

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-129190

(P2014-129190A)

(43) 公開日 平成26年7月10日(2014.7.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1G 19/00 (2006.01)	CO1G 19/00	A
CO1B 19/00 (2006.01)	CO1B 19/00	Z
B82Y 30/00 (2011.01)	B82Y 30/00	
B82Y 40/00 (2011.01)	B82Y 40/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-287434 (P2012-287434)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学 愛知県名古屋市千種区不老町1番
(22) 出願日	平成24年12月28日 (2012.12.28)	(74) 代理人	110000017 特許業務法人アイテック国際特許事務所
		(72) 発明者	鳥本 司 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
		(72) 発明者	亀山 達矢 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
		(72) 発明者	藤田 繁穂 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

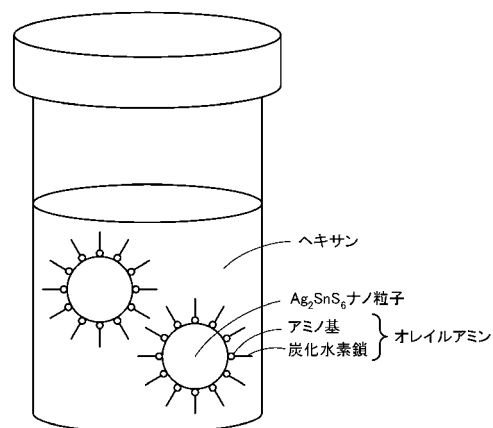
(54) 【発明の名称】 半導体ナノ粒子、半導体ナノ粒子担持電極及び半導体ナノ粒子の製法

(57) 【要約】

【課題】 Ag_8SnZ_6 (ZはS又はSe) を主成分とする半導体ナノ粒子であって、平均粒径が従来に比べて一段と小さいものを提供する。

【解決手段】 $Ag(S_2CNEt_2)_0.12mmol$ に対して、 $Sn(S_2CNEt_2)_4$ を、金属源のモル比が $Ag:Sn=8:x$ ($x=1\sim 8$) となるように、オレイルアミン $3.0cm^3$ 、マイクロ攪拌子と共に試験管にいれ、試験管内部を窒素ガスで充填した。この試験管をホットスターラーにセットして300 で5分間加熱・攪拌を行い、その後室温まで空冷することで錯体の熱分解生成物(懸濁液)を得た。この懸濁液にエタノール約 $5cm^3$ を加え、遠心分離により沈殿を回収した。得られた沈殿をエタノールで2回洗浄した後、ヘキサン $3cm^3$ に分散させ、遠心分離により沈殿を分離し、オレイルアミン修飾 Ag_8SnS_6 ナノ粒子のヘキサン溶液を得た。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$A g_8 S n Z_6$ (但し、 Z は S 又は Se)を主成分とする粒子であり、粒子サイズが 20 nm 以下である、半導体ナノ粒子。

【請求項 2】

前記 $A g_8 S n Z_6$ を主成分とする粒子の表面が、炭素数 $4 \sim 20$ の炭化水素基を有するアルキルアミン又はアルケニルアミンによって修飾されている、請求項 1 に記載の半導体ナノ粒子。

【請求項 3】

吸収スペクトルの長波長側の吸収端が 800 nm 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の半導体ナノ粒子。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の半導体ナノ粒子を多孔質金属酸化物電極担体に担持させた、半導体ナノ粒子担持電極。

【請求項 5】

I P C E スペクトルの長波長側の吸収端が 800 nm 以上である、請求項 4 に記載の半導体ナノ粒子担持電極。

【請求項 6】

Z (但し、 Z は S 又は Se)を配位元素とする配位子を持つ $A g$ 錯体と、前記配位子を持つ $S n$ 錯体とを、金属源のモル比が $A g : S n = 8 : x$ (但し、 $x = 1 \sim 8$)となるように、炭素数 $4 \sim 20$ の炭化水素基を有するアルキルアミン又はアルケニルアミンの中に入れ、 $150 \sim 350$ で加熱攪拌し、得られた懸濁液から沈澱を回収し、該沈澱を有機溶媒に溶解させて半導体ナノ粒子の溶液を得る、半導体ナノ粒子の製法。

20

【請求項 7】

前記配位子は、ジアルキルジチオカルバミン酸である、
請求項 6 に記載の半導体ナノ粒子の製法。

【請求項 8】

$A g$ 塩と、 $S n$ 塩と、チオウレア又はセレノウレアとを、モル比が $A g : S n : S$ (又は Se) = $8 : x : y$ (但し、 $x = 1 \sim 8$ 、 $y = 1 \sim 60$)となるように、炭素数 $4 \sim 20$ の炭化水素基を有するアルキルアミン又はアルケニルアミンの中に入れ、 $150 \sim 350$ で加熱攪拌し、得られた懸濁液から沈澱を回収し、該沈澱を有機溶媒に溶解させて半導体ナノ粒子の溶液を得る、半導体ナノ粒子の製法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ナノ粒子、半導体ナノ粒子担持電極及び半導体ナノ粒子の製法に関する。

【背景技術】

【0002】

高効率太陽電池の作成を目指して、様々な材料探索がなされている。近年、化合物半導体である $C u I n S e_2$ (C I S)などのカルコパイライト系半導体を用いて、高効率太陽電池が作成できることが報告され、シリコン太陽電池に変わる次世代太陽電池として注目されている。例えば、特許文献 1 では、高品位なカルコパイライトナノ粒子の製造方法が提案されている。カルコパイライトナノ粒子を利用すれば、光電変換素子等の作製が容易になると考えられるものの、希少元素である $I n$ を含むために、将来の安定的な供給に不安があり、代替材料の探索が続けられている。

40

【0003】

$A g_8 S n S_6$ は、希少金属や高毒性元素を含まない半導体として着目されつつある(非特許文献 1 - 3)。例えば、非特許文献 1 では、 S と $S n C l_2$ と $A g N O_3$ との混合物をオートクレーブに入れ、オートクレーブを密閉して 180 で 14 時間加熱し、その後室

50

温まで自然冷却することにより、 Ag_8SnS_6 を得ている。この Ag_8SnS_6 の平均粒径は約60nmである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-192542号

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Materials Research Bulletin, vol. 36(2001), p2649-2656

【非特許文献2】Crystal Growth Design, vol.12(2012), p3458-3464

10

【非特許文献3】Materials Research Bulletin, vol. 38(2003), p823-830

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、平均粒径が更に一段と小さい Ag_8SnS_6 は、これまで知られていなかった。

【0007】

本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、 Ag_8SnZ_6 (ZはS又はSe)を主成分とする半導体ナノ粒子であって、平均粒径が従来に比べて一段と小さいものを提供することを主目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上述した目的を達成するために、本発明者らは、 $Ag(S_2CNEt_2)$ と $Sn(S_2CNEt_2)$ とをオレイルアミン中に入れて加熱攪拌し、得られた懸濁液から沈澱を回収し、該沈澱をヘキサンに溶解させたところ、平均粒径が20nm以下の半導体ナノ粒子の溶液が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の半導体ナノ粒子は、 Ag_8SnZ_6 (但し、ZはS又はSe)を主成分とする粒子であり、粒子サイズが20nm以下のものである。

