

平成 26 年 6 月 26 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22246131

研究課題名(和文) 電磁場解析による局在表面プラズモン利用型色素増感太陽電池の設計と高効率化

研究課題名(英文) Improved efficiency of plasmonic dye-sensitized solar cells with electromagnetic field analysis

研究代表者

伊原 学 (Ihara, Manabu)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90270884

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,500,000円、(間接経費) 10,650,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属ナノ粒子の電磁場解析等の論理的考察を行いながら設計指針を明確にし、「金属ナノ粒子の電磁場解析による局在表面プラズモン利用型色素増感太陽電池の設計と高効率化」を行った。つまり、局在プラズモンによって形成される入射光よりも強い磁場を有する近接場光を利用して、色素による光キャリア生成速度を向上させ、光電流の増加を実現することで、色素増感太陽電池のより一層の高効率化を目指した。

研究成果の概要(英文)：In this study, plasmonic dye-sensitized solar cells were designed by using electromagnetic field analysis. The photoelectric conversion efficiency could be improved with proposing the guideline for the high efficiency.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー生成・変換 燃料電池 エネルギーシステム

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は、導電ガラス上に焼き付けた数十ナノメートルオーダーの多孔質構造を有する TiO_2 膜に色素を担持し、対極となるもう一方の導電ガラスとの間に電解液を満たした構造を持つ湿式太陽電池である。製造が容易であり、比較的高い変換効率(約11%の変換効率が報告されている)を有することから、低コスト高効率太陽電池としての可能性が期待されている。しかし、増感色素として優れた性能を示すとされているルテニウム色素でも、色素は TiO_2 多孔質膜表面にのみ吸着しているため、シリコン等の半導体と比較すると光吸収層の光吸収係数が低い。色素担持した TiO_2 膜(光吸収層)の光吸収係数を向上できれば、光吸収層の膜厚を薄くしても十分に光を吸収することが可能となる。その結果、電解液と TiO_2 多孔質膜界面の面積が低減し、効率低下の要因とされる逆電子移動(Back charge transfer)が抑制され、外部量子収率(IPCE)が向上し、高効率化が期待できる。

ある特定の角度で金属膜表面に光を入射するとその表面で表面プラズモンが励起し、その反射裏面近傍では局所的に強い電磁場(エバネッセント光)が発生する。この表面プラズモンとエバネッセント光は表面方向に伝搬する性質を持ち、その励起は光の入射角に強く依存する。また、エバネッセント光の電磁場の広がりはおおよそ波長に依存する。このエバネッセント光による電場増強を利用したものに ATR (Attenuated Total Reflection)法があり、結果として強い信号を得ることができることから、高感度分析の手法として FTIR 等の追加ユニットなどとして実用化されている。

ナノ粒子表面では球外の電磁場が球近傍に局在した局在表面プラズモンが励起され、球表面に入射光よりも強い電磁場が形成される。これは、先に説明したエバネッセント光の一つとして分類できるが、前者と区別する意味で近接場光と呼ばれている。エバネッセント光と近接場光の応用上の大きな違いは、エバネッセント光がその励起が入射光の角度に制約を受けるのに対して、近接場光ではその制約を受けないこと、また、エバネッセント光ではその広がりが波長に依存するのに対し、近接場光の広がりは、金属ナノ粒子のサイズに依存することである。これらのことから近年、加工技術への応用、顕微鏡などのプローブなどへの応用が期待されている。また、金属ナノ粒子によるラマン散乱強度の増強は、SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) として知られ、その増強メカニズムについても研究が進められている。

本研究は上記した局在表面プラズモンに

よって形成される入射光よりも強い電場を有する近接場光を利用して、色素による光キャリア生成速度を向上させ、光電流の増加を実現することで、色素増感太陽電池のより一層の高効率化を目指すものである。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子の局在表面プラズモンを使った色素増感太陽電池の効率向上に関する研究を行う。

