

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810133

研究課題名(和文) 励起エネルギー集約型量子ドット増感太陽電池の開発

研究課題名(英文) Enhancement of photocurrent generation in quantum dot-sensitized solar cells by the collection of excitation energy

研究代表者

亀山 達矢 (Kameyama, Tatsuya)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40646759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光エネルギーの有効利用を可能にする新規な光電変換材料として、半導体量子ドットが注目されている。量子ドット太陽電池の高効率化には電荷移動効率を低下させることなく、多くの光エネルギーを系内に取り込む機構が必要である。

本研究では、これを量子ドットの積層構造制御による、エネルギー傾斜構造を利用することで達成することを目的とした。まずエネルギー構造を自在に制御可能な多元系ZnSe-AgInSe₂固溶体量子ドットを開発し、この新しい量子ドットを積層することで電荷分離に有効なエネルギー構造を構築し、光カソード電流を効率よく取り出すことを可能にした。

研究成果の概要(英文)：Size-quantized semiconductor nanocrystals, so-called quantum dots (QDs), have attracted much attention for the application of light energy conversion systems. For the purpose of solar cell application, it is expected that the control of their arrangement of QDs, that is stuck structure of QDs, will improve the energy conversion efficiency of the cells because a preferable energy gradient can be obtained to drive the photogenerated electrons in semiconductor QDs array toward the collecting electrode.

In this study, I tried to achieve that by the development of ZnSe-AgInSe₂ solid solution QDs having widely-controllable-electronic-energy structure. Thus-prepared QDs were assembled onto electrode using dip-coating technique and investigated the electronic energy structures-related photocurrent generation.

研究分野：光電気化学

キーワード：量子ドット 増感太陽電池 光エネルギー変換 電子エネルギー構造 固溶体 低毒性 ナノ構造制御

1. 研究開始当初の背景

半導体結晶はそのサイズが数 nm になると、量子閉じ込め効果の発現により、バルク結晶にはない物理化学的特性を示す。“量子ドット”とも呼ばれるこの半導体ナノ結晶が、光エネルギー変換材料として、近年大きな注目を集めている。量子ドットは同じ材料でもサイズを変えることで電子・光学的な特性を自由に変調できる(量子サイズ効果: 図 1)、高いエネルギーをもった 1 つの光子から、複数の励起子を生成する(多重励起子生成)など、**光エネルギー変換材料として、大変に魅力的な特徴がある。これらを十分に活かすことができれば、理論的には太陽電池の変換効率を 40% 程度まで引き上げられる。**

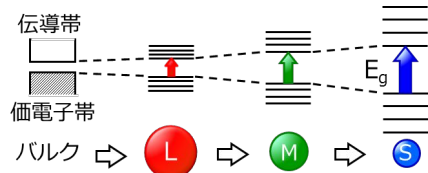


図 1 量子サイズ効果模式図。サイズの減少とともに、軌道が離散化し、最低励起エネルギーが大きくなる。

しかし、実際に報告されている変換効率の最高値は、量子ドット増感型の太陽電池で 5% 程度(研究開始当時)と、十分にそのポテンシャルを発揮できていない。原因のひとつは、**光照射により生成した励起子が、数ナノメートルの狭い空間に閉じ込められることでバルクよりも強く結合し、外部回路に取り出すことが難しい**ためである(失活しやすい)。すなわち、効率的な電荷分離を起こすための工夫が必要となる。

また、効率的に太陽光を利用するためには、いかに入射する光を漏らさず吸収するかという点も重要である。そのため、太陽電池に用いる量子ドットは単セルで約 1.4 eV と近赤外域にエネルギーギャップ (E_g) を有するものが良いと理論的に予想されている。しかし、現在までに量子ドット太陽電池に用いられる近赤外光応答量子ドットは、PbS, PbSe, CdTe など高毒性重金属である Pb や Cd を含むものが主であり、実用化の観点からもこれを別の元素で置き換える必要がある。

