (light absorber), TiO₂ semiconductor, ionic liquid, and polyaniline/carbon composite and the other composed of organo lead halide type nano-crystal (light absorber), TiO₂ semiconductor, and ionic electrolyte. The former yielded an energy conversion efficiency with respect to the solar spectrum of 4.1% and the latter yielded 3.8%.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	7,400,000	0	7,400,000
平成19年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
平成20年度	2,500,000	750,000	3,250,000
平成21年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	14,600,000	2,160,000	16,760,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：太陽電池、ナノ材料、電気化学、半導体物性、エネルギー

科学研究費補助金研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

次世代技術として、固体物理の分野では有機薄膜型太陽電池、電気化学の分野では色素増感太陽電池が活発に研究されている。しかし色素増感型では液体電解液を用いることが耐久性悪化の原因であり、また有機太陽電池は、真空下での超薄膜の積層による製作技術が安定した性能と耐久性につなげにくいことが問題となっている。報告者は色素増感太陽電池の研究にかかわり、とくに高温焼成を用いない低温の塗布成膜による電極製作の研究に注力してきた。低温成膜技術を活用し、半導体ナノ多孔膜にポリビニルカルバゾール等のポリマーを接合することによって全固体型の光電変換素子を作製し、変換効率2.4%を得ている (*Chem. Commun.*, 1886, 2005)。このように酸化物半導体をポリマー材料と直接接合して光電変換を試みる研究は、液状ポリマーゲルを用いるなど擬固体化をする程度に至っているのが当時の現状であった。これに対し報告者のグループは、ナノカーボンをポリアニリンとハイブリッド化する方法で、予備実験ではあるが、4%以上のエネルギー変換効率を可視光照射下で得ることに成功していた(当時、論文投稿中)。本研究では、これを基盤として材料と層構成の最適化を行いさらなる高効率化を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、固体素子として、①光電荷分離の界面を提供する半導体、②イオン伝導材料、③導電性ポリマー材料、そして④炭素材料(ナノカーボン)の4つの材料が交互に三次元的に接合した構造を利用し、これらの接合界面によって光励起電子の一方方向的輸送の場を作ることで、固体系で高効率の光エネルギー変換を行う可能性を計る。光発電の原理は、電気化学界面を用いる色素増感太陽電池の電荷分離原理に基づくが、光吸収体には有機色素に限らず可視光を吸収する化合物半導体のナノ粒子や量子ドット等を用いる。また、本研究では光発電を担う半導体に多孔質構造を用い、その細孔ナノ空間を酸化還元電荷輸送系(イオン伝導材料)で充填し、その表面に対して、導電性ポリマーと炭素の複合材料を、正孔を受け取る低抵抗の導電材料として接合する。この方法によって、多孔膜表面の光電荷分離で生じた正孔を、細孔中の酸化還元系を介して近接する固体の伝導体に速やかに伝えることにより、内部抵抗による損失が少ない、高効率の光電変換固体素子の構築につなげる。

本研究のもう1つのねらいは、素子の作り方である。従来、有機積層薄膜型の光電変換素子はグローブボックス等を用いて湿度と酸素を遮断した雰囲気で作製し、評価されて

いる。しかしこの方法では大気中で安定な素子の開発にはつなげにくい。これは塗布法によって作る厚い有機導電層が電荷輸送に不利であるという制約による。本研究では、発電層と電荷輸送層を大気中、常圧下でペーストとして塗布・乾燥する方法により、比較的厚い固体膜(数 μm 以上)として積層することでも高い光電変換性能を得る基盤技術を構築することを目標とする。

3. 研究の方法

有機固体層に平面層を用いると内部抵抗の増加と光吸収不足によって効率が低下するという問題点にぶつかる。そのため、本研究では光電荷分離を行う界面を平面でなく半導体ナノ多孔膜とイオン伝導体が接合する三次元の界面とすることで高い光吸収と電流密度を引き出す。次いで、イオン伝導体による電荷輸送をナノ細孔の内部のみにとどめて、ポリマー・炭素複合材料を整流性の伝導材料として多孔膜の表面に密着させることで、電荷輸送の遅いイオン伝導の影響を限りなく小さくし、高効率を引き出すことを試みた。

(1) 固体複合膜を積層した素子の光電変換の基本特性の解析

多孔質酸化チタン、有機色素、p型半導体ポリマーとしてポリアニリンを複合化したカーボンブラックを順次積層した発電層を透明導電性酸化スズガラス基板に塗布法によって被覆し、①ポリマー材料およびカーボン材料の有無、②ポリマー材料の種類の変更、③有機色素層の有無、などの比較実験によって光電荷分離の要となる界面構造の基本特性を調べた。イオン伝導体としては、KI、LiIなどの無機塩、イミダゾリウム塩などの有機の熔融塩を溶液キャスト法によって有機色素とポリアニリンの界面に挿入し、その光電応答への効果を比較した。ここで、導電性ポリマー材料は、p型半導体としての酸化チタン(n型半導体)とカーボンの界面において、逆電子移動を制御する役目を担う可能性が期待できる。

