

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 24日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22241028

研究課題名（和文） プラズモニック太陽電池の創製

研究課題名（英文） Creation of Plasmonic Solar Cells

研究代表者

山田 淳 (YAMADA SUNAO)

九州大学・工学研究院・応用化学部門

研究者番号：30136551

研究成果の概要（和文）：金・銀のナノ粒子の表面自由電子は、紫外～近赤外域の光電場との共鳴により著しく増強された電場を局所的に作り出す。そのため分子との相互作用が強くなり、光誘起電子移動に基づく光電変換の効率を向上させることができる。このような光学特性を生み出すナノ粒子は「プラズモニックナノ粒子」とも呼ばれる。本研究では、プラズモニックナノ粒子を組み込んだ有機光電変換素子（半電池）を作製し、光電変換の高効率化条件を解析するとともに、最適構造について検討した。さらに、有機薄膜太陽電池にプラズモニックナノ粒子を組み込み、太陽電池特性を測定するとともに、プラズモンによる高効率化を検証した。

研究成果の概要（英文）：Surface free electrons of silver and gold nanoparticles can couple with the electric field of UV-near IR region, generating extremely enhanced localized electric fields at the surface region. This leads to strong interactions of photons and molecules, and then enhancement of photoelectric conversion efficiency based on photoinduced electron-transfer reactions. These nanoparticles showing plasmonic effects are called plasmonic nanoparticles. In this project, we have fabricated photoelectric conversion units (half cells), and have analyzed the requisites for improving the photoelectric conversion efficiency and for evaluating the optimum conditions. Furthermore, we have succeeded in incorporating plasmonic nanoparticles into organic thin film solar cells. By evaluating the performance of various types of fabricated solar cells, we have verified the enhancement based on plasmon.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	14,900,000	4,470,000	19,370,000
2011年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2012年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
年度			
年度			
総計	33,800,000	10,140,000	43,940,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ構造形成、プラズモン、金属ナノ構造、光電変換、太陽電池

1. 研究開始当初の背景

次世代太陽電池として注目されている有機固体太陽電池の光電変換効率向上を目的に、有機色素や酸化物半導体の熾烈な開発競争が展開されている。しかし、入射光を有効に活用する試みは極めて少ない状況下であった。

金や銀のナノ粒子やナノ構造体は、紫外～近赤外域の光電場との共鳴（局在表面プラズモン共鳴：LSPR）により、著しく増強された電場を局所的に作り出す。またLSPRにより光の群速度も低下する。従って、光と分子との相互作用が強くなり、分子の励起効率が向上する。すなわち、光エネルギー変換の高効率化をもたらすと期待される。このような光学的特性を生み出すナノ構造は「プラズモニックナノ構造」とも呼ばれ、革新的な光応用技術を生み出すものとして近年多大の注目を集めている。申請者はいち早くプラズモンの重要性に着眼し、数十名の研究者の執筆によるプラズモンナノ材料の専門書を相次いで監修した（2006年、2009年）。また申請者らは、基盤研究A（2007-2009）において電場増強空間をホットサイトとして位置づけ、センシングへの応用や無蛍光性色素の発光現象等、画期的な成果を示してきた。

一方、特定領域研究(2007-2010)においては、光電変換反応に焦点を絞り、湿式系で定量的検討を進めてきた。すなわち、色素単分子膜を用いる光電変換素子にプラズモニックナノ構造体をいち早く組み込み、湿式系において光電変換効率の増大を実証した(2006年)。さらに、増強電場とともに光散乱の効果が重要な役割を果たすことも突

き止めた（2009年）。また銀ナノ粒子が光電流増強に極めて有利であることなども見出ししてきた。

2. 研究の目的

以上のように、申請者らは、プラズモニックナノ構造体の光電変換への有用性を先導的立場で実証してきた。そこで本研究では、継続して進めている湿式光電変換の研究を格段に発展させ、プラズモニックナノ構造のボトムアップ形成を基本とする三極式光電変換系において光電変換向上の条件を確立することを第一の目的とする。さらに、二極式有機薄膜太陽電池系へと展開し、太陽電池における感度向上の手法としてプラズモンの活用が極めて有用であることを実証し、世界に提唱することを最終目的とする。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、ボトムアップの主要を主体とするプラズモニックナノ構造を形成し、構造解析を行い、光学特性と光電変換特性の相関を調べ、プラズモンの効果を明確にする。湿式光電変換系（半電池）に対極を取り付けて二極式太陽電池系を構成し、プラズモンの効果を明らかにする。