2. 研究の目的

本研究では前述した量子ドット太陽電池における問題点を解決するため、以下の課

題、(1)エネルギー構造を自在に制御できる、新規 Cd, Pb フリー量子ドットの開発、(2)量子ドットの複合化による、量子ドット間エネルギー集約構造の構築、に取り組んだ。詳細を以下に記す。

(1)エネルギー構造を自在に制御できる、新規 Cd, Pb フリー量子ドットの開発

高毒性重金属の使用は今後ますます制限される傾向にある。そこで我々の研究グループでは、これまでに Pb, Cd フリーの新規半導体量子ドットの開発に取り組み、I-III-VI₂ 族半導体を基本とした ZnS-AgInS₂ 固溶体量子ドットを合成し、増感太陽電池などに応用可能であることを報告している。(RSC Adv., 2, 552 (2012)) この量子ドットは、固溶体の混合組成比を制御することで、その光吸収領域を可視光域で自在に制御でき、増感剤として湿式太陽電池に用いた場合には、その変換効率が固溶体組成比に依存して変化することを明らかにした。

一方、近年量子ドットを用いる太陽電池では、広帯域の光を利用可能な近赤外光吸収量子ドット(例えば CdTe, PbS, PbSe など)において高い変換効率を得られることが報告されている。そこで、本研究では近赤外領域に E_g を有する AgInSe₂ に着目した。ZnSe-AgInSe₂ (ZAISe) 固溶体を量子ドットとして合成することができれば、その固溶体組成 (ZnSe と AgInSe₂ の割合) を変化させることにより、近赤外である波長 900 nm 付近から可視光の広い範囲で E_g を精密に制御することが期待される。

また、近年では量子ドットの作製コストを抑え、安定的な原料供給を得るため、In などの希少金属を含まない材料の開発も活発である。そこで、ZAISe と同じく Ag をベースとし、希少金属を含まない半導体である Ag₈SnS₆ の量子ドット化についても検討し、湿式太陽電池の増感剤としてこれらの新規量子ドットの有用性を検討した。

(2)量子ドットの複合化による、量子ドット間エネルギー集約構造の構築

太陽電池の変換効率は光吸収・電化分離・電荷移動の各過程における効率により決まる。量子ドット増感太陽電池では、十分な光吸収効率を得るためにセル内のドット量を増やすと、図 2 のように多層で担持されるため、ドット間での電子の授受が必要となる。しかし、この過程はキャリアの移動速度が遅い(電荷移動効率が低い)た

め、2層目以降が光電流生成に寄与し難く、高い変換効率が得られない要因となっている。光吸収効率と電荷移動効率を同時に改善する必要がある。

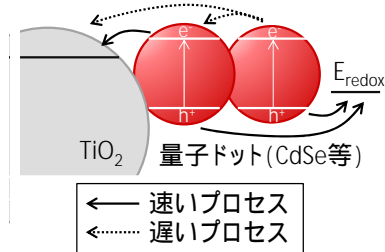


図2 多層に粒子を担持した量子ドット増感太陽電池における電子移動プロセス

我々は、異なる量子ドット間の相互作用を引き出すことで、キャリアの移動方向を限定し、光捕集アンテナとして機能させることを報告している。例えば、異なる粒径の CdS 量子ドットをそのサイズ順に電極基板上へ並べることにより、量子サイズ効果によってエネルギーギャップの傾斜構造を構築した。Type-I 構造 (図 3a) とも呼ばれるこの傾斜構造内では、エネルギー勾配により励起エネルギーがより大きい粒子 (エネルギーギャップの小さい粒子) へと集約される。励起子を電荷分離の起こる界面へ集約することで、光電流生成の効率化が可能であると明らかにした (PCCP, 11, 5369-5376, (2009))。

