

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14074

研究課題名(和文)可視光透過-赤外吸収プラズモンナノ粒子を用いた透明太陽電池への展開

研究課題名(英文)Development of transparent solar cells using plasmonic nanoparticles

研究代表者

川脇 徳久(Kawawaki, Tokuhisa)

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・助教

研究者番号：60793792

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):可視光を透過し、赤外域にプラズモンに基づく強い光吸収を示す半導体プラズモニックナノ粒子(ITO, CuS)を合成する。さらに、半導体プラズモニックナノ粒子からバルク半導体・金属への『プラズモン誘起電荷分離現象』を実証する。最終的に、高い透明性とエネルギー変換効率を有したプラズモン透明太陽電池を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体プラズモニックナノ粒子は、バルク半導体とのp-n接合によるバンドエンジニアリングによって、電荷再結合の抑制が期待できる。また、近赤外領域だけに光吸収をもつ半導体プラズモニックナノ粒子を光吸収層として用いると、可視光域を完全に透明化した太陽電池の作製が可能となる。これにより、従来のナローバンドギャップ赤外太陽電池にはあり得ないプラズモニックナノ粒子特有の光電気化学デバイスの創製が可能となる。高い可視光透明性と赤外光を光電変換可能な太陽電池が実現できれば、車や建物の窓ガラス・スマートフォンなど設置可能な面積が飛躍的に拡大し、大きな市場価値が望める。

研究成果の概要(英文):We synthesized semiconductor plasmonic nanoparticles that transmit visible light and show strong plasmon-based light absorption in the infrared region. Furthermore, we will demonstrate the "plasmon-induced charge separation" phenomenon from semiconductor plasmonic nanoparticles to bulk semiconductors. Finally, we developed plasmonic transparent solar cells with high transparency and energy conversion efficiency.

研究分野：光電気化学

キーワード：プラズモン

### 1. 研究開始当初の背景

太陽電池や光触媒などの光電変換材料は、「ショットキー接合による整流性を利用した電荷分離効率の向上」や「低バンドギャップ化による可視光利用」など、『*n-p*型不純物半導体を用いたバンド理論』に基づくデバイス設計が中心となって発展してきた。その中で、赤外光は太陽光エネルギーの大きな割合を占めるが、赤外光を積極的に利用すると光電変換効率が低下するという大きな問題があった。これは、低エネルギー光(赤外光)を吸収できるナローバンドギャップ半導体を用いると、光電圧が低下してしまうためである。そのため、赤外光を利用した太陽光発電は、可視光を中心とした従来型の太陽電池を超えるための新たなブレークスルーを必要としていた。本研究は、通常のバンド間遷移に伴う光吸収とは異なる局在表面プラズモン共鳴(LSPR)という現象を利用した光電変換材料を提案する。特に、半導体プラズモニックナノ粒子を利用すると、可視光を透過し、赤外光だけを光電変換に用いた透明太陽電池の作製が可能となる。従来用いられてきたバンド理論に基づく光吸収を示すナローバンドギャップ半導体では、このような透明性と赤外光の光電変換は両立し得ないものである。

### 2. 研究の目的

可視光を透過し、赤外域にLSPRに基づく強い光吸収を示す半導体プラズモニックナノ粒子を合成する。さらに、半導体プラズモニックナノ粒子からバルク半導体・金属への『プラズモン誘起電荷分離現象』を実証する。最終的に、高い透明性とエネルギー変換効率を有したプラズモン透明太陽電池を開発することを目的とする。

### 3. 研究の方法

研究は大きく分けて3段階のステップを進める。

1) 近赤外領域に光吸収を示す半導体プラズモンナノ粒子の合成  
 これまでに、中心波長がそれぞれ1100、1800 nmのCuSおよびITO半導体プラズモンナノ粒子の液相合成に成功している(図1)。しかし、最も高い太陽電池特性が得られるのはバンドギャップ約1.2-1.4 eV (= 1000 - 860 nm)であるため、人間の視認スペクトルと重ならないような狭い線幅を有し、より短波長にLSPR波長をもつ半導体プラズモンナノ粒子を合成する。

