

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 21 日現在

機関番号：57103

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560899

研究課題名(和文) 低温プラズマ・イオン注入処理による高効率有機太陽電池の研究開発

研究課題名(英文) Research and Development of High-efficiency Organic Photovoltaic Cells Using by (Low-temperature Plasma/Ion-implantation) Combined Treatment

研究代表者

山根 大和 (YAMANE, Hirokazu)

北九州工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：70332096

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、化学的処理法であるゾルゲル法と物理的処理法である低温プラズマ処理法やイオン注入法を用いたカチオンとアニオンのコドーピング処理により、半導体酸化ナノ粒子の表面をナノ表面・界面構造制御する技術と表面バンド構造を改善する技術を開発した。開発した技術によって、(無機/有機)複合材料における無機物質(半導体酸化ナノ粒子)の表面・界面ナノ構造及び表面バンド構造が有機分子(色素)との間の電子移動・拡散に及ぼす関係を解明し、光電変換特性を向上させるための表面バンド構造の最適化を図ることを検討した。最適化した(低温プラズマ/イオン注入)複合処理によって色素増感太陽電池の高効率化を検討した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a novel technique to improve the surface band structure and to control the nanosurface and interface structure of semiconductor oxide nanoparticles by codope processing of the cation and the anion using the sol-gel method that was a chemical treatment method and the low-temperature plasma treatment method and the ion-implantation that were a physical treatment method. By the developed technique, we clarified the effects of the surface and interface nanostructure and surface band structure of the inorganic matter (semiconductor oxide nanoparticles) in the (inorganic/organic) composite material on the electronic movement and diffusion between the semiconductor oxide electrodes and organic molecules (dyes). Also, we examined to optimize the surface band structure to improve a photoelectric conversion characteristic of the cells. It was tried to examine the high efficiency of the dye-sensitized solar cells by the optimized combined treatment.

研究分野：工学

キーワード：表面・界面 太陽電池 ナノ材料 高効率太陽光発電材料・素子 プラズマ加工

1. 研究開始当初の背景

環境・エネルギー問題を解決するために、太陽光の有効利用として太陽電池についての研究開発が盛んに行われている。特に色素増感太陽電池は、材料が安価であり作製に大掛かりな設備を必要としないことから、低コストの次世代太陽電池として注目されている。1991年に登場した色素増感太陽電池は、従来のシリコン型太陽電池に比べ製造コストが極端に低いことが特徴で、携帯型太陽電池としての実用化にも大きな期待が高まっている。しかしながら、現在まで光電変換効率(η)の低さ(12.3%EPFL 2009年)が課題となっており更なる開発が求められている。これまでの色素増感太陽電池における本提案者の研究成果として、酸化チタン電極への低温プラズマ処理やアニオン(窒素)ドーブ処理によって、色素吸着量や酸化チタンの電子構造が変化し、酸化チタン内部のキャリアが増大することが確認されており、それによって短絡光電流(J_{sc})が増大する結果が得られている。しかしながら、窒素イオン注入処理では開放端電圧(V_{oc})が微減する問題点の確認されている。一方、酸化チタン電極にカチオン(ジルコニウム等を検討)をドーブすると開放端電圧が増大することが期待される。色素増感太陽電池の更なる高効率化のためには短絡光電流と開放端電圧の両方を増大させる必要がある。色素増感太陽電池の更なる高効率化のためには J_{sc} と V_{oc} の両方を増大させる必要がある。

2. 研究の目的

本研究では色素増感太陽電池の高効率化のために、化学的処理法であるゾルーゲル法と物理的処理法である低温プラズマ処理法やイオン注入法を用いたカチオンとアニオンのドーブ処理技術の開発によって、半導体酸化チタンナノ粒子の表面をナノ表面・界面構造制御する技術と表面バンド構造を改善する技術を開発する。開発する技術によって、(無機/有機)複合材料における無機物質(半導体酸化チタンナノ粒子)の表面・界面ナノ構造及び表面バンド構造が有機分子(色素)との間の電子移動・拡散に及ぼす関係が解明され、光電変換特性を向上させるための表面バンド構造の最適化を図ることを検討する。最適化した(低温プラズマ/イオン注入)複合処理によって短絡光電流(J_{sc})と開放端電圧(V_{oc})の両方を増大させ色素増感太陽電池の高効率化を検討する。

