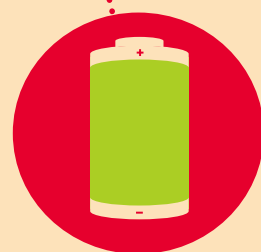
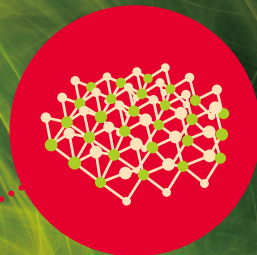
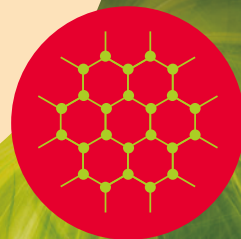
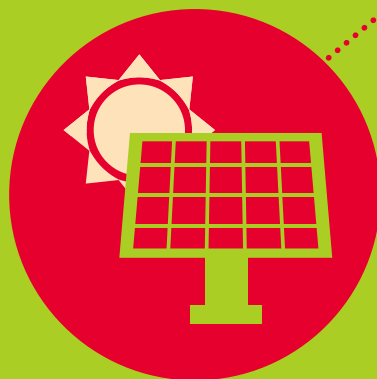
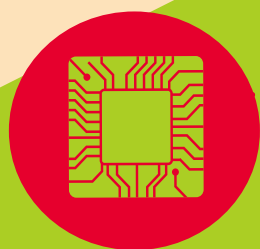


MERCK

Material Matters™

VOLUME 13 • NUMBER 1



エネルギー分野における ナノマテリアルの応用

Small Materials - Big Impact

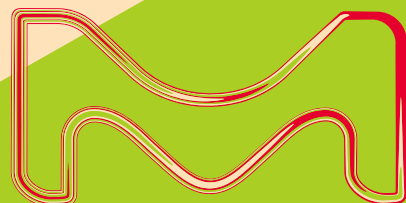
2次元材料の大規模合成および
プロセッシングにおける最近の進展

超高効率ペロブスカイトーペロブスカイト
タンデム太陽電池

ディスプレイ用ハライドペロブスカイト
量子ドットの合成法

イオン液体を用いた電解液の
二次電池への応用

The life science business of Merck operates
as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.



Introduction



Niraj Singh
Product Manager,
Energy Materials

2018年のMaterial Matters第1号では、急速な発展を遂げているエネルギー分野向けナノ材料を特集してお届けします。

ナノ材料は、少なくとも1つの寸法が100 nm未満である材料として定義されます。ナノ材料の合成と製造に関する技術は、過去10年間で大幅に進歩しました。この急激な発展は、生物医学、エレクトロニクス、エネルギーの各分野における今日の数多くの科学的課題に対して、ナノ材料が今後も解決策を提供し続けるであろうことを期待させるものです。

世界のエネルギー需要は絶えず増大し続けており、従来の化石燃料に基づく資源の消費量は留まるところを知りません。将来の需要を満たすためには、太陽、風力、水素に基づいた代替エネルギーが重要な役割を果たす必要があることは明らかです。最近では、エネルギーの収穫 (harvest) や貯蔵、省エネなどの技術にナノ材料を利用すること

が大きな注目を集めています。形態を操作したナノ材料は特有の性質を示し、太陽電池、燃料電池、スーパーキャパシタ、センサー、発光ダイオード、およびディスプレイ用途で役立つ可能性があります。ただし、ナノ材料は様々なデバイスの性能向上やコスト削減について大きな可能性を秘めているものの、多くの場合、そのような利点がまだ完全に活かされていないことも事実です。ナノ材料の可能性を完全に引き出すためには、エネルギー変換および貯蔵、電子輸送過程に関連する基礎的なプロセスの理解を深め、デバイスの集積や費用効率の高い大規模生産などのより実践的な課題の解決がさらに必要です。本号では、ナノ材料の合成と応用に関する基礎的な課題と実用的な課題の双方を扱います。

最初の論文では、Mark Hersam教授 (Northwestern University、米国) とDeep Jariwala教授 (ペンシルベニア大学、米国) が、非グラフェン系2D材料の合成に用いられる、溶液法と化学気相成長法の双方における進歩について紹介します。さらに、これら材料の潜在的な応用例も紹介しています。