2) 半導体プラズモンナノ粒子 - バルク半導体・金属間の電荷分離の実証  
 赤外域におけるプラズモン誘起電荷分離現象に適した伝導帯(CB)・価電子帯(VB)・フェルミ準位(EF)をもつキャリア輸送材料を用い、1)で合成した半導体プラズモンナノ粒子を用いてバルク半導体・金属への電荷移動を実証する。具体的には、過渡吸収測定によって、半導体プラズモンナノ粒子から電極への電荷移動メカニズムを物性面から評価する。異なる伝導帯位置やフェルミ準位をもつプラズモンナノ粒子やバルク半導体・金属を用いて、LSPR由来のフリーキャリア注入に基づく光吸収量を比較し、プラズモンによる励起電荷がもつエネルギーを定量することで、半導体プラズモンナノ粒子からバルク半導体・金属への電荷移動を実証する。また、酸化還元対( $S^{2-}/S^{-}$  (-0.55 V vs. NHE),  $I^3-/I^{-}$  (+0.42 V vs. NHE), triethanolamine(TEOA)/TEOA<sup>+</sup>(+1.07 V vs. NHE), ethylenediamine-tetraacetic acid(EDTA)/EDTA<sup>+</sup>(+1.17 V vs. NHE)など)を含む電解液中で、半導体プラズモン粒子を担持したバルク半導体・金属基板に赤外光照射し、外部回路を通じて光起電力を得られることを明らかにする。

3) 高い透明性と高い光電変換効率を示す固体型透明太陽電池の作製  
 (1)(2)で見出した半導体プラズモンナノ粒子とバルク半導体・金属の組み合わせを用いて、更なる高効率化と透明化を目指す。具体的には、ITO透明電極上に、CBD(Chemical Bath Deposition)法によって、キャリア輸送層を塗布する。その上に、プラズモンナノ粒子溶液と短鎖キャッピング剤(Tetrabutylammonium Iodide、1,2-ethanedithiol、 $(NH_4)_2S$ )を交互に基板に塗布する保護剤置換法を用いることで、ナノ構造を維持しつつ、均一なナノ粒子膜を作製する。膜厚(数十~数百 nm)の最適化により、人の目に最も高感度な波長550 nmにおける透過率を基準として、透明性を有したナノ粒子膜を作製する。さらに金属(Au, Ag, Al)対極を蒸着法によって取り付けることで、電極内部に電位差をつくり、電子とホールをスムーズに取り出せる実用的な固体型透明太陽電池を作製する。擬似太陽光照射下での光電流-電圧特性と各単色光波長照射下での光電流スペクトルを得て、エネルギー変換効率を明らかにする。

### 4. 研究成果

赤外域に局在表面プラズモン共鳴を示すITOナノ粒子は、合成時に長鎖の有機配位子によって保護されているため、半導体電子受容層と直接的に結合できない。そのため、空気雰囲気下、水素含有アルゴン雰囲気下での2段階焼成プロセスを経ることで、ITOナノ粒子/SnO<sub>2</sub>間で直接

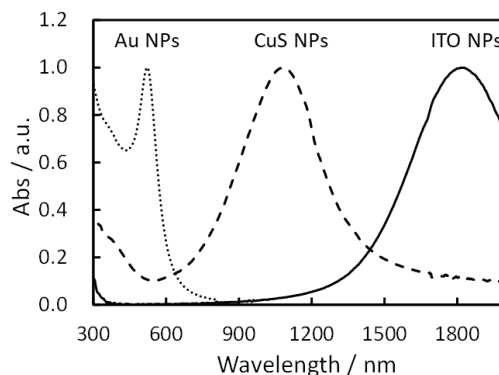


図1 合成したAu, CuS, ITOナノ粒子の吸収スペクトル。CuSナノ粒子はおよそ波長1100 nmに、ITOナノ粒子はおよそ波長1800 nmに光吸収を示し、可視光の光を透過する。

的な結合を有する界面を作製した。過渡吸収測定によって、半導体プラズモンナノ粒子から電極への電荷移動メカニズムを物性面から評価した。ITO ナノ粒子のプラズモン由来のフリーキャリア注入に基づく半導体電子受容層の光吸収量を比較したところ、ITO ナノ粒子/SnO<sub>2</sub>間で電荷分離が生じることが明らかとなった。さらに、表面積の大きなナノポラス構造を有したSnO<sub>2</sub>を金属基板に担持し、ITO ナノ粒子を吸着させて光電気化学測定をしたところ、ITO ナノ粒子の吸収スペクトルと一致した形の光電流波長依存性が得られた。加えて、最大波長 2100 nm–2550 nm の赤外光の照射によっても、ITO ナノ粒子のプラズモン由来の電子を外部電流として取り出せることを明らかにした。これは、地上に届く太陽光の中でも最も長波長の光であり、太陽光のエネルギーを余すことなく利用できることを示した。