3. 研究の方法

カチオンの添加率を任意の割合とし、ゾルーゲル法により作製した酸化チタン(TiO_2)ペーストをFTO透明電極に塗布(3層)、焼成(773K, 30min)することで電極を作製した。調製した電極に、イオン注入装置付き低温プラズマ装置を使用してアニオン(N)イオン注入処理を行った。作製した電極をN719色

素溶液($3.0 \times 10^{-4}M$)に24h浸漬した後、太陽電池を組み立て、光学フィルターにより照度 $100mW \cdot cm^{-2}$ とした500Wキセノンランプを用いて電流-電圧(I-V)特性評価を行った。電池の作製に伴い、紫外-可視(UV-Vis)吸収スペクトル測定、X線電子分光分析(XPS)等各種解析を行った。

(カチオン/アニオン)ドーブ処理によって調製されたチタニア電極を使用して作製した太陽電池の光学特性を評価することで光電変換効率の向上のメカニズムを詳細に検討する。提案者は2つの観点からバンド構造制御を行った。1つはチタニア伝導帯準位の上昇、もう1つは伝導帯の下方、すなわちポジティブ側にドナー準位を形成させることである。まずチタニア伝導帯の上昇は、開放端電圧を上昇させるためである。またドナー準位として、①ドナー準位の電子は熱または光吸収エネルギーによりチタニア伝導帯に励起される、②チタニア伝導帯に励起電子を与えた状態で、色素からの励起電子を受け取り、①と同様にこの励起電子はチタニア伝導帯に励起する、という2つの作用の発現がある。したがって作用①によりチタニア電極中の電子濃度が高くなり、光電流を増大させ、さらに作用②を有効に活用するためにドナー準位を制御できれば、現状の色素のLUMO準位よりもポジティブ側に位置する色素も使用可能となる。

4. 研究成果

平成24年度の研究実施計画として以下の項目を実施した。

「試験項目」：①各種カチオン(Ta^{5+} , Hf^{4+})ドーブ処理の検討 「試験内容」：酸化チタン(TiO_2)電極へのカチオンドーブ処理は化学的処理法であるゾルーゲル法によって行った。数種類のカチオンドーブ処理により開放端電圧(V_{oc})の増大を検討した。Taを添加したセルの場合に開放端電圧(V_{oc})が増大することが確認された。Hf添加量増加に伴う J_{sc} の増大が確認された。また、開放端電圧(V_{oc})の顕著な変化は確認されなかった(Fig. 1)。

「試験項目」：②(カチオン/アニオン)ドーブ

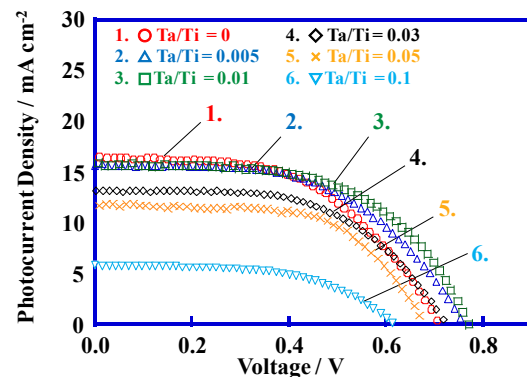


Fig.1 I-V curves of dye-sensitized solar cell based on the TiO_2 electrodes prepared by Ta doping.

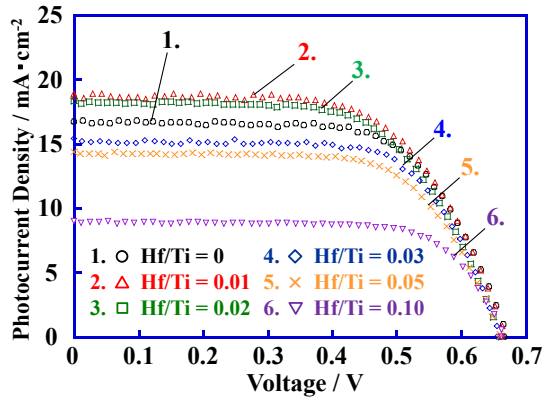


Fig.2 I-V curves of the dye-sensitized solar cells based on the TiO₂ electrodes prepared by the Hf doping.