一方、太陽電池においては、Type-II 型の

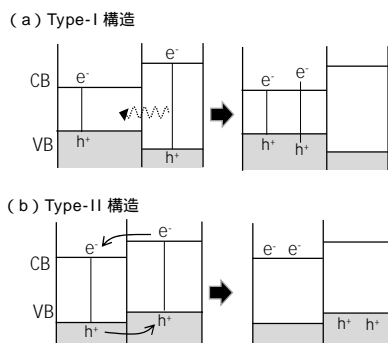


図3 量子ドット接合構造と光生成キャリアの移動 (a) Type-I 構造、(b) Type-II 構造

エネルギー構造が、生成した励起子の結合を乖離し、電荷分離させるために有用であることが知られている (図 3b)。そこで、本研究では量子ドット太陽電池の効率化を目的として、ドットの配列構造制御によって、光を効率的に電荷分離しキャリアを収集する機能を付与することを検討した。Type-II 型の量子ドット積層構造をとることで、例えば増感型太陽電池において エネルギー

準位の勾配を駆動力として、酸化チタン層から離れた量子ドット (2層目以降) の吸収した光エネルギーを効率的に利用できると期待される。

3. 研究の方法

(1) エネルギー構造を自在に制御できる、新規 Cd, Pb フリー量子ドットの開発

量子ドットは高温の有機溶媒を用いるコロイド合成法を適用し、種々の条件を変更することで最適な合成条件を検討した。以下に方法の概要を記す。

ZnSe-AgInSe₂ 量子ドットの合成と電子エネルギー構造評価

ZnSe-AgInSe₂ (ZAISE) 量子ドットは対応する金属の酢酸塩とセレンウレアを、250 のオレイルアミン中で熱分解することにより作製した。この時加える金属比を (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ となるように x の値を変化させた。得られた ZAISE 量子ドットを精製し、クロロホルムに分散させたものを種々の方法で評価した。合成方法の詳細な条件等は論文 (発表論文) に記載した。

Ag₈SnS₆ 量子ドットの新規合成方法の確立と光電気化学特性

Ag₈SnS₆ 量子ドットは前駆体である銀およびすずのジエチルジチオカルバミン酸錯体をオレイルアミン中、120 ~ 350 で熱分解することにより合成した。得られた Ag₈SnS₆ 量子ドットを精製し、クロロホルムに分散させたものを種々の方法で評価した。量子ドット合成方法の詳細な条件は論文を参照のこと (発表論文)。

および得られた量子ドットのイオン化ポテンシャルは、光電子分光収率測定 (PESA ; AC-2, Riken Keiki) により見積もった。

新規半導体量子ドットを用いる増感太陽電池素子の作製と評価

透明電極上に作製した多孔質 TiO₂ 薄膜へ、3-メルカプトプロピオン酸を架橋剤として ZAISE もしくは Ag₈SnS₆ 量子ドットを担持させた。得られ量子ドット担持 TiO₂ 電極表面に硫化カドミウム薄膜を SILAR 法によりコートした。得られた電極をアノード極として、増感型太陽電池 (電解質溶液: S²⁻/S_n²⁻ を含む水溶液、対極: Cu₂S) を作製し、擬似太陽光 (AM1.5G, 1 sun) 照射下で太陽電池特性を評価した。

(2) 量子ドットの複合化による、量子ドット間エネルギー集約構造の構築

前項にて合成した ZAISe を用いて、化学組成の異なる量子ドットを積層させた際の、エネルギー準位勾配を利用した高効率なキャリア移動を検討した。1,2-エタンジチオールを架橋剤としてディップコート法により多層の膜をフッ素ドープ酸化スズ (FTO) 透明電極基板上に積層させ、粒子積層構造を制御した電極薄膜を得た。

4. 研究成果

(1) エネルギー構造を自在に制御できる、新規 Cd, Pb フリー量子ドットの開発

ZnSe-AgInSe₂ 量子ドットの合成と電子エネルギー構造評価

金属元素の仕込み比を変化させて合成した ZAISe ナノ粒子は、 x の値によらず、およそ 3-5 nm の球状であった (図 4a 挿入図; 代表的な ZAISe 量子ドットの TEM 像)。XRD パターンは x の減少にともなって AgInSe₂ から ZnSe へと連続的にシフトし、混合物ではなく固溶体が形成されていることが示された。

吸収スペクトルから Zn の仕込み量が増加、すなわち x が減少するにつれて吸収端が 900 nm から、400 nm に短波長シフトした (図 4a)。このことは、ZAISe ナノ粒子の固溶体組成比を制御することにより、粒子の光吸収特性を可視域から近赤外領域まで自在に制御できることを意味している。