Zhen Li博士とKai Zhu博士 (National Renewable Energy Laboratory、米国) による2番目の論文では、ペロブスカイト-ペロブスカイト タンデム型太陽電池の進展について概説します。タンデム型構造では、ペロブスカイト吸収体のバンドギャップ設計が重要であることが強調されています。

3番目の論文では、Haizheng Zhong教授 (Beijing Institute of Technology、中国) がペロブスカイト量子ドットを紹介しています。この論文では、ペロブスカイト量子ドットの合成に使用される様々な技術を概説し、ディスプレイ用途向けペロブスカイト量子ドットの特性についても議論しています。

最後に、Hongjie Dai教授 (Stanford University、米国) が、新しい二次電池の開発に使用されているイオン液体電解質について簡単に解説します。特に、イオン液体電解質を使用したアルミニウムベース、リチウムベースの電池とデュアルグラファイト電池の性能が概説されています。さらに、低コストバッテリー向け電解質としてのイオン液体の可能性を議論しています。

各論文にはSigma-Aldrichから入手可能な関連材料製品のリストが付属しています。最新製品情報やその他製品の検索は、**Aldrich.com/ms-jp** をご利用ください。また、新製品のご提案も随時受け付けております。**sialjpts@sial.com** までお気軽にお問い合わせください。

ご注文:

最寄りの試薬代理店にご注文ください。代理店がご不明の場合は、弊社カスタマーサービス **sialjpcs@sial.com** へお問合せください。

お問合せ:

価格、納期については、弊社カスタマーサービスまでお問合せください。日本語Webサイト **www.sigma-aldrich.com/japan** でも、各製品の価格や国内在庫の有無などをご確認いただけます。製品に関する技術的なお問い合わせは、テクニカルサービス **sialjpts@sial.com** へお問合せください。

定期送付:

Material Mattersの定期送付をご希望の方は、日本語Webサイト **Aldrich.com/mscatalog-jp** にてお申し込みください。バックナンバーもご覧いただくことができます。

本カタログに掲載の製品及び情報は2018年7月現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。

About the Cover

代替エネルギーの収穫と貯蔵の進歩に加えてエネルギー効率の向上は、カーボンフットプリントの削減のみならず将来のエネルギー需要を満たすために極めて重要です。これらの課題は材料の革新によって実現可能であり、この点でナノ材料は非常に大きな可能性を持っています。本号の表紙では、ナノ材料と様々なエネルギー関連技術とのつながりを示す概念的なイメージを描いています。

Copyright (c) 2018 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All rights reserved. Merck, the vibrant M, and Material Matters are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources. More information on our branded products and services on **MerckMillipore.com**

Table of Contents

Articles

2次元材料の大規模合成および プロセッシングにおける最近の進展	3
超高効率ペロブスカイトーペロブスカイト タンデム太陽電池	13
ディスプレイ用ハライドペロブスカイト 量子ドットの合成法	24
イオン液体を用いた電解液の 二次電池への応用	31

Featured Products

無機2次元材料 A selection of powders, dispersions and crystals	10
グラフェンおよび酸化グラフェン A selection of graphene powders, dispersions, inks, films, nanoplatelets, papers, and nanoribbons	11
ペロブスカイト太陽電池用材料 A list of high purity perovskite precursors for photovoltaics	19
酸化チタンナノ材料 A selection of titania based nanomaterials for photovoltaics	21
ホール輸送材料 (HTM) A selection of HTM materials for use in solar cells	21
コバルトドーパント A selection of Co dopant materials	22
FTO透明導電性基板 A list of FTO glass	23
カドミウムフリー量子ドット A selection of PbS, perovskite, graphene and InP/ZnS quantum dots	28
カドミウム系量子ドット A list of core-type, core-shell type and alloyed quantum dots	28
電極シート A selection of ready-to-use electrode sheets	36
電極材料 A selection of anode and cathode materials	36
LiPF ₆ 電解液 A list of ready-to-use electrolyte solutions	37
イオン液体 A selection of high-purity ionic liquids for batteries	37
電解質材料 A list of high-purity electrolyte materials, high-purity solvents and additives	38

Your Material Matters



Bryce P. Nelson

Bryce P. Nelson, Ph.D.
Materials Science Initiative Lead

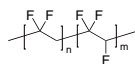
「こんな化合物を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせやご要望はございませんか？皆様からの新製品のご提案をお待ちしております。sialjpts@sial.com までお気軽にお問い合わせください。

