

平成21年5月29日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19360367

研究課題名（和文） 可視光応答型薄膜状光触媒を用いたタンデム型太陽電池の開発

研究課題名（英文） Development of Tandem-type Solar Cell Based on Visible Light-responsive Photocatalyst Films

研究代表者

楠元 芳文（KUSUMOTO YOSHIHUMI）

鹿児島大学・理学部・教授

研究者番号：20094138

研究成果の概要：太陽エネルギーは無尽蔵で膨大なエネルギーを地球に照射している。水素はクリーンなエネルギー源であるが、現状のように化石資源から製造すると炭酸ガスを排出してしまう。そこで、太陽光で働く新規の光触媒（可視光応答型光触媒）を合成した。そして、酸化鉄（鉄さび）を組み込んだ新型太陽電池を開発・改良し、太陽光による水の分解—水素の発生—の基礎データを得た。さらに、開発した光触媒を用いた有害化学物質の分解無害化やがん治療の研究でも成果を得た。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2004年度			
2005年度			
2006年度			
2007年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2008年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
総計	12,600,000	3,780,000	16,380,000

研究分野：光化学，光触媒化学，環境化学，再生エネルギー化学，医化学

科研費の分科・細目：プロセス工学 触媒・資源化学プロセス

キーワード：太陽電池，可視光応答型光触媒，水素，ナノマテリアル，触媒・化学プロセス，レーザーアブレーション法，有害物分解，がん治療

1. 研究開始当初の背景

(1) 21世紀の人類の持続可能な発展のためには地球温暖化を引き起こす炭酸ガスを排出しないクリーンエネルギーの開発が重要となっている。クリーンなエネルギーの開発には太陽エネルギーや、風力エネルギー等の再生可能エネルギーを利用することが必要である。太陽エネルギーは再生可能エネルギーの源で、無尽蔵で膨大なエネルギーを地球に照射しているが、私たちはそのエネルギーを十分に利用しているとは言えない。太陽エネルギーの新しい利用方法の開発が期待さ

れている。

(2) 一方、水素はクリーンな二次エネルギー源として知られ、エネルギー効率の高い燃料電池の重要な燃料として注目されているが、それを現状のように化石資源から製造すると炭酸ガスを排出してしまう。そこで、水素を太陽光エネルギーで水から効率良く製造する技術を開発することができれば、クリーンエネルギー供給技術を通して人類の持続的発展に大きく貢献することができる。これを実現するための様々な基礎並びに応用研究が進められている。

2. 研究の目的

(1) 太陽光エネルギーを活用して、クリーンな二次エネルギー源である水素を水から効率良く製造する基礎技術を開発する目的で、可視光応答型光触媒の開発研究を重点的に行い、新しいタイプの太陽電池に関する基礎研究を行う。可視光（太陽光）による水素製造プロセスの達成を目指して、太陽電池のしくみを生かした部分と水の分解の役割を担う部分からなるタンデム型の水分解システムの克服すべき課題について検討する。本研究では、既存の色素増感型太陽電池の弱点（特に耐久性が不十分であることや有害な非水系（アセトニトリルなど）の電解質を使用していること、など）を克服することを主眼としている。最終到達目標は、色素を一切使用せずに、薄膜化した可視光応答型光触媒だけを用いて、一定の性能を有する太陽電池を作製・評価し課題を明らかにすることである。

(2) 開発した可視光応答型光触媒そのものや金などの金属ナノマテリアルあるいはそれらの複合体を活用して、水素発生や有機物分解、がん細胞死滅への効果に関する研究も併せて精力的に実施する。

3. 研究の方法

(1) レーザーアブレーション法や化学合成などの様々な手法を用いて、可視光応答型光触媒を合成し、様々の表面解析技術等（走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、X線粉末回折法、X線光電子分光法、X線蛍光分析法、表面積・細孔測定装置、紫外可視吸収分光法、蛍光分光法など）を駆使して、合成した光触媒の吸収特性、表面積、細孔径・細孔分布、粒子の大きさ・分布、結晶の種類、光触媒結晶の中に組み込まれた（ドーピングされた）化学種の割合や位置（サイト）などの情報を得た。

