

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18998

研究課題名（和文）グラフェン太陽電池の開発

研究課題名（英文）Graphene Solar Cell

研究代表者

齋藤 永宏（Saito, Nagahiro）

名古屋大学・未来社会創造機構（工）・教授

研究者番号：00329096

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、グラフェン太陽電池の開発を行う。現在まで、均一なn型グラフェン半導体及びp型グラフェン半導体の開発には成功していない。均一なn型グラフェン半導体及びp型グラフェン半導体を接合し、透明導電性グラフェンを電極に使用することにより、オールグラフェン太陽電池の作製に挑戦した。

その結果、高結晶性p型グラフェンおよびn型グラフェンの合成に成功した。そこで、まずp型とn型半導体特性の効率を見るために、最近活性層で使用されるペロブスカイトを用いて予備実験を実施した結果、n型グラフェンとp型グラフェンの両方が太陽電池の効率を向上させる可能性があることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、まず、n型グラフェンとして、ソリューションプラズマ合成技術により1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアナミドを原料として陽イオン性窒素の導入を行った結果、その平面性を維持することを可能にした。15%以上の窒素を含み、かつ、高い結晶性・平面性を有するグラフェンとしては、世界で唯一の材料である。この半導体特性を調べた結果、p型半導体特性を示すことが分かった。また、p型とn型半導体特性の効率を見るために、活性層で使用されるペロブスカイトを用いて予備実験を実施した結果、n型グラフェンとp型グラフェンの両方が太陽電池の効率を向上させる可能性があることが分かった。

研究成果の概要（英文）：In this research, we develop graphene solar cells. Until now, we have not succeeded in developing uniform n-type graphene semiconductors and p-type graphene semiconductors. We tried to fabricate all-graphene solar cells by joining uniform n-type graphene semiconductors and p-type graphene semiconductors and using transparent conductive graphene as electrodes. As a result, we succeeded in synthesizing highly crystalline p-type graphene and n-type graphene. Therefore, in order to see the efficiency of p-type and n-type semiconductor characteristics, we conducted a preliminary experiment using the perovskite that is recently used in the active layer. As a result, both n-type graphene and p-type graphene have active layers. It has been found that it may improve the efficiency of solar cell.

研究分野：化学工学

キーワード：ヘテログラフェン ソリューションプラズマ p型半導体 n型半導体 太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

本課題では、グラフェン太陽電池の開発を行う。現在までに、均一な n 型グラフェン半導体及び p 型グラフェン半導体の開発は、世界的にも未だ成功していない。従来、ヘテログラフェンの合成は、熱・プラズマ CVD 法あるいは熱分解法が用いられてきた。熱 CVD 法や熱分解法の場合、ヘテロ原子が軽元素であるため、気化しグラフェン中に取り込まれない問題、グラフェンシートのエッジにヘテロ原子が不均一に分布する問題が知られており、面内に均一にヘテロ原子が分布する二次元構造を有するヘテログラフェンの合成には至っていない。一方、プラズマ CVD 法の場合、面内にヘテロ原子が導入されるが、欠陥を多く含んでおり、面内欠陥にヘテロ原子がドーピングされる。いずれの場合も、理論計算上仮定している構造を実験的に実現できていない。このため、理論的に予測される物性と実験的に得られる物性には大きな乖離がある。

以上より、ソリューションプラズマを用いたヘテログラフェン合成ルートの発見を礎に、n 型半導体グラフェン、p 型半導体グラフェンを合成し、オールグラフェン材料を用いた太陽電池を作製し、その駆動検証を世界で初めて取り組む

2. 研究の目的

本課題では、グラフェン太陽電池の開発を行う。現在まで、均一な n 型グラフェン半導体及び p 型グラフェン半導体の開発には成功していない。均一な n 型グラフェン半導体及び p 型グラフェン半導体を接合し、透明導電性グラフェンを電極に使用することにより、オールグラフェン太陽電池の作製に挑戦する。

3. 研究の方法

オールグラフェン型太陽電池を作製にあたり、①材料合成及び②電池デバイス作製の 2 点について、研究開発を進めていく。申請者は、ソリューションプラズマを用いたヘテログラフェンの合成研究を進めてきた。この研究を通して、ソリューションプラズマを用いて「逆 Stone-Wales 反応：たとえば、5 員環と 5 員環から 6 員環と 6 員環を合成する反応」を起こさせることができることを世界で初めて発見した。これを基盤として、n 型グラフェン半導体、p 型グラフェン半導体の合成に挑む。

