

最先端・次世代研究開発支援プログラム
事後評価書

研究課題名	光による半導体ナノ粒子の異方性形状制御とエネルギー変換材料への応用
研究機関・部局・職名	名古屋大学・大学院工学研究科・教授
氏名	鳥本 司

【研究目的】

近年のエネルギー問題を解決するための有力な方法の1つが、太陽エネルギーの高効率利用である。現在、より高効率な光エネルギー変換デバイスを開発する研究が活発になされ、その中でも、半導体ナノ粒子(量子ドット)を光吸収層とする量子ドット太陽電池が注目を集めている。これまでに作製された量子ドット太陽電池ではその変換効率が1~6%程度であり、シリコン太陽電池の25%には遠く及ばない。この原因は、主に粒径分布の比較的広いナノ粒子を用いてデバイスを作製するために、デバイスに組み込んだ電子エネルギー構造が不均一であるためである。また、これまで研究対象とされた半導体ナノ粒子は、CdやPbなどの毒性の高い元素を含むものばかりであり、したがってこれを用いて作製されるデバイスの使用は大きく制限される。そこで、本研究では、高品位な低毒性半導体ナノ粒子の作製とその光化学特性の解明、さらに、ナノ粒子の高効率な光エネルギー変換デバイスへの応用を目指し、以下の項目を検討する。

(1) 半導体ナノ粒子のサイズ・形状制御法の確立と、新規低毒性ナノ粒子の開発。

液相化学合成法によって、球やロッドなど、様々な形状の半導体ナノ粒子を作製する。対象とする半導体は、CdSなどのII-VI族半導体に加えて、低毒性元素のみからなる金属カルコゲナイド半導体とし、そのナノ粒子の液相化学合成を確立する。そして、得られた半導体ナノ粒子にサイズ選択的光エッチングを適用し、ナノ粒子の精密サイズ制御を行うとともに、粒子の異方性形状の制御を試みる。

(2) サイズ・形状によって変化する半導体ナノ粒子の光電気化学特性の解明。

半導体ナノ粒子のサイズや形状が、ナノ粒子の物理化学特性に及ぼす影響を評価し、結晶欠陥が少なく高効率な光エネルギー変換が期待できるナノ粒子を探索する。さらに、得られた粒子を電極基板上に高密度に積層して光電気化学特性を評価する。これにより、ナノ粒子の電子エネルギー構造を解明して、太陽電池の作製と変換効率向上のための基礎的知見を得る。

(3) ヘテロ接合をもつ複合ナノ粒子の作製と、粒子の集積状態が光電気化学特性に及ぼす影響。

ヘテロ接合をもつナノ構造体では、その構造に依存して粒子内部にエネルギー勾配が形成され、光電荷分離効率が大きく変調される。そこで、半導体ナノ粒子に異種のナノ粒子(金属あるいは半導体)を接合させて、複合ナノ粒子を作製する。あるいは、異なる種類のナノ粒子を密に積層した光電極を作製する。得られたナノ粒子を電極基板に固定して光電気化学特性を測定し、ヘテロ接合が及ぼす影響を評価する。

(4) 半導体ナノ粒子を光吸収層とする太陽電池の作製と高効率化。

上記(1)～(3)の成果を利用し、高効率な光－電気エネルギー変換デバイスを作製する。具体的には、半導体ナノ粒子あるいはヘテロ接合をもつ複合体粒子をその異方性を保持しつつ電極上に高密度に積層することで、高効率な光エネルギー変換システムの構築を目指す。研究終了時点である H25 年度末において、5%以上の太陽光エネルギー変換効率を示すデバイスの作製を目指す。

【総合評価】

	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

【所見】

① 総合所見

量子ドット太陽電池開発を目指した研究を推進した。量子ドット太陽電池はこれまで、毒性の高い CdTe, PbS などの半導体ナノ粒子を用いて研究されているために、たとえ、高効率デバイスが作製されたとしても、使用範囲が大きく制限される。そこで、安全な材料を用いて、より高効率な太陽電池を得るための設計指針を得ようとするのが、本研究の目的であり、その成果は、化石燃料の使用を大幅に低減させて、グリーン・イノベーションの推進に大きく貢献する。

すでに ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子や Ag₈SnS₆ ナノ粒子などの高品質な低毒性半導体ナノ粒子の合成に成功したことから、量子ドット太陽電池開発を目指して達成しなければならない“安全な材料によるデバイス作製”という課題は、ほぼ解決された。

これらの低毒性粒子を用いて今後の研究を進展させ、太陽電池のエネルギー変換効率をさらに増大させれば、超高効率太陽電池が近い将来に実現可能と期待できる。

この研究推進中に、可視から近赤外光領域で良く発光する低毒性ナノ粒子が開発された。これらの粒子は、現在、テレビなどの表示素子の発光体として実際に使用されている高毒性 CdSe などの Cd 系の量子ドットにとってかわる発光体になると期待される。本研究当初の目的には無かった成果であり、実用化され経済効果が最も速く現れる用途と期待される。