また、有機色素には色素増感太陽電池で用いられる各種の色素分子を用いるほか、無機材料を光吸収剤として、半導体とイオン伝導体の界面に安定に被覆することも検討した。無機系の光吸収剤として特に注目したものは、大気中の自己組織化反応によってナノ結晶粒子を形成するハロゲン化鉛を含む有機・無機複合化合物であり、このものはペロブスカイト系の結晶構造を持つ。図1には、この構造を示した。結晶生成は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ と PbX_2 (Xはハロゲン)を原料としてこれらの有機溶液を混合することによって短時間に進行する。

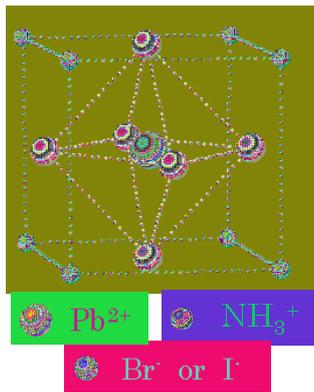


図1 ハロゲン化鉛系ペロブスカイト結晶の構造

(2) 電荷移動界面の抵抗因子の解析

変換効率を決定する3つの因子、短絡光電流、開放起電力、フィルファクター (FF) のなかで、FFに影響する積層構造中の界面の抵抗を、交流インピーダンスアナライザーを用いて分析し、効率を制限する主因となる界面を決定するとともに、この界面の電荷移動を促すための改良策を検討した。

4. 研究成果

(1) 各種のセルによる光電変換の基本特性

フッ素ドープ酸化スズ (FTO) を導電膜とするガラス基板 (作用極) と白金蒸着ガラス (対極) を使い、光発電層には、Ruピピリジル錯体色素によって可視光増感されたナノ多孔質酸化チタン膜に対してポリアニリン複合カーボンブラックが固体接合した層構造を導入し、光発電層を両電極基板によってサンドイッチした固体型セルを作製した。ここでカーボンブラック粒子の表面はスルホン酸ドープ型ポリアニリンの層 (100 μm 以上) によって覆った。

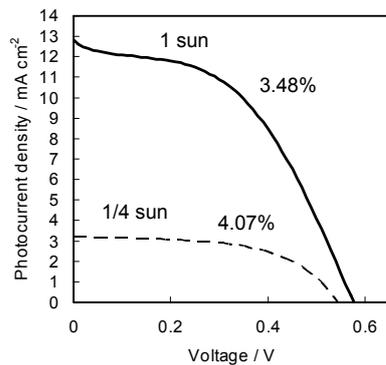


図2 TiO₂/色素/ポリアニリン/カーボン/イオン液体からなる固体光電変換素子の I-V 特性 (1 sun は 100 mW/cm² の光量に相当)

光電変換特性を評価した結果、色素の光吸収スペクトルに対応する光電流発生の外

量子効率 (IPCE) の作用スペクトルが得られ、ポリアニリンを被覆しないカーボン単独を用いる系では IPCE の効率は 10% 以下と小さいが、p-型半導体ポリマーの存在が光電荷分離を促進する (電流を整流する) 効果が確認され、カーボンブラックを用いる固体セルの光電流外部量子効率は 50% 以上に高まり、エネルギー変換効率として 4% 以上が得られた。図 2 は、最終的に得られた固体セルの光電変換性能として、光電流密度-電圧 (I-V) 特性を示した。

次に、色素に代えて、吸光係数の高い化合物半導体のナノ結晶粒子 (量子ドット) を用いる実験を行った。ハロゲン化鉛系のペロブスカイト化合物のナノ結晶を、結晶生成原料溶液のスピコートと自己組織化によって多孔質半導体表面に形成する方法を試みた。この結果、臭化鉛系化合物では、有機色素のブロードな吸収と異なり、ナノ結晶粒子の強いバンドギャップ吸収を反映する光電変換作用スペクトルが可視光の 600nm を吸収端として得られ、光電流の量子効率は 80% に到達した。また、ヨウ化鉛系のナノ結晶では 800nm までの吸収端をもつ黒色の (可視光を全吸収する) が得られた。光吸収を強めることで、電子受容体の酸化半導体層を現状の 10 μm から 3 μm まで薄膜化できる可能性も示された。酸化チタンの膜厚を薄くし (8 μm)、スピコート溶液の溶媒を DMK からブチロラクトンに置き換えることによって、自己組織化ペロブスカイト膜が均一に多孔膜内部まで形成されるように改善した結果、3.8% の最高エネルギー効率がヨウ化物系ペロブスカイトを光吸収剤に使用して得られた。また臭化物系ではエネルギー効率は 3.1% であるが、量子効率は 60% 以上であり光起電力として 1 V に迫る 0.96V の高い値が得られた。図 3 は I-V 特性をヨウ化物と臭化物の 2 つについて比較して示す。また、特性の数値を表 1 にまとめた。