【0010】

本発明の半導体ナノ粒子担持電極は、上述した半導体ナノ粒子を多孔質金属酸化物電極担体に担持させたものである。

30

【0011】

本発明の半導体ナノ粒子の第1の製法は、Z (但し、ZはS又はSe)を配位元素とする配位子を持つAg錯体と、前記配位子を持つSn錯体とを、金属源のモル比が $Ag:Sn=8:x$ ($x=1\sim 8$)となるように、炭素数4~20の炭化水素基を有するアルキルアミン又はアルケニルアミンの中に入れ、150~350で加熱攪拌し、得られた懸濁液から沈澱を回収し、該沈澱を有機溶媒に溶解させて半導体ナノ粒子の溶液を得るものである。

【0012】

本発明の半導体ナノ粒子の第2の製法は、Ag塩と、Sn塩と、チオウレア又はセレノウレアとを、モル比が $Ag:Sn:S$ (又は Se) = $8:x:y$ (但し、 $x=1\sim 8$ 、 $y=1\sim 60$)となるように、炭素数4~20の炭化水素基を有するアルキルアミン又はアルケニルアミンの中に入れ、150~350で加熱攪拌し、得られた懸濁液から沈澱を回収し、該沈澱を有機溶媒に溶解させて半導体ナノ粒子の溶液を得るものである。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明の半導体ナノ粒子によれば、良好な光電気化学特性が得られる。特にこの半導体ナノ粒子を多孔質金属酸化物担体に担持させた半導体ナノ粒子担持電極は、光増感作用を発揮することから、光増感太陽電池への利用が期待される。また、本発明の半導体ナノ粒

50

子の第1及び第2の製法によれば、上述した半導体ナノ粒子を比較的簡単に製造することができるし、加熱時の温度を調節することにより半導体ナノ粒子の平均粒径を20nm以下の範囲内でコントロールすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】半導体ナノ粒子溶液の模式図。

【図2】比較例1, 2及び実施例1~4のXRDパターン。

【図3】比較例1, 2及び実施例1~4の吸収スペクトル。

【図4】比較例1, 2及び実施例1~4のSn仕込み比xと金属原子の割合との関係を表すグラフ。

10

【図5】実施例1~4の Ag_8SnS_6 ナノ粒子のTEM像。

【図6】実施例1~4のSn仕込み比xと粒径との関係を表すグラフ。

【図7】実施例5~8及び実施例2のXRDパターン。

【図8】実施例5~8及び実施例2の吸収スペクトル。

【図9】実施例5~8及び実施例2の反応温度と金属原子の割合との関係を表すグラフ。

【図10】実施例5~8及び実施例2の Ag_8SnS_6 ナノ粒子のTEM像。

【図11】実施例5~8及び実施例2の反応温度と粒径との関係を表すグラフ。

【図12】実施例9の電極の拡散反射スペクトル。

【図13】実施例10の電極の拡散反射スペクトル。

【図14】実施例9の光照射時及び暗時の電流-電位曲線。

20

【図15】実施例10の光照射時及び暗時の電流-電位曲線。

【図16】実施例9, 10の波長とIPCEとの関係を表すグラフ。

【図17】実施例11のナノ粒子のXRDパターン。

【図18】実施例11の吸収スペクトル。

【図19】実施例11のナノ粒子のTEM像。

【図20】実施例11の粒径分布。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の半導体ナノ粒子は、 Ag_8SnZ_6 （但し、ZはS又はSe）を主成分とする粒子であり、粒子サイズが20nm以下のものである。

30

【0016】

本発明の半導体ナノ粒子は、 Ag_8SnZ_6 を主成分とする粒子の表面が、炭素数4~20の炭化水素基を有するアルキルアミン又はアルケニルアミンによって修飾されていることが好ましい。炭素数4~20の炭化水素基を有するアルキルアミンとしては、例えばn-ブチルアミン、イソブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミンなどが挙げられる。また、炭素数4~20の炭化水素基を有するアルケニルアミンとしては、オレイルアミンなどが挙げられる。こうしたアミンは、粒子表面に結合可能であるが、その結合の様式は、例えば共有結合、イオン結合、配位結合、水素結合、ファンデルワールス結合等の化学結合が挙げられる。

40

【0017】

本発明の半導体ナノ粒子は、可視光から近赤外光を効率よく光吸収するために、吸収スペクトルの長波長側の吸収端が800nm以上であることが好ましく、太陽光のうち可視光よりも波長の長い近赤外光を吸収することが好ましい。この場合、この半導体ナノ粒子を担持させた電極を太陽電池に組み込んだときに性能が向上することが期待される。

【0018】

本発明の半導体ナノ粒子担持電極は、上述した半導体ナノ粒子を多孔質金属酸化物電極担体に担持させたものである。金属酸化物としては、例えば ZnO 、 TiO_2 、 WO_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 Al_2O_3 などが挙げられ、金属酸化物の粒子形状としては、球状やロッド状など種々のものを用いることができる。これらの金属酸化物粒子をFTO基板など

50

の電極基板上に固定することで多孔質金属酸化物電極担体を得ることができる。こうした電極担体への半導体ナノ粒子の担持は、上述した半導体ナノ粒子を有機溶媒に溶解させた半導体ナノ粒子溶液に、多孔質金属酸化物電極担体をディップするという操作を複数回繰り返して行ってもよい。あるいは、半導体ナノ粒子溶液に1回ディップしたあと架橋剤溶液に1回ディップするという操作を複数回繰り返して作製してもよい。架橋剤としては、例えばエチレンジアミン(EDA)、エタンジチオールなどが挙げられる。このような架橋剤を用いることにより、半導体ナノ粒子間が架橋されるため、半導体ナノ粒子をナノロッドに強固に固定することができる。

【0019】

本発明の半導体ナノ粒子担持電極は、IPCEスペクトルの長波長側の吸収端が800nm以上であることが好ましく、可視光から近赤外光を光照射することによって光応答することが好ましい。この場合、太陽光のうち可視光よりも波長の長い近赤外光を吸収するため、この半導体ナノ粒子担持電極を太陽電池に組み込んだときに性能が向上することが期待される。

10

【0020】

本発明の半導体ナノ粒子の第1の製法は、Z(但し、ZはS又はSe)を配位元素とする配位子を持つAg錯体と、前記配位子を持つSn錯体とを、金属源のモル比がAg:Sn=8:x(但し、x=1~8)となるように、炭素数4~20の炭化水素基を有するアルキルアミン又はアルケニルアミンの中に入れ、150~350で加熱攪拌し、得られた懸濁液から沈澱を回収し、該沈澱を有機溶媒に溶解させて半導体ナノ粒子の溶液を得るものである。この製法によれば、Ag₈SnZ₆(但し、ZはS又はSe)を主成分とする粒子であって粒子サイズが20nm以下のものを比較的容易に得ることができる。

