# プラズモニック太陽電池 ──局在表面プラズモンによる色素増感太陽電池の 高効率化──

## Plasmonic Solar Cells: Improved Photoelectric Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Using Localized Surface Plasmon

#### Manabu IHARA

When localized surface plasmon on the surface of metal nanoparticles (Ag, Au, etc.) is excited by light, the irradiated light is scattered and absorbed on the surface of metal nanoparticles, and an evanescent wave with a strong electro- magnetic field (often called an "optical near field") is generated on the surface. In this paper, I firstly introduced the promising effects of localized surface plasmon that can apply to solar cells. Secondary, to improve the photocurrent of dye-sensitized solar cell (DSSC), Ag nanoparticles modified with polymer were inserted into a TiO<sub>2</sub> nanoporous film using a colloidal solution. Results indicate that photoelectric conversion efficiency (Eff) of a DSSC is improved by localized surface plasmon of polymer-modified Ag nanoparticles. To clarify the effect of Ag nanoparticles on the characteristics, the thickness of the TiO<sub>2</sub> film in the DSSC was 2  $\mu$ m, thinner than that for a typical DSSC (10  $\mu$ m). A DSSC with Ag nanoparticles showed an improved Eff of 2.5%, compared with about 1.5% for a DSSC with no Ag nanoparticles.

Key words: dye-sensitized solar cell, localized surface plasmon, photoelectric conversion efficiency, metal nanoparticle

## 1. 局在表面プラズモンと太陽電池への利用

金属ナノ粒子に光が入射すると、ナノ粒子内の自由電子 が集団振動する局在表面プラズモンが励起される.また、 特定波長の光の入射で自由電子が激しく振動する共鳴現象 (プラズモン共鳴)が起こることが知られている.このプ ラズモン共鳴を起こす光の波長は、金属の種類やサイズ、 形状などに依存し、自由電子の激しい振動(局在表面プラ ズモン共鳴)によって金属ナノ粒子の外側の極近傍に入射 光よりも強い電磁場が形成される.これは、プリズム-金 属薄膜(クレッチマン配置)に特定の角度で光を入射した 際に表面プラズモンによって薄膜の裏面に形成されるエバ ネセント光の一種として分類できるが、これと区別する意 味で近接場光とよばれている.表面プラズモンによって形 成されるエバネセント光と局在表面プラズモンによって形 成される近接場光の応用上の大きな違いは、エバネセント 光がその励起が入射光の角度に制約を受けるのに対して、 近接場光ではその制約を受けないこと、また、エバネセン ト光ではその広がりが波長に依存するのに対し、近接場光 の広がりは金属ナノ粒子のサイズに依存することなどであ る<sup>1-3)</sup>.

伊

原

学

筆者らは 1997 年,銀(Ag) ナノ粒子の局在表面プラズ モンによる局所電場増強効果を使うことで色素増感太陽電 池 (DSSC)の高効率化が可能であるとの提案を行い,高 効率化の前段階として,色素増感太陽電池で使われる N3 色素の吸収係数を最大で 149 倍に増加させることができた と報告している<sup>4</sup>.近年,環境エネルギー分野,特に太陽 電池開発への期待が高まるとともに,将来にわたる太陽電 池のより本格的な普及のためにはさらなる低コスト化と高

東京工業大学理工学研究科化学専攻(環境エネルギー機構)(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1) E-mail: mihara@chem.titech.ac.jp

効率化が必要となり,高効率化の新たなメカニズムのひと つとして,プラズモンの利用が注目されるようになってき た.

局在表面プラズモンを太陽電池の高効率化に利用する場 合,おもに下記の2つのプラズモン効果の利用が考えられ る.1)近接場光による入射光よりも強い電磁場を利用 し,光キャリヤーの生成速度を向上させ,光電流を増加さ せる(以下,電場増強効果とよぶ).2)光散乱を制御する ことで,反射率の低減や光路長の増大によって光電流を増 加させる(以下,光散乱効果とよぶ).局在表面プラズモ ンに由来する上記2種類の効果は,それぞれ光吸収と光散 乱によってもたらされ,吸収と散乱の割合は,おもに粒子 径などで制御可能である.