合成した ZAISe ナノ粒子をデバイスなど

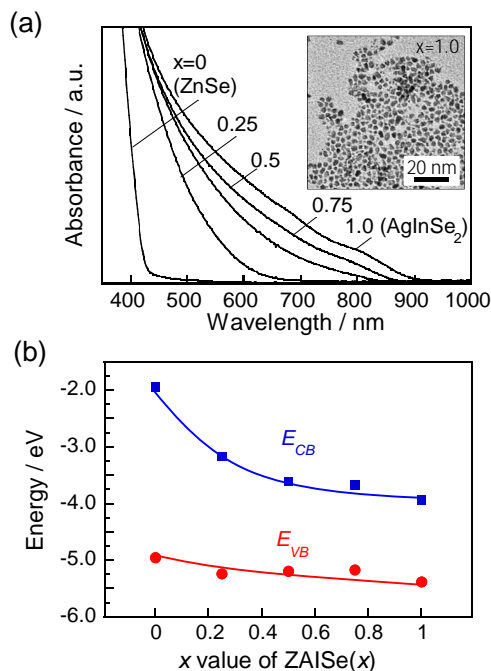


図4 異なる組成のZAISe量子ドットの(a)吸収スペクトル、(b)電子エネルギー構造。(挿入図) ZAISe ナノ粒子(x=1.0)のTEM像。

へ応用するには、その電子エネルギー構造を明らかにする必要がある。そこで、大気中光電子収率分光測定 (PESA) により、イオン化ポテンシャルを測定し、吸収スペクトルの立ち上がりから求めた E_g を用いて価電子帯上端 (E_{VB}) および伝導帯下端 (E_{CB}) のエネルギーを見積もった。得られたエネルギーダイアグラムを図 4b に示す。 x の減少によって E_{CB} および E_{VB} のいずれもが高エネルギー側にシフトした。 E_{CB} はいずれの組成においても酸化チタンの伝導帯エネルギーよりも高く、励起した電子の注入が可能であることが確認された。

Ag₈SnS₆ 量子ドットの新規合成方法の確立と光電気化学特性

前駆体組成および反応温度を制御することで、Ag₈SnS₆ に一致する回折ピークをもつナノ粒子を合成した。TEM により得られた粒子は球状であり、合成温度の増加に伴って 6.8 nm (150 °C) から 13 nm (350 °C) まで連続的に粒径が増大した。Ag₈SnS₆ 量子ドット分散液の吸収スペクトルの吸収端波長から E_g を見積ると、1.35 eV であった。この値はバルクの報告値よりも 0.1- 0.3 eV 程度大きい値であり、量子サイズ効果を発現していることが示唆された。また、 E_{CB} は -3.9 eV であり ZnO などの酸化物電極に対して、電子を注入できるエネルギー準位を有することが明らかとなった。このように粒径を制御でき、かつ高毒性元素・希少元素を含まない新しい近赤外応答性量子ドットを合成することができた。

新規半導体量子ドットを用いる増感太陽電池素子の作製と評価

全ての組成で ZAISe ナノ粒子の E_{CB} は、TiO₂ (E_{CB} : ca. -4.0 eV) へ光励起電子を注入可能であり、光増感剤として量子ドット太陽電池に応用できることが確認された。そこで多孔質 TiO₂ 電極上に ZAISe ナノ粒子を担持し、これを光電極としてサンドイッチ型セルを作製した (図 5a)。擬似太陽光照射下で測定した電流-電圧曲線 (図 5b) では、すべての組成で光起電力を生じ、ZAISe ナノ粒子が光増感剤として作用していることが確認された。エネルギー変換効率は、用いた粒子の組成に依存して変化し、 $x=0.5$ で最も高い値 (1.9 %) となった。量子ドットから酸化チタンへの電荷注入は E_{CB} のエネルギー差を駆動力とするため、 x の小さいものほど電荷注入が有利になる。一方で、 x