Albert van Breemen博士 (Holst Centre、オランダ) から、プリンテッドメモリ、センサー、アクチュエーター、拡声器、音響変換器、環境発電デバイスなどに利用される、溶液処理可能な電気活性材料として、Solvene® P (VDF-TrFE) 共重合体 (900895、900903、900905、900906) の製品化のご提案をいただきました。

P(VDF-TrFE)は、大きな残留分極、優れた分極安定性、高抵抗率における低リーク、短い切替時間 (1マイクロ秒) など、複数の特性を持っています。さらに、本質的に双安定、つまり分極状態を維持するために電圧を必要としません。低温で溶液から処理することができるため、ガラスの代わりに幅広い種類のプラスチック基板を使用できる可能性があります。こうした特性から、書き換え可能な不揮発性メモリを必要とする新世代の有機エレクトロニクス用途に最適です。

References

- (1) Naber, R.C.G.; Blom, P.W.M.; Marsman, A.W.; de Leeuw, D.M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2032.
- (2) van Breemen, A. J. J. M.; van der Putten, J. B. P. H.; Cai, R.; Reimann, K.; Marsman, A. W.; Willard, N.; de Leeuw, D. M.; Gelinck, G. H. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 183302.
- (3) Gelinck, G.; van Breemen, A. J. J. M.; Cobb, B. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 1.
- (4) Cai, R.; Kassa, H. G.; Marrani, A.; van Breemen, A. J. J. M.; Gelinck, G. H.; Nysten, B.; Hu, Z.; Jonas, A. M., *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 113113.
- (5) van Breemen, A. J. J. M.; van der Steen, J.-L.; van Heck, G.; Wang, R.; Khikhlovskiy, V.; Kemerink, M.; Gelinck, G. H. *Appl. Phys. Express* **2014**, *7*, 031602.
- (6) Nougaret, L.; Kassa, H. G.; Cai, R.; Patois, T.; Nysten, B.; van Breemen, A. J. J. M.; Gelinck, G. H.; de Leeuw, D. M.; Marrani, A.; Hu, Z.; Jonas, A. M. *ACS Nano* **2014**, *8*, 3498.
- (7) Takahashi, S. *Ultrasonics* **2012**, *52*, 422.
- (8) Jel, S.-S.; Sharmal, T.; Leel, Y.; Gill, B.; Zhani, J. X. *MEMS* **2011**, 644.
- (9) Cheng, Z.-Y.; Bharti, V.; Xu, T.-B.; Xu, H.; Mai, T.; Zhang, Q.M. *Sens. Actuator, A* **2001**, *90*, 138.



Name	Description	カタログ番号
Solvene®200/P200	Curie peak: 131± 3 °C MFI (melt flow index): 20-30	900895-10G
Solvene®200/P400	Curie peak: 131±3 °C MFI (melt flow index): 0.2-1.5	900903-10G
Solvene®250/P300	Curie Peak: 114 ± 3 °C MFI (melt flow index): 2-8	900905-10G
Solvene®300/P300	Curie peak: 103±3 °C MFI (melt flow index): 2-8	900906-10G

Catch the Sun

Organohalide precursors for perovskites solar cells

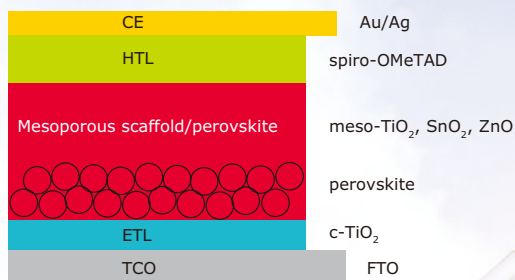
ペロブスカイト太陽電池は高い光変換効率を示し、有機金属ハライドペロブスカイト材料は、新規光吸収体として注目を集めています。高効率セルの開発には、バンドギャップおよびキャリア拡散長の最適化が必要であり、高品質の材料が不可欠です。

製品ハイライト

- ・バンドギャップ最適化のためのハロゲン化有機アミン材料の幅広いラインナップ
- ・高純度無機ハロゲン化合物
- ・ホール輸送材料およびコバルトドーパント
- ・光電極用酸化チタンナノ材料
- ・ITO / FTO透明導電性基板

ペロブスカイト太陽電池材料の最新情報は、

[Aldrich.com/psc-jp](https://www.aldrich.com/psc-jp) をご覧ください。



© 2018 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. Merck and the vibrant M are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources.