20

【0021】

本発明の半導体ナノ粒子の第1の製法において、配位子としては、Sを配位元素とする配位子が好ましい。こうした配位子としては、例えば、2,4-ペンタンジチオンなどのジチオン類;1,2-ビス(トリフルオロメチル)エチレン-1,2-ジチオールなどのジチオール類;ジエチルジチオカルバミド酸などのジアルキルジチオカルバミン酸などが挙げられる。このうち、ジアルキルジチオカルバミン酸が好ましい。

【0022】

本発明の半導体ナノ粒子の第2の製法は、Ag塩と、Sn塩と、チオウレア又はセレノウレアとを、モル比がAg:Sn:S(又はSe)=8:x:y(但し、x=1~8、y=1~60)となるように、炭素数4~20の炭化水素基を有するアルキルアミン又はアルケニルアミンの中に入れ、150~350で加熱攪拌し、得られた懸濁液から沈澱を回収し、該沈澱を有機溶媒に溶解させて半導体ナノ粒子の溶液を得るものである。この製法によっても、Ag₈SnZ₆(但し、ZはS又はSe)を主成分とする粒子であって粒子サイズが20nm以下のものを比較的容易に得ることができる。

30

【0023】

本発明の半導体ナノ粒子の第1及び第2の製法において、炭素数4~20の炭化水素基を有するアルキルアミン又はアルケニルアミンについては、既に説明済みのため、ここではその説明を省略する。反応温度は150~350の範囲で適宜設定すればよい。この範囲で温度が低いほど平均粒径が小さく、温度が高いほど平均粒径が大きくなる傾向があるが、平均粒径が20nmを超えることはない。また、反応時間も、使用する単体や化合物の種類、反応温度によって適宜設定すればよいが、通常は数秒~数時間の範囲で設定するのが好ましく、1~60分の範囲で設定するのがより好ましい。また、加熱攪拌後に得られた懸濁液から回収した沈澱を有機溶媒に溶解させて半導体ナノ粒子を得る際、有機溶媒として、例えばクロロホルム、トルエン、ヘキサン、n-ブタノールなどを用いることが好ましい。また、懸濁液から回収した沈澱を低級アルコール(例えばメタノールやエタノールなど)で洗浄した後、前出の有機溶媒に溶解させ、沈澱を分離して半導体ナノ粒子溶液としてもよい。

40

【実施例】

50

【0024】

1. Ag_8SnS_6 ナノ粒子(1) $\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ 錯体の合成

0.30 mol dm^{-3} の N, N - ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物エタノール溶液を 50 cm^3 調製した (溶液 A という)。0.05 mol dm^{-3} の塩化スズ (IV) 五水和物エタノール溶液を 50 cm^3 調製した (溶液 B という)。30 のウォーターバス中で攪拌しながら溶液 A に溶液 B をゆっくりと加え、30 分間攪拌した。遠心分離によって沈殿を回収し、水による洗浄を 5 回、エタノールによる洗浄を 2 回行った。乾燥後、沈殿をクロロホルムに溶解させ、遠心分離により沈殿を取り除いた。エバポレーターによりクロロホルムを除去し、乾燥させることで $\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ を得た。

10

【0025】

(2) Ag_8SnS_6 ナノ粒子の合成と特徴 - その 1

市販の $\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ 0.12 mmol に対して、 $\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ を、金属源のモル比が $\text{Ag} : \text{Sn} = 8 : x$ ($x = 0$ (比較例 1), 0.5 (比較例 2), 1 (実施例 1), 2 (実施例 2), 4 (実施例 3), 8 (実施例 4)) となるように、オレイルアミン 3.0 cm^3 、ミクロ攪拌子と共に試験管にいれ、試験管内部を窒素ガスで充填した。この試験管をホットスターラーにセットして 300 で 5 分間加熱・攪拌を行い、その後室温まで空冷することで錯体の熱分解生成物 (懸濁液) を得た。この懸濁液にエタノール約 5 cm^3 を加え、遠心分離により沈殿を回収した。得られた沈殿をエタノールで 2 回洗浄した後、ヘキサン 3 cm^3 に分散させ、遠心分離により沈殿を分離し、オレイルアミン修飾 Ag_8SnS_6 ナノ粒子のヘキサン溶液を得た。このときの模式図を図 1 に示す。

20

【0026】

比較例 1, 2 及び実施例 1 ~ 4 の XRD パターンを図 2 に、吸収スペクトルを図 3 に、 Sn の仕込み比 x と金属原子の割合との関係を表すグラフを図 4 に示す。図 2 の XRD パターンから、 x の値が 1 以上 (実施例 1 ~ 4) のとき、得られた粒子は斜方晶の Ag_8SnS_6 に帰属される回折パターンを示した。一方、 $x = 0$ (比較例 1) で作製した粒子の XRD パターンは、 Ag_2S の回折パターンとよく一致した。 $x = 0.5$ (比較例 2) で作製した粒子は、 Ag_8SnS_6 と Ag_2S のいずれにも由来する回折パターンが見られ、これらの混合物が生成していることがわかった。図 3 に示す吸収スペクトルは、 x の値が 1 以上 (実施例 1 ~ 4) の粒子で同じ曲線となり、長波長側の吸収端波長は 920 nm であった。得られた粒子のバンドギャップを吸収端波長から見積もると 1.35 eV となり、これはバルクの Ag_8SnS_6 で報告されている値 (1.28 - 1.43 eV) と良く一致した。図 4 では、 x の値が 1 以上 (実施例 1 ~ 4) のいずれの粒子においても、粒子の Ag および Sn の含有割合は Ag_8SnS_6 の理論比 ($\text{Ag} : \text{Sn} = 0.89 : 0.11$) と良く一致した。以上の結果から、 x の値を 1 以上とすることにより、 Ag_8SnS_6 が作製できることがわかった。

30

【0027】

実施例 1 ~ 4 の Ag_8SnS_6 ナノ粒子の TEM 像を図 5 に、 Sn の仕込み比 x と粒径との関係を表すグラフを図 6 に示す。図 5 の TEM 像から、得られた粒子は球状のナノ粒子であることがわかった。粒子サイズおよびその分布を求めたところ (図 6)、 $x = 1$ から $x = 8$ に増加させると、 Ag_8SnS_6 ナノ粒子の平均粒径が 7.5 nm (標準偏差: 2.1 nm) から 15.4 nm (標準偏差: 3.1 nm) に増大することが分かった。標準偏差を図 6 のエラーバーで示しているが、いずれも平均粒径の 30% 以下であり、比較的粒径分布の狭いナノ粒子が生成していることがわかる。なお、表 1 に比較例 1, 2 及び実施例 1 ~ 4 の合成条件及び特徴をまとめた。

