

# 研究報告書

## 「量子界面制御による半導体量子ドット増感太陽電池の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 9 月～平成 25 年 3 月

研究者: 橘 泰宏

### 1. 研究のねらい

現在の太陽光発電普及を妨げる大きな問題は、高価な製造コストと相対的な効率の低さにある。一方、色素増感太陽電池は、安価で高効率な光電変換素子を生み出す大きな可能性を秘めている。しかし、その効率は～12%に留まり、大きなブレークスルーが期待されるような概念は未だ確立されていない。

半導体量子ドットは、サイズがナノメートルサイズの半導体結晶を指し、有機物にはないユニークな電子・光学特性を持つことから、様々な素子への応用研究が活発に行われている。最も大きな特徴は、同一の化学組成であってもサイズに依存してバンドギャップが大きく変化することである(量子サイズ効果)。量子ドット増感太陽電池は、安価で理論効率 44%を達成することが可能である次世代太陽電池(第 3 世代太陽電池)の有力な候補として期待されている。ところが、実際にこれまでに作製された量子ドット増感太陽電池効率は、わずか 3～5%前後に留まり、理論的予測とは大きな隔たりを持っている。この大きな原因として、量子ドットから電荷を分離する効率のよいシステムが未だ構築されておらず、また電荷移動メカニズムも明確には理解されていないことが挙げられる。

本研究課題では、サイズの精密制御された量子ドットと金属酸化物ナノ構造体並びに電解質を組み合わせた量子ドット増感システムを構築し、量子ドット界面に注目して電荷移動過程のメカニズムを解明することを目的とする。さらに解明された因子を基に、高効率太陽電池を開発することを目標とする。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

半導体量子ドットは、サイズに依存して、バンド準位が変化する光学特性を示す。この量子ドットを増感剤として用いた太陽電池は、次世代の低価格・高効率太陽電池として有力な候補である。しかし、実際の電池効率は、わずか 3～5%前後に留まり、理論的予測とは大きな隔たりを持っている。原因として、量子ドットから電荷を分離する効率のよいシステムが構築されておらず、また電荷移動メカニズムも明確に理解されていないことが挙げられる。本研究課題では、太陽電池の初期過程である界面電子移動反応の速度を制御する因子の解明並びに因子の最適化による高効率量子ドット増感太陽電池を開発することを目的とする。

量子ドット界面における電荷移動反応速度を制御する因子を解明するためには、量子ドットの電子準位、サイズ、表面状態を把握し、反応速度測定結果と関連付ける必要がある。そこで、本研究を推進するにあたり、以下の3つの研究テーマを設定し、集中的に開発を行った。

研究テーマ A「増感剤に適した半導体量子ドットの開発」

研究テーマ B「量子ドット界面の電荷移動反応速度の制御」

研究テーマ C「太陽電池性能の評価」



電荷移動反応速度は、量子ドット界面のナノ構造に大きな影響を受けるので、本課題では、研究テーマ A において、量子ドット合成における精密制御を試みた。さらに次世代の量子ドット太陽電池に応用可能な新規低毒性量子ドットの合成を試みた。次に、研究テーマ B では、精密合成された量子ドットを用いて界面電荷移動反応制御を試みた。例として、CdS 量子ドットと様々な色素(異なる準位を有する)を組み合わせ、電子移動並びにホール移動反応性を検討した。最後に、研究テーマ A と B で明らかになった因子を元に、研究テーマ C として最適な量子ドットと電解質を選択して、太陽電池を構築した。その結果、変換効率の大幅な向上が確認された。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「増感剤に適した半導体量子ドットの開発」

#### 1) 新規硫化カドミウム量子ドット合成法の確立とその特性評価

本項目では、サイズ分散性の小さい新規ワンポット硫化カドミウム量子ドットの合成を試みた。合成法に関しては、現京都大学の寺西利治教授との共同研究により最適法を探索し、研究を推進した。結果として、サイズの分散性が 10%以内で、1.5~5 nm の範囲内で自由にサイズを制御することが可能な量子ドットの合成に成功した。

物性に関しては、サイズに依存して、表面トラップ準位の分布、発光特性並びに発光寿命が変化することが明らかとなった。また、使用する溶媒や表面コート剤の種類によって安定性が影響を受けることを明らかにした。