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.

Sigma-Aldrich®
Lab & Production Materials

2次元材料の大規模合成および プロセッシングにおける最近の進展



Deep Jariwala,^{1*} Jian Zhu,² Jung-Woo Seo,³ and Mark C. Hersam^{3*}

¹Department of Electrical and Systems Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania, 19104, USA

²School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300350, China

³Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Evanston, Illinois, 60208, USA

*Email: dmj@seas.upenn.edu, m-hersam@northwestern.edu

はじめに

ファンデルワールス結合した層状物質からの2次元 (2D) 結晶の単離は、エレクトロニクス、フォトニクス、およびエネルギーデバイスへの応用に向けた材料研究に大きな進歩をもたらしています¹⁻⁵。これらの用途では、現実的な規模での製造および利用を可能にするため、大面積および大量の能動素子材料が必要になります。特に、従来のエネルギー生成、輸送、および貯蔵デバイスは、グラフェンのような導電性電極材料、または遷移金属カルコゲナイド (TMDC: transition metal dichalcogenide) などの半導体光吸収材料や触媒材料をはじめとする2D材料を大量に必要とします。多くの場合、初期に開発されたデバイスには機械的に剥離した試料が使用されていましたが、現在では2D材料の合成およびプロセッシングのための、室温での溶液処理法⁶⁻⁸および高温での化学気相成長法⁹⁻¹³において進展が見られています。当初、これらに関連する取組みの多くはグラフェンをターゲットにしていたが、最近の大規模合成法およびプロセッシングの開発は、2D材料の構造および性質の精密な制御の実現に加え、より広範な2D材料が対象になっています。本稿では、液相法および化学気相成長法を使用した2D材料の合成法およびプロセッシングにおける最新の進歩について簡単に概説し、特にグラフェン以外の半導体材料に重点を置いて紹介します。

室温液相法

2D材料の大規模合成は、溶液を利用した剥離法で実現することができます^{7,14-17}。2D結晶の各層間のファンデルワールス相互作用は比較的弱いいため、外部から一定のエネルギーを投入することで、単層ま

たは数層のナノ材料を剥離することができます。代表的な方法の1つは、有機溶媒もしくは界面活性剤を含む水溶液などの適切な液体中で超音波処理を行う方法です。通常、剥離したナノシートのサイズは数百ナノメートルで、表面に分子が吸着して再凝集を防ぎ、溶液中で安定化します。適切な溶媒を選択することで、MoS₂、MoSe₂、WS₂、およびSnS₂のような多様な2D半導体ナノ材料がこの方法で作製されています (図1A)¹⁸。この液体剥離法では、透過型電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscope) 像で確認できるように、欠陥のないナノ結晶が得られます (図1B、1C)¹⁹。剥離の効率を向上させるために層間にイオン種や低分子を挿入すると、その後の剥離で単層ナノシートを得ることができます^{20,21}。ただし、このインターカレーションにより不可逆な相変化が起こり、異なる電子的性質を示す剥離物質が得られる場合があります。特に、2H-MoS₂にリチウムイオンを挿入すると金属性の1T-MoS₂相に転換します²²。十分に熱アニールを行っても、この金属相を元の半導体構造に完全に戻すことは不可能で、エレクトロニクスの半導体素子としての使用が制限されます。超音波処理の他にも、せん断剥離によりさらに大規模な2D材料の合成を実現することが可能です (図1D、1E)^{23,24}。2D結晶を適切な液体中で強くせん断混合することで、大量の2D材料を剥離することができます。これら大規模製造法により、2D材料分散液の商業的な生産が促進されています²⁵⁻²⁹。同様の手法を用いて、酸化を防ぐために不活性環境下の無水有機溶媒中で、黒リン (BP: black phosphorous) のような化学反応性の高い2D材料の剥離が行われています (図1F、1G)³⁰。また、BPナノ材料は適切な界面活性剤を使用して脱酸素水中で作製することも可能です³¹。