40

【0028】

【表 1】

	x	反応温度 [°C]	回折パターンに よる帰属	平均粒径 [nm]
比較例1	0	300	Ag ₂ S	-
比較例2	0.5	300	Ag ₂ S+Ag ₈ SnS ₆	-
実施例1	1	300	Ag ₈ SnS ₆	7.5
実施例2	2	300	Ag ₈ SnS ₆	10.4
実施例3	4	300	Ag ₈ SnS ₆	12.1
実施例4	8	300	Ag ₈ SnS ₆	15.4

10

【0029】

(3) Ag₈SnS₆ナノ粒子の合成と特徴 - その2

上述した1.(2)の合成法に従い、Sn仕込み比をx=2で固定し、反応温度を150(実施例5)、200(実施例6)、250(実施例7)、300(実施例2)、350(実施例8)に設定してナノ粒子を合成した。得られた粒子のXRDパターンを図7に、吸収スペクトルを図8に、反応温度と金属原子の割合との関係を表すグラフを図9に示す。図7のXRDパターンから、いずれの条件でも、得られた粒子は斜方晶のAg₈SnS₆に帰属される回折パターンのみを示した。図8に示す吸収スペクトルは、反応温度が150~350で同じものとなり、長波長側の吸収端波長はいずれも約920nmであった。また図9から、反応温度が150~350で得られた粒子中のAgおよびSnの含有割合は、Ag₈SnS₆の理論比と良く一致し、Ag₈SnS₆ナノ粒子が生成していることがわかった。これらのことから、150以上の反応温度では、Ag₂Sなどの不純物が生成することなく、Ag₈SnS₆ナノ粒子が合成できることがわかる。

20

【0030】

実施例5~8及び実施例2のAg₈SnS₆ナノ粒子のTEM像を図10に、反応温度と粒径との関係を表すグラフを図11に示す。図11から、反応温度が150から350まで上昇するのに伴って平均粒子サイズが6.8nmから13nmに増大することが分かった。また、標準偏差を、図11のエラーバーで示しているが、いずれも平均粒径の30%以下であり、比較的分布の狭いナノ粒子が生成していることがわかる。なお、表2に実施例5~8及び実施例2の合成条件及び特徴をまとめた。

30

【0031】

【表 2】

	x	反応温度 [°C]	回折パターンに よる帰属	平均粒径 [nm]
実施例5	2	150	Ag ₈ SnS ₆	6.8
実施例6	2	200	Ag ₈ SnS ₆	7.0
実施例7	2	250	Ag ₈ SnS ₆	8.0
実施例2	2	300	Ag ₈ SnS ₆	10.4
実施例8	2	350	Ag ₈ SnS ₆	13.0

40

【0032】

以上のことから、Sn仕込み比xを1以上で反応温度が150~350の範囲内となるように適切に合成条件を設定することによって、Ag₈SnS₆ナノ粒子の粒径を6.8~15.4nmの範囲で自在に制御できることがわかる。

【0033】

(4) ナノ粒子担持ZnOナノロッド電極(Ag₈SnS₆/ZnO NR)の作製

ZnOナノロッド(ロッド長:3.6μm)がフッ素ドープ酸化スズ(FTO)基板に対してほぼ垂直に配向して密に担持されたZnOナノロッド基板(ZnO NR基板)を

50

、既報 (RSC Adv., vol.2, p552-559(2012)) に従い作製した。用いた Ag_8SnS_6 ナノ粒子は、 Sn の仕込み比 $x = 2$ 、反応温度 200 の条件で作製したものであり、波長 500 nm での吸光度が 1.5 (光路長 0.1 cm) になるようにヘキサンに Ag_8SnS_6 ナノ粒子を溶解させた。ディップコートにより、 ZnO NR 基板への Ag_8SnS_6 ナノ粒子の担持を行った。 ZnO NR 基板を Ag_8SnS_6 ヘキサン溶液に 10 秒間浸漬した。続いて、 Ag_8SnS_6 ナノ粒子溶液から基板を取り出し、乾燥空気を吹き付けて乾燥させた。このディップコートを 10 回繰り返すことにより、 Ag_8SnS_6 ナノ粒子を密に、 ZnO NR 基板上に担持した。得られた基板を、 200 で 10 分間減圧加熱することで、 Ag_8SnS_6 ナノ粒子担持 ZnO ナノロッド電極 ($\text{Ag}_8\text{SnS}_6 / \text{ZnO}$ NR、実施例 9) を作製した。

10

【0034】

また、架橋剤としてエチレンジアミン (EDA) を用い、担持した Ag_8SnS_6 ナノ粒子間を架橋することによって、ナノ粒子を強固に ZnO NR 基板に固定した。 ZnO NR 基板に Ag_8SnS_6 ナノ粒子を 1 回ディップコートしたのち、この基板を 0.1 mol dm^{-3} EDA エタノール溶液に 5 秒間浸漬することで、担持した Ag_8SnS_6 ナノ粒子と ZnO NR、あるいは Ag_8SnS_6 ナノ粒子間を EDA で架橋させた。浸漬後の基板をエタノールで洗浄することで余分な EDA を取り除き、その後乾燥させた。ディップコートによる基板上への Ag_8SnS_6 ナノ粒子の担持と EDA 溶液への浸漬による粒子間架橋の操作を、 10 サイクル繰り返した後、 200 で 10 分間減圧加熱することで、粒子間を架橋した Ag_8SnS_6 ナノ粒子担持 ZnO ナノロッド電極 (EDA - $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 / \text{ZnO}$ NR、実施例 10) を作製した。

20

【0035】

実施例 9, 10 の電極の拡散反射スペクトルをそれぞれ図 12, 図 13 に示す。 Ag_8SnS_6 ナノ粒子を担持したことで、 ZnO NR のみの時に比べ、 900 nm 以下の吸収波長域で ($100 - R$) (ここで R は反射率を示す) の値が増大しており、 ZnO NR に担持された Ag_8SnS_6 ナノ粒子が効果的に、可視 ~ 近赤外の波長の光を吸収していることがわかった。特に、波長 700 nm 以下では ($100 - R$) の値が 90% 以上であり、可視光を十分に吸収するだけの量の Ag_8SnS_6 ナノ粒子が電極上に担持されていることが分かる。

30

【0036】

(5) $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 / \text{ZnO}$ NR 基板の光電気化学測定

参照電極として Ag / AgCl 、対極として白金線を用い、実施例 9 又は実施例 10 の電極を作用極とし、三極セルを組立てた。 0.1 mol dm^{-3} LiClO_4 および 0.1 mol dm^{-3} トリエタノールアミンを含むアセトニトリル溶液を電解質溶液として用いた。なお、トリエタノールアミンは、正孔捕捉剤として用いた。光源として、 500 nm 以下の波長の光をカットした 300 W Xe ランプ光 (照射光強度: 200 mW cm^{-2} 、照射光波長 $> 500\text{ nm}$) を用い、ポテンショスタットによってナノ粒子担持電極 (電極面積: 0.79 cm^2) に電位を印加しながら光照射した。作用極であるナノ粒子担持電極の電極電位を負電位方向に掃引することで、図 14 及び図 15 に示す光照射時及び暗時の電流 - 電位曲線を得た。図 14 及び図 15 の光照射時のグラフから、実施例 9, 10 のい

