研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 5 年 6 月 1 3 日現在

機関番号: 22604

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2018~2022

課題番号: 18K04730

研究課題名(和文)三次元的配置による高変換効率を持つ色素/プラズモニック増感太陽電池の開発

研究課題名(英文)Development of three-demensinal dye/plasmonic sensitized solar cell with high conversion efficiency

研究代表者

芝本 幸平 (Shibamoto, Kohei)

東京都立大学・理学研究科・助教

研究者番号:50457834

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文):本研究課題において、申請者は自ら開発した金ナノ粒子の超高秩序二次元配列体の形成を利用し、その配列体を太陽電池基板上に作製することにより高効率な太陽電池発電効率を実現するために研究を行った。その結果、金ナノ粒子の孤立系超高秩序二次元配列体の表面プラズモン吸収波長の500-550nmおよび650-750nmと、他の吸収帯を持つ色素を組み合わせることで可視光領域において広い範囲で太陽光発電を確認 することができた。また、これらの作製基板を複数回反射させることにより、可視光の吸収率を向上させること でさらに発電効率が向上できる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 原発事故により我が国のエネルギー事情は大きく変化を遂げてしまったが、クリーンエネルギーである太陽光発 電はその変化を乗り越えられるほどに可能性を秘めている。本研究では、現状では太陽光の利用可能な波長に制 限がある太陽光発電の効率を上げるために、表面プラズモン励起や色素を利用することにより太陽光の利用可能 波長領域の拡大に努め、我が国のエネルギー事情に一石を投じると考えている。

研究成果の概要(英文): In this project, we had developed efficient solar cell substrates using ultra-highly orderd two-dimensional array of gold nanoparticles, which had already been developed in previous studies. Combination of surface plasmon absorbance (500-550 nm and 650-700 nm) of highly orderd two-dimensional array of gold nanoparticles and dye molecule absorbance leads to effective utilization of sunlight with high efficiency. Furthermore, we showed a possibility of further improving of these developed solar cell substrates by multipled reflection of sunlight.

研究分野: ナノテクノロジー

キーワード: 太陽電池 表面プラズモン励起 ナノ薄膜 疑似太陽光 色素増感

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1.研究開始当初の背景

太陽電池は大別して、Si 系、化合物系、有機系の3つに分類される。住宅の屋根に設置されている太陽電池は、変換効率20%にも達するSi 系単結晶パネルで市場の9割を占める。一方で、コストを度外視した場合、結晶Si の弱点をカバーする化合物多接合型が開発されており、2接合集光型で34%、3接合集光型で44%、4接合集光型で46%を達成している。有機系は、軽量で大型化可能かつフレキシブル性が優れているため、地上設置とは異なるビルの壁面など様々な設置の多様性が見込まれている。しかし、現状では市販レベルで10%程度となり、他の太陽電池に水をあけられている。

一方で申請者は有機系である色素増感太陽電池(DSC)と高い光増強効果で知られる表面プラズモン(SP)材料を融合させた SP-DSC の開発とその詳細な増強機構の原理解明を継続してきた。

太陽電池の設置がここ数年の激増と将来的な莫大な設置を踏まえると、Si 系や化合物系だけでは生産面で限界を迎える可能性がある。また、それに伴う反射光被害の激増にも対応する必要がある。しかし、2017年時点では他の主要発電よりコストパフォーマンスが悪い。従って、安価で豊富な資源で作製できる有機系太陽電池の高変換効率化と反射ロスがなくなるほどの太陽光の取込み効率の向上が、将来的に必要不可欠な技術要素の一つだと考えられる。

2.研究の目的

本申請課題では、太陽光に含まれる各波長成分に対応する SP-DSC を三次元的に配置することで太陽電池間での多重反射を誘起し、投入される太陽光の全波長領域をできるだけエネルギー変換できる SP-DSC の作製に挑戦する。

3.研究の方法

経産省が2030年までに7円/kWhという目標を掲げており、その目安となるのが変換効率50%である。本研究課題では、その理論変換効率50%に到達する可能性を示すことが大目標となる。その目標を達成するためのいくつかの研究ステップとその研究方法を説明する。

