

〈一般研究課題〉 一次元量子ナノワイヤを自己組織化ゲル中に
固定した第三世代太陽電池の開発

助成研究者 名城大学 西山 桂



一次元量子ナノワイヤを自己組織化ゲル中に固定した第 三世代太陽電池の開発

西山 桂
(名城大学)

Development of solar cells using one-dimensional quantum nanowires dispersed in organogels

Katsura Nishiyama
(Meijo University)

Abstract :

Development of energy resources is indeed essential for sustaining comfortable lives. This study focuses on organogels which support one-dimensional metal nanowires being applicable for solar cells. Thin-film solar silicon cells are generally used so far, which is entitled as the second generation. The third generation, or novel solar cell, may employ nanoscale materials to upgrade their energy efficiency, in which quantum dots are a candidate. Quantum dots collect solar light, or serving as a light-harvesting antenna. However, electrons in the surface in a quantum dots may transfer to another dots easily, which makes the absorption coefficient of solar light rather small. As an alternative, presently, we use one-dimensional CdSe nanowires where electrons run along the wire axis, and the absorption coefficient is around $10^{10} \text{ M cm}^{-1}$, or about 10,000 times higher than quantum dots. In this study, we used organogels comprising phenol and a surfactant, to support the nanowire. Otherwise, wires get “tangled” due to metal-metal interactions. We have found that if the nanowire surface is modified by organic moieties that have chemical affinity with the organogel structure, the wires can be dispersed in the gel appropriately, in a uniform manner.

1. 研究背景

快適な生活環境の持続的構築のためには、エネルギー創成技術を多方面から開発することが重要

である。そこで本研究では、現在幅広く使用されているシリコン太陽電池(第二世代・薄膜形)に代わる第三世代太陽電池の基盤となるナノスケール一次元金属担持材料を探索することで、エネルギーの視点から環境について取り組んでいくこととする。第三世代太陽電池として、「量子ドット太陽電池」に関する研究開発が盛んである。量子ドットとは半導体ナノ粒子の一種であり、直径数 nm～10 nm 程度である [1]。これは、電子の波長の次元に匹敵しており、特徴的な量子効果をもたらす。このような特異的な物性により「光を集める」、つまり光捕集アンテナとしての機能に注目が集まっており、量子ドット太陽電池への展開も報告されている [2, 3]。特に「CdSe(カドミウム-セレン)量子ドット」は、直径10 nm程度のCdSeナノ粒子を使っており、理論的な変換効率が75%に達すると期待されている。量子ドット太陽電池は、その量子サイズ効果に加えて、既存のシリコン太陽電池が吸収しない波長領域(UV域 ～ 500 nm)にも吸収帯を有するので、太陽光を一層有効に使用できるという利点がある。

しかし、既存の量子ドット太陽電池の変換効率は15%程度に留まっていて既存のシリコン電池よりも小さい。その理由は、量子ドット表面の電子が、隣のドットへ容易に移動してしまうので、太陽光に対する吸光係数が小さいためである。このため既存の量子ドットは、太陽光を効率よく吸収できていない。

そこで我々はCdSe量子ドットに代えて「CdSe一次元量子ナノワイヤ」を開発した。このナノワイヤはCdSeが「ひも状」(ワイヤ状)に伸びているので、電子が他のワイヤに飛び移ることなく、同じワイヤ内を移動する。これにより、モル吸光係数が量子ドットの1万倍($10^{10} \text{ M cm}^{-1}$)に達するので、はるかに効率よく太陽光を吸収できる。その結果、光電変換効率として25%を達成できると期待される。ところが量子ナノワイヤは、空気中では凝集する、つまりワイヤ同士が絡まってしまうので、有機環境中に固定する必要がある。そこで本研究では、当研究グループが開発した自己組織化有機ゲル中にナノワイヤを固定することをめざす。有機環境としてゲルを使う理由は、従来使用されている有機薄膜と比べて、ゲル中の方が分散濃度を500倍程度高く設定できるので、吸光係数の向上に本質的な役割を果たすからである。

2. 研究方法

CdSeナノワイヤの合成手法及び同定は、既報 [4] の通り、溶液/液体/固体法に従った。すなわち、官能基で修飾したCd及びSeを溶液中(トルエン)で一次元に成長させ、反応物を金属と親和性の高い液体中(メタノール)に移動させる手法を用いた。ナノワイヤを回収するため、混合溶媒中での洗浄は少なくとも5回実施した。得られたナノワイヤの電子顕微鏡像を図1に示す。

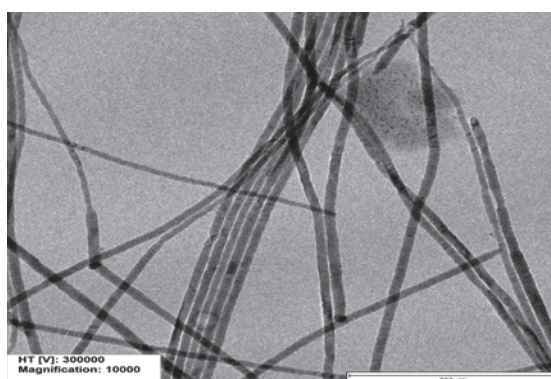


図1. CdSeナノワイヤの電子顕微鏡像。

3. ナノワイヤのオルガノゲルへの実装

オルガノゲルは、フェノール類(*p*-クロロフェノール)と界面活性剤AOT(ビス(2-エチルヘキシル)スルホホはく酸ナトリウム)が自己組織化によりゲル化した材料を使用した [5, 6]。これらのゲル