また,これらの効果をどのように実際の太陽電池に利用 していくかは,太陽電池の種類と特徴とに依存する.

## 2. 太陽電池の種類とプラズモニック太陽電池

太陽電池を材料の種類で大別すると、シリコンを代表と する半導体太陽電池、有機太陽電池、無機材料と有機材料 のハイブリッド的意味合いの強い色素増感太陽電池に分類 できる.半導体太陽電池の基本構造は、p型半導体とn型 半導体との二層構造である p-n 接合によるダイオードであ り、その界面近傍に光が入射すると、半導体の光電効果に よって光キャリヤーが生成され、ダイオードの内在電界に よってホールと電子とに分離されることで発電する.多く の半導体太陽電池では結晶欠陥や金属などの不純物等が再 結合中心となって光キャリヤーが消滅するため、局在表面 プラズモンの電場増強効果を発揮しやすい p-n 接合界面へ のナノ粒子の導入には、再結合を抑制する工夫が必要とな る.したがって、現在報告されている半導体太陽電池の局 在表面プラズモンの利用による効率向上は、光閉じ込めを 含む光散乱効果を利用したものが中心である<sup>5-11</sup>.

一方で色素増感太陽電池は、チタニア粒子の焼成によっ て多孔質膜を形成し、その内部に光増感剤である色素を担 持した太陽電池であり、粉体技術などの湿式法による低コ ストプロセスを利用して作製する低コスト太陽電池であ る.現在報告されている最大の変換効率は約11%<sup>12)</sup>であ り、実用化に向けてさらなる効率向上が求められている。 色素増感太陽電池では光吸収層としてチタニア多孔質膜と 色素の複合膜を使っており、チタニア多孔質膜表面に担持 された色素によって光キャリヤーが生成される。そのた め、シリコン太陽電池を代表とする半導体を用いた太陽電 池と比較すると利用できる光の波長範囲が狭く、また増感 色素として優れた性能を示すとされているルテニウム色素 でも、色素は TiO<sub>2</sub> 多孔質膜表面にのみ吸着しているの で、シリコン等の半導体と比較すると光吸収層あたりの光 吸収係数が低い.したがって、色素増感太陽電池では、光 吸収過程の向上が変換効率の向上に結びつきやすい.ま た、色素増感太陽電池では、電荷分離はナノ構造を有する チタニア多孔質膜と電解液との界面で起こるため、一般的 な半導体太陽電池構造に比べ、電場増強が有効に機能する これら界面へのナノ粒子導入における工夫が比較的行いや すいとの観点がある.

局在表面プラズモンによって形成される入射光よりも強い電場を有する近接場光(電場増強効果)を利用して,色素による光キャリヤー生成速度を向上させ,光電流の増加を実現し,色素増感太陽電池の変換効率を向上させることが本稿の主題である.

# 3. 金属ナノ粒子(銀・金)の局在表面プラズモンを 利用した色素増感太陽電池の高効率化

これまでに筆者らは,銀(Ag)ナノ粒子の表面プラズモンによる局所電場増強効果を使い,N3 色素の吸収係数を 最大で149 倍に増加させ<sup>1)</sup>,色素増感太陽電池に用いられているチタニア多孔質内の数十ナノメートルの空間においてAgナノ粒子と色素を相互作用させ,光吸収係数を増加できることをすでに報告してきた.本稿では,表面を化学的に修飾した銀ナノ粒子を担持することによって色素増感太陽電池の光電変換効率が向上した結果について解説する<sup>13,14)</sup>.