まず、形状の異なる金・銀のナノ粒子（ナノ構造）を静電交互吸着法やコロイドリソグラフ法で透明電極上に集積化し、その上に光吸収色素を固着させた構造の光電変換素子（半電池）を構築する。半電池の構造は各種電子顕微鏡で解析し、光学特性は各種分光測定により解析する。湿式系で光電変換特性を調べ、プラズモニックナノ構造

の構造特性、光学特性、光電変換特性の相関を調べるとともに最適化する。最適化したナノ構造体の上に光吸収層を塗布法や電解析出法で製膜し、さらに対極を蒸着した薄膜構造の「プラズモニック太陽電池」を試作する。ナノ構造と光吸収層との接合状態（アニール効果など）、電極の種類や電極間距離等を系統的に変えて電池としての安定性（絶縁性など）や動作特性を精査し、ナノ構造体の挿入による光電変換の高効率化と高性能化を実現する。

4. 研究成果

本研究課題で得られた主な成果は以下の通りである。

(1) ナノ粒子、色素の合成

プラズモニックナノ粒子として、金と銀のナノスフェアを化学還元により合成した。金ナノロッドは共同研究先の企業より提供していただいた。形状比較のために銀ナノキューブを文献に従って合成した。ナノ粒子のモルフォロジーは各種顕微鏡で解析・評価した。光吸収色素としてポルフィリン誘導体を合成した。リサイクル分取用カラムを購入し、精製と大量合成を行った。ポリチオフェンやフラーレン誘導体は市販品を用いた。

(2) ナノ構造体の構築

金・銀ナノスフェアについては、表面がクエン酸で保護されているため、親水的である。これらについては、ポリビニルピロリドン（PVP）やチオール誘導体で表面処理することにより疎水化に成功した。銀ナノキューブもPVPで覆うことにより、化学的安定化と疎水化が実現できた。金ナノロッドについては、形状と会合構造体の関係を検討し、長さにより球状や束状構造を形成することが分かった。基板への固定化については、静電吸着法やラングミュア

プロジェクト（LB）法について検討した。それぞれのナノ粒子について、静電吸着法やLB法を駆使してガラス基板や透明電極の表面に吸着させた。粒子密度は、静電吸着法では吸着時間、LB法では表面圧を変えることにより制御できることが分かった。

(3) ナノ構造体の評価

電極上に構築したナノ構造体のモルフォロジーは原子間力顕微鏡や電子顕微鏡で評価解析した。また色素やポリチオフェンのみのフィルムも作製し、モバイル計測ステーションを購入して、試作試料のキャパシタンス測定に取り組み、内部抵抗など電池に必要な基本特性を評価しつつ改善を進めた。一方、ナノ構造体の電場増強空間についてシミュレーションできるようになった。特に、銀ナノ粒子については、光散乱強度の影響が強く、厳密な解析が必要であることが分かった。

近赤外域に強い吸収をもつ金ナノロッドについて、ラングミュアプロジェクト法による基板への固定化を行ったが、固定化量が低かった。一方、水溶性高分子フィルムへの含有を試みたところ、薄膜化が実現できた。

(4) 光電変換素子の作製と評価

理論計算においても銀ナノ粒子が強い増強電場を発現することが明らかになってきたので、銀ナノ粒子と有機化合物を組み合わせた光電変換素子を中心に検討することとした。

静電吸着法などを用いて銀ナノスフェアを電極上に固定したナノ構造体を作製した。その上に有機層を取り付けるが、ポリチオフェンについては、電解重合法とスピノコート法について検討した。構築したナノ構造体は電子顕微鏡などで評価解析するとともに、光電変換素子の構造は吸収・蛍光分

光法や原子間力顕微鏡で評価解析した。銀ナノスフェアのサイズや密度、光吸収層の厚みが異なる一連の素子を構築した。

構築した光電変換素子について、薄膜の厚みやキャパシタンスを比較検討するとともに、三極式光電気化学セルに組み込み、光電流波長依存性や光電池特性の比較検討を進めた。その結果、薄膜の厚みが20-50nm程度で銀ナノスフェアの効果が大きくなることが分かった。また、スピントコート法で光電変換薄膜を作製し、膜厚と光電流特性について検討したところ、膜厚が100nm程度が最適であることを明らかにした。一方、銀ナノスフェアについては光化学的安定性に問題があることが分かった。そこで、ナノスフェア表面をチオール分子で保護すると、銀ナノスフェアの溶解が阻害され、安定な光電流とともに増強効果が認められた。規則的なシリカ微粒子アレイ上に周期的な金ナノ構造を蒸着法で作製した素子についても検討し、プラズモン分光特性に相応した光電流挙動を確認した。