① 平成 30 年度

透明導電性薄膜に加え、n 型グラフェン半導体、p 型グラフェン半導体の材料合成に挑戦する。透明導電性グラフェン薄膜の合成には、逆 Stone-Wales-SP 反応を利用するためイオン液体である EMIM-DCA という有機原料を用いてきた。本課題では、ベンゾイミダゾール、インドールを用い、逆 Stone-Wales-SP 反応を誘起させ、窒素カチオンをドーピングする。この窒素カチオンドーピングにより、キャリア密度の上昇が抑制でき、透明導電性 n 型半導体を合成可能である。また、p 型半導体を合成は、S を含有するチアナフテンから合成する。

② 平成 31 年度

平成 30 年度に合成した、n 型グラフェン半導体、p 型グラフェン半導体及び透明導電性グラフェンをポリエチレンナフタレート（PEN）でパッケージ化することにより、グラフェン太陽電池の性能の評価を行う。既存の有機太陽電池の変換効率が 10~12%程度であり、グラフェン太陽電池の変換効率の目標値を 5%と設定する。

| グラフェン半導体化 | | |
|----------------------|--|---|
| 必要な条件 | 課題 | 本研究課題 |
| ヘテロ原子置換が必要 | 先行研究では、 ①ヘテロ原子置換により二次元構造が乱れ半導体化しない（結晶性）ことが課題である。 ②焼結（高温）プロセスを用いるため、軽元素は気体化し、ヘテロ原子の含有率が極めて低い（組成）ことが課題である。 | ①逆Stone-Wales反応により、低分子モノマーからのヘテログラフェン重合が可能 ②低分子モノマーの選択により、最終生成物のヘテロ元素含有量が制御可能 |
| ヘテログラフェンのバンド構造の制御が必要 | ③申請者らは、透明導電性グラフェンの合成には成功しているが、他のグラフェンの合成にも着手していない。また、バンド構造の制御及びその制御性も未知数。 | ③本課題実施により、逆Stone-Wales反応を拡張し、各種モノマーからのヘテログラフェン重合を実施し、ヘテログラフェンライブラリを作製し、異なるバンド構造物質を開発する。 |

4. 研究成果

現在までに、多くの研究者により、ヘテロ原子ドーピンググラフェン等の研究が進められてきた。しかし、電気的特性、光学的特性は大きく変化することはなかった。この最大の理由は、ヘテロ原子をドーピングすることにより、グラフェンの二次元構造が崩壊することにある。さらに、ヘテロ原子含有量増加に伴い、二次元面内で炭素と置換されるヘテロ原子よりも、グラフェンのエッジや欠陥に末端原子として修飾されるヘテロ原子が増加してしまうという課題もある。このため、グラフェンエンジニアリング領域では、半導体の開発より、グラフェンの親水性、酸素還元触媒性等の化学的特性の向上が主な研究領域となってきた。

これらの要因により、現在まで半導体としてのグラフェンの合成は確立されておらず、n型半導体グラフェン及びp型半導体グラフェンの接合に挑むことも困難であったと言える。実際に、グラフェンの有機半導体デバイスへの期待とは裏腹に、デバイス化をめざす研究は希少である。以下に合成した各グラフェン材料の材料特性を述べる。

