2024 年　4 月　29 日

2023 年度カーボンニュートラル研究助成制度実施報告書

カーボンニュートラル推進特設部会　御中

以下のとおり研究実施報告書を提出します。

基本情報	研究課題名：安全・豊富な元素からなる量子ドット増感太陽電池の開発
	研究代表者　氏名：　小安　智士
	【在籍者】 研究科・専攻・学年（学生証番号）： 【修了者等】 所属・職種：生命科学部環境応用化学科　助教
	指導教員（所属・職・氏名）： （※在籍者のみ記入）
	共同研究者（所属・職・氏名）：生命科学部環境応用化学科　教授　石垣隆正 （※指導教員と同人の場合は記入不要）
	その他　研究分担者：
	研究期間：　　２０２３　年度
年間の研究実施概要	研究目的 　カーボンニュートラル社会を実現するために新規な再生可能エネルギー源の研究を行った。高効率な太陽電池を実現するための手法として多励起子生成現象を利用した量子ドット増感太陽電池が挙げられる。現在知られている量子ドットは毒性元素や希少元素を使用しており普及が難しい。本研究では毒性元素・希少元素フリーな新しい量子ドット増感太陽電池を開発することを目的とした。 $CuFeS_2$ 量子ドットの合成条件検討 　CuFeS2 を量子ドット増感太陽電池に応用するにあたって、先行研究では $CuFeS_2$ 量子ドットの分散安定性が十分ではないこと、粒子径を 10 nm 以下に制御することができないことが問題であった。本研究では $CuFeS_2$ 表面の Cu や Fe と強い結合を形成する配位子の探索を行い、分散安定性の確保と 10 nm 以下の粒子の合成を試みた。また、合成温度による粒子径制御を検討した。 　本研究では鉄原料として塩化鉄（Ⅱ）を使用したが、塩化鉄（Ⅱ）は無極性の有機溶媒に溶解しないため、配位子を添加し可溶性の錯体を形成する必要があった。塩化鉄（Ⅱ）を溶かすことができる配位子を探索した結果、トリオクチルホスフィン（TOP）とオレイン酸が条件を満たすことが明らかになった。TOP またはオレイン酸を添加した系で $CuFeS_2$ の合成を行ったところ、同じ温度では TOP 添加条件でより小さい粒子が生成した。また、TOP 添加条件の方が粒子のばらつきも小さく、溶媒への分散安定性も高かった。以上のことから TOP はオレイン酸よりも $CuFeS_2$ 結晶表面に強固に吸着し、結晶成長を抑制することが明らかになった。

年間の研究実施概要

また、TOP 配位子添加条件において溶媒が粒子サイズに与える影響を調査した。溶媒としてドデカンチオールまたはオレイルアミンを用いて $CuFeS_2$ の合成を行った。その結果、同じ温度ではオレイルアミンを溶媒とした場合に、ドデカンチオールを使用した場合より小さい粒子が生成した。ドデカンチオールは酸性溶媒である一方でオレイルアミンは塩基性溶媒である。今回の合成系では単体硫黄が加熱中に還元され硫化水素（H_2S）が発生し、これが Cu イオン、Fe イオンと反応することで $CuFeS_2$ が生成する。塩基性溶媒では弱酸性の H_2S の溶解度が高いことから、高い過飽和度が実現され、微細な粒子が生成したと考えられる。

溶媒にオレイルアミンを用い、配位子として TOP を用いることで単分散かつ微細な $CuFeS_2$ 粒子が合成できることが明らかになった。この系において粒子径の合成温度依存性を調査したした結果、180℃では 5.7 nm、200℃では 6.1 nm、220℃では 6.8 nm の粒子が得られた。合成温度の上昇と共に粒子径が大きくなっており、これはオストワルド熟成によるものと考えられる。また、220℃では粒子サイズのばらつきが大きくなっており、少数ではあるが、平均粒子径よりもはるかに大きい 30 nm 以上の粗大粒子が見られた。以上より、単分散で微細な粒子を合成するためには 200℃以下の温度が適しているといえる。