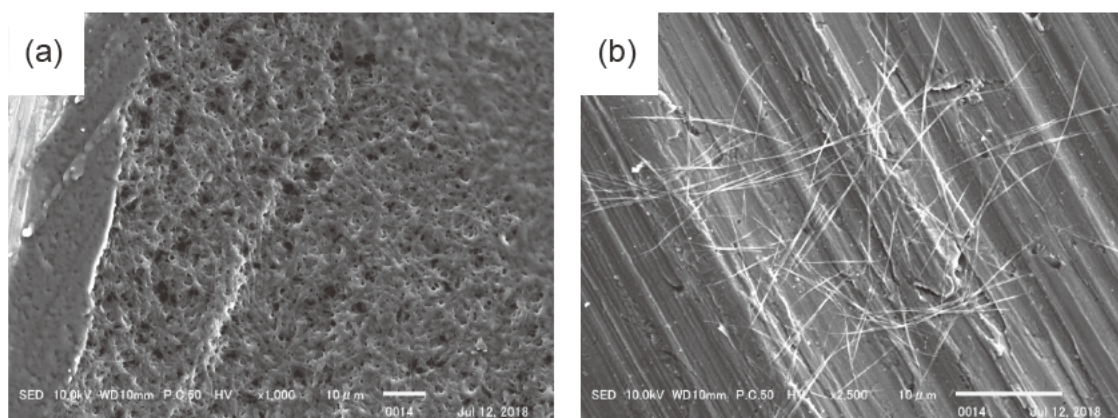


図2. フェノール類+AOTオルガノゲルの電子顕微鏡像。(a) ゲル本体(x1,000)(b) ゲルにナノワイヤを分散させた試料の断面図。

ル化剤を、有機溶媒中において等しい濃度で混合させると、系の自由エネルギーを最小化させるため自動的にゲル化した。いったん加温してゾル化させたのち、室温まで静置して再びゲル化させる過程を数回繰り返し、均一なゲルを得た。本研究では、自己組織化の途中で上記のCdSeナノワイヤを均一に分散させる技術開発に注力した。

図2にゲル試料の走査電顕像を示す。電顕観察にあたり、ゲル試料をまず乾燥させてキセロゲルとしたのち、表面には金属スパッタリングを施してコートした。ゲル本体の表面構造(図2a)からは、ファイバー状の自己組織化高次構造(長さ:10~20 μm)が確認できる。このファイバー構造は、フェノール類がその π - π スタック構造を取るようにz軸方向に重なったのち、その周囲をAOTのスルホコハク酸部分が取り囲む構造を取っている [5]。次いでナノワイヤをゲル中に分散させようとしたところ、ゲル化が進行せずにゾルのまま留まる、あるいはゲル化はするもののゲル/ゾル転移点が著しく低下する様子が見られた。これは、ナノワイヤ中に豊富に含まれる金属の自由電子が、ゲルの自己組織化構造を破壊したことによると考察される。これは、フェノール類とAOTスルホコハク酸部分との静電的な相互作用は、その周囲のAOTアルキル基によって遮蔽されていることで成り立っているため、外部からの金属注入によってその均衡が保持できなくなったという理由による。

次に、金属表面をトリフェニルホスフィンオキシド(有機媒質)で修飾した場合の電顕像(ゲルの断面)を図2bに示す。断面からはナノワイヤが露出している様子が明確に分かるとともに、ワイヤ同士の「もつれ」もほとんど見られない。今回のオルガノゲルが、ナノワイヤの担持材料として適していることが明確化された。

4 まとめ

本研究では、オルガノゲルの担持材料としての特性を活かし、CdSeナノワイヤを均一に分散させた。一次元半導体材料としての金属ナノワイヤ、とりわけCdSeナノワイヤのエレクトロニクス材料への展開研究については参画する研究者の数も近年増加している。エネルギー変換材料の担持材料としてのゲルの特徴は、成形が容易であるとともに、使用後の処理(廃棄)が固体材料とくらべて非常に簡単なことである。本研究で開発した材料もソーラーセルへの実装を進めており、基礎物性の探索とともに今後の発展が期待される。

謝辞

本研究は、報告者が名城大学において主宰している研究室の学生との共同研究である。またナノワイヤの開発については、ナッタサモン・ペッサン博士(タイ王国立カセサート大学)との共同研究である。

参考文献

- [1] A.P. Alivisatos, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, *Science* 271 (1996) 933–937.
- [2] P.V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 18737–18753.
- [3] J.H. Im, C.R. Lee, J.W. Lee, S.W. Park, N.G. Park, 6.5% Efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale* 3 (2011) 4088–4093.
- [4] N. Petchsang, M.P. McDonald, L.E. Sinks, M. Kuno, Light induced nanowire assembly: the electrostatic alignment of semiconductor nanowires into functional macroscopic yarns, *Adv Mater* 25 (2013) 601–605.
- [5] S. Katsube, M. Kinoshita, K. Amano, T. Sato, Y. Katsumoto, T. Umecky, T. Takamuku, T. Kaji, M. Hiramoto, Y. Tsurunaga, K. Nishiyama, Solvent-Dependent Properties and Higher-Order Structures of Aryl Alcohol + Surfactant Molecular Gels, *Langmuir* 32 (2016) 4352–4360.
- [6] K. Nishiyama, M. Kinoshita, T. Harada, Y. Katsumoto, Synthesis of optically clear molecular organogels using phenol and a sulfosuccinic surfactant in various solvents with cyclic geometries, *J. Mol. Liq.* 268 (2018) 685–690.