電解重合法では、電気化学的に強靱な金ナノスフェアから開始した。金ナノスフェアの吸着量を変えた光電変換素子について検討した結果、金ナノスフェア密度が10-20%で光電流特性が最適となることを明らかにした。

(5)太陽電池の試作・評価

分光照射装置を購入し、太陽電池特性評価を集中的に推進できるように整備した。近赤外域に強い吸収をもつ金ナノロッドを基板に吸着させた後、スプレーパイロリシス法により酸化チタン層を付着させることにより、300℃においても形状を保持させることに成功した。太陽電池を構成するための要素技術を明らかにした。ポリチオフェン-フラーレン混合色素薄膜について二

極式太陽電池を作製し、銀ナノ粒子による性能向上を確認した。銀ナノスフェアと銀ナノキューブについて二極式太陽電池を試作して比較検討した。いずれの系も太陽電池として機能することを実証した。電池性能を比較検討したところ、ナノキューブの方が高い感度を示した。金ナノ粒子についても検討を進め、二極式太陽電池の構成に成功した。さらにプラズモン効果についての予備検証を行い、太陽電池内における粒子の配置構造が電池機能に極めて重要であることを示した。以上より、当初の目的はおおむね達成できた。

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 13 件)

- ① Kensuke Takechi, Tohru Shiga, Tsuyoshi Akiyama and Sunao Yamada AZ-scheme type photoelectrochemical cell consisting of porphyrin-containing polymer and dye-sensitized TiO₂ electrodes Photochem. Photobiol. Sci. 査読有, Vol. 9, 2010, pp. 1085-1087
- ② Yutaka Kuwahara, Daigou Mizoguchi, Keishiro Yoshimori, Hiroaki Endo, Mio Iwanaga, Tomoki Iwanaga, Tsuyoshi Sawada, Motonobu Goto, Hideto Shosenji, and Sunao Yamada Structural Control of Three-dimensional Assemblies of Anisotropic Gold Nanoparticles Based on Their Different Shapes Chem. Lett., 査読有, Vol. 39, 2010, pp. 1171-1173
- ③ Kensuke Takechi, Tohru Shiga, Tsuyoshi Akiyama, and Sunao Yamada Effect of Hole Transport Layer on Photoelectrochemical Responses from Polythiophene-Porphyrin Composite Polymer Electrode Applied Physics Express, 査読有, Vol. 3, 2010, pp. 122301-1-122301-3
- ④ Jing You, Taichi Arakawa, Takatoshi Munaoka, Tsuyoshi Akiyama, Yukina Takahashi, and Sunao Yamada Silver-Nanoparticle-Assisted Photocurrent Generation in

