

(5) サブテーマ3：ナノスペース制御による光電変換材料の創製

産業技術総合研究所九州センター

① 研究概要

マイカ、スメクタイト等の2次元性結晶は水中に投入すると無秩序に膨潤するが、結晶端面の電荷制御、陽イオンの添加等の処理により秩序をもった層構造を形成させることが可能である。本開発研究では結晶端面の電荷制御、各種有機陽イオンを層間にインターカレートさせる方法を用いることにより層間距離等の空間制御技術を検討した。この制御された層空間に硫化カドミウム等の半導体超微粒子の光応答性化合物、メチルピオロゲン、酒石酸カリウムナトリウム等の電子捕捉剤およびホール捕捉剤を配置複合化する技術を開発する。これらの層間配列構造を底面反射型X線回折装置を用いて解析し、超微粒子半導体と電子捕捉材の光化学反応はサイクリックボルタンメトリーにより調べ、光電変換材料としての可能性を検討した。

② フェーズIの取り組み（H9年11月～H12年3月）

②-1 目的及び目標

マイカ、スメクタイト等の2次元性無機結晶の層間ナノスペースを利用して、その空間に硫化カドミウム、硫化亜鉛、酸化チタン等の半導体超微粒子、電子捕捉材、およびホール吸収材を複合配置させる技術を開発することにより、低コスト光電変換セルを開発する。代替エネルギーとして住宅用太陽光発電システムは大きな期待をされている。現在の太陽電池は単結晶またはアモルファスのシリコンを利用したものであるが、シリコンの製造工程は本質的にエネルギー多消費型であり、プロセスに有害なシランガスを用いるなど環境負荷の大きな材料である。それに対し、本研究開発では低コストの太陽電池を開発することを目的としている。光電変換セル作成を目的とし、2次元性結晶のナノスペース制御法および2次元性結晶層間での半導体微粒子のクラスター生成メカニズムを明らかにする。また、光電変換セルに適したナノスペースでの半導体微粒子の分散制御法を確立し、光電変換材料を創製する。

②-2 研究方法及び結果

a) マイカー-硫化カドミウム系の光電流

マイカの層間にCdS粒子を生成させるために膨潤性マイカを水に分散させ、カドミウムイオンを添加して陽イオン交換により層間にカドミウムイオンをインターカレーションさせ、その後H₂Sガスで1時間処理することにより層間にCdS粒子を生成させた。光源として300Wキセノンランプを用い、電子捕捉剤としてメチルピオロゲン、ホール捕捉剤とし

て酒石酸カリウムナトリウムを溶解した電解液を用いて光電流の測定を行った。その結果、マイカ-CdS 複合系の光電流は CdS 単独の場合より大きく、安定していた。これはマイカ層間に生成した CdS 粒子径が小さくなったために量子効率が高くなったものと考えられる。また、マイカ/CdS の量比により光電流は大きく変化した。

電子捕捉剤として新たに propylviologen(PVS) を合成した。合成方法としては 4,4-bipyridine と 1,3-propanessutone を acetic anhydride-acetic acid 中で 24 時間反応させることにより行った。メチルピオロゲン(MV)および PVS を用いた場合の光電流にはあまり差は認められなかった。CdS 粒径の異なる CdS を用いた場合、小さいものよりむしろ大きな方が大きな光電流が得られた。これは CdS 量一定の条件で実験を行ったために相対的にマイカ量が増大したためと考えられる。

図 5-1 に示すようにマイカのサイズ、硫化水素ガス処理時におけるマイカ層間の水分子の有無により生成する CdS のサイズは大きく変化することがわかる。直径 6 μm の代わりに 1.2 μm の膨潤性マイカを用いて、その層間に硫化カドミウム超微粒子を生成させるところ光電変換率は増大した。直径 50nm 以下のスメクタイトを利用し、さ