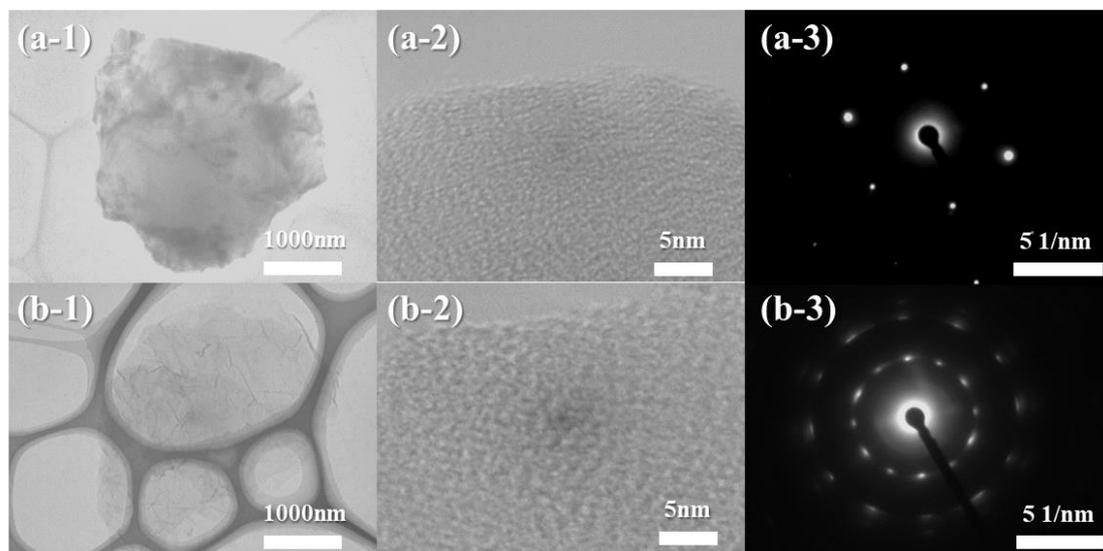


図1. 合成したカチオン窒素ドーピンググラフェンの(a-1) TEM像, (a-2) HRTEM像, および(a-3) SAEDパターン, 合成した窒素ドーピンググラフェンの(b-1) TEM像, (b-2) HRTEM像, および(b-3) SAEDパターン.

(1) 透過電子線顕微鏡(TEM)によるモルフォロジー観察

EMIM-DCA を主原料として合成した、カチオン性 N ドープグラフェン(CNG)の TEM 像を図 1 (a-1) に示す。CNG はシート形状をとり、そのサイズは約 20-30 μm になる。図 1 (a-2) の CNG の高分解能 (HR) TEM 像を示す。図 1 (a-3) に、カチオン性 N ドープグラフェンの SAED パターンを示す。これらの TEM 像、SAED パターンから、グラフェンの六角形ハニカム構造が確認できる。さらに、NMP を主原料として合成した、通常の N ドープグラフェン(NG)の TEM 像を図 1 (b-1) に示す。NG はシート形状をとり、そのサイズは約 20-30 μm になる。図 1 (b-2) の NG の高分解能 (HR) TEM 像を示す。図 1 (b-3) に N ドープグラフェンの SAED パターンを示す。これらの TEM 像、SAED パターンから、多層グラフェンの構造を有することが確認できる。図 1 (a-3) のスポットは、非対称の六角形配置の 6 つのスポットで構成される。この構造は、通常のグラファイト構造を一方方向に伸長したものと一致する。これは、カチオン性 N をドープすることにより、一方方向に伸長したことになる。ある特定の規則をもってカチオン性 N が置換されなければ等方的に伸長し、正六角対象性を有することになり、この結果は窒素ドープ位置の規則性を示している。