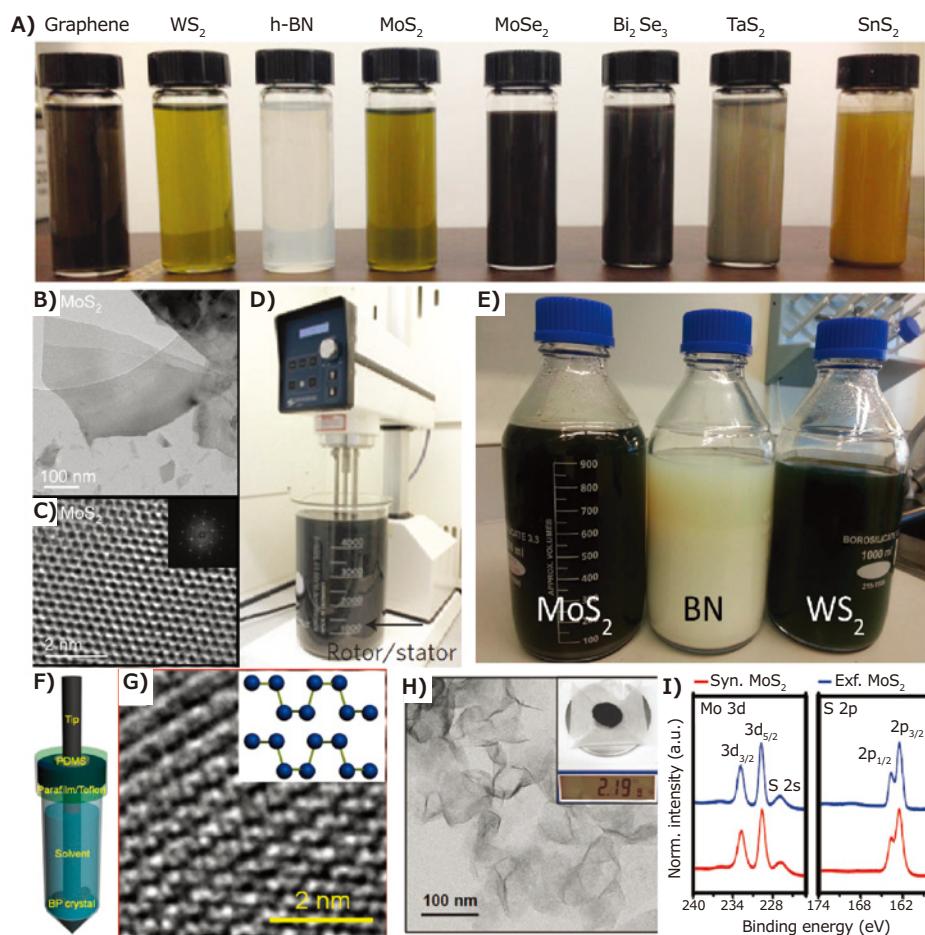


図1 2D半導体の溶液処理法。A) 液相剥離法で得られた多様な2D材料の安定な分散液の外観¹⁸。B) 剥離したMoS₂ナノシートのTEM像¹⁹。C) 剥離したMoS₂の高分解能TEM像¹⁹。D) 2D材料の大規模なせん断剥離を行うための装置²⁴。E) せん断剥離した2D材料の分散液の写真²³。F) チップによる超音波処理の間に周囲空気への暴露を最小限に抑えるための密封容器³⁰。G) 剥離した黒リンナノシートの高分解能TEM像³⁰。H) 合成したMoS₂ナノシートのTEM像。挿入図は、大規模合成法で製造されたMoS₂³⁵。I) 合成したMoS₂ナノシートと剥離したMoS₂ナノシートのXPSピークの比較³⁵。許可を得て転載 (A, E, F, G copyright 2015 American Chemical Society ; B, C copyright 2011 American Association for the Advancement of Science; D copyright 2015 MacMillan Publishers Ltd.; H, I copyright 2016 Wiley VCH)。