研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性が高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は適切であった。

比較的高いインパクトファクターの学術誌に論文を多数発表している。特許もかなり出願している。その他の研究結果の公表やホームページによる発信も活発であった。

国民との科学技術対話が適切に実施された。大学が主催するテクノフェア名大に加えて、学術団体が主催する CSJ フェスタ、ナノテク展示会 (Nanotech)、高校化学教育セミナーでの講演を通じて、研究成果を一般に発信した。

② 目的の達成状況

・ 所期の目的が

(■ 全て達成された ・ □一部達成された ・ □達成されなかった)

太陽光エネルギー変換効率数値目標 (5%) をわずかに下回るものの、ほぼ当初の研究計画の目的を達成した。以下に、上記(1)～(4)についてその達成度を記す。

(1) 半導体ナノ粒子のサイズ・形状制御法の確立と、新規低毒性ナノ粒子の開発。

PbS や CdSe, CdTe などを含まない、低毒性元素から構成される多元系半導体を対象とし、太陽電池材料として真に実用化が期待できる半導体ナノ粒子の合成を行った。研究代表者らが、独自に開発した高温有機溶媒中における前駆体錯体の熱分解法を用いて、AgInS₂、ZnS-AgInS₂ 固溶体、Cu₂ZnSnS₄ の高品質ナノ粒子を簡便に合成した。さらに、この手法を利用して、ZnSe-AgInSe₂ 固溶体、Ag₂ZnSnS₄ および Ag₈SnS₆、AgInTe₂、AgGaSe₂ からなる化合物半導体ナノ粒子の合成に成功し、その物理化学特性を解明した。このように所期の目的を達成した。

(2) サイズ・形状によって変化する半導体ナノ粒子の光電気化学特性の解明。

CdS ロッド粒子をモデル粒子として、サイズ選択的光エッチングによって粒子形状制御を行い、その光化学特性に及ぼす粒子形状の異方性を解明した。CdS ロッドの長さは光電変換効率に大きく影響し、長くなるにつれ効率が增大した。垂直配向した CdS ロッド光電極は、ランダムに固定した CdS ナノロッドや球状粒子からなる電極よりも高い光電変換効率を示した。

一方、球状 AgInS₂ ナノ粒子では、その電子エネルギー構造が粒子サイズによって大きく変化した。粒子サイズの減少に伴って、エネルギーギャップが増大するとともに、伝導帯下端電位および価電子帯上端電位が、それぞれ負側および正側にシフトした。この変化は、量子サイズ効果によるものである。また、ZnS-AgInS₂ 固溶体、ZnSe-AgInSe₂ 固溶体、および Cu₂ZnSnS₄ の各半導体においては、粒子組成に依存して電子エネルギー構造が変化し、光電変換効率が大きく影響された。このように、当初の目的は達成された。

(3) ヘテロ接合をもつ複合ナノ粒子の作製と、粒子の集積状態が光電気化学特性に及ぼす影響。

ロッド形状の Au-CdS あるいは Cu_xS-ZnS、四面体形状の AgInS₂-ZnS、ダイマー構造の AgInS₂-Cu₂ZnSnS₄ からなるヘテロ接合ナノ粒子の作製に成功した。さらに、球状 AgInS₂ および Ag₈SnS₆ 粒子表面に CdS や ZnS など異種のナノ粒子を積層したコア・シェル構造をもつヘテロ接合粒子を作製した。これら粒子の光電気化学特性は、単一構造のナノ粒子よりもその光電変換効率は大きくなった。n 型の AgInS₂ ナノ粒子と p 型の Cu₂ZnSnS₄ ナノ粒子、あるいは組成の異なる 2 種類の ZnSe-AgInSe₂ 固溶体ナノ粒子を交互積層により固定した光電極は、いずれも、膜内部に形成された電場によって単一ナノ粒子積層電極よりも大きな光電変換効率を示した。このように、当初の目的は達成された。

(4) 半導体ナノ粒子を光吸収層とする太陽電池の作製と高効率化。

ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子、ZnSe-AgInSe₂ 固溶体ナノ粒子、および Ag₈SnS₆ ナノ粒子を ZnO や TiO₂ からなる酸化物導体多孔質電極に固定して、ヘテロ接合を内部に持つ光電極を作製した。この光電極を光吸収層とする量子ドット増感太陽電池を作製したところ、その変換効率は用いるナノ粒子の組成や光吸収特性におおきく依存し、H25

