

高沸点溶媒を用いたCuInS₂/ZnS量子ドット のリガンド交換

池田, 晴奈 / IKEDA, Haruna

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030644>

高沸点溶媒を用いた CuInS₂/ZnS 量子ドットのリガンド交換

LIGAND EXCHANGE OF CuInS₂/ZnS QUANTUM DOTS USING HIGH BOILING SOLVENT

池田晴奈

Haruna IKEDA

指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Highly safe CuInS₂/ZnS quantum dots which is free of toxic elements were synthesized and applied to solar cells. We performed ligand exchange of CuInS₂/ZnS quantum dots using a novel ligand exchange method consisting of a two-phase system of high-boiling polar and nonpolar solvents. Behavior in the ligand exchange reaction were investigated by changing the ligand exchange temperature and the solvent used for ligand exchange.

Key Words : Quantum dots, Ligand exchange, Solar cells

1. 緒言

量子ドット増感太陽電池は、酸化チタン多孔質電極に増感材として量子ドットと呼ばれる半導体のナノ粒子を担持した構造を有する太陽電池である。量子ドットの多励起子生成現象により内部量子収率が 100%を超える可能性があり、次世代太陽電池として期待されている[1]。

量子ドットの代表例である CdS、CdSe、CdTe、PbS には有害元素の Cd や Pb が含まれている。そこで本研究では有害元素を使わず、安全性の高い CuInS₂/ZnS 量子ドットを合成し、太陽電池への応用を目指した。

CuInS₂/ZnS 量子ドットはドデカンチオール (DDT) を溶媒として合成するため、量子ドット表面に DDT が配位し、疎水性を示す。DDT で覆われた量子ドットは酸化チタン電極に吸着しにくい、表面の DDT を親水性のメルカプトプロピオン酸 (MPA) に置換する必要があるが、DDT のリガンド交換は困難である。そこで本研究では、高沸点の極性溶媒と無極性溶媒の二相系からなる新規リガンド交換手法を用いて CuInS₂/ZnS 量子ドットのリガンド交換を行った。親水相にエチレングリコール等のアルコールを用いた場合、エステル化したため、アルコール以外の極性溶媒を用いてリガンド交換を行い、エステル化の抑制、導電性の向上をめざした。

2. 実験方法

(1) 酸化チタン多孔質電極の作製

TiO₂ペーストを FTO ガラスに直径 6 mm、厚さ 0.14 mm で堆積し、電気炉に入れて 5°C/min で 500°Cまで昇温

し、30 分保持した後、5°C/min で 30°Cまで降温して電極を作製した。

(2) CuInS₂/ZnS 量子ドットの合成

200 mL 三ツ口フラスコに DDT 40 mL、ヨウ化銅 2 mmol、酢酸インジウム 2 mmol を加えてアルゴン雰囲気下で 230°Cまで加熱した後、亜鉛前駆体 8 mmol を加え、30 分保持した。冷却後、エタノールで上澄みを除去し、量子ドットをヘキサンに分散して保存した。

(3) リガンド交換

a) 親水相に炭酸プロピレン (PC) を用いた量子ドットのリガンド交換

200 mL 三ツ口フラスコに疎水相のテトラデカン 10 mL、親水相の PC 10 mL、量子ドットヘキサン分散液 0.1 mmol、MPA 23 mmol を加えてアルゴン雰囲気下、210°C 1 時間、180°C 5 時間の加熱を行った。冷却後、ヘキサンを用いてテトラデカン相を除去し、保存した。

さらに、リガンド交換後の量子ドットを分散させるため PC 10 mL にトリエチルアミン (TEA) を加え、TEA 3 mmol 190°C 1 時間、30 mmol 150°C 1 時間と 5 時間という 3 つの条件でリガンド交換した。

b) 親水相にジメチルホルムアミド (DMF) を用いた量子ドットのリガンド交換

親水相として DMF 10 mL を用い、PC を用いた時と同様の手順で 150°C 10 分、30 分、1 時間、5 時間の加熱を行った。冷却後はテトラデカン相を除去し、保存した。

(4) CuInS₂/ZnS 量子ドットの担持

TiO₂電極にリガンド交換後の量子ドット溶液を滴下し、20 時間静置して CuInS₂/ZnS 量子ドットを担持した。20 時間静置した後に蒸留水で洗浄した。

(5) 電流・電圧測定

量子ドットを担持した TiO₂電極に直径 8 mm の穴をあけた熱融着フィルム 2 枚と真鍮板を重ね、110℃で 1 分加熱した。真鍮側の穴から電解液を入れ、100 mW/cm² の可視光を照射し、電流・電圧を測定した。電池と光源の距離は 5 cm で照射面積は 0.09 cm²になるようにした。