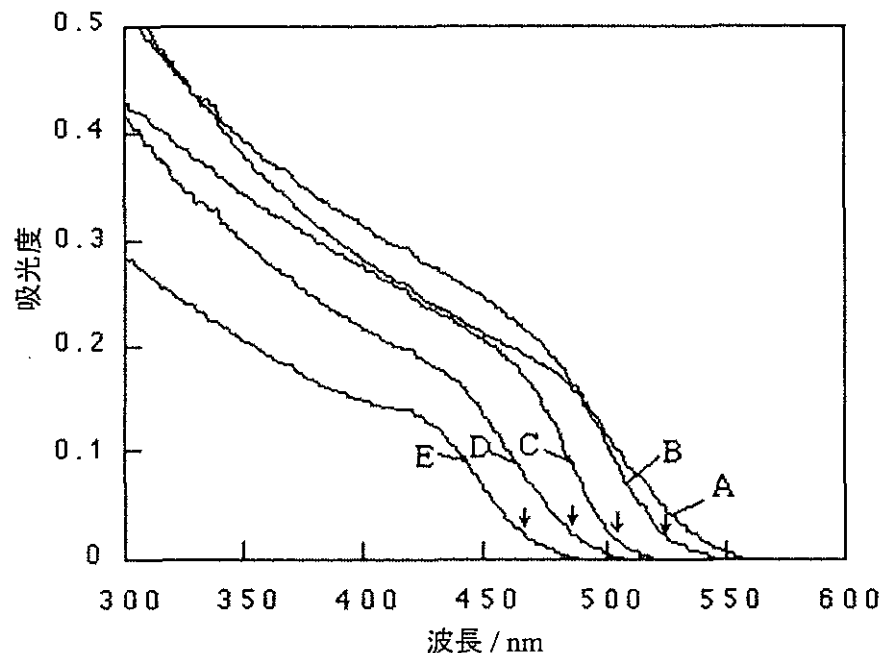


図 5-1 「各種条件下で調製したマイカ-CdS 分散溶液の吸光スペクトル:(A)バルク CdS;(B)1 CEC CdS-EM(6 μm)水中で調製;(C)1 CEC CdS-ME(6 μm) 層間水有で調製;(D) 1 CEC CdS-ME(6 μm) 層間水無しで調製;(E) 1 CEC CdS-ME(1.2 μm) 層間水無しで調製

らに小さい硫化カドミウム超微粒子を作って、高い光電変換率を得られると考えて実験を行った。スメクタイト-CdS の PEC(Photoelectrochemical Cell)を構築し、CdS 単独の場合より高い光電流を得られた。この場合 450nm の波長において約 30%の量子収率を示した。これらの結果は粘土系光電変換材料の可能性を広げるものと考えられる。

b) ニオブ酸カリウム-硫化カドミウム系の光電流

半導体として層状半導体であるニオブ酸カリウム ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) を用いて、その層間に CdS 微粒子を導入することを検討した。層状半導体であるニオブ酸カリウムは、イオン交換によりカドミウム等のイオンを層間に導入することが可能である。その後、 H_2S 処理することにより CdS を生成させることができた。CdS のバンドエッジの位置はニオブ酸カリウム

より高いため、CdS 上の光励起電子は容易にニオブ酸カリウムへ移動することが可能である。すなわち、ニオブ酸カリウム-CdS 系では CdS が光増感剤の働きをすることにより大きな光電流が予想される。これらのニオブ酸カリウム-CdS の複合化した層状半導体を導電性(ITO)ガラスに塗布して電極を作成し、その光電特性を調べた。その結果、これらの複合層状半導体電極は単独の CdS に比べて大きな光電流を示した。図 5-2 に示すように CdS のインターカレーションとともに光電流が増加した。また、UV-VIS 反射スペクトルより層状半導体の励起波長は長波長領域に大きくシフトすることがわかった。色素をニオブ酸カリウム層間に導入することにより大きな表面積の層空間に効率よく色素を吸着させることが可能である。層間に増感剤をうまく導入することができれば、効率のよい半導体電極が作成可能になるものと考えられる。

c) マイカ層間への有機化合物のインターカレーション
 マイカの層間の大きさを制御するために層間に各種有機物をインターカレートし、層間距離に与える影響を検討した。図 5-3 に示すように界面活性剤を添加すると層構造が形成されることがわかった。層間距離は、底面がマイラフィルムからなる溶液測定用セルに試料分散液を入れ、底面反射型 X 線回折装置を用いて底面へ X