色素増感太陽電池は、導電ガラス上に焼き付けた数十ナ ノメートルオーダーの多孔質構造を有する TiO<sub>2</sub> 膜に色素 を坦持し、対極となるもう一方の導電ガラスとの間に電解 液を満たした構造をもつ湿式太陽電池である.作製方法の 概要を図1に示す.また、色素増感太陽電池のチタニア多 孔質膜の電子顕微鏡写真を図2に示す.本稿で紹介する局 在表面プラズモンを利用する色素増感太陽電池は、図2に 示す数十ナノメートルオーダーの空孔内に金属ナノ粒子と 色素とを隣接させて導入した構造を有している.金属ナノ 粒子の局在表面プラズモンによって、色素担持した TiO<sub>2</sub> 膜(光吸収層)の吸光度を向上できれば、光吸収層の膜厚 を薄くしても、十分に光を吸収することが可能となる.そ の結果、電解液と TiO<sub>2</sub> 多孔質膜界面の面積が低減し、効 率低下の要因とされる逆電子移動が抑制され、外部量子収 率が向上し、高効率化が期待できる.

以下に、半導体太陽電池以外の表面プラズモンを利用す る太陽電池の研究例を紹介する. Kume ら<sup>15)</sup> は、金属の 表面プラズモンによる光電流の増大を報告している.



図1 実験用色素増感太陽電池の作製方法の概要.



図2 色素増感太陽電池のチタニア多孔質膜の SEM 写真.

Al/Cuフタロシアニンのショットキー有機太陽電池をプリ ズム上に配置し、光電流の入射光の入射角依存性を調べ、 ATR (attenuated total reflection;全反射減衰)スペクト ルと比較することで表面プラズモンの励起と光電流の 増大(約80µA/W)が一致したと報告している。また、 Akiyamaら<sup>16)</sup>は、ITO 基板上にAuナノ粒子/ポルフィリ ン光電極を作製し、局在表面プラズモンにより光電流が増 加したことを報告している。また、Wenら<sup>17)</sup>はルテニウ ム色素/銀ナノ粒子を緻密なチタニア薄膜上に形成し、銀 ナノ粒子によって光電流増加の応答がみられたこと、ま た、銀ナノ粒子のみの系でも光電流増加の応答がみられた ことを報告している。一方、Tianら<sup>18,19)</sup>は、チタニア多 孔質膜中に金属ナノ粒子のみを担持し、金属ナノ粒子によ る光キャリヤーの直接生成の可能性を報告している。

### 3.1 金属ナノ粒子による色素の吸光度増大

銀(Ag)ナノ粒子の局在表面プラズモンによる電場増強 効果による N3 色素 (*cis*-(NCS)<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) dye) 吸光度の増大についての結果 は、別途論文<sup>1)</sup>を参照いただくこととし、ここでは、Ag ナノ粒子に代わり、金 (Au) ナノ粒子を利用した場合の結 果を示す. Ag は電解液中のヨウ素と反応しセルの劣化 を起こす可能性があるのに対し、化学的に安定な Au を用 いればナノ粒子の電解液への溶解を防ぐことができる. し たがって、金属ナノ粒子による光吸収の増大効果が長期 的に失われない、より安定な色素増感太陽電池の作製が 期待できる. Au ナノ粒子のプラズモンピークは Ag ナノ粒 子よりも長波長側にあるため、色素としては Black dye (Bd); 【<u>RuL'(NCS)<sub>3</sub>: 3TBA</u> (L=2,2',2<sup>''''</sup>-terpyridyl-4,4',4<sup>''</sup>tricarboxylic acid; TBA=tetrabuty lammonium)】を用いた.

石英基板上において, Bd 溶液濃度1×10<sup>-3</sup> [mol/L]に対 してAuナノ粒子コロイド溶液濃度およびBd溶液濃度をそ れぞれ変えた複合膜を作製した.図3に,担持時のAuナ ノ粒子コロイド溶液濃度を変えた場合の複合膜の吸収スペ クトルを,図4にそれら複合膜の吸収スペクトルからAu ナノ粒子単体膜の吸収スペクトルを引いた差スペクトルを 示す.つまり,Bdのみの吸収スペクトルよりも差スペク トルのほうが高い吸光度を有する場合,電場増強効果によ る吸光度増大が起こったことを意味する.図4に示される ように,Auナノ粒子の添加によって吸光度は増加し,そ の増大率はAuの濃度が増加するにしたがって増えた.ま た,滴下したBd溶液濃度が一定の場合,567 nm および 640 nm における吸光度の増大率はAu の面積濃度の増加に 伴い増大した.