トップダウン型の剥離法だけでなく、ボトムアップ型である溶液法でこれらナノ材料を構築することも可能です^{15,32}。この2Dナノ結晶のコロイド成長法を用いて、様々な応用に向けた2Dナノ結晶の大規模合成を実現できる可能性があります。ただし、2D材料の異方性を得るためには、配位子や欠陥の設計など、成長過程で2次元形状に誘導するための特別な制御が必要です^{32,33}。MoS₂、MoSe₂、Bi₂Se₃、およびInSeなどの多様な2D半導体材料がコロイド合成法で作製されています^{15,34}。例えば、オレイルアミンに溶解したMoCl₅、CS₂、テトラデシルホスホン酸前駆体から、熱注入法により二層MoS₂ナノシートがグラムスケールで作製されています³⁵。得られたMoS₂ナノシートは剥離法で生成した試料に類似した構造および化学的性質を示し(図1H、1I)、フレキシブルな不揮発性メモリデバイスのようなウェアスケーラブルでの用途開発が可能になっています³⁵。

剥離法の多くはナノシートの大きさを完全に制御することが難しいため、分離および精製法の開発に研究の重点が置かれています^{8,36,37}。特に、TMDCとBPの電子的および光学的性質がナノシートの厚さに依存するため、剥離後の精製が必ず必要となります。この精製法には、(1)各用途に十分な量を作製するための大規模化が可能であること、(2)元の2D半導体材料の電子的性質を維持できること、が求められます。この目的で、2D半導体材料を面積と厚さで分離する方法として、連続遠心分離処理が一般的になっています(図2A)^{30,31,38}。超遠心分離法などの方法とは対照的に⁷、連続遠心処理では大規模化がより容易で、数十ミリリットルから数十リットルの範囲の量の処理が可能です。加えて、弱い遠心力で処理を行うため有機溶媒との適合性が高く、精製した分散液の固体含有量を最大にしながラレオロジーを調節できるという利点があります。これら特性により、高濃度の2D材料(TMDCおよびBP)を、真空ろ過、ドロップキャスト、印刷法などの複数の成膜法で使用することが可能になります。