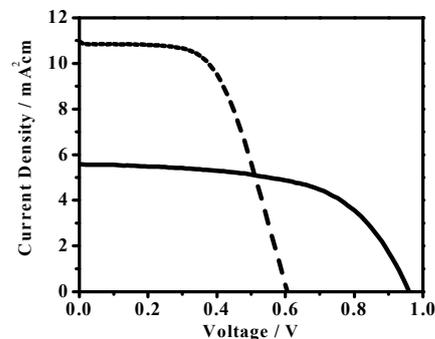


図3 ヨウ化物 (破線) ならびに臭化物 (実線) ペロブスカイトを光吸収剤に用いた光電変換素子の光電流-電圧特性

表1 ハロゲン化鉛系ナノ結晶を光吸収剤に用いる光電変換素子の特性

Perovskite composition	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Eff. (%)
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	5.57	0.96	0.59	3.13
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	11	0.61	0.57	3.81

現在の問題点として、上記のハロゲン化鉛系化合物が化学的に不安定であり、持続的な出力の維持に欠ける点あげられる。イオン伝導材料側の置き換えによって今後改善を検討する。

(2) 電荷移動界面の抵抗因子の解析

交流インピーダンスアナライザーを用いて、積層構造中の界面の電荷移動の抵抗因子を分析した。多孔膜とポリアニリン被覆カーボン層の界面が高い抵抗を有し、ナノ細孔内にカーボンが充填されない状況が電荷移動の障害となることが判明した。細孔内にイオン伝導体としてヨウ化イミダゾリウムポリエチレンオキシ誘導体を充填した固体セルでは、上記の界面抵抗が低減され、光電変換の基本特性が良好化した。この改良をベースとして、上記カーボンブラックを用いる固体セルの光電流外部量子効率 は 50%以上 に高まり、4%以上の変換効率が得られた。

一方、ハロゲン化鉛系化合物半導体のナノ結晶粒子を用いたセルでは、①酸化物半導体/無機化合物ナノ粒子/②イオン伝導材料の界面の抵抗が高く、この界面の改善が高効率化に必要なことが示された。

また、この研究全体を通じて、透明導電基板のFTO膜と酸化チタンの界面に、電荷輸送の不効率があることが見出された。対策として、FTO表面に化学蒸着法によって緻密な酸化チタン薄膜をバッファ層として被覆した結果、逆電子輸送による暗電流の発生が抑制され、光電変換効率の増加につながる効果も判明した。

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 15 件) 英文論文を抜粋

① A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible light sensitizers for photovoltaic cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6050-6051(2009). 査読有

② K.-M. Lee, C.-Y. Hsu, P.-Y. Chen, M. Ikegami, T. Miyasaka, K.-C. Ho, "Highly porous PProDOT-Et₂ film as counter electrode for plastic dye-sensitized solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 3375-3379(2009). 査読有

③ K. Miyoshi, M. Numao, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Effect of thin TiO₂ buffer layer on the performance of plastic-based dye-sensitized solar cells using indoline dye", *Electrochemistry*, 76, 158-160(2008). 査読有

④ M. Ikegami, M. Ozeki, Y. Kijitori, and T. Miyasaka, "Chlorin-sensitized high-efficiency photovoltaic cells that mimic spectral response of photosynthesis", *Electrochemistry*, 76, 140-142(2008). 査読有

⑤ T. Muto, M. Ikegami, K. Kobayashi, and T. Miyasaka, "Conductive polymer-based mesoscopic counter-electrodes for plastic dye-sensitized solar cells", *Chem. Lett.*, 36, 804-805(2007). 査読有

⑥ M. Ikegami, K. Teshima, K. Miyoshi, T. Miyasaka, T.C. Wei, C.C. Wan, Y.Y. Wang "A platinum/titanium bimetallic layer deposited on polymer film as efficient counter electrodes for plastic dye-sensitized solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, 90, 153122-153124 (2007). 査読有

⑦ N. Ikeda and T. Miyasaka, "Plastic and Solid-state Dye-sensitized Solar Cells Incorporating Single-wall Carbon Nanotubes", *Chem. Lett.*, 36, 466-467(2007).