次に, Au ナノ粒子コロイド溶液濃度 0.3 w%に対して Bd の濃度をそれぞれ変えた複合膜を作製した.図5に, 担持時の Bd 溶液濃度を変えた場合における,複合膜の吸



図3 Au ナノ粒子 / Bd 色素複合膜の光吸収スペクトルの Au ナノ粒子コロイド溶液濃度依存性.



図4 複合膜の吸収スペクトルからAuナノ粒子単体膜の 吸収スペクトルを引いた光吸収スペクトル (Auナノ粒 子コロイド溶液濃度の依存性).



図5 複合膜の吸収スペクトルからAu ナノ粒子単体膜 の吸収スペクトルを引いた光吸収スペクトル (Bd 色素 溶液濃度の依存性).



図6 金属ナノ粒子の表面プラズモンを利用する色素増感太 陽電池構造の概念図.

収スペクトルから Au ナノ粒子単体の吸収スペクトルを引いた差スペクトルを示す. Au ナノ粒子溶液濃度が一定の場合, Bd 溶液濃度が増加すると 640 nm 付近の吸光度がより高くなる傾向を示した.

# 3.2 表面を修飾した銀ナノ粒子を担持した色素増感太陽 電池

透明導電膜付きガラス上にスピンコーティング法により TiO<sub>2</sub>ペーストで薄膜を作製し(電極面積 5 mm×5 mm), 450°C で焼結してチタニアナノ多孔質膜を作製した.この 際,光吸収層の吸光度変化が色素増感太陽電池の発電特性 に反映されやすくするため,膜厚を 2  $\mu$ m と,通常の約 5 分の1程度にした.この膜に銀ナノ粒子(アミン系修飾樹脂 コロイド,日本ペイント(株)製),N3 色素を担持し,光 吸収スペクトルを測定して,銀ナノ粒子の光吸収特性に対 する効果を調べた.その後,白金微粒子膜を成膜した対極 と貼り合わせた電極間にヨウ素系電解液を注入して色素増 感太陽電池を作製した.作製した色素増感太陽電池の概念 図を図 6 に示す.

3.1節で述べたように、色素増感太陽電池において一般 的に用いられるヨウ素系電解液には、表面修飾していない 銀ナノ粒子は溶解してしまう.しかし、本ナノ粒子は修飾 物で保護されているため、少なくとも一定期間、電解液へ の溶解を防ぐことができるものと期待される.そこで、白 金微粒子膜をもたない対極を用いて、表面修飾銀ナノ粒子 のみを担持した太陽電池を作製し、その吸光度の変化から ヨウ素電解液中における安定性を評価した.その結果、少 なくとも太陽電池の特性を評価する時間内では表面修飾銀 ナノ粒子は安定的に存在できることがわかった.

表面修飾銀ナノ粒子を担持した色素増感太陽電池の, ソーラーシミュレーター(*AM*=1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>)を用い た光照射下での電流-電圧特性結果から得られる各発電特 性因子を表1に示す. 2 μm と薄いチタニア膜を用いてい

表1 表面修飾銀ナノ粒子を担持した色素増感太陽電池の発電特性の比較。

	Voc [V]	Isc [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [-]	η[%]
ReferenceDSSC (a) (without Ag nanoparticles)	0.78	2.7	0.70	1.5
DSSC with Ag nanoparticles (b)	0.83	3.5	0.71	2.0
DSSC with Ag nanoparticles (c)	0.81	4.4	0.69	2.5
DSSC with Ag nanoparticles (d)	0.78	2.6	0.70	1.4
DSSC with Ag nanoparticles (e)	0.81	2.9	0.68	1.6



図7 各光吸収スペクトル. (a) Ag ナノ粒子コロイド溶 液, (b) N3 色素エタノール溶液, (c) TiO<sub>2</sub> 膜, (d) Ag ナ ノ粒子/TiO<sub>2</sub> 膜, (e) Ag ナノ粒子/N3/TiO<sub>2</sub> 膜.