また、従来型の太陽電池において、最も高い光電変換特性が得られるのはバンドギャップ約 1.2–1.4 eV (= 1000–860 nm) であるため、すでに合成法が確立されており、およそ 1100 nm に光吸収ピーク波長を持つプラズモンナノ粒子である CuS を合成し、デバイス作製を行った。具体的には、CuS や CdS のナノ粒子を、長鎖アルキル基を含む溶液中におけるホットインジェクション法によって、それぞれ合成した。次に、CdS ナノ粒子分散液と、短鎖アルキル基を有した保護剤を含む溶液を、ITO 導電性電極や Si 電極基板に、交互にスピコートすることで、CdS ナノ粒子堆積膜を作製した。さらに、CuS ナノ粒子分散液をスピコートによって CdS ナノ粒子堆積膜上へ担持することで、CdS/CuS 電極基板を作製した(図2)。ここで、CdS と CuS はそれぞれ n 型、p 型半導体であり、p-n 接合を形成することによって、高い電荷分離効率を示した。作製 CdS ナノ粒子膜上に担持した CuS ナノ粒子膜 (CdS/CuS 電極基板) に赤外光を照射したところ、起電力と光電流が観測された。以上のことから、波長 1000 nm 程度の赤外光を用いても、外部電流が取り出せることが明らかとなった。さらに、CuS 膜は可視光透過性も高く、透明太陽電池として機能することを明らかにした。

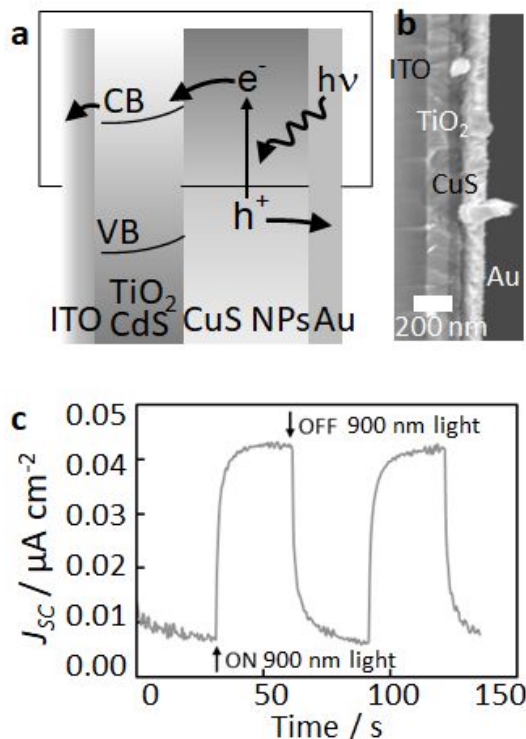


図2 CuS ナノ粒子を用いた太陽電池の(a)構造、(b) SEM 断面像、(c)赤外光照射時の光電流特性。バルク半導体に CdS または TiO<sub>2</sub>、プラズモニックナノ粒子に CuS ナノ粒子を用いた際に、波長 900 nm の LSPR 波長の光照射 ON で光電流の観測に成功した

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sakamoto Masanori, Kawawaki Tokuhisa, Kimura Masato, Vequizo Junie Jhon M., Matsunaga Hironori, Ranasinghe Chandana Sampath Kumara, Yamakata Akira, Matsuzaki Hiroyuki, Furube Akihiro, Teranishi Toshiharu	4. 巻 10
2. 論文標題 Clear and transparent nanocrystals for infrared-responsive carrier transfer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1038/s41467-018-08226-2">https://doi.org/10.1038/s41467-018-08226-2</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Kawawaki Tokuhisa, Nakagawa Tatsuo, Sakamoto Masanori, Teranishi Toshiharu	4. 巻 141
2. 論文標題 Carrier-Selective Blocking Layer Synergistically Improves the Plasmonic Enhancement Effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8402 ~ 8406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b01419	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 T. Kawawaki, M. Sakamoto, T. Teranishi
2. 発表標題 Long-lived and Efficient Transfer of Plasmon-induced Hot Electron for Photoelectrochemical Energy Conversion
3. 学会等名 The 4th International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kawawaki, M. Sakamoto, T. Teranishi
2. 発表標題 Synergistically Improvement of the Plasmonic Enhancement Effect Using by Carrier S elective Blocking Layer
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川脇 徳久, 坂本 雅典, 寺西 利治
2. 発表標題 キャリア選択的ブロッキング層を用いたプラズモニック光触媒の開発
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川脇 徳久, 坂本 雅典, 寺西 利治
2. 発表標題 キャリア選択的ブロッキング層を用いたCdS光触媒による水分解活性のプラズモン増強
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
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
---------------------------	-----------------------	----