

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－スペイン研究交流）

1. 研究課題名：「ナノスケールで設計された低価格半導体ナノ結晶増感太陽電池の研究」
2. 研究期間：平成21年11月～平成25年3月
3. 支援額： 総額 29,183,000 円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	豊田太郎	電気通信大学	特命教授
研究者	沈 青	同 上	助教
研究者	片山建治	中央大学	教授
研究者	早瀬修二	九州工業大学	教授
研究者	八谷聡次郎	電気通信大学	研究員
研究者	Yindeesuk, Witoon	同 上	大学院生
参加研究者 のべ 20名			

相手側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	Juan Bisquert	Jaume I 大学	教授
研究者	Iván Mora Seró	同 上	准教授
研究者	Francisco Fabregat Santiago	同 上	同 上
研究者	Sixto Giménez Juliá	同 上	研究員
研究者	Eva Barea Berzona	同 上	同 上
研究者	Victoria González Pedro	同 上	同 上
参加研究者 のべ 7名			

5. 研究・交流の目的

本研究交流は、ナノスケール設計太陽電池の各種物理現象の評価とモデル化を行いつつ各々の要素技術での最適化を図り、半導体ナノ結晶増感太陽電池の高効率化と長期安定性を目指す。

具体的には、日本側は各種表面形態の異なる光電極と半導体ナノ結晶増感剤の作製と評価を分担し、スペイン側は半導体ナノ結晶増感剤の新奇吸着・評価と太陽電池デバイス化の検討を分担する。

日本・スペインが本研究交流を通じて相互に取り組むことで、第3世代太陽電池分野に関する両国の指導的立場を確立することが可能となる。

- (1) ナノスケール設計太陽電池における、各々の段階での要素技術の最適化。
- (2) 基礎過程における各種物理現象の評価を通して、半導体ナノ結晶増感太陽電池の効率向上と長期安定化に対する要因の検討。
- (3) 共同研究推進を通して効率向上と長期安定性太陽電池の形成を図り、この分野における両国の国際的優位性の強化。
- (4) 実効可能性のある低価格太陽電池の製造過程の発展に寄与。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

TiO₂電極基板のモルフォロジーは、光電変換特性に影響を及ぼす。本共同研究から、比表面積の大きな電極基板（小粒径のTiO₂ナノ粒子集合体）には2種類のイオンを交互に吸着する手法（SILAR法）が、比表面積の小さな電極基板（逆オパール構造、大粒径のTiO₂ナノ粒子集合体）には2種類のイオンを同時に吸着する手法（CBD法）が、それぞれ高い光電変換特性を示すことが判明した。前者では顕著な短絡電流の向上、後者では顕著な開放電圧の向上が出現し、光電変換効率の向上に關与することが判明した。これらの事実から、半導体ナノ結晶とTiO₂電極基板との吸着界面状態と、吸着による半導体ナノ結晶の電子状態の変化が、光電変換特性に影響を及ぼすことを示唆された。

半導体ナノ結晶の表面修飾剤として、大きなバンドギャップを有するZnSを対象とする研究を行った。従来、半導体ナノ結晶を蛍光材料として適用する際には、ZnSが表面修飾剤と多く使用されている。しかしZnSによる表面修飾と光電変換特性との対応については、従来ほとんど研究が行われていなかった。厚さは1 nm以下で大変薄いにもかかわらず、ZnSの吸着回数は光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが判明し、最適な吸着回数が存在することが判明した。最適吸着回数では短絡電流は最大値を示し、その後吸着増加に対して減少する。一方、開放電圧は単純に増加するが、曲線因子は吸着回数に依存しないことを見出した。ZnS表面修飾は、①量子ドットの表面欠陥を減少させる効果と、②キャリアの逆流を抑制する2つの効果、によるものであることが過渡開放電圧評価から判明した。

続いて光電変換特性向上化を念頭に、2種類の半導体ナノ結晶を複合化した半導体ナノ結晶増感剤の形成を行った。CdSとCdSe半導体ナノ粒子の複合化を図った。電極基板には、逆オパールTiO₂電極（比表面積の小さな系）を適用した。TiO₂電極基板上にCdSを、続いてCdSe半導体ナノ結晶吸着の順で吸着した際に、高い光電変換特性が得られた。これは半導体ナノ結晶間のバンドアライメントによるものと考えられる。CdSe単独半導体ナノ結晶増感剤に比べて、①短絡電流増大による光電変換効率の向上と、②電子移動速度定数が50%増加することを見出した。CdSeナノ結晶で光励起した電子はCdSナノ結晶に円滑に輸送され電極基板に移動することが、過渡回折格子法による評価から判明した。続いてPbSナノ結晶とCdSナノ結晶の複合化増感剤の形成を図り、単独の場合に比べて光電変換特性の向上を見出した。また、CdSeナノ結晶と有機色素N719（色素増感太陽電池に適用）との複合化を図り、ホール輸送体にポリサルファイドを分散したイオン液体を適用した。この系は短絡電流の向上化を示すと共に、長時間の安定性を示すことがわかった。この系に対して、光励起キャリアの緩和過程と光電変換特性との相関に関する研究を行い、カスケード型の光励起キャリア移動と電荷分離の向上が出現することを明らかにした。