が小さいものは E_g が大きくなるため、光吸収領域が狭くなる。このトレードオフにより、増感剤として最も効率の良い量子ドットが決定する。

同様のセルを、 Ag_8SnS_6 量子ドットを用いて作製したところ、こちらも近赤外からの光応答が確認され増感剤として作用することが明らかとなった。この時の変換効率は 1.2% であった。

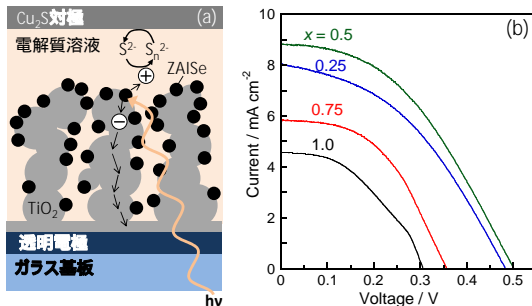


図 5 ZAISe 量子ドット増感太陽電池の模式図 (a) および電流-電圧曲線 (b)。

(2) 量子ドットの複合化による、量子ドット間エネルギー集約構造の構築

粒径の異なる粒子をそのサイズ順に配列させたとき、量子サイズ効果により Type-I 型のエネルギー傾斜構造が形成される。励起子がこの傾斜に沿って移動することで、光照射時に生じる励起エネルギーがサイズの大きな粒子へと集約される。一方、同様にして Type-II 構造が構築された場合には、エネルギー構造に沿った電荷分離が生じることで、より効率的なキャリアの収集が可能になり、量子ドット増感太陽電池の高効率化に寄与することが期待される(図 3b)。

前項で合成した ZAISe 量子ドットは、組成を変化させた場合に E_{CB} および E_{VB} が同じ方向にエネルギーシフトしたことから、これらを組み合わせることにより Type-II 構造を構築することが可能である。そこで、平面の透明電極上にディップコート法を用いて、 x の異なる ZAISe 量子ドットを積層し、得られる薄膜の構造に起因する光電流の違いについて検討した。

サンプルは $x=0.25$ および 0.75 で作製した ZAISe 量子ドットクロロホルム溶液を用いた。そこに、洗浄したフッ素ドープ酸化スズ (FTO) 電極を浸漬し、ゆっくりと引き上げることで量子ドットを一層担持した。続いてエタンジチオール溶液に基板を浸漬させることで、量子ドット同士を架橋した。量子ドット溶液を変えながら同様の操作を行うことで積層構造の異なるサンプルを作

製した。

得られた量子ドット薄膜電極を電子捕捉剤として硝酸ユーロピウムを含む水溶液に浸漬し、キセノンランプ光 ($\lambda > 350 \text{ nm}$) を照射したところカソード光電流が生じた (図 6)。この電流値は積層する粒子の積層構造に依存して大きく異なり、透明電極近傍に $x=0.25$ の ZAISe 量子ドットを配し、正孔が電極注入されやすい Type-II 構造を形成した場合に、同じ粒子のみを積層した場合と比較して -0.2 V 印加時で約 4 倍の大きな光電流を生じた。このことから、量子ドット間でのキャリア移動を行うには、Type-II 型のエネルギー構造を有効であることが示された。