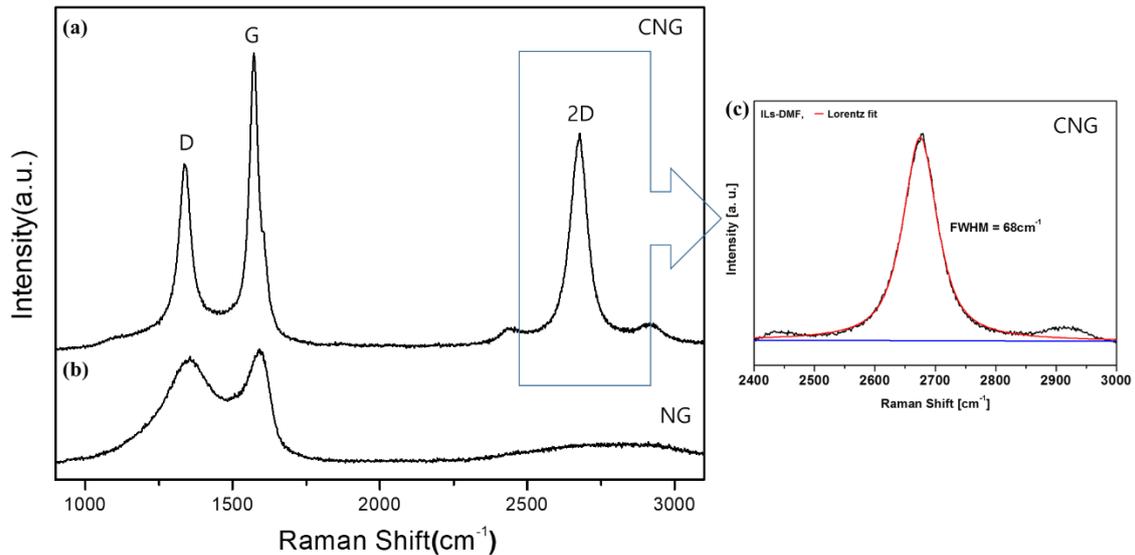


図 2. (a) CNG のラマンスペクトル, (b) NG のラマンスペクトル, (c) CNG の FWHM

(2) ラマンスペクトルによる構造解析

図 2(a, b)に CNG および NG のラマンスペクトルを示す。CNG のラマンスペクトルでは、sp² 格子炭素原子の存在に対応する約 1585 cm⁻¹の G ピーク、約 1335 cm⁻¹の D ピーク、および約 2670 cm⁻¹の 2D ピークを示した。図 2 (c) に示す CNG の 2D バンドの半値全幅は 68 ± 3 cm⁻¹であった。これらのラマンデータにより、CNG が高分散性を有する数層グラフェン構造を持つことが推察される。

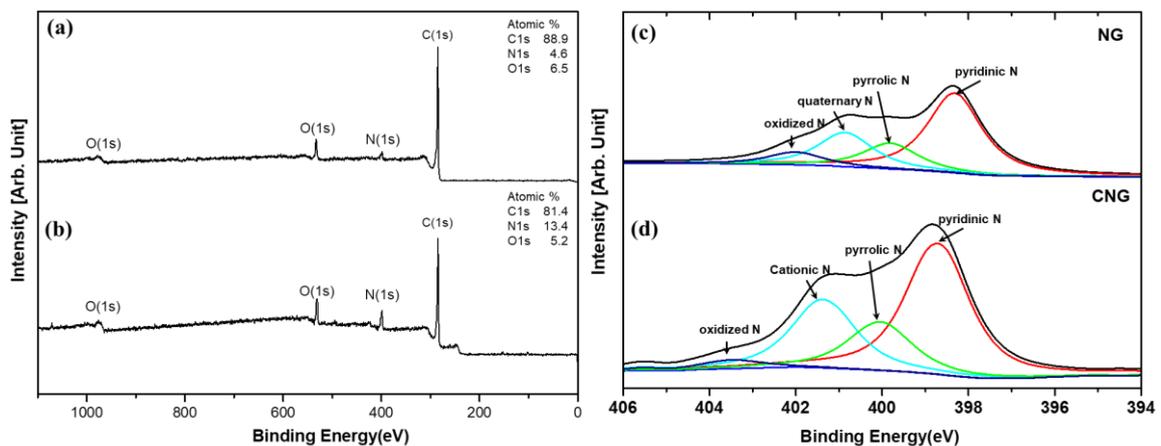


図 3. (a) NG の XPS, (b) CNG の XPS, (c) NG の N1s, (d) CNG の N1s

(3) X線光電子分光法 (XPS) による組成分析

CNG の XPS スペクトルは、図 3(a, b) に示すように、C 1s ピーク (284.5 eV)、O 1s ピーク (532.5 eV) および N 1s ピーク (399.5 eV) で構成されていた。CNG の N ドーピング含有量は、従来の研究で報告されたもの (約 1~7 at%) よりも高いレベルであった。SP 反応では低い反応温度で反応が進行することにより、分子内窒素の分解が少量に抑えられ、CNG の高い窒素ドーピング率を実現されたと推察される。

(4) 電気的特性の分析

CNG は、290 K でのホール移動度とキャリア濃度は、それぞれ $3.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と 10^{19} cm^{-3} であることが確認された。このキャリア濃度は、同じレベルの有機半導体ではかなり高い値であった。シート抵抗は、 $16.0 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ と測定され、これは炭素系物質において非常に低い数値であった。4プローブ測定の結果、シート抵抗は $15.0 \text{ } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 、抵抗率は $0.25 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。

CNG は、高キャリア濃度と電気伝導度の p 型半導体として振る舞うが、これはカチオニック N の存在と、非常に高い平面構造に起因すると考えられる。SP とイオン液体の組み合わせは、カチオン性 N ドーピングを有する NG の設計と合成に、従来法では達成できない有望な戦略を示した。CNG は、センサ、電子エネルギーデバイスなどのさまざまな応用分野における利用が期待される。

