

戦略的国際科学技術協力推進事業  
日本－中国 研究交流  
研究課題 「固体化色素増感太陽電池における電  
荷輸送の動力的研究」

## 研究終了報告書

研究交流期間 平成19年12月～平成23年3月

研究代表者：豊田 太郎  
(電気通信大学大学院  
情報理工学研究科、教授)

## 1. 研究・交流の目的

本研究・交流は、増感太陽電池における電荷輸送の動力学的研究を通して、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を基盤とした新奇な高効率固体化増感太陽電池の形成を図ることを究極の目的とする。具体的には、日本側のナノ構造光電極基板作製技術・新奇分光増感剤作製技術・高速過渡応答特性評価技術と、中国側の光電極表面改質技術・固体電解質作製技術・界面評価技術を組み合わせて、増感太陽電池における光電変換機構の解明と効率向上を図る。

## 2. 研究・交流の方法

### 研究方法

#### (1) $\text{TiO}_2$ ナノ粒子電極の形成

日本側は、表面形態の検討を行う。対象は、一般的に使用されているナノ粒子集合電極、ナノチューブ電極、フォトニック結晶電極を対象として、電気的・光学的評価を行い光電変換向上への基礎過程を検討する。

中国側は、適切な極薄絶縁層を電極形成に導入し再結合の防止を図る。さらにフォトニック結晶電極の厚膜化と多重構造形成を図る。

#### (2) 分光増感剤の検討

主として日本側で対応し、自己組織化に基づく化学溶液成長法により半導体量子ドット系( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{PbS}$ )の形成を図る。上記(1)の各種表面形態の異なる $\text{TiO}_2$ ナノ粒子電極吸着への最適条件の検討を行う。さらに光電変換効率向上と長期安定性を目的として、表面保護の検討を行う。また異なる半導体量子ドットを複合化した増感系の検討を行い、散乱層を導入した電極基板と組み合わせて、光電変換効率 5%を達成する。

#### (3) 固体電解質の検討

主として中国側で対応し、新たに開発した $\text{LiI} + \text{HPN}$ 系と $\text{CuI} + \text{AlI}_3 + \text{イオン液体系}$ について最適化を図る。また高分子電解質系について、イオン伝導性と光電変換との相関を検討し、最適化を図る。

#### (4) 対極の検討

日本側では、半導体量子ドット増感剤に適用する電解質溶液に対応出来、かつ低価格作製容易な硫化銅を対象として、光電変換効率向上を図る。

中国側では、従来の白金に代わる低価格で機能性の高い炭素材料の適用を検討する。

#### (5) 電荷輸送と移動過程の評価

光励起キャリアの緩和と各種光機能界面評価は、増感太陽電池の光電変換効率に対して重要な基礎情報となる。前者に関しては日本側が超高速過渡回折格子法を適用し、光励起キャリアの電子と正孔を分離して評価を行う。従来の過渡吸収法と比較して、過渡回折格子法では高感度・光励起キャリアの分離評価が可能・不透明体にも適用可能という長所を有する。後者に関しては、中国側が電気化学インピーダンス法を適用して評価を行う。

### 交流計画

必要に応じて任意に相互の研究室を訪問し、それぞれの研究試料と評価装置による共同実験を遂行する。それらの結果から、さらに残留して各種条件設定を相互に検討する。また、年1回、日本側と中国側で交互に研究集会を開催し、意見交換の機会を設定する。

### 3. 研究・交流実施体制

#### 3. 1 日本側

氏名	所属	役職	学位	役割
豊田 太郎	電気通信大学	教授	理学博士	日本側総括
小林 直樹	同 上	教授	工学博士	有機色素増感機能評価
沈 青	同 上	助教	博士（工学）	速い時間領域過渡応答評価
押鐘 敬太	同 上	大学院生		複合量子ドットの作製・評価
小鹿倉 淳	同 上	同 上		熱物性評価
高木 耕平	同 上	同 上		電極基板評価
任 智弘	同 上	同 上		ナノ構造酸化物評価
吉田 征央	同 上	同 上		過渡光電流評価
鮎澤 康正	同 上	同 上		フォトリック結晶基板電極評価
山田 灯	同 上	同 上		ナノチューブ基板電極評価
大西 陽平	同 上	同 上		フォトリック結晶基板太陽電池作製・評価
山田 修三	同 上	同 上		ナノ構造ZnO電極基板評価
山梨 祐介	同 上	同 上		ナノ構造ZnO電極基板太陽電池作製・評価
早瀬 修二	九州工業大学	教授		界面評価
片山 健二	中央大学	准教授		遅い時間領域過渡応答評価