6-2 人的交流の成果

今回の共同研究では、スペイン側から日本側とは異なる専門分野の3名の研究員と大学院生2名がそれぞれ1～2か月と比較的長期に日本に滞在し光励起キャリアの緩和過程に関する共同実験を行った。それに際して、当研究室の博士前期と後期課程の大学院生とは学問的なことを中心に議論を繰り広げ、その結果対話を活発に行うスタイルのスペイン研究者の態度と物の見方、発表のやり方の多くを学ぶことが出来たと考えられる。また、日常生活での友好的雰囲気なかで、スペイン側の研究者・大学院生も日本固有の考え方や物の見方を学ぶことが出来たと伝えてくれた。スペイン側にとっては光励起キャリアの緩和過程に関する評価は経験の無い分野であったが、日本側の懇切丁寧な説明・指導により科学的にも技術的にも十分な基盤を習得出来たと考えられる。その一つの表れとして、スペイン側は十分な理解に基づき日本側が考えていなかった新奇なメカニズムが提案され、研究のさらなる進歩に貢献があった。

今回日本側もスペイン側の研究室に滞在し、電気化学インピーダンス評価法の技術的手ほどきを直接受けると共に、測定結果の物理的解釈について多くを学ぶことが出来た。これらの習得したことを基盤にして、日本側の研究室でも電気化学インピーダンス測定と評価が可能となった。日本側では経験の無い分野であったが、半導体ナノ結晶太陽電池系の電気的特性評価に十分な基盤の育成が達成され、新たな研究の展開が可能となった。

平成 23 年 9 月開催のスペインでの日本 - スペイン研究交流課題の合同会議 (1st Bilateral Japan-Spain Meeting on Nanotechnology and New Materials for Environmental Challenges, Toledo, Spain) に日本側から 1 名の研究員と 4 名の大学院生を同伴し、ポスターセッションでの発表を行った。また、その直後に行われた 2nd International Conference on Semiconductor Sensitized Solar Cells (Mallorca, Spain) にも全員参加し、ポスターセッションでの発表を行った。これらの会議への参加では、以前に日本で出会った研究者達との交流を復活すると同時に、新しい同年代の大学院生との交流を深め、意識のグローバル化への第一歩を踏み出し大変有効であったと考えられる。これらのコミュニケーションを足場として、将来の研究者育成をより進展することが出来、同時に第 3 世代太陽電池の分野に関する両国の指導的立場の確立が可能となる。

7. 主な論文発表・特許等 (5 件以内)

※相手側との共著論文についてはその旨備考欄に記載

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	N.Guijarro, Q.Shen, S.Giménez, I.Mora-Seró, J.Bisquert, T.Lana-Villarreal, T.Toyoda, and R.Gómez, Direct correlation between ultrafast injection and photoanode performance in quantum dot sensitized solar cells, J. Phys. Chem. C Vol. 114, pp. 22352-22360 (2010).	共著論文
論文	M.Samadpour, S.Giménez, P.P.Boix, Q.Shen, M.E.Calvo, N.Taghavinia, A.I.Zad, T.Toyoda, H.Míguez, and I. Mora-Seró, Effect of nanostructured electrode architecture and semiconductor deposition strategy on the photovoltaic performance of quantum dot sensitized solar cells, Electrochim. Acta Vol. 75, pp. 139-147 (2012).	共著論文
論文	S.Hachiya, Q.Shen, and T.Toyoda, Effect of ZnS coatings on the enhancement of the photovoltaic properties of PbS quantum dot-sensitized solar cells, J. Appl. Phys. Vol. 111, p. 104315 (2012).	
論文	Q.Shen, K.Katayama, T.Sawada, S.Hachiya, and T.Toyoda, Ultrafast carrier dynamics in PbS quantum dots, Chem. Phys. Lett. Vol. 542, pp. 89-93 (2012).	
論文	T.Toyoda and Q.Shen, Quantum dot-sensitized solar cells: Effect of nanostructured TiO ₂ morphologies on photovoltaic properties, J. Phys. Chem. Lett. Vol. 3, pp. 1885-1893 (2012).	