#### 2) 硫化カドミウム並びに硫化鉛量子ドットの合成

硫化カドミウム量子ドットと同様にセレン化カドミウム並びに硫化鉛に関して、サイズ分散性が 10 %以内の量子ドットの合成に成功している。サイズに関しては、2.5~6 nm の範囲で自由に制御することが可能になった。

これらの開発した 3 種の異なる組成を持つ量子ドットを組み合わせ、さらにサイズを変化させると、励起子ピーク(バンドギャップ近傍)を波長域 300~1,700 nm で自由に制御することが可能になる(図 1)。このことから、バンドのポテンシャル位置は異なるが、光吸収領域と太陽電池性能を比較するために、適した量子ドットの種類とサイズを選択することが可能になった。

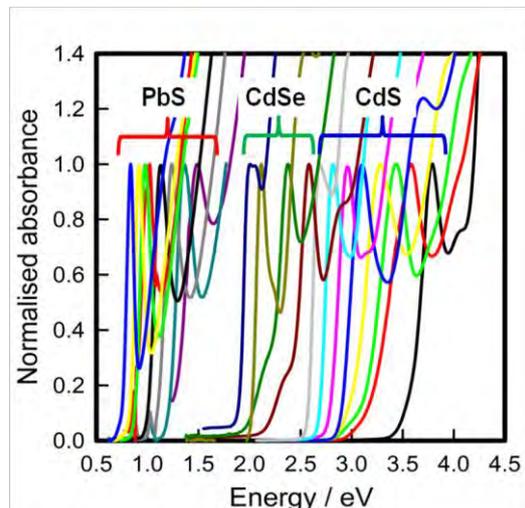


図 1. 異なるサイズを持つ 3 種の半導体量子ドットの吸収スペクトル

#### 3) 新規低毒性量子ドットの開発

これまで量子ドットに関する研究は、主にカドミウムまたは鉛由来のカルコゲナイド化合物を対象としている。量子ドットを光・電子デバイスに応用する際には、環境・安全の問題を考慮

する必要がある。また、異なる電子特性を有する量子ドットの開発が必要とされる。本項目では、比較的資源豊富な元素を由来とし、低毒性の新規量子ドットを開発することを目的とする。

今回、新規並びに低毒性ナノ粒子材料として、硫化銅・アンチモン(ファマティナイト)に取り組み、世界で初めてナノ粒子の作製に成功した。その成果を J. Mater. Chem. に発表した。その後、更に詳細な検討を行った結果、結晶性の異なる硫化銅・アンチモンのナノ粒子の選択的合成に成功しており、サイズの制御も約 7~18 nm の間で行うことが可能であることが分かった。また、電子・光物性に関しても系統的なデータを取得し終えたので、現在は論文発表準備中である。

#### 研究テーマ B「量子ドット界面の電荷移動反応速度の制御」

##### 1) 硫化カドミウム量子ドットを用いた光誘起電荷移動反応の観測

硫化カドミウム量子ドットと異なる電子供与体並びに受容体を組み合わせることによって電子移動反応の評価を行った。その結果、供与体もしくは受容体が量子ドットの表面に吸着する挙動が色素によって異なり、吸着により速やかに電子移動が進行することが明らかとなった。また、量子ドットの表面を制御することにより、これらの移動効率を自由に制御することが可能となった。結果として、フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオンレドックス対が、電解質の候補のひとつとして最適であることが明らかとなった。

##### 2) 硫化鉛量子ドット増感膜の光誘起電荷移動反応の評価

異なるサイズを持つ硫化鉛量子ドットを用いて増感膜を作製し、光誘起電荷移動反応の評価を行った。サンプル作製条件により、電荷移動反応のサイズ依存性が存在することが明らかとなった。

#### 研究テーマ C「太陽電池性能の評価」

CdS 量子ドット増感太陽電池について、上記の結果から、フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオンを含む電解質を用いて最適化を行った。その結果、変換効率 2% ( $J_{sc}$ : 3.8 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$ : 800 mV, FF: 0.66) を達成することに成功した(図 2)。量子ドット増感太陽電池においては、多硫化物電解質がよく用いられているが、その準位が比較的負側に位置するので(酸化チタンの伝導帯端に近い)、これまで高い開放端電圧を期待することはできなかった。一方、フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオンのレドックス準位はヨウ素電解質に近いレベルに位置するので(+0.21 V vs. SCE)、多硫化物電解質を用いる場合と比較し