通常窒素をドーピングした場合は、一般的に n 型特性を示す。それに対し CNG では、陽イオン性窒素を導入したことにより、正孔 (ホール) をキャリアとして機能させることで、p 型半導体特性を示すグラフェン材料の合成に成功した。(ACS Appl. Nano Mater. 2019, 2, 1350-1355) これまでの結果をあわせ、通常のプロセスで窒素をドーピングした n 型グラフェンと、カチオニック窒素をドーピングした p 型グラフェンそれぞれの合成に成功した事となる。

(5) オールグラフェン型太陽電池を作製するための予備テスト

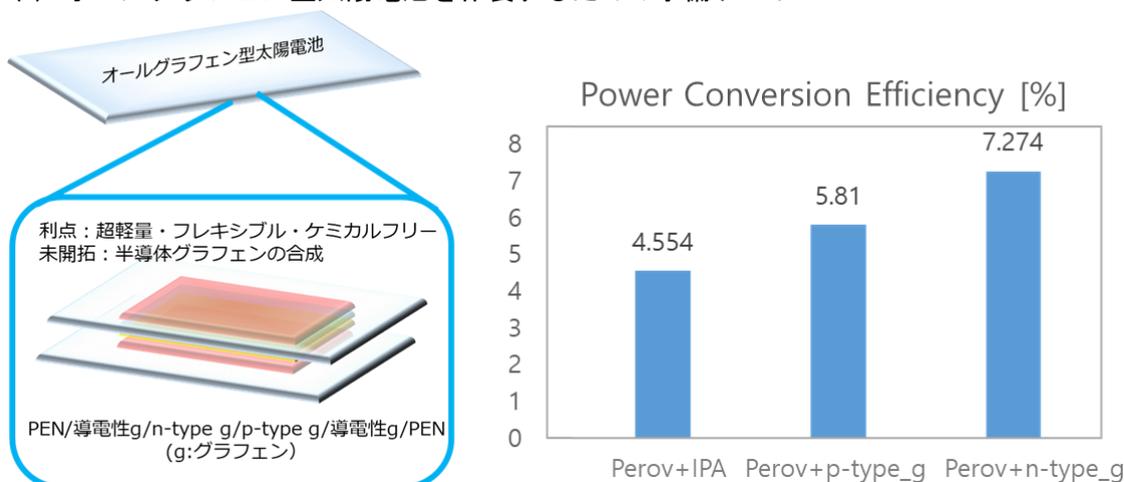


図 4. オールグラフェン型太陽電池, 変換効率 (%)

オールグラフェン型太陽電池の実現に向けて、まず、P 型と N 型半導体特性の効率を見るために、最近活性層で使用されるペロブスカイトを用いて予備実験を実施した。基準サンプルとしての Perovskite+イソプロピルアルコール (IPA) と、Perovskite + n type g at IPA および Perovskite + p type g at IPA に関して変換効率 (PCE) 試験を行った。その結果、PCE が n type G を用いたサンプルでは 1.3%、p type g を用いたサンプルでは 2.7% それぞれ増加した。これは、n type g と p type g の両方も、太陽電池の活性層として使用した場合、その効率を向上させる可能性があることを意味する。したがって、両方の材料を有機太陽電池の活性層として使用する可能性があることが分かった。