- Polythiophen-Fullerene Thin Films
Japanese Journal of Applied Physics,
査読有, Vol. 50, 2011,
pp. 04DK22-1-04DK22-4
- ⑤ Tsuyoshi Akiyama, Akito Masuhara,
Yoshihisa Matsuda, Taichi Arakawa,
Takatoshi Munaoka, Tsunenobu Onodera,
Hidetoshi Oikawa, and Sunao Yamada
Fabrication and Photocurrent
Generation of Multilayer Assemblies
Consisting of Silver-nanoparticles,
Polydiacetylene, and Polyions
Japanese Journal of Applied Physics,
査読有, Vol. 50, 2011,
pp. 04DH15-1-04DH15-4,
- ⑥ Daigou Mizoguchi, Masato Murouchi, Sunao Yamada
Fabrication and Optical Properties of
Gold Nanorod-Polymer Composite Films
Molecular Crystals and Liquid Crystals,
査読有, Vol. 538, 2011, pp. 28-32
- ⑦ Ken-ichi Matsuoka, Hironobu Tahara,
Tsuyoshi Akiyama, Sunao Yamada
Effects of Capping Layers on the
photoelectrochemical Property of
silver nanoparticle-modified
indium-tin-oxide electrode
Journal of Photochemistry and
Photobiology A: Chemistry, 査読有,
Vol. 221, 2011, pp. 239-243
- ⑧ 高橋 幸奈, 山田 淳
電場増強ナノ構造を用いる光電変換
化学工業、(株)化学工業者、Vol. 62, No. 5,
pp. [349]21-[354]26
- ⑨ Jing You, Yukina Takahashi,
Hiroaki Yonemura, Tsuyoshi Akiyama,
Sunao Yamada
Effects of Film Thickness on the
Photocurrent Generation from
Polithiophene-fullerene Thin Films
Containing Silver Nanoparticles
Japanese Journal of Applied Physics,
査読有, Vol. 51, 2012, No. 2,
pp. 02BK04-1-02BK04-4
- ⑩ Kosuke Sugawa, Shuichi Hirono,
Tsuyoshi Akiyama and Sunao Yamada
Photocurrent enhancement tuned with
Plasmonic resonance in self-assembled
monolayers fabricated on regularly
arrayed nanostructures
Japanese Journal of Applied Physics,
査読有, Vol. 11, 2012, pp. 318-322
- ⑪ Yukina Takahashi, Sakiko Taura,
Tsuyoshi Akiyama, and Sunao Yamada
Electropolymerized Polythiophene
Photoelectrodes with Density-
Controlled Gold Nanoparticles
Langmuir, 査読有, Vol. 28, 2012,
pp. 9155-9160
- ⑫ Ryuji Matsumoto, Hiroaki Yonemura,
Sunao Yamada
Photoelectrochemical Responses from
Zinc Porphyrin-Silver Nanoparticle
Composite Films Fabricated on ITO
Electrodes
J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol. 117, 2013,
pp. 2486-2493
- ⑬ Ryuji Matsumoto, Sunao Yamada, and
Hiroaki Yonemura
Photocurrent Enhancement in
Porphyrin-Silver Nanoparticle
Composite Films Using Nanostructures
of Silver Nanoparticles
Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 52, 2013,
pp. 04CK07-1-04CK07-7
- [学会発表] (計 3 件)
- ① Plasmon-Assisted photoelectrochemical
Cell
Sunao Yamada
The 7th Korea-Japan Symposium on
Frontier Photoscience 2010,
Deagu Korea (Inter-Burgo Hotel)
2010 年 10 月 23-26 日
- ② PLASMON-ASSISTED ORGANIC PHOTOCELLS
Sunao Yamada
International Workshop on
Nanoplasmonics for Energy and the
Environment
Sanxenxo, Spain (Hotel Carlos)
2011 年 6 月 8-10 日
- ③ Photoelectric Conversion Utilizing
Plasmonic Nanostructures
Sunao Yamada
Yamada Conference LXVI
東京都江東区 (日本科学未来館)
2012 年 6 月 3-6 日
- [図書] (計 4 件)
- ① 山田 淳、丸善株式会社、現代界面コロイ
ド科学の事典、コロイドと光でつくるプ
ラズモニクス、2010、第 7 章、pp. 172-173
- ② 秋山 毅、山田 淳、(株)エヌ・ティー・エ
ス、プラズモニクスー光・電子デバイス
開発最前線、2011、第 5 章、pp. 199-213
- ③ 高橋 幸奈、山田 淳、(株)化学同人、金属
および半導体ナノ粒子の科学、新しいナ
ノ材料の機能性と応用展開、2012、
pp. 60-66
- ④ 高橋 幸奈、山田 淳、シーエムシー出版、
プラズモンナノ材料開発の最前線と応用
(山田 淳監修)、金属ナノ粒子の導入、
2013、第 13 章、第 2 節、pp. 224-231

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

名称：光電変換素子、光電変換素子の製造方法、及び、高分子電解質型太陽電池

発明者：山田 淳、伊東 謙吾、秋山 毅

権利者：イーメックス(株)、九州大学

種類：特許

番号：特願 2010-05-11

出願年月日：平成 22 年 5 月 11 日

国内外の別：国内

名称：層状化合物－金属粒子複合体及びその製造方法、並びにこれを用いたサスペンション、薄膜及びフレキシブル太陽電池

発明者：山田 淳、小川 雅司、栗原 隆、伊東 謙吾

権利者：国立大学法人九州大学、財団法人九州先端科学技術研究所

種類：特許

番号：特願 2011-029216

出願年月日：平成 23 年 2 月 14 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 淳（SUNAO YAMADA）

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30136551

(2) 連携研究者

米村 弘明（HIROAKI YONEMURA）

九州大学・大学院工学研究院・準教授

研究者番号：40220769

高橋 幸奈（YUKINA TAKAHASHI）

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：10596076

秋山 毅（TSUYOSHI AKIYAMA）

滋賀県立大学・工学部・準教授

研究者番号：20304751