3. 結果と考察

(1) 親水相に PC を用いた量子ドットのリガンド交換

親水相に PC を用いると、リガンド交換後の量子ドットが PC に分散しなかったが、TEA を加えると分散した。

親水相に PC を用いた時の FT-IR 測定の結果を Fig.1 に示す。MPA は C=O 伸縮振動のピークが 1700 cm⁻¹、エステルは C=O 伸縮振動のピークが 1725 cm⁻¹ 付近に現れるが、どちらも C=O 伸縮振動のピークは MPA とエステルのピーク位置に近いものが 2 つが現れた。このことから、TEA を加えずにリガンド交換したものは親水相に分散はしないが、リガンド交換は行われており、リガンド交換後の量子ドットはエステルになっているものと MPA に置換されたものどちらも存在していることがわかる。

炭酸プロピレンに TEA を加えた場合の FT-IR 測定の結果を Fig.2 に示す。C=O 伸縮振動のピークはいずれもエステルの C=O 伸縮振動のピークに近く、エステルが生成している可能性が高い。その原因として、PC が加水分解してプロピレングリコールになり、プロピレングリコールが MPA と反応してエステルが生成したと考えた。

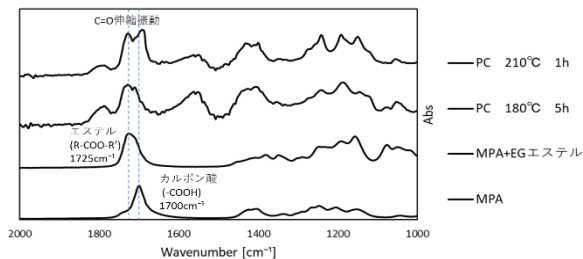


Fig.1 炭酸プロピレンを用いてリガンド交換を行った量子ドットの FT-IR スペクトル

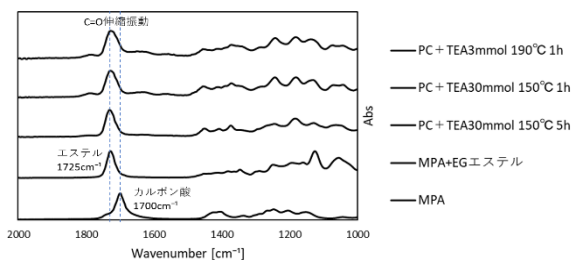


Fig.2 炭酸プロピレン+TEA を用いてリガンド交換を行った量子ドットの FT-IR スペクトル

(2) 親水相に DMF を用いた量子ドットのリガンド交換

親水相に DMF を用いた時は、加熱時間に関わらず全ての条件で量子ドットの色が付いた相が DMF 相に移っており、加熱時間が短くてもリガンド交換は進行した。

DMF を用いてリガンド交換した時の FT-IR 測定の結果を Fig.3 に示す。いずれも C=O 伸縮振動のピークは MPA、エステルの C=O 伸縮振動のピーク位置とは一致せず、カルボン酸塩の C=O 伸縮振動のピーク位置である 1550 cm⁻¹~1600 cm⁻¹ 付近の低波数側にシフトした。DMF を使ってリガンド交換したものは、DMF が加水分解してギ酸とジメチルアミンになり、ジメチルアミンが MPA と反応してカルボン酸塩が生成したと考えられる。

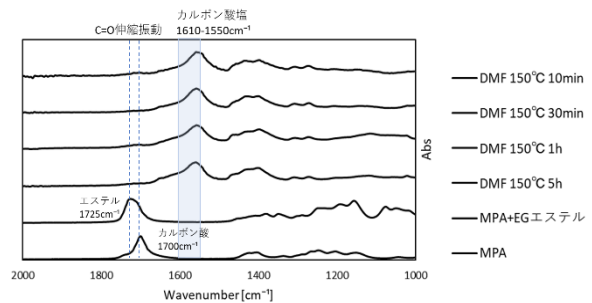


Fig.3 ジメチルホルムアミドを用いてリガンド交換を行った量子ドットの FT-IR スペクトル

(3) CuInS₂/ZnS 太陽電池の発電特性

リガンド交換後の量子ドットを用いて太陽電池を作製して発電特性を調べた。エステル化したエチレングリコールを用いたときと比較して、DMF を用いてリガンド交換した量子ドットの方が電池の電流電圧特性が向上しており、電流密度はエチレングリコールの 2 倍以上になった。

また、DMF でリガンド交換した量子ドットで作った電池だけで比較すると、加熱時間が長いほど最大電流密度、開放電圧が大きくなった。

4. 結言

アルコール以外の高沸点溶媒を用いてリガンド交換した場合、PC が加水分解してエステル化した。DMF も加水分解してカルボン酸塩ができた。

太陽電池を作製すると、エチレングリコールを用いたときと比較して、DMF を用いてリガンド交換した量子ドットの方が電流密度、開放電圧が高く、エステル化の抑制で電流電圧特性が向上した。

参考文献

[1] 橋泰宏, Electrochemistry, **79**, 112-115 (2011).