続いて、本格的なグラフェン太陽電池製作と試験を行う予定であるが、COVID-19 による研究活動の休止や外部機器利用の問題等で現段階では試験に至っていない。

以上の結果をもとに、今後も追加の実験と測定のパフォーマンスを向上させ、エネルギー枯渇問題を解決するために、太陽電池の技術開発に挑戦する所存である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Chae Sangwoo, Panomsuwan Gasidit, Bratescu Maria Antoaneta, Teshima Katsuya, Saito Nagahiro | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 p-Type Doping of Graphene with Cationic Nitrogen | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials | 6. 最初と最後の頁 1350-1355 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.8b02237 | 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17件（うち招待講演 0件/うち国際学会 10件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Y. Muta, M.A. Bratescu, N. Saito |
| 2. 発表標題 Transformation Mechanism of Cationic N doped Graphene Synthesis from Pentagonal Monomer Using Solution Plasma |
| 3. 学会等名 The 6th International Workshop and the 5th International Mini Workshop on Solution Plasma and Molecular Technology (SPM-6 & Mini SPM-5) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Y. Muta, M.A. Bratescu, N. Saito |
| 2. 発表標題 5 to 6 members ring transformation mechanism of cationic N doped graphene synthesis using solution plasma |
| 3. 学会等名 The Final Seminar on JSPS Core-to-Core Program (B. Asia-Africa Science Platforms) “Establishment of Research Hub for Compact Mobility Model in the ASEAN Region (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 S. W. Chae, G. Panomsuwan, N. Saito |
| 2. 発表標題 Synthesis of Cationic N-doped Graphene via Solution Plasma |
| 3. 学会等名 Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1 . 発表者名 S. W. Chae, T. Yana, N. Saito |
| 2 . 発表標題 A study of Cationic Nitrogen-doped Carbon Wrapping Carbon nanotubes with excellent electrical conductivity and high carrier concentration |
| 3 . 学会等名 Materials Research Meeting Materials Innovation for Sustainable Development Goals (MRM 2019) (国際学会) |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1 . 発表者名 S. W. Chae, G. Panomsuwan, N. Saito |
| 2 . 発表標題 One-Step Synthesis and Properties of Cationic Nitrogen-doped Graphene by Solution Plasma |
| 3 . 学会等名 2019 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit (2019 MRS) (国際学会) |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1 . 発表者名 S. W. Chae, G. Panomsuwan, N. Saito |
| 2 . 発表標題 Highly Cationic Nitrogen-doped Graphene to Enhance Electric Properties via Solution Plasma |
| 3 . 学会等名 Materials Research Meeting Materials Innovation for Sustainable Development Goals (MRM 2019) (国際学会) |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1 . 発表者名 S. W. Chae, P. Pornaroontham, N. Saito |
| 2 . 発表標題 One-Pot Synthesis of Cationic Nitrogen-doped Graphene |
| 3 . 学会等名 The 2nd International Conference on Materials Research and Innovation (ICMARI 2019) (国際学会) |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Y. Muta, N. Saito |
| 2. 発表標題 Mechanisms of high grade nitrogen doped graphene synthesis from 5-member ring materials |
| 3. 学会等名 The 2nd International Conference on Materials Research and Innovation (ICMARI 2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 S. W. Chae, G. Panomsuwan, N. Saito |
| 2. 発表標題 Solution Plasma and Hetero-Graphene |
| 3. 学会等名 Materials Research Meeting Materials Innovation for Sustainable Development Goals (MRM 2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 S. W. Chae, T. Yana, N. Saito |
| 2. 発表標題 Solution Plasma and Hetero-Graphene |
| 3. 学会等名 Materials Research Meeting Materials Innovation for Sustainable Development Goals (MRM 2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Y. Muta, M.A. Bratescu, N. Saito |
| 2. 発表標題 五員環モノマーを原料とした高結晶性窒素ドーピンググラフェン合成に関する反応メカニズムの解析 |
| 3. 学会等名 表面技術協会 第138回講演大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Y. Muta, M.A. Bratescu, N. Saito |
| 2. 発表標題 窒素ドーピンググラフェンのソリューションプラズマ合成における五員環-六員環変形反応メカニズムの解析 |
| 3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 S.W. Chae, B.M. Antoaneta, N. Saito |
| 2. 発表標題 Cationic N-doped carbon wrapping CNT to enhance electrical conductivity |
| 3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Y. Muta, M.A. Bratescu, N. Saito |
| 2. 発表標題 五員環ヘテロ環元素由来窒素ドーピンググラフェン合成に関する反応メカニズムの解析 |
| 3. 学会等名 平成30年度表面技術若手研究者・技術者研究交流発表会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Y. Muta, N. Saito |
| 2. 発表標題 Stone-Wales転移に基づく五員環分子由来窒素ドーピンググラフェン合成メカニズム |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Y. Muta, N. Saito |
| 2. 発表標題 高品位ヘテログラフェン獲得に向けたソリューションプラズマ合成及び精製プロセスの確立 |
| 3. 学会等名 一般社団法人表面技術協会第140回講演大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 S. W. Chae, N. Saito |
| 2. 発表標題 ynthesis of Cationic N-Doped Graphene via Solution Plasma |
| 3. 学会等名 一般社団法人表面技術協会第140回講演大会 |
| 4. 発表年 2019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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
| | | | |