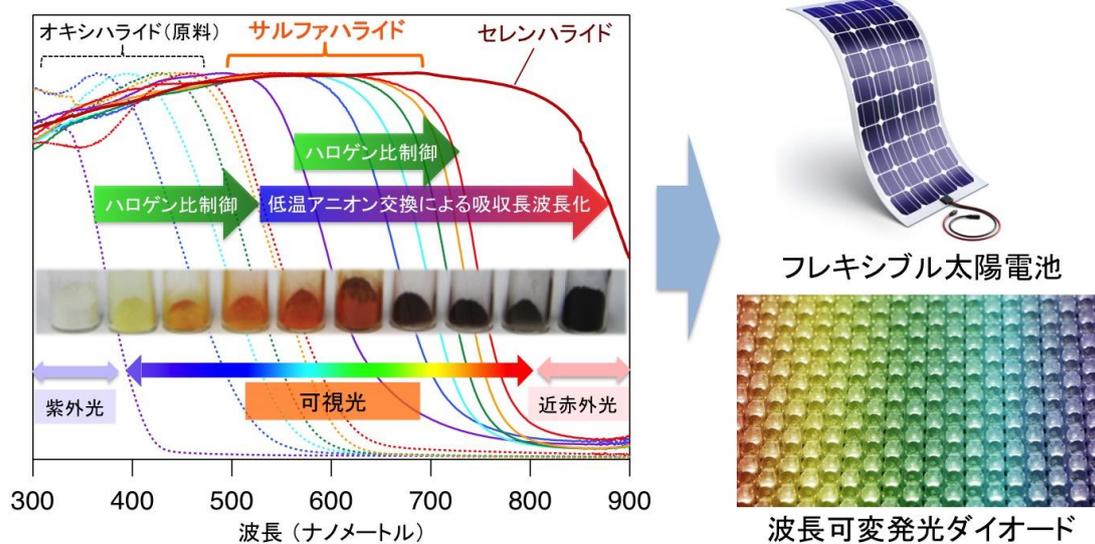


光吸収の自在制御が可能な金属カルコハライドの低温合成法を開発 —フレキシブル太陽電池や発光ダイオードへの応用に期待—

国奥 広伸 工学研究科博士課程学生、東 正信 同助教、阿部 竜 同教授は、新たに開発した低温合成法を用いて、可視光から近赤外光まで光吸収が連続的に変化するビスマス系カルコハライドを合成し、これらが太陽電池材料として有望な性質を示すことを実証しました。本研究成果は 2016 年 9 月 7 日、*Scientific Reports* に掲載されました。

概要

化石資源の大量消費による環境汚染や将来の資源枯渇への懸念から、太陽光エネルギーの利用拡大が期待され、安価な次世代型太陽電池の研究開発が活発に進められています。ビスマスなどの金属と硫黄（またはセレン）およびハロゲンからなる金属カルコハライドは、光吸収特性を連続的に制御することが可能であり、かつ希少な元素を含まないことから、次世代の太陽電池や発光ダイオード用材料として期待されています。しかし合成が困難なため、これまで応用展開が大きく妨げられていました。本研究では、可視光から近赤外光まで光吸収が連続的に変化するビスマス系カルコハライドを低温で合成できる全く新規な手法を開発し、これらが太陽電池材料として有望な性質を示すことを実証しました。本研究で開発した新規低温合成法は、ビスマス系のみならず様々な金属カルコハライドの合成に適用できる可能性を有しており、さらに 150°C 程度の低温で反応が進行することや光吸収の連続制御が可能なことから、プラスチック基板などと組み合わせたフレキシブル太陽電池や、吸収が連続的に変化する発光ダイオードの開発などに繋がることを期待されます。



1. 背景

化石資源の大量消費による環境汚染や将来の資源枯渇への懸念から、太陽光などの再生可能エネルギーの利用が期待されています。太陽光エネルギーの変換技術として、太陽電池や光触媒などの研究開発が進められており、特に太陽電池においては価格の低減による利用拡大を目指して、有機系やペロブスカイト系など、次世代型の太陽電池が活発に研究されています。

金属カルコハライド（サルファハライドおよびセレンハライド）は、可視光から赤外光領域まで広範囲の光吸収が可能であり、特にビスマス系カルコハライドではその構成元素に有害あるいは希少（高価）なものを含まないことから、次世代の太陽電池材料として期待されています。また、これらの金属カルコハライド系材料では、化合物内のハロゲン種（臭素、ヨウ素）の組成比を連続的に変化させることにより、光吸収特性（バンドギャップ）を自在に制御することが出来ます。この性質をうまく活かすことにより、太陽電池性能の大幅な向上や、発光ダイオード（LED）における発光中心波長を自在に制御することも可能になると考えられます。

しかし、これまでこれら金属カルコハライドの合成例はわずか数例に限定されており、いずれも特殊な反応条件が必要であったため、その応用展開が著しく妨げられてきました。特に、従来の合成法では、焼成過程においてハロゲンが容易に揮発してしまうため、化合物内のハロゲン比を精密かつ連続的に変化させて光吸収特性を自在に制御することは、原理的に困難でした。