40

【0037】

また、 $+0.5\text{ V vs. Ag} / \text{AgCl}$ の電位を印加したナノ粒子担持電極に、モノクロメーターを通して単色化した光を照射し、入射光子数に対する光電流として得られた電子数の比 (IPCE) を求めた。IPCE の照射光波長依存性 (IPCE スペクトル) のグラフを図 16 に示す。図 16 では、IPCE の立ち上がり波長が、用いた Ag_8SnS_6 ナノ粒子の吸収端波長とよく一致したことから、 Ag_8SnS_6 ナノ粒子が効果的に光増感剤として作用していることが示唆される。しかし架橋剤の有無によって IPCE は大きく異なり、架橋剤を用いていない実施例 9 の電極の方が、いずれの波長においてもより大き

50

な I P C E 値を示した。また図 14 から、アノード光電流の立ち上がり電位も、架橋剤の有無によって異なり、架橋剤なしの実施例 9 の電極では + 0 . 2 5 V v s . A g / A g C l、架橋剤ありの実施例 10 の電極では - 0 . 1 V v s . A g / A g C l であった。これらの結果から、架橋剤 E D A の存在によって A g₈S n S e₆ ナノ粒子担持 Z n O ナノロード電極の光電気化学特性が大きく変化したことが示唆される。

【 0 0 3 8 】

2 . A g₈S n S e₆ ナノ粒子

(1) A g₈S n S e₆ ナノ粒子の合成

酢酸銀 (I) 0 . 1 2 m m o l、酢酸スズ (I V) 0 . 0 3 m m o l、セレノウレア m o l モル比 A g : S n : S e = 8 : 2 : 1 0) をオレイルアミン 3 . 0 c m³、ミククロ攪拌子と共に試験管に取り、試験管内部に窒素ガスを充填した。この試験管をホットスターラーにセットして 2 5 0 で 5 分間加熱、攪拌を行い、その後室温まで空冷することで懸濁液を得た。この懸濁液にエタノール約 5 c m³を加え、遠心分離により沈殿を回収した。得られた沈殿をエタノールで 2 回洗浄した後、ヘキサン 3 c m³に分散させた。遠心分離により凝集体や大きな粒子を沈殿として分離し、オレイルアミン修飾 A g₈S n S e₆ ナノ粒子 (実施例 1 1) のヘキサン溶液を得た。

10

【 0 0 3 9 】

(2) A g₈S n S e₆ ナノ粒子の特徴

実施例 1 1 のナノ粒子の X R D パターンを図 1 7 に、吸収スペクトルを図 1 8 に示す。図 1 7 の X R D パターンから、実施例 1 1 のナノ粒子は立方晶の A g₈S n S e₆ に帰属される回折パターンを示した。また、図 1 8 の吸収スペクトルの吸収端波長 (1 3 5 0 n m) から、得られたナノ粒子のバンドギャップが 0 . 9 2 e V と見積もられた。この値はバルク A g₈S n S e₆ で報告されている値 (0 . 8 3 e V) よりも大きく、量子サイズ効果が発現していることが示唆される。

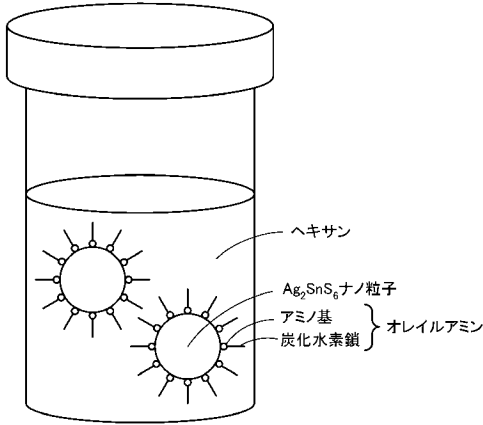
20

【 0 0 4 0 】

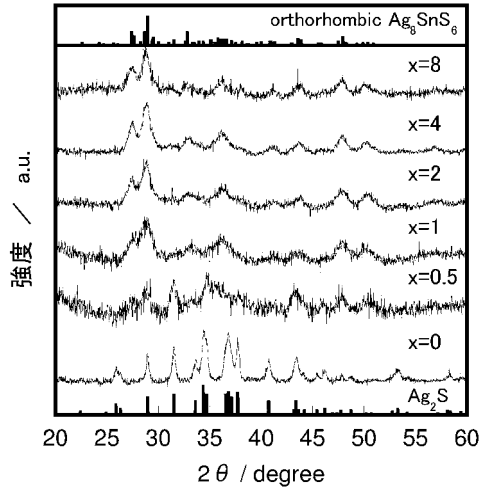
実施例 1 1 のナノ粒子の T E M 像を図 1 9 に、粒径分布を図 2 0 に示す。図 2 0 から、平均粒径 8 . 7 n m (標準偏差 2 . 3 n m) のナノ粒子が得られたことが分かった。E D X による組成分析の結果、得られた粒子の組成は A g : S n : S e = 5 2 : 7 : 4 1 であり、理論組成の A g : S n : S e = 5 3 : 7 : 4 0 と良い一致を示し、A g₈S n S e₆ ナノ粒子が生成したことがわかった。