我々は、これまでに銀(Ag)ナノ粒子の表面プラズモンによる局所電場増強効果を使い、色素増感太陽電池(DSSC)の高効率化を目的として、Ru色素の吸収係数を最大で149倍に増加させることができたことを報告している。さらに、色素増感太陽電池に用いられているチタニア多孔質内の数十ナノメートルの空間においてAgナノ粒子と色素を相互作用させ、光吸収係数を増加できること、および銀ナノ粒子を担持することによってDSSCの変換効率が向上すること、さらに表面修飾物の長さや官能基を制御することで変換効率が増加することを報告してきた。本研究では、上記研究成果をさらに発展させ、金属ナノ粒子の電磁場解析等の理論的考察を行いながら設計指針を明確にし「金属ナノ粒子の電磁場解析による局在表面プラズモン利用型色素増感太陽電池の設計と高効率化」を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

「研究計画・方法」を簡潔にまとめると下記の項目に集約できる。

(1) 局在表面プラズモン利用型色素増感太陽電池構造の理論的設計

設計の際の主な検討項目を下記に示す。

DTD法による金蔵ナノ粒子近傍の電磁場シミュレーション

インピーダンス法や電子寿命測定装置を使った金属ナノ粒子による逆電子移動への影響評価

金属ナノ粒子への修飾物および色素の結合状態のFTIR等による詳細分析

色素と複数の金属ナノ粒子を使った光吸収層の吸収スペクトルのマッチングの検討

(2)(1)で設計した金属ナノ粒子の合成

(3) 局在表面プラズモン利用型色素増感太陽電池の作製方法と評価

4. 研究成果

(1) 局在表面プラズモン利用型色素増感太陽電池構造の理論的設計

FDTD (Finite Difference Time Domain Method) 法による金蔵ナノ粒子近傍の電磁場シミュレーション

金属ナノ粒子の吸収と散乱および吸収によって励起される表面プラズモンによって形成されるナノ粒子近傍の電磁場は、その粒子径、形状、配列などに依存する。Mie理論では主に球状の粒子を扱うのに対し、FDTD法によるシミュレーションでは、様々な形状で配列するナノ粒子の散乱、吸収を対象とすることも可能であり、かつナノ粒子近傍の電磁場分布を解析することができる。金属の種類、粒子サイズ、形状、凝集状態、周辺誘電率をパラメータに金属ナノ粒子近傍の電磁場シミュレーションを行い効率向上のための理論設計をおこなった。また、同時に散乱スペクトル、吸収スペクトルの計算についても検討した。

(2)(1)で設計した金属ナノ粒子の表面修飾物の設計

局所電場増強効果に適した、金属ナノ粒子の表面修飾基の設計

下記3つの点に注目して表面修飾化合物を選定した。

金属の種類によっては、金属ナノ粒子の電解液への溶解を防ぐ必要がある。金属ナノ粒子を経由した逆電子移動過程を防ぐために適切な表面修飾が必要である。

最小限の金属ナノ粒子で光吸収過程を促進させるために、チタニア-色素-金属ナノ粒子の位置をナノメートルオーダーで制御することが必要である。

表面修飾基として金属に結合する官能基としてチオールを選定し、PNAによるハイブリダイゼーションによるチタニア多孔質膜内部への担持を設計・計画した。

(3)(2)で設計した表面修飾金属ナノ粒子をTwo-phase arrested growth法を用いて作製。設計したチオールやアミンが修飾された金属ナノ粒子をTwo-phase arrested growth法を用いて合成した。

(4)色素増感型太陽電池の構造に類似する太陽電池に対しても、局在プラズモンの電場増強効果による効率向上が可能であるかについて検討した。

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 8 件)

1. N.Loew, S.Komatsu, H.Akita, K.Funayama, T.Yuge, T.Fujiwara and M.Ihara, TiO₂ as Electron-Extraction-Layer in Reverse Type P3HT/ICBA Organic Solar Cells, DOI:10.1149/05845.0077ecst, ECS Trans, 58(45), 77-88(2014), 査読有
2. N. Loew, S. Ikenouchi, and M. Ihara,

Immobilization of Silver Nanoparticles by Peptide Nucleic Acids in Surface Plasmon Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells, DOI:10.1149/2.006402jss, ECS Journal of Solid State Science and Technology(2014), 査読有