(2) 合成した可視光応答型光触媒を用いて、可視光照射下で水素発生や有機物分解の研究を行った。可視光下で光触媒として機能するかどうかに関する実験データを取得した。このような基礎研究を行った後、有望と思われる可視光応答型光触媒を用いて、太陽電池を作製し、評価し、課題等について考察した。

(3) 有望と判断した太陽電池について、その効率を向上させるためのエネルギー的考察等を行って、複合化した光触媒を用いた研究を実施した。具体的には、有望と判断した酸化鉄太陽電池を作製する際の酸化鉄の焼成温度効果や酸化鉄の上に、水素化したシリコン（Si-H）を付けた太陽電池について、特に調べた。

(4) 酸化チタンは環境汚染化合物の分解やがん細胞死滅の分野で活発な応用や実用化が進められているが、紫外線しか吸収しない

という大きな欠点を有している。そこで、本研究で開発した可視光応答型光触媒（さらには金などの金属ナノマテリアルそのものやそれらと複合化したものなど）を用いて、可視光照射下での水素発生や有機物分解、がん細胞死滅への効果に関する研究も精力的に実施した。クリーンエネルギーの分野だけでなく環境や医療の分野への貢献も期待できるからである。

4. 研究成果

(1) 高活性な可視光応答型光触媒の開発をめざして、硫化物のような非酸化物や酸化鉄のような酸化物の新規合成を精力的に行った。窒素と炭素を ZnS 中に取り込んだ光触媒（N、C-ドーピング ZnS）、ナノタワー型の硫化カドミウム、そしてマクロ球状型やナノシート型の酸化鉄（Fe₂O₃）を簡単に大量に合成できる方法を初めて開発することに成功した。ナノタワー型の硫化カドミウムは、可視光照射下で水から犠牲試薬存在下で、白金などの助触媒無しに水素を発生させる高い活性を有していた。また、窒素と炭素を ZnS 中に取り込んだ光触媒は可視光照射下で高い有機物（アシッドオレンジ7）分解活性を示した。

窒素か炭素または両方を TiO₂ 中に取り込んだ、ミクロ球状型光触媒（N-, C-, N, C-ドーピング TiO₂）の簡単な一段階合成にも初めて成功した。これらの光触媒も有機物（メチレンブルー）の分解に、N-, C-及び N, C-ドーピング TiO₂ の順番に高い活性を示し、よく知られた N-ドーピング TiO₂ を上回る活性を示したのが注目される。さらに、22 nm および 15 nm の平均粒径をもつ金、銀ナノ球状粒子の迅速かつシンプルな合成法を、溶媒として“緑茶”を用いて開発することに成功した。さらに、同様な方法を駆使して、細孔が多く表面積の高い酸化鉄の合成に成功した。また、炭素や窒素を含む酸化鉄の合成にも成功した。これらも、可視光照射下で、高い光触媒活性を示した。

TiC および金属チタンを電気炉で焼成する（600°C~1000°C）だけで、炭素ドーピング酸化チタンが形成されることがわかり、詳しく調べている。特に、金属チタンを焼成しただけのものは、N-ドーピング TiO₂ を上回る光触媒活性（メチレンブルー分解活性で評価）を示した。詳しいドーピング機構は現在も研究中である。

筆者らは、可視光応答型光触媒に加えて、貴金属（金、銀、銅）ナノ粒子やそれらと酸化チタンとの複合化（例えば、銅-酸化チタンナノコンポジットやコア（金や銀）-シェル（酸化チタン）ナノコンポジット）についても、精力的に新規の合成法を開発した。素晴らしい機能を有するが、紫外線しか吸収しない酸化チタンを担体として活用して、貴金属によるプラズモン可視光吸収を活用して、