30

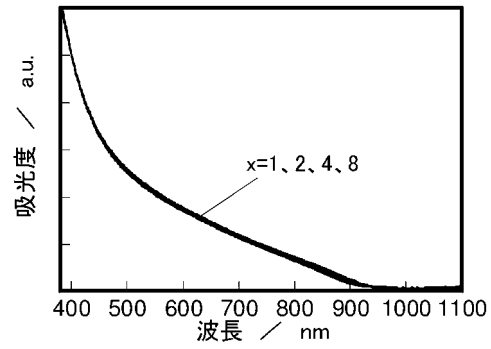
【 図 1 】



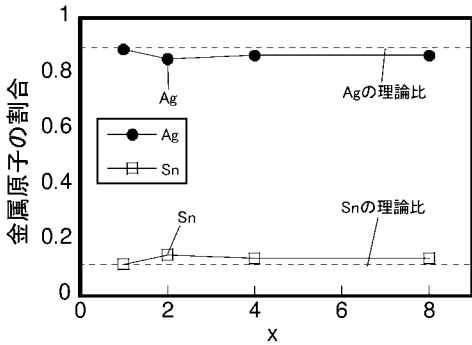
【 図 2 】



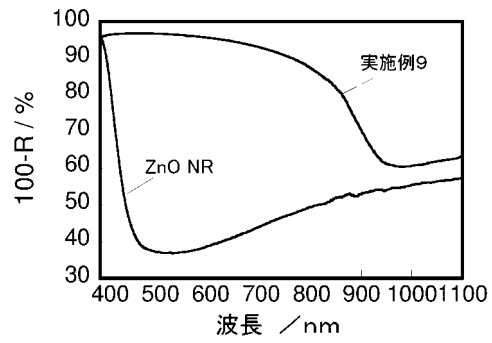
【 図 3 】



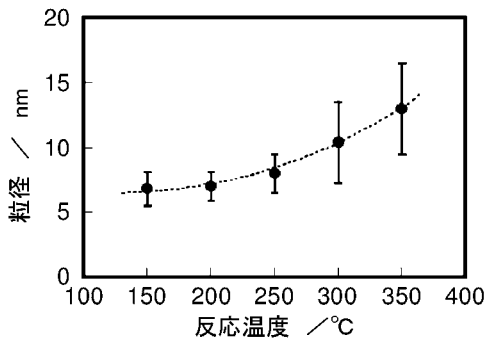
【 図 4 】



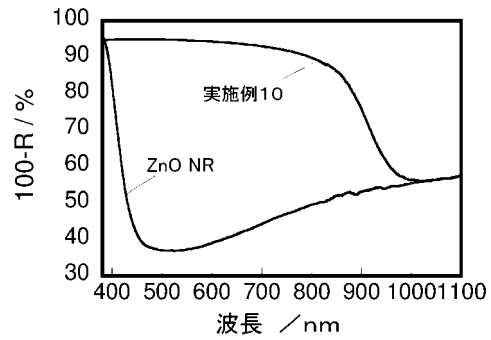
【 図 1 2 】



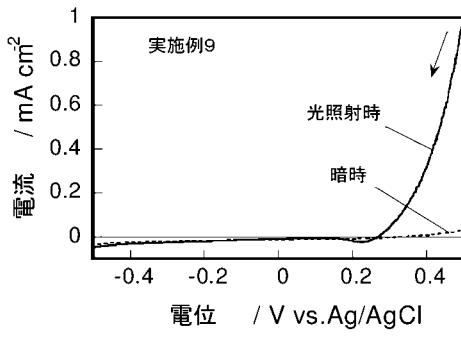