年度末までに約3%にまで向上することができた。したがって本研究で得られた ZnS-AgInS₂ 固溶体などの低毒性ナノ粒子は、実デバイスへの実装が可能な光吸収材料であり、さらに量子ドット太陽電池の増感剤として有望である。この材料は、従来の PbS や CdSe などの高毒性ナノ粒子よりも将来的に有望な光吸収材料といえる。これらの値は、太陽光エネルギー変換効率数値目標（5%）をわずかに下回るものの、ほぼ当初の研究計画の目標値を達成した。

③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が
(ある ・ ない)

・ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が
(創出された ・ 創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が (ある ・ ない)

・本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性はある。
従来は全く着目されてこなかった低毒性の Ag₈SnS₆ 粒子を用いることで、近赤外線に応答する高効率太陽電池が作製できる可能性が示唆された。これまで近赤外光応答ナノ粒子としてもっぱら使用されてきた PbS, PbSe ナノ粒子に代わる材料になると期待でき、先進性・革新性・優位性はある。

・本研究で得られた研究成果でブレークスルーと呼べるような特筆すべきものがある。

PbS や CdSe などの高毒性ナノ粒子を用いて達成されている量子ドット太陽電池の変換効率（1～5%）に匹敵するデバイスを、低毒性ナノ粒子を用いて作製できたことは、量子ドット太陽電池の実用化に向けての大きなブレークスルーといえる。

・当初の目的の他に得られた成果がある。

AgInS₂、AgInTe₂、ZnS-AgInS₂ 固溶体 ((AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂)、ZnS-AgInSe₂ 固溶体 ((AgIn)_xZn_{2(1-x)}Se₂) などのカルコパイライト型低毒性粒子は、可視から近赤外光領域で良く発光する低毒性ナノ粒子である。現在、Cd 系量子ドットがテレビ（ソニー社製ブラビア）などの表示素子の発光体として利用され、低消費電力化・高輝度化が達成されている。しかし、Cd 系粒子は高毒性のために、将来的には使用できなくなる。これに代わって、本研究のカルコパイライト型低毒性粒子が使用することが可能である。実用デバイスへの発光体としての実用化という可能性からは大きな影響力が期待できる。

④ 研究成果の効果

・研究成果は、関連する研究分野への波及効果が
(見込まれる ・ 見込まれない)

・社会的・経済的な課題の解決への波及効果が
(見込まれる ・ 見込まれない)

・本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる。

現在の半導体ナノ粒子（量子ドット）を用いる研究のほとんどが、Cd, Pb を含む半導体ナノ粒子を用いたものであり、たとえ、高効率なデバイスが作製できたとしても、

日本では実用化にならない。これに対し、高毒性元素を含まず、実用化可能な材料を対象として、そのナノ粒子を効率よく合成する手法を確立した。この分野の進展に寄与するであろう。

- ・ 本研究の成果は、グリーン・イノベーションへの貢献が見込まれる。
従来 PbS や CdSe などとは異なる新規低毒性半導体ナノ粒子を開発し、量子ドット太陽電池の実用化に向けての大きなブレークスルーをした。今後のグリーン・イノベーションに貢献するであろう。太陽電池以外にも、可視光駆動型光触媒、生体分子マーカー、新規発光デバイス（LED など）への応用が期待される。

⑤ 研究実施マネジメントの状況

・ 適切なマネジメントが（行われた ・ 行われなかった）

- ・ 研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性があった。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は適切であった。

研究計画、研究実施体制は適切であった。マネジメントも適切であった。助成金は適切に使用された。指摘事項への対応は適切であった。

- ・ 論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。

比較的高いインパクトファクターの学術誌に論文を多数発表している。特許もかなり出願している。その他の研究結果の公表やホームページによる発信も活発であった。

- ・ 国民との科学技術対話が適切に実施された。

大学が主催するテクノフェア名大に加えて、学術団体が主催するCSJフェスタ、ナノテク展示会（Nanotech）、高校化学教育セミナーでの講演を通じて、研究成果を一般に発信した。

一般社会人よりも、将来を担う小中高校生を対象として、研究成果を発信することに重点が置かれた。以下に詳細を記す。

- ① ナノテク展など、企業の参加する大規模展示会に接触的に出店し、研究成果の公開と、実用デバイスとして試作可能な企業を探し、共同研究を検討した。結果として、多数の企業が量子ドット太陽電池、および量子ドット発光体に興味を示し、現在、実用化に向けた共同研究を模索中である。
- ② 将来を担う小中学生を対象として、理科に興味を喚起するための実験講座（増感太陽電池について実際に試作）を、トヨタテクノミュージアム（名古屋）において行った。
- ③ 高校理科の教員を対象にした高校化学教育セミナーにおいて、増感太陽電池に関する講演と解説を行った。