#### 3. 2 相手国側

氏名	所属	役職	学位	役割
Meng, Qingbo	中国科学院	教授	博士（工学）	中国側総括
Li, Dogmei	同 上	准教授	博士（理学）	固体電解質
Luo, Yanhong	同 上	同 上	博士（理学）	対極材料
Guo, Xiaozhi	同 上	大学院生		柔軟電極基板
Qin, Da	同 上	同 上		電解質溶液
Huang, Shuqing	同 上	同 上		新奇光電極
Gao, Kuiyi	同 上	同 上		色素増感太陽電池
Zhang, Quanxin	同 上	同 上		デバイス化

Zhang, Yiduo	同 上	同 上		大面積化
Huang, Xiaoming	同 上	同 上		新奇伝導性基板
Sun, Huicheng	同 上	同 上		導電性ポリマー対極
Yang, Lei	同 上	同 上		新奇電解質溶液
Chen, Guoping	同 上	同 上		フォトニック電極吸着色素

#### 4. 研究成果

##### 4. 1 研究成果の自己評価

- 計画以上の成果がでた       計画通りの成果がでた  
 計画とは異なるが有益な成果がでた     計画ほどの成果はでなかった  
 いずれでもない

##### 4. 2 研究成果の自己評価の根拠

1. ポリアクリルアミドを基にした高分子擬固体電解質を適用して、複合化半導体量子ドットCdS/CdSeを増感剤とした増感太陽電池を形成し、光電変換特性評価を行った。その結果、短絡電流 12.4 mA/cm<sup>2</sup>, 開放電圧 0.535 V, 形状因子 0.601 となり、光電変換効率は 4.0%を示した。この値は電解質溶液系を適用した場合の光電変換効率 4.3%とほとんど変わらず、高分子擬固体電解質の優位性を示した。擬固体を含む固体電解質を適用した増感太陽電池（含、色素系）の中では、従来報告されているものの中で最高値を達成している。さらに各種基礎過程における問題点を明らかにすることにより、一層の光電変換効率の可能性が示唆される。ここで、高分子擬固体電解質は中国側の開発によるものであり、一方複合化半導体量子ドットCdS/CdSe増感剤は日本側で開発されその光励起キャリアの評価が十分に行われたものである。この成果は日本側・中国側のそれぞれの優位性が融合した研究で、一方の側のみでは達成は出来なかったものである。この研究交流により、科学と技術の進展に新たな一歩を築いたものと考えられる。
2. 複合化半導体量子ドットCdS/CdSeを増感剤とし、電解質溶液（ポリサルファイド系）を適用した増感太陽電池を形成し光電変換特性評価を行った。増感太陽電池の形成には、より大きな粒径を持つTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を散乱層として適用した。その結果、散乱層を適用することにより、光電変換効率は 5.0%まで向上し、散乱層を適用しない場合の光電変換効率 3.5%を大きく向上することが出来た。この値は電解質溶液を適用した半導体量子ドット増感太陽電池の中では、従来報告されているものの中で最高値を達成している。これは主として散乱効果による短絡電流の増大が大きく寄与している。ここで、散乱層の形成と適用は中国側の開発によるものであり、一方複合化半導体量子ドットCdS/CdSe増感剤は日本側で開発されその光励起キャリアの評価が十分に行われたものである。この成果は日本側・中国側のそれぞれの優位性が融合した研究で、一方の側のみでは達成は出来なかったものである。この研究交流により、科学と技術の進展に新たな一歩を築いたものと考えられる。
3. 複合化半導体量子ドット CdS/CdSe を増感剤とし、電解質溶液（ポリサルファイド系）を適用したファイバー状ナノチューブ電極を適用した増感太陽電池を形成し光電変換特性評価を行った。従来ナノチューブ電極は金属基板を適用して形成するため、光電変換効率は 2%以下と低い値であった。ここではファイバー状電極に対極を巻きつける構造