實際上、可視光応答型光触媒としての機能を持たせることができると考えたからである。これらのナノコンポジットは、紫外線—可視光線照射下で人の子宮頸部ガン細胞の一種である、HeLa 細胞の殺傷に対して、極めて高い効果を示した。これらのナノ粒子の大きさは調整できるので、正常細胞には入らずガン細胞のみに入って、殺傷できるという高い選択性を有するのも特徴である。

(2) 新規に開発した可視光応答型薄膜状光触媒を含めて、これらを用いて作製した太陽電池の中で、最も有望だったのは酸化鉄（いわゆる鉄の赤さびである）を用いたものだった。そこで、効率向上を目指して、酸化鉄膜上にケイ素（Si）薄膜を蒸着した。酸化を防ぐ意図で水素化したケイ素（Si-H）も用いた。両方とも効率の向上に貢献したが、Si-Hを蒸着した方がより一層効率の向上が見られた。向上の割合は11%程度でまだ充分ではなかった。これは、ケイ素の大部分が酸化されているからであり、ケイ素の酸化を防いで蒸着する手法などを開発すれば、かなり有望であると考えており、今後の中心的な課題である。

合成した光触媒の一種である、BiOI薄膜を用いて作製した太陽電池が酸化鉄太陽電池を上回る性能を有することがつい最近わかった。しかし、ITO透明導電ガラスと密着させるために温度を上げて焼成するとBiOIが分解するために、室温でスキージ法で塗布する必要があるために、ITOとの密着性が弱く、BiOI太陽電池は今のところ安定性に欠けるといふ欠点を有している。そこで、この点を克服する研究を精力的に実施中である。

貴金属—酸化チタンナノコンポジットを用いた太陽電池については、まだ充分に研究が進んでいるとは言えないが、太陽電池として機能することは確認済みである。今後の有望な研究分野ととらえており、現在研究中である。

開発中の太陽電池は、電解質溶液を用いるので湿式型と呼ばれ、固体化の研究が急務である。そこで、固体型太陽電池研究用としてこれまで広く研究されているCuIに代わるものとして、SiCを新規の材料として用い、結晶阻害剤として複数のイオン性液体と併用することで、酸化鉄型太陽電池の固体化と効率向上に寄与することを発見した。現在、他のイオン性液体についても研究中である。

(3) 以上のような研究から、太陽電池のしくみを生かした部分と水の分解の役割を担う部分からなるタンデム型の太陽電池の機能を向上させるためには、筆者らが開発研究中の太陽電池の効率を格段に向上させるこ

とが必須である。今後の課題としては、酸化鉄やBiOIに加えて、さらに高活性な可視光応答型光触媒の開発の必要性、ケイ素などの組み合わせによる効率の向上のための技術的革新、対極の改善、電解質の改良、湿式太陽電池の固体化などが挙げられる。

電解質については、溶媒として、有害なアセトニトリルを使用せずに、水を用いて一定の機能を有する太陽電池を作製できることが今回の研究でわかった。

最後に、タンデム型太陽電池による水素発生が実際に可能かどうかについて、いわゆる色素増感型太陽電池を水素発生系と組み合わせて（対極は白金）、実験を行い、システムが機能することを確認した。次に酸化鉄太陽電池に色素を組み込んで、同様な実験を試みた結果、酸化鉄太陽電池を直列でつなぐことによって、水素が発生することがわかった。つまり、タンデム型太陽電池による水の効率的な分解がこの研究課題の延長線上に確かにあることを示している。