【 図 1 1 】



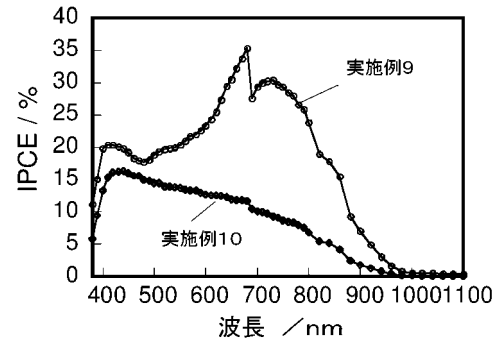
【 図 1 3 】



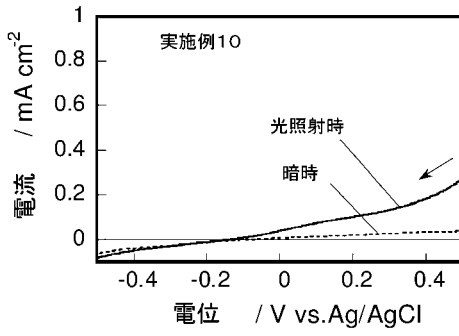
【 図 1 4 】



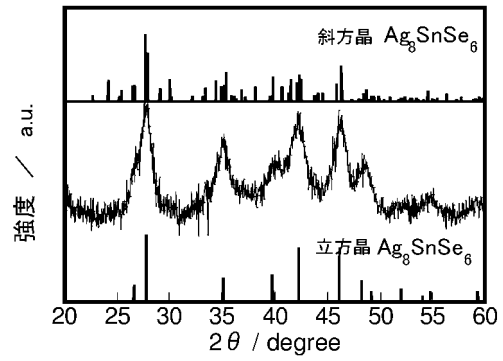
【 図 1 6 】



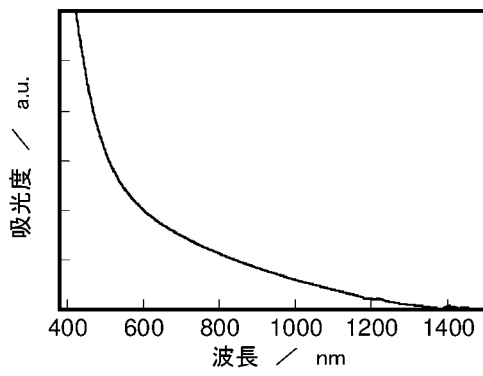
【 図 1 5 】



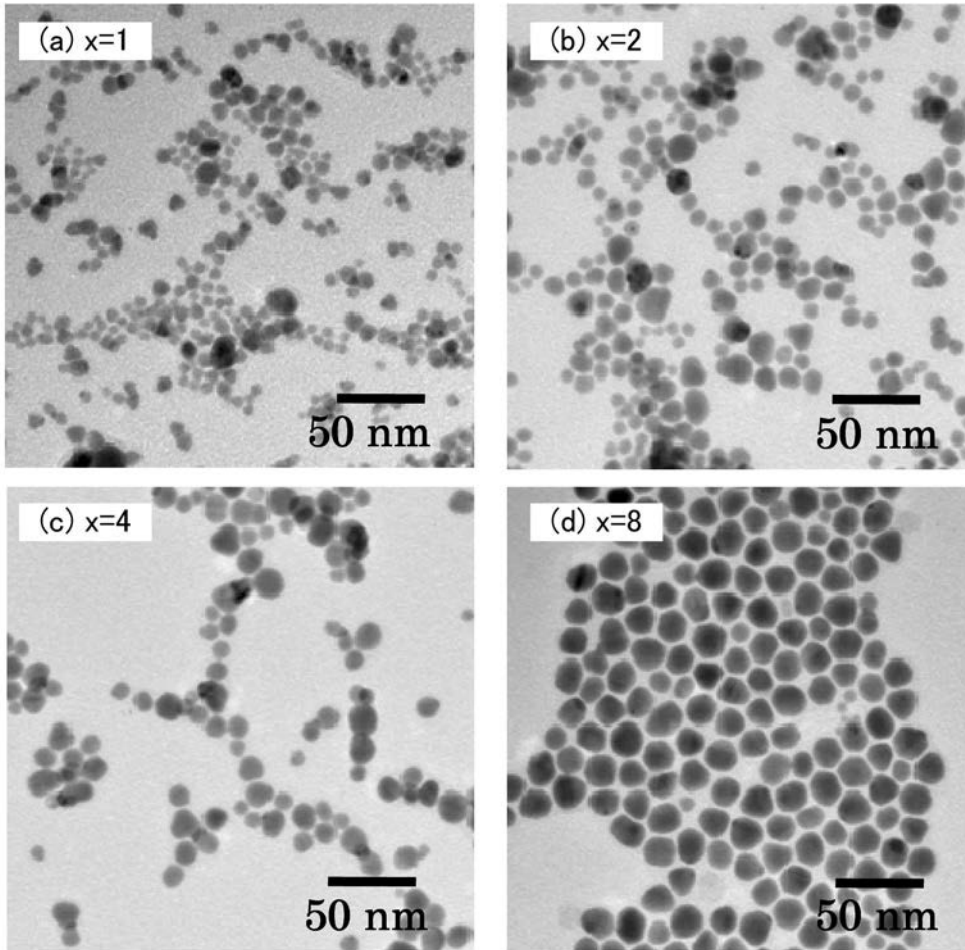
【 図 1 7 】



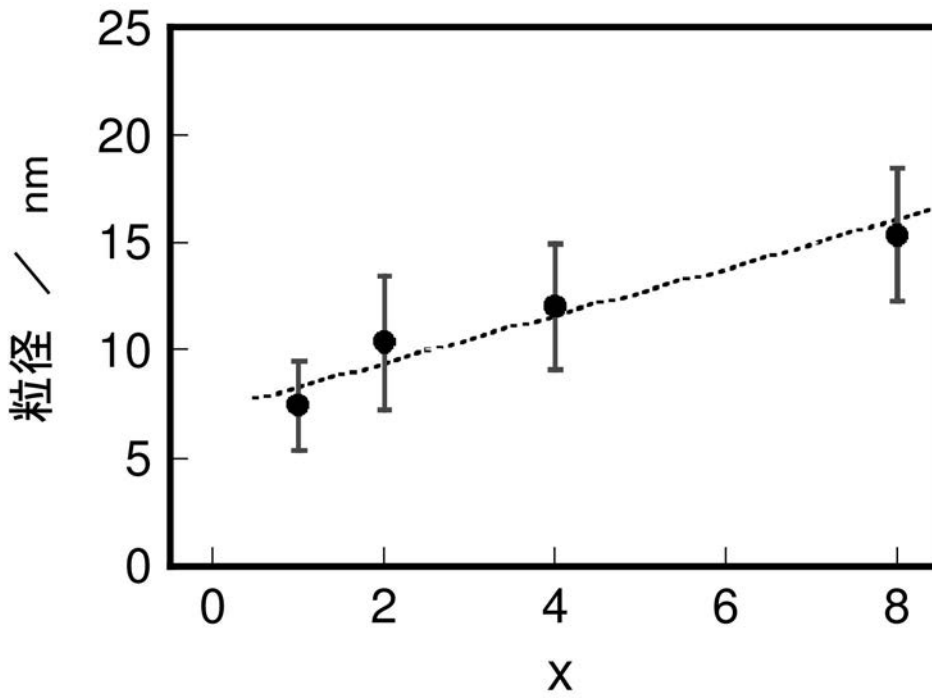