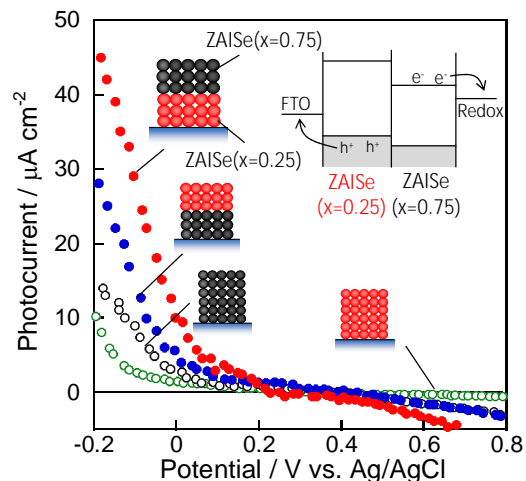


図 6 ZAISe 量子ドット積層電極のキセノンランプ照射下における光電流-電位曲線。

本研究により、高毒性元素を含まず、電子エネルギー構造を自在に制御可能な固溶体量子ドットを合成し、量子ドット増感太陽電池の増感剤として利用可能であることを明らかにした。また、組成の異なる粒子を積層し構築した Type-II 型のエネルギー構造を有する量子ドット薄膜に対して、光照射すると、同じ粒子のみを積層させた場合と比較して 4 倍のカソード光電流が生じた。このことは、増感太陽電池において、多層に積層された量子ドット間でのキャリア移動を効率的に行う手段として、Type-II 型の構造形成が有用であることを世界で初めて示す結果であると言える。ここで得られた知見は、本研究で検討した材料系に縛られるものではないため、汎用性も高い。今後は実際のデバイスにこの構造を導入することにより、ZAISe 量子ドット増感太陽電池の効率向上を目指す。また、本手法は異種半導体量子ドットを組み合わせる場合

にも有用であるため、今回新たに合成した Ag_8SnS_6 量子ドットを ZnSe 量子ドットと組み合わせるなどの応用展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

T. Kameyama, Y. Douke, H. Shibakawa, M. Kawaraya, H. Segawa, S. Kuwabata, T. Torimoto, Widely-Controllable Electronic Energy Structure of ZnSe-AgInSe_2 Solid Solution Nanocrystals for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 29517-29524, 査読有, DOI# 10.1021/jp508769f

T. Kameyama, S. Fujita, H. Furusawa, T. Torimoto, Size-Controlled Synthesis of Ag_8SnS_6 Nanocrystals for Efficient Photoenergy Conversion System Driven by Visible and Near-IR Lights, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2014**, *31*, 1122-1126, 査読有, DOI# 10.1002/ppsc.201400054

T. Torimoto, S. Kuwabata, T. Kameyama, Photofunctional Materials Fabricated with Chalcopyrite-Type Semiconductor Nanoparticles Composed of AgInS_2 and Its Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 336-347, 査読有, DOI# 10.1021/jz402378x

〔学会発表〕(計 24 件)

T. Kameyama, Photoelectrochemical Characterization of Ag-based Solid Solution Nanocrystals for Solar Energy Conversion, 日本化学会第 95 春季年会アジア国際シンポジウム(招待講演), 2015 年 3 月 28 日, 日本大学(千葉県・船橋市)

亀山 達矢, 多元系半導体量子ドットの創製と配列構造に基づく光機能の発現, 電気化学会第 82 回大会(招待講演), 2015 年 3 月 16 日, 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)

T. Kameyama, S. Fujita, H. Furusawa, T. Torimoto, Near-IR Sensitization of ZnO Rod Electrode by Non-Toxic Ag_8SnS_6 Nanoparticles, 225th ECS Meeting, 2014 年 5 月 13 日, Orlando, USA

T. Kameyama, S. Fujita, H. Furusawa, T. Torimoto, Preparation of Near-Infrared Light Responsive Ag_8SnS_6 Quantum Dots for Photovoltaic Device, The 14th International

Symposium on Biomimetic Materials Processing (招待講演), 2014 年 1 月 25 日, Takayama, Gifu, Japan

T. Kameyama, Y. Douke, S. Kuwabata, T. Torimoto, Preparation and Photoelectrochemical Properties of ZnSe-AgInSe_2 Solid Solution Nanoparticles for Quantum Dot Solar Cells, IMSE-7(招待講演), 2013 年 9 月 20 日, Beijing, China

T. Kameyama, S. Fujita, T. Sasamura, S. Kuwabata, T. Torimoto, Synthesis of Ternary Ag-Sn-S Colloidal Nanoparticles for Photoenergy Conversion System, ICP 2013 Symposium, 2013 年 7 月 23 日, Leuven, Belgium

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: テルル化合物ナノ粒子及びその製法

発明者: 鳥本司、馬場嘉信、亀山達矢、石神裕二郎

権利者: 国立大学法人名古屋大学

種類: 特許

番号: 2014-068504

出願年月日: 2014 年 3 月 28 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-K-6/torimoto/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀山 達矢 (KAMEYAMA, Tatsuya)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号: 40646759