Cu_3VS_4 量子ドットの合成条件検討

先行研究としてホットインジェクション法による Cu_3VS_4 量子ドットの合成が報告されているが(Mantella, V., et.al, Chem. Mater. 2019, 31 (2), 532- 540)、粒子径が 9～18 nm と大きいため、量子ドット増感太陽電池に使用するには不適である。より小さな粒子径の Cu_3VS_4 量子ドットを合成するために硫黄源と配位子を変えて合成を行った。特に Cu_3VS_4 表面に露出するバナジウムの化学硬度がやや高いため、一般的な硫化物量子ドットに用いられるホスフィン配位子やチオール配位子では化学硬度が低すぎる可能性がある。バナジウムと同程度の化学硬度を有するホスフィンオキシドやアミンなどの配位子を検討した。また、$CuFeS_2$ と同様に合成温度により粒子径を制御した。

バナジウム源として塩化バナジル、銅源としてヨウ化銅、硫黄源および配位子としてドデカンチオールを用いて Cu_3VS_4 量子ドットを合成したところ、無極性溶媒に安定に分散できるナノ粒子が得られた。しかし、TEM で観察したところ、生成した粒子は直径 20 nm 程度の多結晶粒子であった。これはドデカンチオールが Cu イオンや V イオンと固体状の錯体を形成しており、固体状の錯体が熱分解して Cu_3VS_4 が生成したためであると考えられる。

ドデカンチオール以外の硫黄源として硫黄粉末を用い、配位子としてオレイルアミンを使用した場合には 5 nm 程度の単結晶粒子が得られた。オレイルアミンは原料である Cu イオンや V イオンと固体状の化合物を形成しないため、単結晶粒子が生成したと考えられる。また、この粒子もヘキサンなどの無極性溶媒に安定に分散させることができた。これは粒子の表面にオレイルアミンが吸着しているためである。

ドデカンチオールを配位子として合成した際の粒子径は220℃～260℃の範囲では合成温度に依存せずに一定であった。一方で、オレイルアミンを配位子とした場合はオストワルド熟成により合成温度の上昇と共に粒子径も大きくなった。オレイルアミン配位子を使用した合成では合成温度を変化させることで直径 2～6 nm の範囲で粒子系を制御することができた。

太陽電池デバイスの作製と評価

Cu_3VS_4 量子ドットを用いて量子ドット増感太陽電池を作製し、電流電圧特性を評価した。合成直後の Cu_3VS_4 量子ドットを用いて作製した太陽電池ではほとんど電流が流れなかった。これは量子ドットがオレイルアミン配位子で覆われており、量子ドットから酸化チタンへの電荷移動が妨げられているためである。オレイルアミン配位子をメルカプトプロピオン酸（MPA）配位子へと交換することによって 1 mA/cm^2 程度の電流密度が得られた。Cu_3VS_4 量子ドットによる光電変換は我々が知る限りでは世界初である。また、量子ドットを酸化チタン電極に担持した後に SILAR 法により ZnS コーティングを行うと短絡電流密度、開放電圧ともに向上した。これは、Cu_3VS_4 表面のダングリングボンドが ZnS によって不活性化（パッシベート）されたためであると考えらえる。ZnS のコーティング回数を増やしていくと 12 回までは電流密度、電圧の向上が見られ、それ以降では顕著な変化はみられなかった。

研究業績	成果発表（学会・論文・研究会等）		
	学会・論文・研究会等の別	タイトル	発行または発表年月
	（学会）セラミックス協会第36回秋季シンポジウム	ヒートアップ法によるCu_3VS_4量子ドットのサイズ制御合成	2023年9月6日
	（学会）第62回セラミックス基礎科学討論会	ヒートアップ法合成$CuFeS_2$量子ドットの粒径制御	2024年1月8日
	（論文）「粉体および粉末冶金」誌	微粒子をビルディングブロックとしたセラミックス材料合成	2024年5月1日
	（論文）投稿中	Exchange of thiol ligands on $CuInS_2$ quantum dots in high boiling solvents	
	その他（アピールすることがあればご記入ください。）		

支出報告	費目	計画時金額	実績額	備考
	設備備品費	0	0	
	消耗品費	330,000	336,065	
	旅費	0	0	
	謝金等	0	0	
	その他	70,000	21,000	
	合計	400,000	357,065	