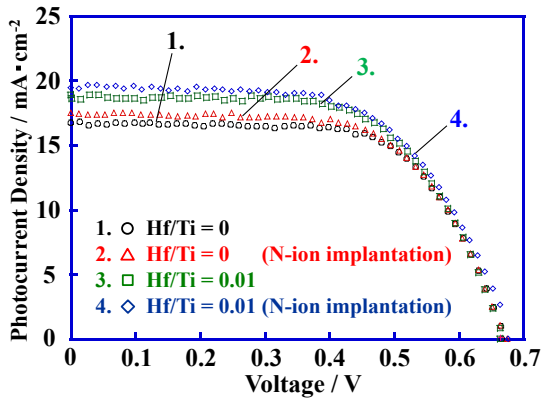


Fig.3 I-V curves of the dye-sensitized solar cells based on the Hf-doped TiO₂ electrodes prepared by the N ion-implantation.

プ処理の検討 「試験内容」: カチオン (Ta⁵⁺, Hf⁴⁺) ドープ前処理した後 (Fig. 2)、アニオンドープ後処理によって開放端電圧 (V_{oc}) 及び短絡光電流 (J_{sc}) の増大を検討した。アニオンドープ後処理には窒素 (N) ドープを行った。Nイオン注入処理後は短絡光電流 (J_{sc}) の増大が確認された (Fig. 3)。これまでの研究 (平成17~24年度) から、チタニアの伝導帯準位の上昇については、チタニアにカチオンをドーピングすることにより、チタニアの伝導帯準位のネガティブシフトを起こすことを明らかにしており、すでに手がかりを得ている。チタニア電極への窒素ドーピングにより、光電流が増大し、この原因としてチタニア伝導帯のポジティブ側にドナー準位として酸素欠陥準位が形成し、チタニア電極中の電子濃度が増大するためと考えている。

平成25年度の研究内容として以下の3項目を実施した。「試験項目」①各種カチオン (Y^{3+}) ドープ処理を検討した。酸化チタン (TiO₂) 電極へのカチオンドープ処理は化学的処理法であるゾルゲル法によって行った。数種類のカチオンドープ処理により開放端電圧 (V_{oc}) の増大を確認した。「数値目標」であった0.1V増 (10%増) を達成した。「試験

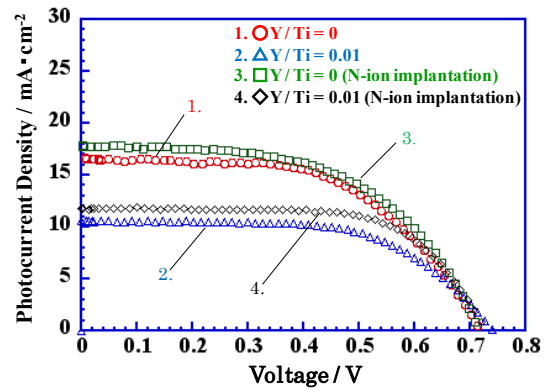


Fig.4 I-V curves of dye-sensitized solar cell based on the Y-doped TiO₂ electrodes prepared by N-ion implantation.

項目」②(カチオン/アニオン)コドープ処理を検討した。カチオン (Y^{3+}) ドープ前処理した後、アニオンドープ後処理によって開放端電圧 (V_{oc}) 及び短絡光電流 (J_{sc}) の増大を検討した。アニオンドープ後処理には窒素 (N) ドープを行った (Fig. 4)。「試験項目」③ (低温プラズマ/イオン注入) 複合処理の量子力学計算による電子構造解析を試みた。量子力学計算 (ハード・ソフト共に現有設備) による電子構造解析を行い、実験で求めた半導体表面バンド構造と比較検討した。半導体表面構造と表面バンド構造との関係を明らかにすることにより、半導体の表面バンド構造制御技術を確認する知見を得た。

平成26年度の研究実施計画として以下の2項目を実施した。「試験項目」: ①(カチオン/アニオン)コドープ処理の最適化を検討した。カチオン (Ta⁵⁺, Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Y³⁺) ドープ前処理した後、アニオンドープ後処理によって開放端電圧 (V_{oc}) 及び短絡光電流 (J_{sc}) の増大を検討した。アニオンドープ後処理には窒素 (N) ドープを行った。「試験項目」: ②色素の分子設計を検討し、ドープチタニア電極のドナー準位に最適化した長波長光吸収色素の選択及び開発を行い、バンド構造制御チタニア電極との組合せにより変換効率の向上を目指した。