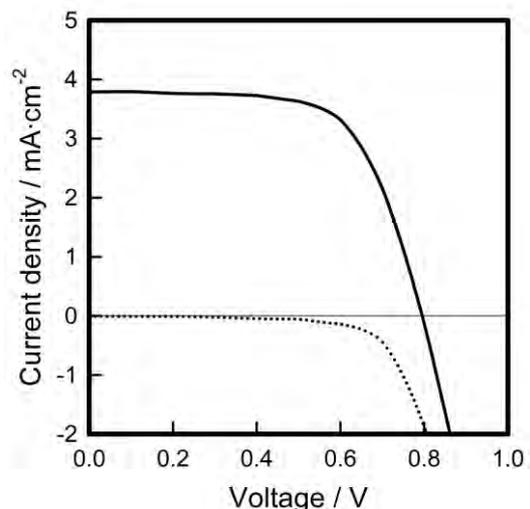


図 2. フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオン対を用いた硫化カドミウム量子ドット増感太陽電池の性能。実線：ソーラーシミュレータ照射下(100 mW/cm<sup>2</sup>, 1 sun)。点線：暗時。

て、より高い開放端電圧を得ることに成功した。CdS 量子ドット増感太陽電池では、これまで変換効率 1.3%が最高であったが、その最高記録を大幅に更新することに成功した。

### 3. 今後の展開

本研究では、半導体量子ドットのナノ構造界面に着目し、構造の光誘起電荷移動反応に及ぼす影響を詳細に検討した。電荷移動反応に影響を及ぼす因子を明らかにした結果、太陽電池構造への指針が得られ、実際に太陽電池効率を大幅に向上することに成功した。今回、性能向上に成功した太陽電池に適用した量子ドットは、硫化カドミウムであるが、その太陽光吸収波長は短波長領域に限られている(300~520 nm)。このため、理論上の短絡光電流値は、8 mA/cm<sup>2</sup>に留まることから、4%以上の変換効率は期待できない。一方、すでに長波長領域の光を吸収することが可能な精密制御されたセレン化カドミウム並びに硫化カドミウム量子ドットの開発に成功している。今後は、これらの広波長領域吸収可能な量子ドットを用いて、界面電荷移動反応機構を探ることにより、太陽電池性能の大幅な向上を目指す予定である。

### 4. 自己評価

本研究課題は、量子ドットの開発・界面電荷移動機構の解明さらに太陽電池の性能向上を目指す多分野に渡る融合的な研究内容である。このため、かなりの実験時間を要するような研究テーマであったが、最終的に1種の量子ドットに絞り、電荷移動の因子を探ることで、太陽電池性能の向上を達成した。研究の狙いである界面電荷移動反応を制御する因子を探ることは、一見して太陽電池性能向上のためには、回り道をしているように見えるが、最終的に性能向上の手掛かりを得ることができ、論理的に性能を向上させる電池構造を設計することが可能となった。研究の狙いを達成する上では、非常に価値のある研究課題であると自負する。

一方、研究の初期段階において、新天地であるオーストラリア RMIT 大学で独立した研究室をゼロから立ち上げ、研究を軌道に乗せることに約2年を要した(改修による3回の引越しを含めて)。この損失した時間が本研究に多大な影響を及ぼしたことは、非常に残念であるが、最終的に研究の方向性を確認でき、今後の太陽電池性能向上の道筋を確立できたのは幸いである。

### 5. 研究総括の見解

サイズに依存して、光学特性並びにポテンシャルエネルギーレベルが変化する現象を示し、この量子ドットを電荷輸送性を持つ金属酸化物半導体と組み合わせると、光励起された量子ドットから金属酸化物への電荷移動が可能となる。本研究では、この電荷移動の速度並びに収率を制御する因子を解明し、さらに界面量子ナノ構造を制御することによって、高効率太陽電池の開発を目指している。