従って、本研究課題を発展させるための研究を引き続き精力的に進めているところである。

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28件）

- ① Shouichi Somekawa, Yoshihumi Kusumoto (5人, 2番目), Effect of Thermal Treatment of Fe₂O₃/FTO Films on Performance of Wet-type Fe₂O₃ Solar Cells, Proceedings of 6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, in press, 有 (Thin Solid Films に掲載予定)
- ② Bashir Ahmmad, Yoshihumi Kusumoto (4人, 3番目), Fe₂O₃ and SiC-based Solid State Solar Cell: Effect of Crystal Growth Inhibitor, Proceedings of 6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, in press, 有 (Thin Solid Films に掲載予定)
- ③ Bashir Ahmmad, Yoshihumi Kusumoto and Md. Abdulla-Al-Mamun, One Step Synthesis of C and/or N-doped TiO₂ Submicrospheres, Proceedings of 6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, in press, 有 (Thin Solid Films に掲載予定)

- ④ Shouichi Somekawa, Yoshihumi Kusumoto (4人, 2番目), N-Doping Process and Evaluation of N-doped TiO₂ Thin Films Prepared by Laser Ablation, Proceedings of 6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, in press, 有
(Thin Solid Films に掲載予定)
- ⑤ Md. Abdulla-Al-Mamun, Yoshihumi Kusumoto (5人, 2番目), Plasmon-induced Photothermal Cell-killing Effect of Gold Colloidal Nanoparticles on Epithelial Carcinoma Cells, Photochemical and Photobiological Sciences, DOI: 10.1039/B907524K, (2009), 有
- ⑥ Kwati Leonard, Yoshihumi Kusumoto (5人, 5番目), Preparation and Characterization of Copper(II) Tetrasulfonated Phthalocyanine Nanoparticles Formed by Laser Ablation in Polar Solvents, Colloid and Polymer Science, DOI: 10.1007/s00396-009-2025-0, (2009), 有
- ⑦ M. Muruganandham and Yoshihumi Kusumoto, Synthesis, Characterization and Photocatalytic Hydrogen Production of Metal Doped CdS Tubular Tower under Visible Light Irradiation, WASET Website Proceedings on International Conference on Energy and Environment (India), 39, 537-540 (2009), 有
- ⑧ Md. Abdulla-Al-Mamun, Yoshihumi Kusumoto (4人, 4番目), Enhancement of Photocatalytic Cancer Cell-Killing Activity by Using Ag@TiO₂ Core-Shell Composite Nanoclusters, NSTI-Nanotech 2009 (USA), 2, 11-14 (2009), 有
- ⑨ Shouichi Somekawa, Yoshihumi Kusumoto (4人, 2番目), Fabrication and Evaluation of TiO₂/Graphite Silica Bilayer Thin Films Prepared by Laser Ablation Method, Thin Solid Films, 517, 782-785 (2008), 有
- ⑩ Bashir Ahmmad, Yoshihumi Kusumoto (4人, 2番目), Tandem Cell for Photocatalytic Hydrogen Production: Material Design, Proceedings of 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (Korea), 116-117 (2008), 無
- ⑪ Shouichi Somekawa, Yoshihumi Kusumoto (5人, 2番目), Fabrication of N-doped TiO₂ Thin Films by Laser Ablation Method: Mechanism of N-doping and Evaluation of the Thin Films, Catalysis Communications, 9, 437-440 (2008), 有
- ⑫ Bashir Ahmmad and Yoshihumi Kusumoto, A New Approach to Alternative Counter Electrode for a Novel Type of Solar Cell, Proceedings of ISES Solar World Congress (China), 3, 1352-1356 (2007), 有
- ⑬ Shouichi Somekawa, Yoshihumi Kusumoto (5人, 2番目), A Novel Type of Solar Cell Based on Visible-light Responsive Photocatalyst Films, Proceedings of ISES Solar World Congress (China), 3, 1329-1333 (2007), 有
- [学会発表] (計35件)
- ① Yoshihumi Kusumoto, Synthesis, Characterization and Photocatalytic Hydrogen Production of Metal Doped CdS Tubular Tower under Visible Light Irradiation, International Conference on Energy and Environment, 2009年3月20日, インド
- ② Yoshihumi Kusumoto, Tandem Cell for Photocatalytic Hydrogen Production: Material Design, 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2008年9月27日, 韓国, 済州
- ③ Yoshihumi Kusumoto, Studies on N-doped TiO₂ Films Prepared by Laser Ablation Method, 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2008年9月27日, 韓国, 済州
- ④ 楠元 芳文, 液相レーザーアブレーション法を用いた光触媒ナノ粒子システムの調製と評価に関する研究, 第2回分子科学討論会, 2008年9月27日, 福岡国際会議場 (福岡県福岡市)
- ⑤ 楠元 芳文, 光触媒二層薄膜を用いた湿式太陽電池の基礎研究, 第26回九州コロイドコロキウム, 2008年8月29日, かんぼの宿柳川 (福岡県柳川市)
- ⑥ 楠元 芳文, SiC薄膜を用いた湿式酸化鉄太陽電池の固体化, 第26回九州コロイドコロキウム, 2008年8月29日, かんぼの宿柳川 (福岡県柳川市)
- ⑦ 楠元 芳文, レーザーアブレーション法で作製した酸化鉄薄膜を用いた湿式光電池の研究, 第26回固体・表面光化学討論会, 2007年11月27日, 大阪府立大学
- ⑧ Yoshihumi Kusumoto, A novel type of solar cell based on visible light-responsive photocatalyst films, 2007 Korea-Japan Bilateral Symposium on Frontier Photoscience, 2007年11月