本研究では、化学的処理法であるゾルゲル法と物理的処理法である低温プラズマ処理法やイオン注入法を用いたカチオンとアニオンのコドープ処理により、半導体酸化チタンナノ粒子の表面をナノ表面・界面構造制御する技術と表面バンド構造を改善する技術を開発した。開発した技術によって、(無機/有機) 複合材料における無機物質 (半導体酸化チタンナノ粒子) の表面・界面ナノ構造及び表面バンド構造が有機分子 (色素) との間の電子移動・拡散に及ぼす関係を解明し、光電変換特性を向上させるための表面バンド構造の最適化を図ることを検討した。最適化した (低温プラズマ/イオン注入) 複合処理によって色素増感太陽電池の高効率化を検討した。本研究で開発したチタニアなどの半導体酸化チタン表面・界面のナノ構造制御技術は、広範な半導体分野

における新規な表面・界面ナノ構造制御技術として発展することが期待される。

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 2 件)

- ① Shinji Shindo and Hirokazu Yamane, “Peptide Addition Effect of the Active Layer Precursor Solution Containing Poor Solvent on Photoelectrochemical Characteristics of the Thin Film Organic Photovoltaic Cells”, *The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2014 (WCPEC-6 2014) Technical Digest (6WePo. 2. 1)* p. 887-888, (2014).
- ② Koichi Teraoka, Kazuya Yamamoto, Tatsuhiko Sonoda, Hirokazu Yamane & Kenji Yamada, “Preparation of Organic Photovoltaics Using the Sensitizing Effect of Quantum Dots”, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **600(1)**, p. 146-151(2014).

[学会発表] (計 21 件)

- ① S. Shindo and H. Yamane, “Peptide Addition Effect of the Active Layer Precursor Solution Containing Poor Solvent on Photoelectrochemical Characteristics of the Thin Film Organic Photovoltaic Cells”, *The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2014 (WCPEC-6 2014)*、6WePo. 2. 1(2014).
 - ② 河原麻世、山崎康寛、長村利彦、山根大和、“(赤-黄)波長変換光アップコンバージョン色素系の構築 Construction of Photon Upconversion System with the Red - Yellow Wavelength Conversion Function”、2014年光化学討論会 2014年10月11日(土)～13日 北海道大学札幌キャンパス 工学部 および フロンティア応用科学 (FCC) 研究棟、1C20(2014).
 - ③ 進藤慎司、中村裕之、山田憲二、山根大和、“有機薄膜太陽電池の光電気化学特性に及ぼす活性層調製溶液の貧溶媒添加効果 Poor Solvent Addition Effect of the Active Layer Preparation Solution on Photoelectrochemical Characteristics of the Thin Film Organic Photovoltaic Cells”、第51回化学関連支部合同九州大会講演予稿集 2014年6月28日(土)、EC-6-055, p. 178(2014).
 - ④ 安倍聡彦、山根大和、“色素増感太陽電池の光電気化学特性に及ぼす (Ta/N) コドープ効果 Effects of (Ta/N) Codoping on Photoelectrochemical Characteristic of Dye-sensitized Solar Cells”、第51回化学関連支部合同九州大会講演予稿集 2014年6月28日(土)、EC-6-054, p. 178(2014).
 - ⑤ 阿比留健太郎、山根大和、“色素増感太陽電池の光電気化学特性に及ぼす (Y/N)
- ⑥ 谷口竜也、河原麻世、安野実恵、山崎康寛、長村利彦、山根大和、“フタロシアニン誘導体色素を用いた光アップコンバージョン色素系の構築 Construction of Photon Upconversion System using the Phthalocyanine Derivative Dye”、第51回化学関連支部合同九州大会講演予稿集 2014年6月28日(土)、PC-4-035, p. 107(2014).
 - ⑦ 河原麻世、山崎康寛、長村利彦、山根大和、“(赤-黄)波長変換機能を示す光アップコンバージョン色素系の構築 Construction of Photon Upconversion System indicating the (Red - Yellow) Wavelength Conversion Function”、第51回化学関連支部合同九州大会講演予稿集 2014年6月28日(土)、PC-4-034, p. 107(2014).
 - ⑧ 進藤慎司、山根大和、“(活性層にペプチドを添加した有機薄膜太陽電池の光電気化学特性 Photoelectrochemical Properties of the Thin Film Organic Photovoltaic Cells with Addition Peptide in the Active Layer”、日本化学会第94春季年会(2014)講演予稿集 2014年3月27日(木)～30日(日) 名古屋大学 東山キャンパス、3H2-13(2014).
 - ⑨ 安倍聡彦、山根大和、“(Ta/N) コドープによる色素増感太陽電池の高効率化 Improvement of Photoelectric Conversion Efficiency of Dye-sensitized Solar Cells by (Ta/N) Codoping Treatment”、日本化学会第94春季年会(2014)講演予稿集 2014年3月27日(木)～30日(日) 名古屋大学 東山キャンパス、3H2-14(2014).
 - ⑩ 阿比留健太郎、山根大和、“(Y/N) コドープによる色素増感太陽電池の高効率化 Improvement of Photoelectric Conversion Efficiency of Dye-sensitized Solar Cells by (Y/N) Codoping Treatment”、日本化学会第94春季年会(2014)講演予稿集 2014年3月27日(木)～30日(日) 名古屋大学 東山キャンパス、3H2-15(2014).
 - ⑪ 進藤慎司、中村裕之、山田憲二、山根大和、“ペプチド添加有機薄膜太陽電池の光電気化学特性 Photoelectrochemical Characteristic of the Thin Film Organic Photovoltaic Cells with Peptide”、第50回化学関連支部合同九州大会講演予稿集、2_4. 068, p. 149(2013).
 - ⑫ 河原麻世、長村利彦、山根大和、“高い上方エネルギー変換機能を示す光アップコンバージョン系の構築 Construction of Photon Upconversion System having a High Upward Energy Conversion Function”、第50回化学関連支部合同九州大会講演予稿集、2_1. 025,