高変換効率化のために光が吸収できる領域(数 10~数 100nm)と同程度の薄層 Ti02 太陽電 池膜を保有する特許技術を用いて作製する。

既に構築してある白色光源の分光システムを用いて、単色化した光線を照射することで各 波長における TiO2 粒子太陽電池の変換効率を測定する。

DSC において代表的な N3 色素や Ru 系色素を始めとした報告例のある色素を、網羅的に各波長における各 DSC の変換効率を測定し、データベース化する。また、効果的な電子移動可能な色素の吸着方法に関する特許は保有している。

形状や長軸 / 短軸比で SP 共鳴波長を制御した金ナノ粒子や金ナノロッドを DSC 上に、申請者が特許保有する精密な非接触二次元配列を用いて均一に展開する。SP 剤が与える増感効果と色素への光増強効果との関連性を検証する。

二枚の Ti 02 粒子太陽電池をある一定の距離で並行にし、上部から太陽光が導入された場合の光路を、導入角度と底面に配置する反射鏡の角度ごとにシミュレートし、各ポジションにおける反射頻度を算出する。

~ のデータベース化した情報から各波長において最も変換効率の高い SP-DSC 系を決定し、 で算出したデータのもと一枚の太陽電池に太陽光スペクトルになぞらえて配置する。

SP-DSC の作製面積、電池間の距離、電解質の種類(最初はヨウ素/ヨウ化カリウム) 対極の配置など、変換効率に直結するパラメータと外部への太陽光の反射率の最適化を行う。

①~ において最も遂行難易度が高い が滞った場合、 で得られたデータベースを利用しつつ共生させる増感剤を減らして対応する。

4. 研究成果

初年度は、酸化チタンナノ薄膜を作製し、ベースとなる太陽電池の性能を発揮できるかの検証である。この項目に関しては、すでに多数の報告例がありその検証であるため、特に問題なく遂行した。次に、作製した電池性能の波長依存性を取得するための光学系の構築を行った。疑似太陽光の購入から納入までの時間的なロスがあったものの、既に疑似太陽光から任意の波長を抽出し、作製した太陽電池へ任意の強度で照射できる光学系の構築を終了した。また、太陽電池性能を取得するための電流電圧特性が得られるシステムの構築にも着手した。次に、金ナノ粒子や色素を酸化チタン膜表面に吸着展開することで、吸収できる光量を増幅し、太陽電池性能を向上させるためのデータベース作りに着手した。

申請書では二年目においてまずは、形状の異なるナノ粒子を表面プラズモン励起剤として導入することである。本項目は、既に薄膜の作製には成功しており、おおむね順調に太陽電池作成に向けて進んでいる。次に、二枚の太陽電池を並行して配置することでその間に光照射された光の反射特性を評価することである。既に、疑似太陽光からの波長抽出をおえており、順次光導入を予定している。本項目をおおむね順調に進行している。次に、実際の太陽電池としての評価を行う項目であるが、これは研究機関全体において行っている項目でもあるため、特に問題がないと考えている。また、初年度において実施された研究項目においてさらなる昇華を目指すため、条件の再検討も行っている。

三年目は本来は事業最終年度となる予定でしたが、コロナの影響で思うように実験の準備が整わず、延長するに至った。そのため、これまでに構築してきた、疑似太陽光の任意抽出可能なシステムの再構築と、これまでに作製してきた太陽電池の高精度化に努めてきた。幸いにして、上述の項目を行うにあたっては、現状として最善を尽くしてきたので、最終年度に向かっての進捗は最低限行うことができた。

四年目もコロナ禍の影響と、また本研究課題の研究施設の電源供給に重大なトラブルが発生したことにより実験システムの構築や改良ができない状況に陥った。現在は、最低限の電源供給が可能になったことで、実験システムの検討や改良が可能になった。