研究者番号：20094138

- 23日, 韓国, 慶州
- ⑨ Yoshihumi Kusumoto, A novel type of solar cell based on visible light-responsive photocatalyst films, ISES Solar World Congress 2007, 2007年9月18日, 中国, 北京
 - ⑩ Yoshihumi Kusumoto, A new approach to alternative counter electrode for a novel type of solar cell, ISES Solar World Congress 2007, 2007年9月18日, 中国, 北京
 - ⑪ 楠元 芳文, 単層カーボンナノチューブのTiO₂系水素発生システムと湿式太陽電池の対極への応用, 第25回九州コロイドコロキウム, 2007年8月25日, 霧島ハイツ(鹿児島県霧島市)
 - ⑫ 楠元 芳文, 可視光応答型光触媒NiドーブInTaO₄と太陽電池への応用, 第25回九州コロイドコロキウム, 2007年8月25日, 霧島ハイツ(鹿児島県霧島市)
 - ⑬ 楠元 芳文, 金ナノ粒子のプラズモン効果を用いた太陽電池の研究, 第25回九州コロイドコロキウム, 2007年8月25日, 霧島ハイツ(鹿児島県霧島市)
 - ⑭ 楠元 芳文, レーザーアブレーション法を用いたFe₂O₃光電池作製の研究, 第25回九州コロイドコロキウム, 2007年8月24日, 霧島ハイツ(鹿児島県霧島市)
 - ⑮ 楠元 芳文, Nafion/TiO₂薄膜を用いた水素発生及び色素増感太陽電池への応用, 第25回九州コロイドコロキウム, 2007年8月24日, 霧島ハイツ(鹿児島県霧島市)

(2)研究分担者
無し

(3)連携研究者
無し

[産業財産権]

○取得状況(計1件)

名称：水素の製造方法
発明者：楠元芳文
権利者：国立大学法人 鹿児島大学
種類：特許権
番号：第4296259号
取得年月日：平成21年4月24日
国内外の別：国内

[その他]

本研究成果の一部が, 南日本新聞(2007年(平成19年)10月8日(月))に掲載された。また, 光触媒新聞(2007年1月15日(月))では1面全部を使って, 本研究の準備成果を含めた筆者の成果が掲載された。この他にも, 研究成果の一部が, 鹿児島地方の新聞等に掲載された。

6. 研究組織

(1)研究代表者

楠元 芳文 (KUSUMOTO YOSHIHUMI)
鹿児島大学・理学部・教授