3. S.Yoshioka, T.Mishima, and M.Ihara, The Effect of TiO₂ Microstructure and Introduction of Silver Nanoparticles on Conversion Efficiency of Sb₂S₃ Sensitized Semiconductor Solar Cells, ECS Transaction, 50(51) 33-44 (2013), 査読有
4. K.NAM, H.Hachimura, K.Hirano, M.Ihara, P.Sichanugrist, and M.Konagai, Optical Management by Localized Surface Plasmon of Metal Nanoparticles and Application to a Solar Cell, ECS Transaction, 50(51) 77-90 (2013), 査読有
5. N.Loew, S.Ikenouchi, and M.Ihara, Combination of the Opposing Effects of Silver Nanoparticles and Peptide Nucleic Acids on Dye-Sensitized Solar Cells to Enhance their Respective Positive Influence, ECS Transactions, 41 (6) 211-221 (2011), 査読有
6. Y.Tanaka, H.Hachimura, T.Mishima, and M.Ihara, Plasmon Effect in Si Solar Cells Coated with a Thin Polymer Film Containing Silver or Gold Nanoparticles, ECS Transactions, 33 (17), 81-91 (2011), 査読有
7. N.Loew, S.Ikenouchi, and M.Ihara, Peptide Nucleic Acids in Dye-Sensitized Solar Cells - Functional Component, and Structural Component to Immobilize Silver Nanoparticles, ECS Transactions, 33 (17), 139-150 (2011), 査読有
8. J.Nishida, T.Masuko, Y.Cui, K. Hara, H. Shibuya, M. Ihara, T. Hosoyama, R. Goto, S. Mori, Y. Yamashita, Molecular design of organic dye toward retardation of charge recombination at semiconductor/dye/electrolyte interface: Introduction of twisted -linker, Journal of Physical Chemistry C volume 114, issue 41, pp. 17920 - 17925 (2010), 査読有

[学会発表](計 32 件)

1. 秋田大, Loew Noya, 小松茂弘, Zhang Xiaomei, (三菱化学科学技術センター) 船山勝矢, 弓削哲治, 藤原崇志, 伊原学, 「粒径分布を制御した金ナノ粒子の局

