

2P-080

太陽電池応用へ向けた TiO₂ 直接コート CdSe 系量子ドットの作製と評価

(産総研・健康工学¹, 関西学院大院・理工²)

平井 孝佳^{1,2}, 李 春亮¹, 安藤 昌儀¹, 村瀬 至生¹, 玉井 尚登²

Preparation and properties of CdSe quantum dots direct-coated with TiO₂ for solar cell applications

(Health Research Institute, AIST¹, Graduate school of science and technology, Kwansai Gakuin Univ.²)

T. Hirai^{1,2}, C. L. Li¹, M. Ando¹, N. Murase¹, N. Tamai²

【緒言】増感剤として色素の代わりに量子ドットを用いた量子ドット増感太陽電池は、安価に作製出来る次世代型太陽電池として期待されている。しかし現状では、そのエネルギー変換効率は商用化出来るほど高くはない。その原因の一つに、量子ドットから TiO₂ 粒子へ電子が移動する際の損失がある。これは量子ドットと TiO₂ 粒子の間に界面や配位子が存在するためであり、短絡電流下においては配位子を短くすると、電子の失活をほぼ抑えられることがわかっている^[1]。しかし負荷がかかると電子の失活を防ぐことが難しくなる。そこでこれまでのシリコンアルコキシドによる表面コートの研究^[2]を生かし、チタンアルコキシドを用いて、図 1 に示すように有機溶液法で作製した量子ドットを TiO₂ で直接コートし、さらに化学分析・分光分析の 2 つの方法によって評価した。これによって表面付近での電子の失活を防ぎ、エネルギー変換効率を向上させることを目指している。

【実験】有機溶液法で作製した、オレイン酸を配位子とする CdSe/Cd_xZn_{1-x}S 量子ドット（シクロヘキサン分散）にアルゴン雰囲気下でチタンアルコキシドである Titanium isopropoxide を少量加えて、TiO₂ コートを施した。この時、反応時間による蛍光強度の変化をモニタリングした。TiO₂ コートした後、さらにシクロヘキサン、界面活性剤である Igepal, アンモニア水を加えて、逆ミセル溶液を作り、TiO₂ コート量子ドットを有機相から水相に移した。次にシリコンアルコキシドである TEOS を加えて、ゾルゲル法により TiO₂ コートの上に安定な SiO₂ コートを施して、単離・洗浄し、元素分析を行った。

【結果と解析】チタンアルコキシド添加後、蛍光強度が徐々に低下していくことから、量子ドット表面のオレイン酸が、部分的に加水分解されたチタンアルコキシドに平衡反応的に置換されていることが示唆された。またこの置換後の量子ドットは水相に移ることが確かめられた。さらに元素分析結果から、Ti/Cd モル比を求めることで、量子ドットが TiO₂ で 0.5~2 層程度、直接コートされていることがわかった。この TiO₂ コートのメカ

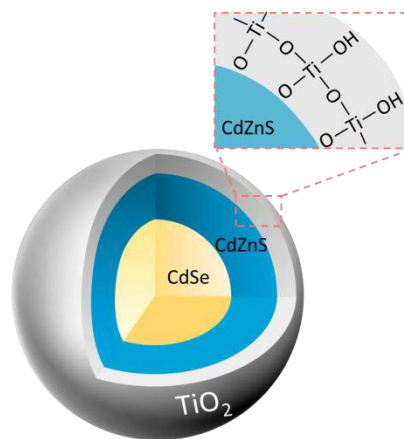


図 1 TiO₂ 直接コート量子ドット

ニズムは次の通りである。まず、シクロヘキサン中の少量の水分により部分的に加水分解されたチタンアルコキシドが、量子ドット表面のオレイン酸と置換されることで始まる。次に逆ミセル溶液中の水分によって、量子ドット表面のチタンアルコキシドの加水分解が進み、表面がアルキル基から親水性のヒドロキシ基になることで水相に移り、最後に脱水縮合することで直接 TiO_2 コートされた量子ドットが得られる。