p. 107(2013).

- ⑬ 安倍聡彦、中村裕之、山田憲二、山根大和、“(Ta/N) コドープ処理による色素増感太陽電池の高効率化 Improvement of Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells by (Ta/N) Codoping”、第50回化学関連支部合同九州大会講演予稿集、2_4.067, p. 149(2013).
- ⑭ 阿比留健太郎、中村裕之、山田憲二、山根大和、“(Y/N) コドープ処理による色素増感太陽電池の高効率化 Improvement of Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells by (Y/N) Codoping”、第50回化学関連支部合同九州大会講演予稿集、2_4.061, p. 148(2013).
- ⑮ 阿比留健太郎、中村裕之、山田憲二、山根大和、“(Y/N) コドープ処理による色素増感太陽電池の光電気化学特性 Photoelectrochemical Characteristic of the Dye-sensitized Solar Cells by (Y/N) Codoping”、電気化学会第80回大会講演要旨集、487 2013年3月。
- ⑯ 安倍聡彦、中村裕之、山田憲二、山根大和、“(Ta/N) コドープ処理による色素増感太陽電池の光電気化学特性 Photoelectrochemical Characteristic of the Dye-sensitized Solar Cells by (Ta/N) Codoping”、電気化学会第80回大会講演要旨集、488 2013年3月。
- ⑰ 進藤慎司、中村裕之、山田憲二、山根大和、“(有機ナノ粒子を添加した有機薄膜太陽電池の光電気化学特性 Photoelectrochemical Characteristic of the Thin Film Organic Photovoltaic Cells with Organic Nanoparticles added”、電気化学会第80回大会講演要旨集、488 2013年3月。
- ⑱ M. Sugimoto, H. Nakamura, K. Yamada, and H. Yamane, “Molecular Weight Dependence of P-Type Semiconductive Polymer on High Efficiency Thin Film Organic Photovoltaic Cells”, *PRiME 2012 in Honolulu, Hawaii* (October 7-12, 2012), **Symposium**:A1, # 53.
- ⑲ Hirokazu YAMANE, Mitsuru TATEISHI, Hiroyuki NAKAMURA, and Kenji YAMADA, “High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells using Polymer-grafted TiO₂ Nanoparticles”, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2012)*, PA15, p. 62(2012).
- ⑳ Hirokazu YAMANE, Issei OHTANI, Hiroyuki NAKAMURA, and Kenji YAMADA, “High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells by (Hf/N) Codoping Treatment”, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2012)*, PA14, p. 61(2012).
- ㉑ T. Okada, K. Yamamoto, T. Sonoda, H. Yamane, K. Yamada, “Effects of

Sensitizers on Solar Energy Conversion in P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Solar Cell”, *Abstracts of The First International Conference on Photocatalysis and Solar Energy Conversion: Development of Materials and Nanomaterials* (Daejeon, Korea) Daejeon Convention Center (DCC), Daejeon, South Korea, May 29 - 31, 2012, 31(2012).

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0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 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等
<http://w3-chem.kct.ac.jp/~hyamane/SiteYamaneLab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山根 大和 (YAMANE, Hirokazu)

北九州工業高等専門学校・教授

研究者番号：70332096

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者