- 在表面プラズモンによる光活性層の吸光度変化」化学工学会第 79 年会 2014 年 3 月 18 日(火)~20 日(木), 岐阜大学柳戸キャンパス
2. 張茜, 吉岡翔平, 伊原学, 「半導体増感太陽電池における p 形半導体のマイクロ構造制御と発電特性の関係」, 化学工学会第 79 年会 2014 年 3 月 18 日(火)~20 日(木)
 3. N.Loew, S.Komatsu, H.Akita, (Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.)K. Funayama, T. Yuge, T. Fujiwara, and M.Ihara, 「TiO₂ As Electron-Extraction-Layer in Reverse Type P3HT/ICBA Organic Solar Cells」 224th ECS Meeting, October 27-November 1, 2013, San Francisco
 4. N.Loew, 小松茂弘, 秋田大, (三菱化学科学技研究センター) 船山勝矢, 弓削哲治, 藤原崇志, 伊原学, 「酸化チタン膜の P3HT/ICBA 逆型有機太陽電池における電子輸送層としての機能」, 電気化学秋季大, 2013 年 9 月 27 日(金)~28 日(土), 東京工業大学大岡山キャンパス
 5. 小松茂弘, 秋田大, N.Loew, 伊原学, 「P3HT/ICBA 有機太陽電池の発電特性と酸化チタン膜の結晶性との関係」, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日(祝)~18 日(水), 岡山大学 津島(東キャンパス)
 6. 吉岡翔平, Zhang Xiaomei, 伊原学, 「Sb₂S₃ 増感半導体太陽電池における光増感材の微細構造と発電特性の関係」, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日(祝)~18 日(水), 岡山大学 津島(東キャンパス)
 7. N.Loew, 小松茂弘, 伊原学, 「P3HT/ICBA 有機太陽電池における構造と光吸収過程」, 電気化学会第 80 回大会, 2013 年 3 月 29 日(金)~31 日(日), 東北大学川内キャンパス
 8. 小松茂弘, N.Loew, 伊原学, 「チタニア膜の構造変化による P3HT/ICBA 有機太陽電池の発電特性への影響」, 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17 日(日)~19 日(火), 大阪大学豊中キャンパス
 9. 山田開理, 南官祐, 鉢村浩徳, 伊原学, 「太陽電池効率向上に向けた表面マイクロ/ナノ構造と金属ナノ粒子による光マネージメント」, 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17 日(日)~19 日(火), 大阪大学豊中キャンパス
 10. S.Yoshioka, T.Mishima, and M.Ihara, 「The Effect of TiO₂ Microstructure and Introduction of Silver Nanoparticles on Conversion Efficiency of Sb₂S₃ Sensitized Semiconductor Solar Cells」, 221th ECS Meeting Honolulu, HI, October 7-12, 2012
 11. K.NAM, H.Hachimura, K.Hirano, M.Ihara, P.Sichanugrist, and M.Konagai, 「Optical Management by Localized Surface Plasmon of Metal Nanoparticles and Application to a Solar Cell」, 221th ECS Meeting Honolulu, HI, October 7-12, 2012
 12. 南官祐, 吉岡翔平, 伊原学, 「ミクロ・ナノクラスター構造化による金属ナノ粒子膜の作成と多接合薄膜太陽電池への応用」, 化学工学会第 44 回秋季大会 2012 年 9 月 19 日(水)~21 日(金) 東北大学川内北キャンパス
 13. 吉岡翔平, 三島崇禎, 伊原学, 「Sb₂S₃ 増感半導体太陽電池における光増感材の pn 接合界面への担持状態と発電特性の関係」, 化学工学会第 44 回秋季大会 2012 年 9 月 19 日(水)~21 日(金) 東北大学川内北キャンパス
 14. N.Loew, 伊原学, 「Interaction of Metal Nanoparticles and TiO₂ during the Introduction into the Photoabsorbing Layer in Plasmonic Dye-Sensitized Solar Cells」, 化学工学会第 44 回秋季大会 2012 年 9 月 19 日(水)~21 日(金) 東北大学川内北キャンパス
 15. N.Loew, 池之内俊, 伊原学, 「ペプチド核酸による表面プラズモン効果を用いた色素増感太陽電池の逆電子移動抑制」, 電気化学会第 79 回大会 2012 年 3 月 29 日(木)~31 日(土) アクトシティ浜松
 16. 南官祐, 鉢村浩徳, 平野和希, 伊原学, 「金属ナノ粒子膜の局在表面プラズモン効果による反射制御と太陽電池への応用」, 化学工学会第 77 年会, 2012 年 3 月 15 日(木)~17 日(土), 工学院大学新宿キャンパス
 17. 吉岡翔平, 三島崇禎, 伊原学, (IMRA EUROPE S.A.S) 勝田洋行, C.Chone, 「Sb₂S₃ 増感半導体太陽電池への銀ナノ粒子の添加と構造評価」, 化学工学会第 77 年会, 2012 年 3 月 15 日(木)~17 日(土), 工学院大学新宿キャンパス
 18. N.Loew, S.Ikenouchi, and M.Ihara, 「Combination of the Opposing Effects of Silver Nanoparticles and Peptide Nucleic Acids on Dye-Sensitized Solar Cells to Enhance their Respective Positive Influence」, 220th ECS Meeting October 9-14, 2011, Boston, MA
 19. H.Hachimura, K.Nam, Y.Tanaka, and M.