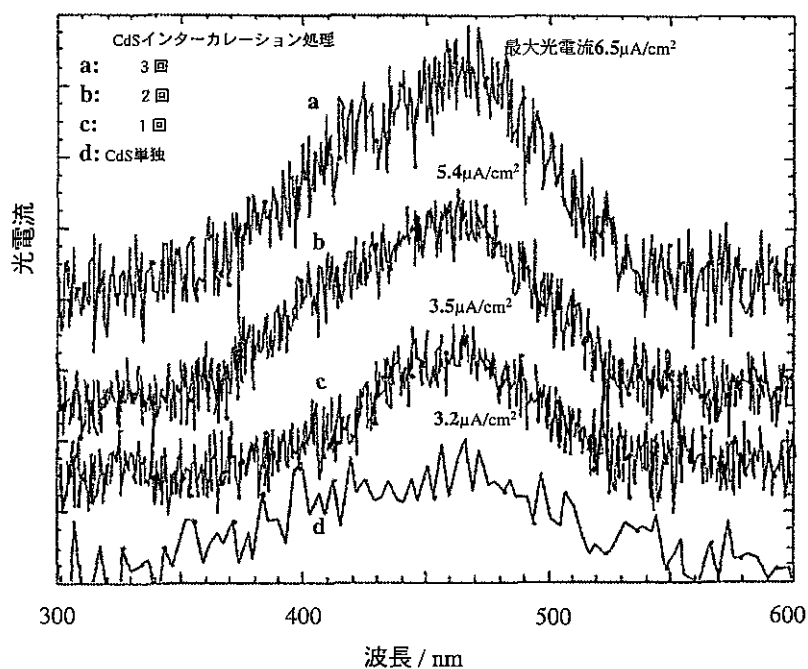


図 5-2 ニオブ酸カリウムへの CdS インターカレーション処理と光電流の関係

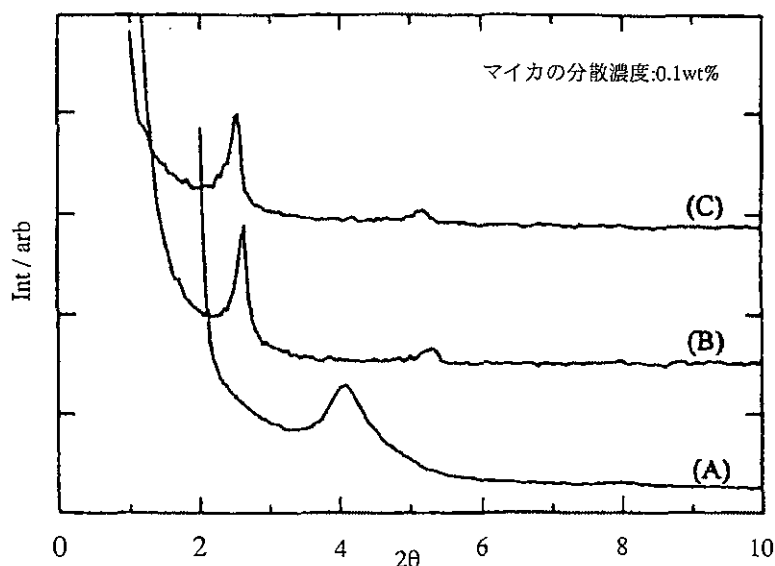


図 5-3 各種溶液中での膨潤性マイカの XRD パターン

- (A): DTAB (CEC/CEC₀=0.5) 添加
 - (B): n-プロパノール (20wt%), DTAB (CEC/CEC₀=0.5) 添加
 - (C): n-プロパノール (20wt%), DTAB (CEC/CEC₀=0.5), Cd²⁺ (CEC/CEC₀=0.2) 添加
- DTAB: ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド
 CEC: 陽イオン交換容量

線を照射することにより測定した。層間に有機物をインターカレートしない場合、マイカは何ら X 線回折ピークを示さなかった。水中では無秩序に膨潤しているためと考えられる。ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (DTMAB) を添加した場合、規則的層構造による 2.15nm の層間距離を持つ X 線回折ピークを示したが、層間距離が小さかった。これはインターカレートした有機物分子が層間で横になった状態で存在するためと推定された。DTMAB 添加系にプロパノールを添加したところ層間距離が大きくなった。これはアルコールが DTMAB 分子の周りに配位し、DTMAB が 2 分子の状態でも層間に存在するためと考えられる。この方法により約 3.4nm の層空間を作ることができた。カドミウムイオンを導入するとその層間距離はさらに大きくなることが観察された。これらの方法により界面活性剤を添加してマイカ層間距離を制御した後、塩化カドミウム溶液でイオン交換することにより層間にカドミウムイオンを導入した。次に硫化水素ガスで処理することによりマイカ層間に超微粒子硫化カドミウムを生成させることができた。カドミウムイオン溶液を硫化水素ガスで処理した場合、生成した硫化カドミウムの紫外光の吸収波長は 517nm であったのに対し、硫化水素ガスのかわりに硫化ナトリウム溶液を用いるとその生成物粒径は小さくなり、吸収波長は 491nm とより短波長側にシフトした。マイカ層間のカドミウムイオンを硫化ナトリウム溶液で処理すると、同じように生成硫化カドミウムの粒径が小さくなる傾向があることが認められた。その CdS 粒子径は量子サイズ効果が発現する程度の非常に小さい値であることが UV-VIS 吸光スペクトルの変化より確認できた。

②-3 考 察

マイカは水中で膨潤するが、その層空間へカドミウムイオンを導入し、硫化水素ガスで処理することにより超微粒子 CdS 粒子を生成させることが可能であった。また、界面活性剤を添加することによりマイカの層空間を制御することができた。有機陽イオンにより層空間を制御することでさらに粒径の小さい CdS 粒子を生成させることが可能になった。これらの方法により変換効率の高い光電変換材料が可能になるものと思われる。ニオブ酸カリウム等の半導体層状結晶は導電性を有するため、絶縁体であるマイカより有望な材料と思われた。なお、フェーズ I 以降も独自の研究開発に取り組んだ。

マイカ系についてはマイカ自体が電氣的絶縁物であるため、CdS の微粒子化による光電流の増大には限界があると思われた。ニオブ酸カリウムについては、ルテニウム系色素の光学活性なもの、および光学的不活性なラセミ体を用いた場合、光学異性体により光電流が大きく異なる現象を見いだした。この現象は光学異性体のセンサー等の機能材料としての可能性を示すものである。ただ、マイカ、ニオブ酸カリウムは、色素増感電池に一般に用いられている酸化チタンと比べた場合、十分な変換効率を得られないため、今後は電極材として二酸化チタンを用い、色素にポリフィリン系誘導体を用いた系を検討する予定である。また、酸化チタンとして層状酸化チタンの可能性についても検討する。