また同様にして TiO_2 コートを行った CdSe/TiO_2 量子ドットの蛍光寿命測定を行ったところ、コート前とコート後では図 2 に示すように、数十 ns の範囲において寿命が短くなった。また蛍光スペクトルと吸収スペクトルにおいてごくわずかなレッドシフトおよび消光が確認された。これらは CdSe 量子ドットが図 3 (a) に示すようなバンド構造をしており、波動関数の染み出しがないのに対し、図 3 (b) に示すように、 CdSe/TiO_2 量子ドットでは CdSe と TiO_2 の伝導帯のエネルギー準位が近いことから、一部の電子が CdSe から TiO_2 層に染み出し、失活しやすい状況になっているためであると考えられる。

本実験方法による TiO_2 コートでは加熱操作がないことから、 TiO_2 はアモルファス状となることが予想される。しかし、コート表面 1 層程度のごく少量にすることで、このような結晶性の影響を抑えることができる。実際に太陽電池材料として機能させる場合は、正孔の移動を制限しないために、チタンアルコキシドの量を調整して部分的に TiO_2 直接コートを施した量子ドットを、 TiO_2 ナノ粒子に化学吸着させて使用する。これにより、量子ドットと TiO_2 ナノ粒子の間にエネルギー障壁がほとんど存在しなくなることで電子の失活が抑えられる。また本実験方法では有機溶液法で作製した、電子の失活が少ない量子ドットを使用することが出来るため、よりエネルギー変換効率の向上が期待できる。

今後、 TiO_2 直接コート量子ドットを TiO_2 ナノ粒子に吸着させ、過渡吸収法により電子移動の様子を測定する予定である。

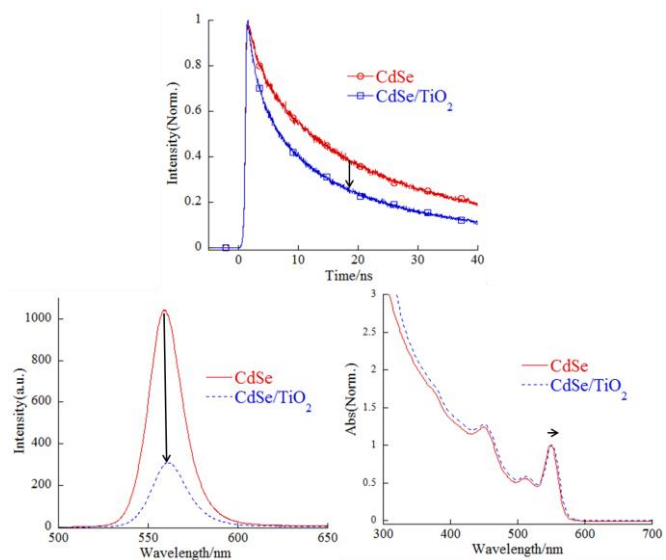


図 2 蛍光寿命(上)および蛍光吸収スペクトル(下)

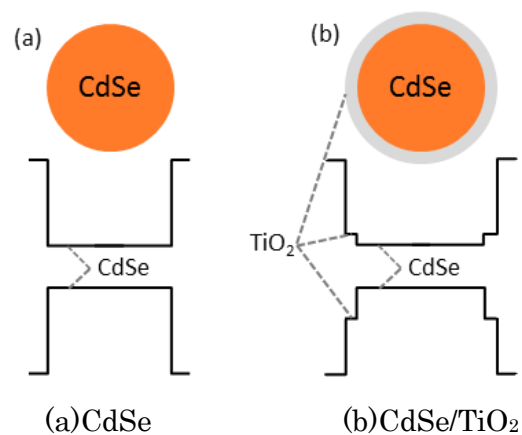


図 3 バンド構造

[1] P. Szymanski, N. Fuke, A. Y. Kuposov, V. W. Manner, L. B. Hoch, M. Sykora, *Chem. Commun.*, **47**, 6437(2011).

[2] P. Yang, N. Murase, M. Suzuki, C. Hosokawa, K. Kawasaki, T. Kato, T. Taguchi, *Chem. Commun.*, **46**, 4595(2010).