これまでに半導体量子ドットを増感剤として用いた太陽電池の高効率化に向けて、量子ドットから電荷を分離する効率のよい界面の構築及び電荷移動メカニズムの解明に関して、順調に研究を進めている。半導体量子ドットのナノ構造界面の制御が増感型太陽電池における電流の取り出しに大変重要であることが改めて明確となり、光誘起電荷移動反応に及ぼす影響を詳細に検討した点は評価できる。具体的には、サイズ分散性の小さい CdS 量子ドットの合成を試み、サイズの分散性が 10%以内で、1.5~5 nm の範囲内でサイズ制御を可能にできた。CdS 量

量子ドット増感太陽電池について、フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオンを含む電解質を用いて最適化を行い、変換効率 2% ( $J_{sc}$ : 3.8 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$ : 800 mV, FF: 0.66) を達成し、高い  $V_{oc}$  が得られている。今回は CdS という従来から知られている量子ドット材料を用いているため、短波長の光電変換に限られるので、長波長領域まで吸収可能な量子ドットを用いて、界面電荷移動反応機構を探ることにより、太陽電池性能の大幅な向上を目指し、量子ドット太陽電池の大きな理論効率が実現可能であることを示して欲しい。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. J. van Embden, <u>Y. Tachibana</u> , "Synthesis and characterisation of Famatinite Copper Antimony Sulfide nanocrystals" <i>J. Mater. Chem.</i> (2012) <b>22</b> , 11466–11469. DOI: 10.1039/c2jm32094k. <b>Cited: 1, IF: 5.968, 5 year IF: 5.992</b>  |
| 2. <u>Y. Tachibana</u> , L. Vayssieres, J. R. Durrant, "Artificial photosynthesis for solar water splitting" <i>Nat. Photonics</i> (2012) <b>6</b> (8) 511–518. DOI: 10.1038 <b>(Review article) Cited: 4, IF: 29.278, 5 year IF: 30.773</b>  |
| 3. T. Daeneke, A. J. Mozer, Y. Uemura, S. Makuta, M. Fekete, <u>Y. Tachibana</u> , N. Koumura, U. Bach, L. Spiccia, "Dye Regeneration Kinetics in Dye-Sensitized Solar Cells" <i>J. Am. Chem. Soc.</i> (2012) <b>134</b> (41), 16925–16928. <b>IF: 9.907, 5 year IF: 9.766</b>  |
| 4. H. Zheng, <u>Y. Tachibana</u> , K. Kalantar-zadeh, "Dye-sensitized solar cells based on WO <sub>3</sub> " <i>Langmuir</i> (2010) <b>26</b> (24), 19148–19152. <b>Cited: 32, IF: 4.186, 5 year IF: 4.514</b>  |
| 5. S. Takagi, S. Makuta, A. Veamatahau, Y. Otsuka, <u>Y. Tachibana,*</u> "Organic/inorganic hybrid electrochromic devices based on photoelectrochemically formed polypyrrole/TiO <sub>2</sub> nanohybrid films" <i>J. Mater. Chem.</i> , <b>22</b> , 22181–22189 (2012). DOI:10.1039/C2JM33135G. <b>IF: 5.968, 5 year IF: 5.992</b> |

### (2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 招待講演リスト

- [1] Y. Tachibana, "Development of semiconductor quantum dot and dye sensitized solar cells" the Sixth International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (**AMN-6**), *Auckland, New Zealand*, 11–15 February 2013.
- [2] Y. Tachibana, "Development of semiconductor quantum dot sensitized solar cells" International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (**ICEAN**), *Brisbane, Australia*, 22–25 October 2012. (**Session chair**)
- [3] Y. Tachibana, "Photo-induced electron transfer reactions at semiconductor quantum dot interfaces" Optics & Photonics, The international Society for Optical Engineering (**SPIE**), *San Diego, USA*, 12–16 August 2012. (**Session chair**)
- [4] Y. Tachibana, "Photo-induced charge separation and recombination at semiconductor quantum dot interfaces" International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (**ICONN**), *Perth, Australia*, 5–9 February 2012. (**Session chair**)
- [5] Y. Tachibana, "Photo-induced electron transfer reactions at semiconductor quantum dot interfaces" 36th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (**ICACC 2012**), *Daytona Beach, USA*, 22–27 January 2012.