図8 色素増感太陽電池の光吸収層の光吸収スペクトル. (担持時のAgナノ粒子コロイド溶液濃度: (e)>(d)>(c)> (b), (a) はN3 色素のみ)

るため色素のみのエネルギー変換効率が 1.5% だったのに 対し,銀ナノ粒子の担持によって 2.5% までに増大させる ことに成功した. Ag ナノ粒子コロイド溶液などの各光吸



図 9 各色素増感太陽電池の IPCE スペクトル.(担持時の Ag ナ ノ粒子コロイド溶液濃度:(e)>(d)>(c)>(b),(a)は N3 色素 のみ)



図10 各色素増感太陽電池の電流-電圧特性 (*AM*=1.5).(担持時の Ag ナノ粒子コロイド溶液濃度:(e)>(d)>(c)>(b),(a) は N3 色素のみ)

収スペクトル,Agナノ粒子コロイド溶液の濃度を変化さ せて担持した光吸収層の光吸収スペクトル,IPCEスペ クトル (入射光フォトンフラックスと短絡電流密度から計 算される量子効率 [incident photons to current conversion efficiency; IPCE]で外部量子収率に対応する),光照射下 での電流-電圧特性を図7~図10それぞれに示す.金属ナ ノ粒子を導入しない通常の色素増感太陽電池では,他の条 件が同じなら光吸収層の吸光度とIPCE がおおよそ一致す るが,今回の結果では吸光度とIPCE の相対的関係は維持 されなかった.これは,TiO<sub>2</sub>多孔質膜中のAgと色素の担 持量およびその位置などと密接な関係があるものと考えら



図 11 Ag ナノ粒子を導入した(表面プラズモンを利用する)色素増感太陽電池の 内部構造の概念図.



れる.光吸収では,担持されたAgナノ粒子,色素および 電場増強効果による色素の吸光度増大すべてが光吸収層の 光吸収スペクトルに反映されるが,IPCEでは銀ナノ粒子 やチタニアに吸着していない色素は光電流に寄与できず, IPCEは増加しない.このことから,吸光度とIPCEの相対 的関係に差が生じたものと考えられる.

図 11 に色素増感太陽電池内部の色素および Ag ナノ粒子 の担持状態の概念図を示す. Ag ナノ粒子を担持すると, ナノ粒子表面の修飾物への吸着と思われる色素担持量の増 加がみられる ( $2.94 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> から  $4.01 \times 10^{-8}$  mol/ cm<sup>2</sup> に増加). しかし,表面修飾物に伝導性はないことか ら,表面修飾物に担持された色素からの TiO<sub>2</sub> への電荷注 入はほとんどないものと考えられる. また,仮にこれらの 表面修飾物に担持された色素からも TiO<sub>2</sub> 表面と同等の電 荷注入が起こると仮定しても,これらの色素担持量の増加 (1.36 倍) だけでは,変換効率の向上1.5%から2.5%への増 加 (1.6 倍)を説明することができない. したがって,仮

**96** (30)

に否定的に考慮したとしても、これらの効率向上の少なく とも一部は金属ナノ粒子の局在表面プラズモンによって形 成される近接場光(電場増強効果)による、色素の光キャ リヤー生成促進によるものと考えられる<sup>10</sup>.

図12に色素増感太陽電池内の電荷移動の概要を示す. 金属ナノ粒子の導入によって、TiO<sub>2</sub>から電解液への逆電 子移動が促進され、効率の低下を引き起こす可能性があ り、これらの抑制のため表面修飾物を適切に選択する必要 がある.また、金属ナノ粒子の導入と表面への結合、上記 逆電子移動の抑制の観点から、TiO<sub>2</sub>多孔質構造をどのよ うに設計し作製するかが、通常の色素増感太陽電池以上に 重要になる.

本稿では,最初に局在表面プラズモンを太陽電池に応用 する際に有効となると考えられる効果,既往の研究などを 総括した.さらに,金属ナノ粒子の局在表面プラズモンを 使った色素の吸光度増加,およびそれを用いた色素増感太 陽電池の変換効率向上について述べた.