にして光照射面の最適化を図ったものである。その結果短絡電流が向上し、光電変換効率 3.2%を示した。この値はナノチューブ電極を適用した半導体量子ドット増感太陽電池の中では、従来報告されているものの中で最高値を達成している。ファイバー状電極は中国側の開発によるものであり、一方複合化半導体量子ドット CdS/CdSe 増感剤は日本側で開発されその光励起キャリアの評価が十分に行われたものである。この成果は日本側・中国側のそれぞれの優位性が融合した研究で、一方の側のみでは達成は出来なかったものである。この研究交流により、科学と技術の進展に新たな一歩を築いたものと考えられる。

#### 4. 3 研究成果の補足

### 5. 交流成果

#### 5. 1 交流成果の自己評価

- 計画以上の交流成果がでた       計画通りの交流成果がでた
- 計画ほどの交流が行われなかったが成果はでた
- 計画ほど交流成果がでなかった
- いずれでもない

#### 5. 2 交流成果の自己評価の根拠

1. 中国側から大学院生 5 名が日本側に派遣され、光吸収測定用の光音響分光測定装置の検討を行い、帰国後日本側と同等の性能をしめす装置の組み上げを完成した。その結果、従来光吸収測定が不可能であった試料系に対して、光吸収に対する有効な情報を得ることが可能となった。これらの交流を通して、中国側の光吸収測定技術をマスターした人材の育成を可能とした。
2. 中国側から大学院生 5 名が派遣され、半導体量子ドットの作製と評価法を学び、帰国後日本側と同等の特性を示す半導体量子ドット形成を可能とした。続いて、中国側は半導体量子ドット増感太陽電池を形成し、中国側が培っていたデバイス技術（擬固体化、散乱層の導入、デバイス構造、等）を適用し高効率化を図ることを可能とした。これらの交流を通して相互の得意分野の融合が図れたと共に、相互に相補的な学術・技術をマスターした人材の育成を可能とした。
3. 日本側から研究者 1 名・大学院生 2 名が中国側に派遣され、電気化学インピーダンス法を適用して界面評価技術をマスターし、半導体量子ドット増感太陽電池における問題点の一端を明らかにすることが出来た。日本側ではこの技術をマスターした人材の育成を可能とすると共に、その後日本側で導入可能となった電気化学インピーダンス測定装置の立ち上げに迅速に貢献することが出来た。
4. 年 1 回、日本側と中国側で交互に研究集会を開催したことで、相互に研究内容を深めることが可能となったと共に、双方の大学院生間の交流と親睦が深まり研究のよりいっそうの進展が見られた。

#### 5. 3 交流成果の補足

6. 主な論文発表・特許出願

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	特記 事項
論文	T. Toyoda, K. Oshikane, D. M. Li, Y. H. Luo, Q. B. Meng, and Q. Shen, Photoacoustic and photoelectrochemical current spectra of combined CdS/CdSe quantum dots adsorbed on nanostructured TiO <sub>2</sub> electrodes, together with photovoltaic characteristics, <i>J. Appl. Phys.</i> Vol. 108, p. 114304 (2010).	
論文	Z. Yu, Q. Zhang, D. Qin, Y. Luo, D. Li, Q. Shen, T. Toyoda, and Q. Meng, Highly efficient quasi-solid state quantum-dot-sensitized solar cell base on hydrogel electrolyte, <i>Electrochem. Commun.</i> Vol. 12, pp. 1776–1779 (2010).	
論文	S. Q. Huang, Q. X. Zhang, X. M. Huang, X. Z. Guo, M. H. Deng, D. M. Li, Y. H. Luo, Q. Shen, T. Toyoda, and Q. B. Meng, Fibrous CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells based on ordered TiO <sub>2</sub> nanotube arrays, <i>Nanotechnology</i> Vol. 21, p. 375201 (2010).	