【 図 1 8 】



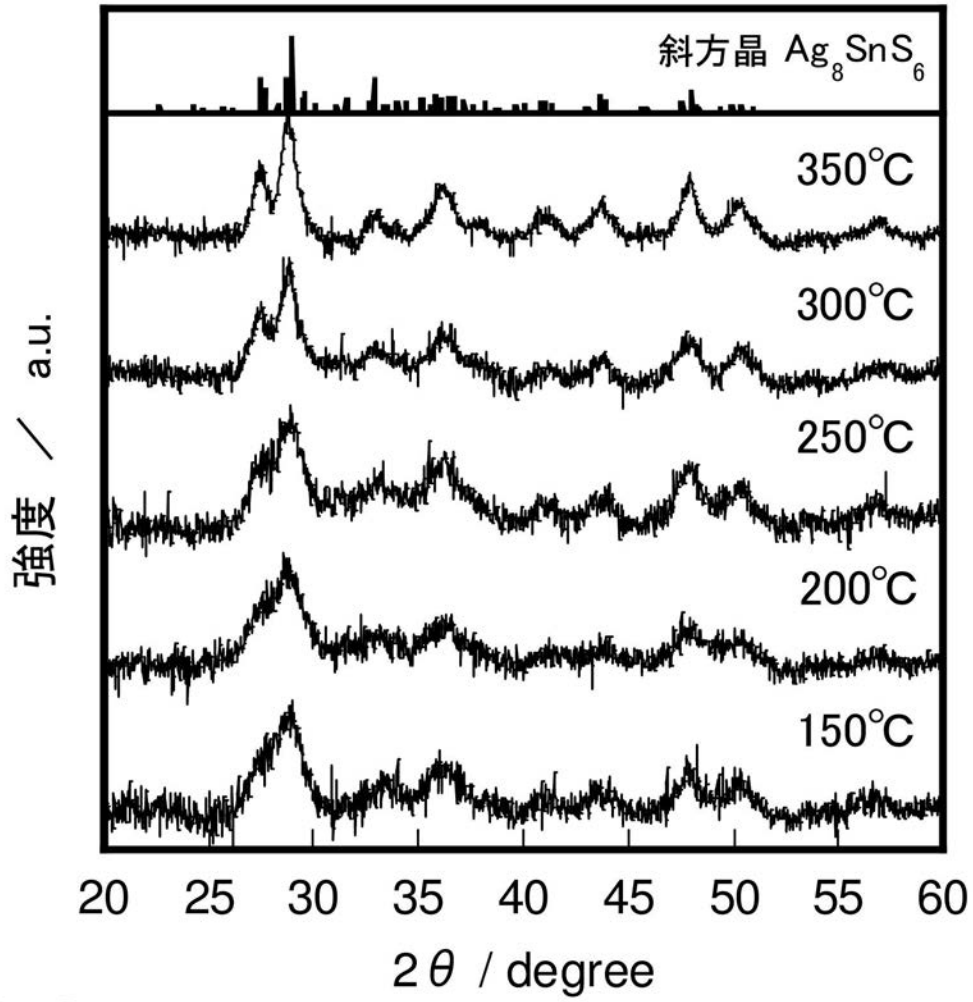
【 図 5 】



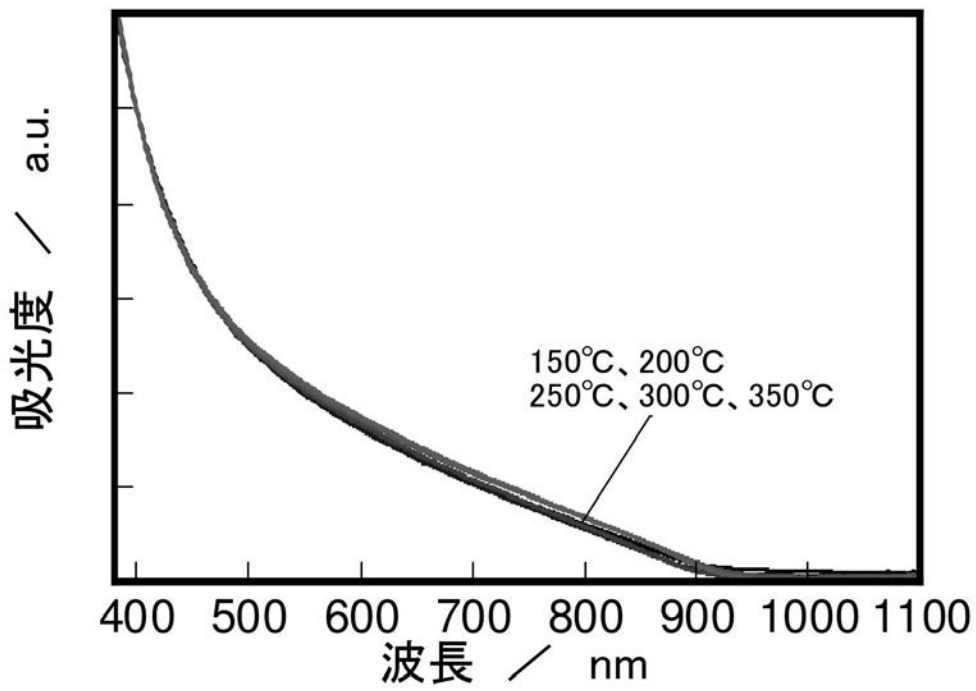
【 図 6 】



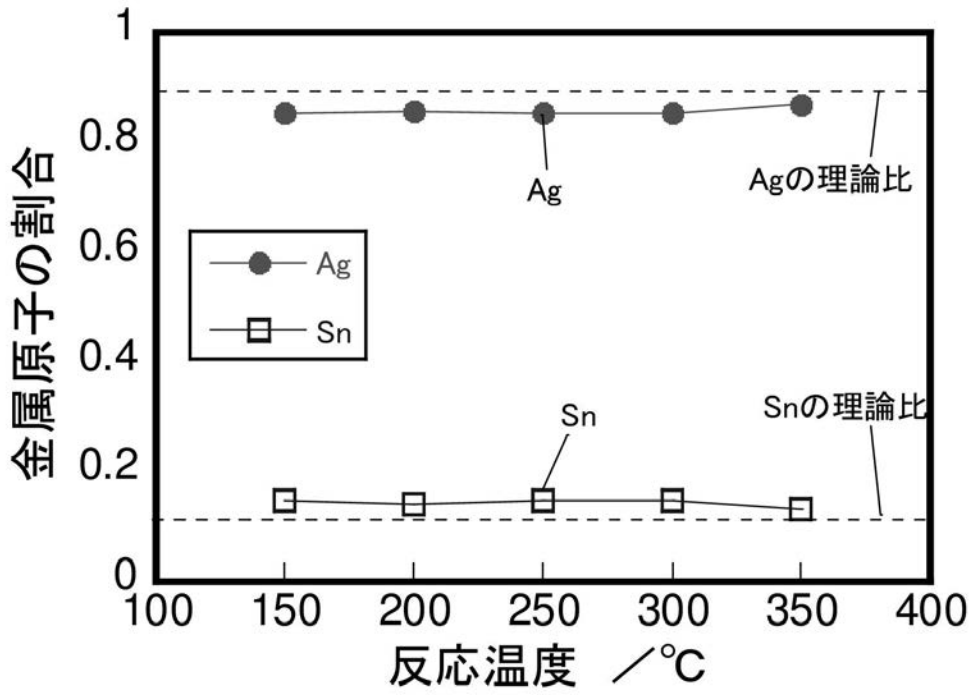
【 図 7 】



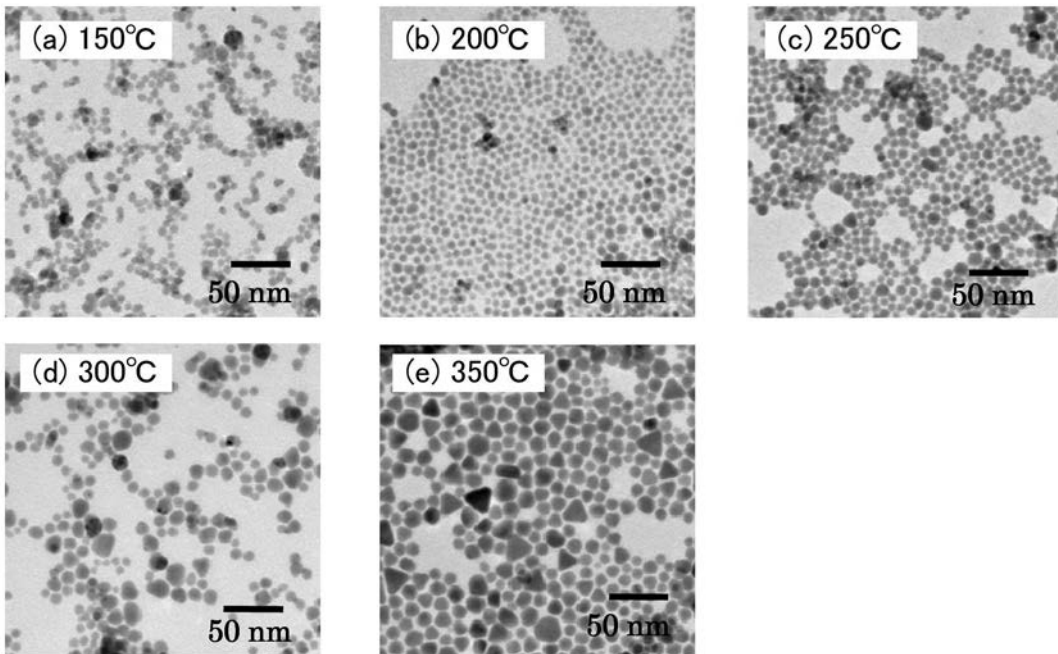
【 図 8 】



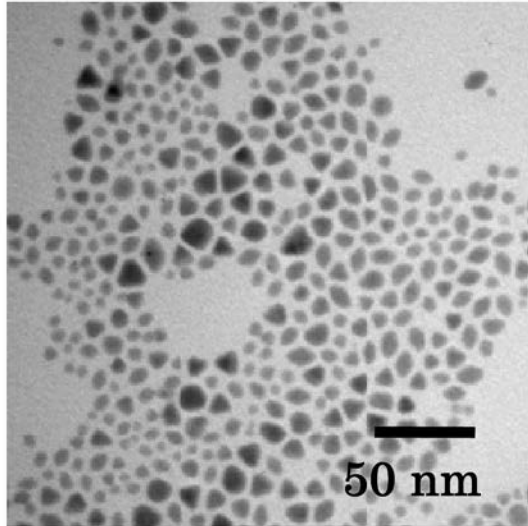
【 図 9 】



【 図 1 0 】



【図 19】



【図 20】