2. 研究手法・成果

研究グループでは、これまで特殊な合成条件が必須であった金属カルコハライドを、簡便かつ温和な条件で合成すること、さらには合成時におけるハロゲンの揮発という根本的課題を解決することを目的に、様々な新規合成法を検討しました。その結果、室温で合成可能な金属オキシハライドを原料として用い、その中に含まれる酸素アニオン (O^{2-}) を硫黄アニオン (S^{2-}) またはセレンアニオン (Se^{2-}) へと、低温でアニオン交換という、これまでに無い全く新規な金属カルコハライドの合成法を開発しました。図1には、この新規合成法の概念図と、ビスマス系化合物における光吸収特性の変化を示しています。原料となるビスマスオキシハライド ($BiOBr_{1-x}I_x$) は水溶液中において室温で合成できるため、合成時の原料比を変えることにより化合物内の臭化物イオン (Br^-) とヨウ化物イオン (I^-) の比率を任意に制御することが可能です。図に見られるように、ヨウ化物イオンの比率 (x) が増加するとともに、吸収波長が長波長化することが分かります。しかし、これらのオキシハライドでは、吸収できる光は最大で 600 ナノメートルまでに限定されているため、高性能太陽電池への応用は困難でした。

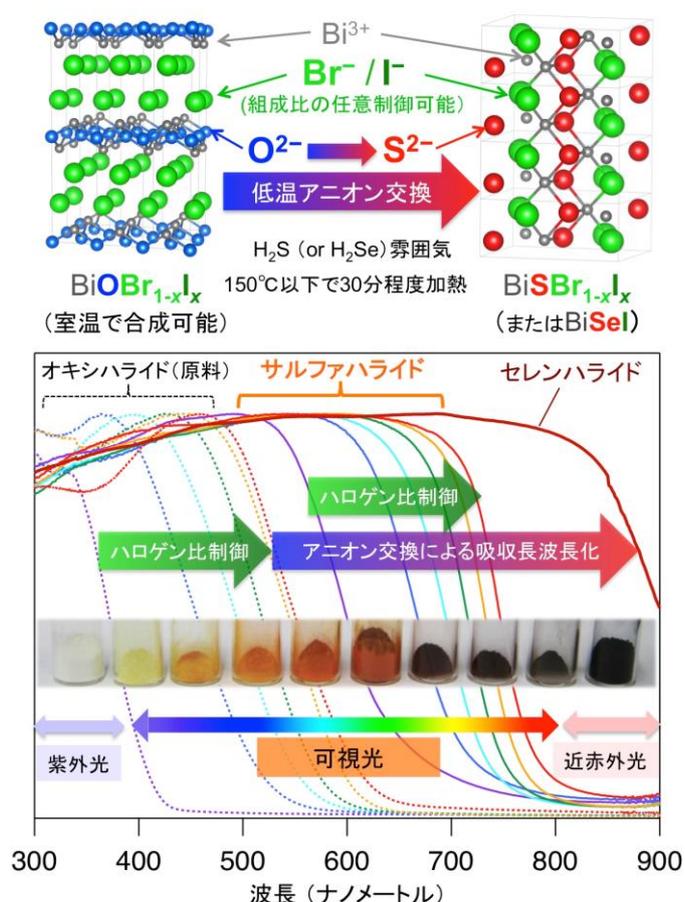


図1 新規低温合成法の概念図とビスマス系における吸収変化

研究グループでは、これらのビスマスオキシハライドを希薄（5%程度）な硫化水素（ H_2S ）の雰囲気下において、 $150^{\circ}C$ 程度の低温で30分程度加熱するだけで、対応するビスマスサルファハライド（ $BiSBr_{1-x}I_x$ ）に変化することを世界で初めて見出しました。この反応に必要な温度が $150^{\circ}C$ 程度と極めて低温であるため、ハロゲン種の揮発は全く起こらず、原料の組成がそのまま維持されます。結果として、得られたサルファハライドにおいてもハロゲン種の比率に応じて吸収波長が連続的に変化し、かつ原料のオキシハライドに比べて吸収が大きく長波長化し、最大で800ナノメートルまで達することが明らかとなりました。さらに、セレン化水素を用いると、対応するセレンハライドが得られ、その吸収はさらに長波長化し、約1000ナノメートルの近赤外領域にまで達します。この新規手法によって合成されたビスマスカルコハライドは、導電性基板上に塗布するだけでも、比較的高い効率で光を電気へと変換できることを確認しており、今後さらなる検討を進めることによって、高性能かつ安価な太陽電池の実現に繋がることが期待できます。

3. 波及効果、今後の予定

本研究で開発した、低温アニオン交換による金属カルコハライドの合成法は、ビスマス系のみならず、様々な材料系に適用できる可能性を有しており、光機能性材料のライブラリー拡大に大きく貢献できるものと考えています。また、原料のオキシハライドは室温で合成可能であり、カルコ



図2 想定される応用例（左）フレキシブル太陽電池（右）波長可変LED

ハライドへの相転移も $150^{\circ}C$ 以下で進行するため、様々な有機系基材への適用も容易です。例えば、プラスチック導電膜を用いたフレキシブル太陽電池の開発等にも繋がる可能性を有しています。さらに、この低温プロセスはハロゲン組成の自在制御、すなわち光吸収特性（バンドギャップ）の自在かつ精密制御も可能とすることから、発光ダイオード（LED）用の材料として適用することによって、発光中心波長を自在に制御できる革新的LED開発へと繋がる可能性も有しています。今後、関連企業等との連携により研究をさらに進展させたいと考えています。なお、本研究は、京都大学より特許出願中です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学技術振興機構（JST）の戦略的創造研究推進事業（CREST）「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材の創製」（研究総括：瀬戸山亨 三菱化学株式会社フェロー・執行役員、平成26～31年度）、および公益信託 ENEOS 水素基金（平成26～27年度）の支援を受けて行われたものです。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Low-Temperature Synthesis of Bismuth Chalcogenides: Candidate Photovoltaic Materials with Easily, Continuously Controllable Band gap

著者：Hironobu Kunioku（国奥広伸、D3）、Masanobu Higashi（東正信、助教）、Ryu Abe（阿部竜、教授）

掲載誌：Scientific Reports

掲載日：2016年9月7日