最終年度は、粒子径数 10 ナノメートルから 100 ナノメートル程度の金属ナノ粒子を高秩序に二次元配列化し、その分光特性および太陽電池への応用可能性に関して論文を投稿した。その結果、ACS Omega(2022, 7, 49, 44711-44719)誌に採択された。本課題の太陽電池開発において可視光領域の光吸収特性とその吸収した光エネルギーの損失が非常に重要な要素となるが、本論文では通常の孤立系の金ナノ粒子(吸収領域は 520 ナノメートル付近で表面プラズモンによる高効率吸収特性)では発現しない長波長領域(600 ナノメートルから 700 ナノメートル付近で表面プラズモンの配列効果によるもの)の光吸収特性がその二次元配列効果によって確認され、その特性を光センシングという形でその光エネルギーの利用性を議論した。本課題ではコロナの影響で途中研究が滞り延長期間を設けて遂行したが、最終年度において太陽電池の光受光基板の作製に目途が付くことで一定の成果をあげられたと考える。実際、金ナノ粒子の表面プラズモン吸収が太陽電池の発電効率を上昇させることは確認しているため、本課題では金ナノ微粒子の化学的安定性と、超高秩序かつ非接触二次元配列体の超高広帯域の可視光吸収特性、さらに色素で補完することで高効率な発電効率を目指す上で、その基板作製は次につながる基板開発となった。本課題における三次元化についてはその吸収特性を検証している最中であり、成果がまとより次第論文という形で公表する予定である。

以下に投稿した論文を列挙する。

- 1. Fujita Takashi, Ishida Tamao, Shibamoto Kohei, Honma Tetsuo, Ohashi Hironori, Murayama Toru, Haruta Masatake, "CO Oxidation over Au/ZnO: Unprecedented Change of the Reaction Mechanism at Low TemperatureCaused by a Different O2 Activation Process", ACS Catalysis, 9, 8364-8372 (2019), DOI:10.1021/acscatal.9b02128
- 2. Shibamoto Kohei, Furuya Daisuke, Fujita Takashi, "Ablation controlled laser desorption/ionization mass spectrometry by using improved transmission geometry". *Chemical Physics Letters*, **738**, 136892, (2020), DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136892
- 3. Takashi Fujita and Kohei Shibamoto, "Formation and Characterization of 2D Closely Packed Arrays of Bare Gold Nanoparticles without Aggregation", *ASC Omega*, 7, 44711-44719, (2022), DOI: 10.1021/acsomega.2c04032

5 . 主な発表論文等

「雑誌論文 〕 計3件(うち杏誌付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

〔雑誌論文〕 計3件(うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)	
1.著者名	4.巻
Fujita Takashi, Ishida Tamao, Shibamoto Kohei, Honma Tetsuo, Ohashi Hironori, Murayama Toru,	9
Haruta Masatake	
2.論文標題	5 . 発行年
CO Oxidation over Au/ZnO: Unprecedented Change of the Reaction Mechanism at Low Temperature	2019年
Caused by a Different O2 Activation Process	2010—
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS Catalysis	8364 ~ 8372
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	<u></u> - 査読の有無
10.1021/acscatal.9b02128	有
オープンアクセス	国際共著
	国际共有
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	-
4 540	1 4 44
1 . 著者名	4 . 巻
Shibamoto Kohei, Furuya Daisuke, Fujita Takashi	738
A A A TOTAL	_ 7/
2.論文標題	5.発行年
Ablation controlled laser desorption/ionization mass spectrometry by using improved	2020年
transmission geometry	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemical Physics Letters	136892 ~ 136892
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1016/j.cplett.2019.136892	有
オープンアクセス	国際共著
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	-
1. 著者名	4 . 巻
Takashi Fujita and Kohei Shibamoto	7
Takashi Tujita ahu kolet shibahoto	•
2.論文標題	5.発行年
Formation and Characterization of 2D Closely Packed Arrays of Bare Gold Nanoparticles without	2022年
Aggregation	2022+
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ASC Omega	44711-44719
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	<u> </u>
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
10.1021/acsomega.2c04032	有
 オープンアクセス	国際共著
	国际共者
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	-

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6 研究組織

6	_0 . 饼光組織			
	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	

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------