本稿は,東京工業大学理工学研究科化学専攻伊原研究室 の担当学生(菅野真然美,井上志保,伊藤理人,榎本幹 男)による成果を中心にまとめたものである.これらの学 生に感謝したい.

### 文 献

- 大津元一・小林 潔:近接場光の基礎―ナノテクノロジーの ための新光学― (オーム社, 2003).
- 2) 福井萬壽夫, 大津元一:光ナノテクノロジーの基礎 (オーム 社, 2003).
- 山田 淳監修:プラズモンナノ材料の設計と応用技術(シー エムシー出版, 2006).
- 4) M. Ihara, K. Tanaka, K. Sakaki, I. Honma and K. Yamada:

"Enhancement of the absorption coefficient of cis-(NCS)<sub>2</sub> bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) dye in dyesensitized solar cells by a silver island film," J. Phys. Chem. B., **101** (1997) 5153–5157.

- K. R. Catchpole and A. Polman: "Design principles for particle plasmon enhanced solar cells," Appl. Phys. Lett., 93 (2008) 191113.
- 6) D. Derkacs, S. H. Lim, P. Matheu, W. Mar and E. T. Yu: "Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles," Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 093103.
- F. J. Beck, A. Polman and K. R. Catchpole: "Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons," J. Appl. Phys., **105** (2009) 114310.
- V. E. Ferry, L. A. Sweatlock, D. Pacifici and H. A. Atwater: "Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells," Nano Lett., 8 (2008) 4391–4397.
- S. Zhu, T. Y. Liow, G. Q. Lo and D. L. Kwong: "Fully complementary metal-oxide-semiconductor compatible nanoplasmonic slot waveguides for silicon electronic photonic integrated circuits," Appl. Phys. Lett., 98 (2011) 021107.
- 10) P. Jouy, Y. Todorov, A. Vasanelli, R. Colombelli, I. Sagnes and C. Sirtori: "Coupling of a surface plasmon with localized subwavelength microcavity modes," Appl. Phys. Lett., **98** (2011) 021105.
- 11) Y. Tanaka, H. Hachimura, T. Mishima and M. Ihara: "Plasmon effects in silicon solar cells coated with polymer thin film containing silver and gold nanoparticles," ECS Transactions (2011), in press.
- Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska and M. Grätzel: "Investigation of sensitizer adsorption and the influ-

ence of protons on current and voltage of dye-sensitized nanocrystalline  $TiO_2$  solar cell," J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 8981– 8987.

- 13) M. Ihara, M. Kanno and S. Inoue: "Photoabsorption-enhanced dye-sensitized solar cell by using localized surface plasmon of silver nanoparticles modified with polymer," Physica E, 42 (2010) 2867–2871.
- 14) M. Enomoto, K. Taniguchi and M. Ihara: "Dye-sensitized solar cells using localized surface plasmon of gold and silver nanoparticles with comb-shaped block copolymer," ECS Transactions, 25, No. 42 (2010) 37–48.
- 15) T. Kume, S. Hayashi, H. Ohkuma and K. Yamamoto: "Enhancement of photoelectric conversion efficiency in copper phthalocyanine solar cell: White light excitation of surface plasmon polaritons," Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) 6448–6451.
- 16) T. Akiyama, M. Nakada, N. Terasaki and S. Yamada: "Photocurrent enhancement in a porphyrin-gold nanoparticle nanostructure assisted by localized plasmon excitation," Chem. Commun. (2006) 395–397.
- 17) C. Wen, K. Ishikawa, M. Kishima and K. Yamada: "Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> thin films," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **61** (2000) 339– 351.
- 18) Y. Tian and T. Tatsuma: "Plasmon-induced photoelectrochemistry at metal nanoparticles supported on nanoporous TiO<sub>2</sub>," Chem. Commun. (2004) 1810–1811.
- 19) Y. Tian and T. Tatsuma: "Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO<sub>2</sub> films loaded with gold nanoparticles," J. Am. Chem. Soc., **127** (2005) 7632–7637.

(2011年1月17日受理)