- Ihara, 「Fabrication of Composite Nanoporous Si Films with Gold Nanoparticles to Enhance the Efficiency of Silicon Solar Cells」, 220th ECS Meeting October 9-14, 2011, Boston, MA
20. N.Loew, 池之内俊, 伊原学, 「ペプチド核酸による色素増感太陽電池の逆電子移動抑制効果」, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月14日(水)~16日(金), 名古屋工業大学
 21. 三島崇禎, 田中佑宜, 吉岡翔平, (IMRA Europe S.A.S) 勝田洋行, C.Chone, 伊原学, 「湿式半導体太陽電池(TiO₂/Sb₂S₃/CuSCN)における銀ナノ粒子の添加効果」, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月14日(水)~16日(金), 名古屋工業大学
 22. 鉢村浩徳, 南官祐, 田中佑宜, 伊原学, 「金属ナノ粒子/ポーラスシリコン複合太陽電池の作製と局在表面プラズモン効果」, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月14日(水)~16日(金), 名古屋工業大学
 23. 池之内俊, N.Loew, 伊原学, 「色素増感太陽電池における金属ナノ粒子のプラズモン効果とペプチド核酸による距離制御」, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月14日(水)~16日(金), 名古屋工業大学
 24. S.Ikenouchi, K.Taniguchi, Y.Tanaka, K.Hasegawa and M.Ihara, 「Photoabsorption-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells Using Localized Surface Plasmon of Gold Nanoparticles with 16-Mercapto Hexadecanoic Acid」, 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference June 18-24, 2011, Seattle
 25. N.Loew, 池之内俊, 伊原学, 「色素増感太陽電池でのペプチド核酸による内部量子収率の増大およびチタニアと銀ナノ粒子の距離制御」, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月26日(土)~29日(火), 神奈川大学横浜キャンパス
 26. 鉢村浩徳, 田中佑宜, 伊原学, 「太陽電池材料としての金属ナノ粒子/ポーラスシリコン複合材料の作製とその光学特性における局在表面プラズモンの効果」, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月26日(土)~29日(火), 神奈川大学横浜キャンパス
 27. 谷口勝彦, 田中佑宜, 榎本幹男, 長谷川健, 伊原学, 「金ナノ粒子を導入した色素増感太陽電池における光電極内の結合状態の評価と高効化」, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月26日(土)~29日(火), 神奈川大学横浜キャンパス
 28. 池之内俊, N.Loew, 伊原学, 「表面プラズモン効果を利用した色素増感太陽電池におけるペプチド核酸による銀ナノ粒子とチタニア粒子間の距離制御」, 電気化学会第78回大会 2011年3月29日(火)~31日(木) 横浜国立大学
 29. N.Loew, 池之内俊, 伊原学, 「ペプチド核酸による色素増感太陽電池の内部量子収率の増大」, 化学工学会第76年会, 2011年3月22日(火)~24日(木), 東京農工大学
 30. 谷口勝彦, 田中佑宜, 榎本幹男, 長谷川健, 伊原学, 「金ナノ粒子を導入したチタニア光電極の色素増感太陽電池への応用と結合状態の評価」, 2011年3月22日(火)~24日(木), 東京農工大学
 31. 鉢村浩徳, 田中佑宜, 伊原学, 「太陽電池用金属ナノ粒子/ポーラスシリコン複合材料における局在表面プラズモン効果」, 化学工学会第76年会, 2011年3月22日(火)~24日(木), 東京農工大学
 32. 三島崇禎, 田中佑宜, (IMRA EUROPE S.A.S) 勝田洋行・Chone C, 伊原学, 「銀ナノ粒子による局在表面プラズモンの利用を目指した湿式半導体太陽電池の検討」, 化学工学会第76年会, 2011年3月22日(火)~24日(木), 東京農工大学
- 〔図書〕(計4件)
1. 伊原学, 第3世代としてのプラズモニック太陽電池-色素増感太陽電池に金属ナノ粒子の局在表面プラズモンを利用-」, ナノ学会発行「ナノ学会会報」Vol.10 No.2 P75-P78 (2012)
 2. 伊原学, 「プラズモニクスによる色素増感太陽電池の高効率化」, 応用物理学会発行「応用物理」, 第80巻 第9号 2011年9月10日発行 P803-P807
 3. 伊原学, 「プラズモニック太陽電池---金属ナノ粒子を使った太陽電池の高効率化---」, ケイ素化学協会発行「ケイ素化学協会誌」, 2011年28号 平成23年10月発行 P14-P19
 4. 伊原学, 「プラズモニクス-光・電子デバイス開発最前線」, 第5章「太陽電池」第2節「表面プラズモンによる色素増感太陽電池の高効率化」, エヌ・ティー・エス発行, 2011年8月24日, P225-P235
- 〔産業財産権〕
出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ihara/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊原 学 (IHARA MANABU)

東京工業大学・理工学研究科化学専攻・准教授

研究者番号：90270884

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 協力研究者

NOYA LOEW (NOYA LOEW)

東京工業大学・理工学研究科化学専攻・研究員