⑧ T. Miyasaka, N. Ikeda, T. N. Murakami, and K. Teshima, "Light energy conversion and charge storage with soft carbonaceous materials that solidify mesoscopic electrochemical interfaces", *Chem. Lett.*, 36, 480-487(2007).

[学会発表] (計 17 件) 下記は抜粋

① 宮坂 力, 池上和志, 「塗布プロセスによる有機・無機ハイブリッド太陽電池の開発」、日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学, 2010 年, 3 月 26 日~29 日,

② T. Miyasaka, "Organo lead-halide quantum dot as efficient sensitizers for TiO₂-based solar cells" (invited), Japan & China Workshop on Sensitized Solar Cells, 2 月 25-26 日, Tokyo (invited).

③ T. Miyasaka, "Organo-metal quantum dot sensitizers for mesoscopic TiO₂ solar cell." MRS Fall Meeting 2009, 2009 年 11 月 30~12 月 4 日, Boston, USA.

④ A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (11)", 214th ECS Meeting, 2008 年 10 月 12 日, Honolulu, Hawaii.

⑤ 小島陽広, 手島健次郎, 白井靖男, 宮坂力, "ハロゲン化鉛系化合物を可視光増感剤に用いた新規光電気化学セル (10)", 光化学討論会, 2008 年 9 月 11 日, 大阪府立大学.

⑥ 宮坂力, 池田信之, 池上和志, “カーボン材料を用いる固体型フレキシブル色素増感太陽電池”, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 26 日, 立教大学.

⑦ 小島陽広, 手島健次郎, 白井靖男, 宮坂力, “ハロゲン化鉛系化合物を可視光増感剤に用いた新規光電気化学セル(9)”, 電気化学会第 75 回大会, 2008 年 3 月 29 日, 山梨大学.

⑧ A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, “Novel photovoltaic cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (8)”, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-17), 2007 年 12 月 3 日, 福岡.

〔図書〕(計 4 件) 以下は抜粋

宮坂 力 監修、新概念太陽電池と製造プロセス、シーエムシー出版、2009 年.

宮坂力, 手島健次郎, 瓦家正英, 池上和志, 池田信之, 共著「太陽エネルギー有効利用最前線」, エヌティーエス出版, p. 271-283, 2008 年.

池上和志, 宮坂力, 共著「有機薄膜形成とデバイス応用展開」(大森裕監修), シーエムシー出版, p111-118, 2007 年.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 5 件)

発明の名称: 色素増感型光電変換素子
発明者: 宮坂 力
出願人: 帝人デュポンフィルム(株)、学校法人桐蔭学園
種類・番号: 特願 2008-048946
出願年月日: 2007 年 8 月 22 日
国内外の別: 国内

発明の名称: 色素増感型光電変換素子
発明者: 宮坂 力、池上和志
出願人: ペクセル・テクノロジーズ(株)、学校法人桐蔭学園
種類・番号: 特願 2008-120570
出願年月日: 2008 年 5 月 2 日
国内外の別: 国内

名称: Dye-sensitization photoelectric device

発明者: 宮坂 力、
権利者: 帝人デュポン株式会社
種類・番号: 出願番号 US-12/035, 613
出願年月日: 2008 年 5 月 5 日
国内外の別: 外国

名称: 色素増感型光電変換素子
発明者: 宮坂 力、池上和志
権利者: 学校法人桐蔭学園他
種類・番号: 特願 2006-45356
出願年月日: 2006 年 2 月 22 日
国内外の別: 国内

名称: 導電性被覆形成組成物、それを用いた電極及びその電極を用いた光電極

発明者: 宮坂 力
権利者: 学校法人桐蔭学園他
種類・番号: 特願 2005-209458
出願年月日: 2004 年 1 月 21 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 光発電体シート、それを用いた太陽光発電用ユニット及び発電装置

発明者: 宮坂 力
権利者: 学校法人 桐蔭学園
種類・番号: 特許第 4233260 号
取得年月日: 2002 年 3 月 6 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ: 宮坂研究室

URL:

<http://www.cc.toin.ac.jp/sc/miyasaka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮坂 力 (MIYASAKA TSUTOMU)
桐蔭横浜大学大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00350687

(2) 研究分担者

池上 和志 (IKEGAMI MASASHI)
桐蔭横浜大学大学院工学研究科・講師
研究者番号: 30375414

白井 靖男 (SHIRAI YASUO)
東京工芸大学・工学部・教授
研究者番号: 50064275