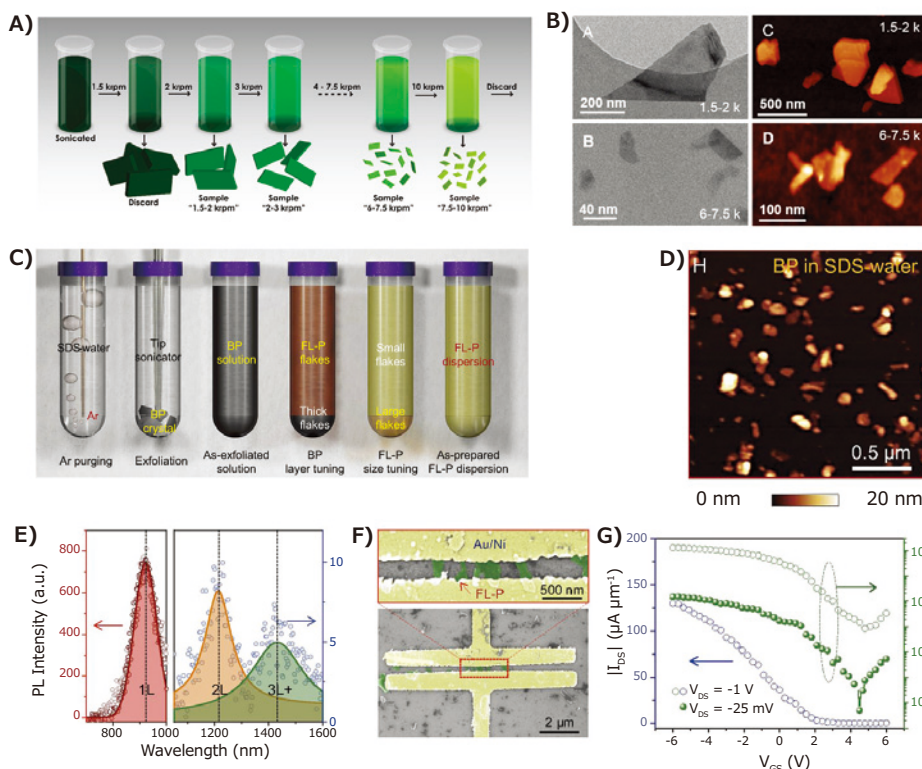


図2 連続遠心分離による、2D半導体材料の大規模化が可能な液相精製法。A) 連続遠心処理を使用した面積および厚さの明確な分布を持つ2D材料分散液の一般的な調製方法の概略図³⁸。B) 代表的なWS₂薄片のTEM像および原子間力顕微鏡 (AFM: atomic force microscope) 像。大きいサイズ (AとC、1,500~2,000 rpm) と厚さが薄いシート (BとD、6,000~7,500 rpm) が得られるように分離³⁸。C) 空気の影響を受けやすいBP薄片の連続遠心分離の概略図³¹。D) 調製したままの数層フォスフォレン (FL-P: few-layer phosphorene) のAFM像³¹。E) 元のBP薄片の特徴的な挙動を示すFL-P分散液のフォトルミネッセンス³¹。F) FL-Pを用いたFETのSEM画像。G) FL-P製FETの伝達曲線³¹。許可を得て転載 (A~B copyright 2016 American Chemical Society; C~G copyright 2016 National Academy of Sciences, U.S.A.)。

基本的に、この精製過程は、分散している薄片にかかる沈降力が異なる、複数の遠心分離工程からなります。まず、最小限の遠心処理で分散液中の大型で剥離していない凝集体を沈降させた後、上澄みにかかる遠心条件を強くしながら様々な時間間隔でナノシートを回収します。この段階的な方法で、**図2B**に示すように面積および厚さの分布が異なるナノシートを単離することができます。例えば、大型で厚みが大きい薄片はパーコレーション構造を必要とする用途に適しており、厚さの薄いシートの分布が最も多く、横方向にある程度のサイズを持つ試料はトランジスタ素子に使用されます。最近では、精製されたBP薄片の分散液を調製するために連続遠心分離法が用いられています (**図2C**)^{30,31}。BPは空気中で化学的に不安定なため、空気への暴露を最小限に抑えて剥離と遠心処理を行います。これらに注意することで、連続遠心分離により平均厚さ4.5 nmの数層フォスフォレン (FL-P) を得ることができます (**図2D**)³⁰。最も重要な点として、**図2E~G**に示すように、この精製過程では元のBPの光学的および電子的性質が維持されます³⁰。BPの高濃度分散液からは、厚さに依存したフォトルミネッセンスが観測されました。また、FL-Pを用いて製造された電界効果トランジスタは、マイクロメカニカルに剥離したBP薄片を使用したデバイスと同等の $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ 値を示したことから、連続遠心分離法によりエレクトロニクスグレードの2D半導体材料が作製できることが示されました。

高温での化学気相成長法

液相合成およびプロセッシングには大規模製造が可能である利点がありますが、集積して連続的な単層薄膜を形成するような材料を得ることはできません⁷。その代わりに、溶液法による材料から形成される薄膜には、ファンデルワールス相互作用による電子的接点 (電荷輸送が制限されます) を伴うパーコレーションネットワークが存在します。高性能光学デバイスおよび電子デバイスは優れた結晶品質を必要とする場合が多くあり、溶液法とは対照的に、高温での合成および堆積法を用いることで、得られる薄膜が優れた電子特性を持つように大型の結晶を成長させることができます。成長温度を高くすることで、欠陥を最小限に抑えた結晶成長に必要な熱拡散および速度論的要件が得られます。化学気相成長法 (CVD: chemical vapor deposition) は、広範囲の2D材料合成に広く使用されている方法の1つです^{9,10,13,39}。CVDは、堆積基板を設置した反応器内の高温部に前駆体蒸気を導入することで行われます。前駆体は熱分解された後、気相中および/または基板上で化学反応を起こして薄膜を形成します。過去10年間にわたって、グラフェンや窒化ホウ素およびTMDCにいたる広範囲の2D材料のCVD合成について、多数の結果が発表されており、その多くが総説 (review article) にまとめられています^{9,10,13,40}。ここでは、2D材料の合成、操作、および成長制御に関する最新結果に焦点を合わせます。特に、基板、核生成、および前駆体設計などの成長パラメータ、さらにドーピングやヘテロ構造の合成についても解説します。

CVDは、成長圧力だけでなく、使用される基板や前駆体の種類に基づいて分類される場合があります。グラフェンや窒化ホウ素のような2D材料の合成では、触媒活性のある基板を使用する方法が最も広く一般的に用いられています。グラフェン¹³およびh-BN(六方晶窒化ホウ素)⁴⁰を触媒的に成長させる基板として、銅またはニッケルなどの遷移金属の箔または薄膜が最も多用されています。TMDCの場合、CVDは必ずしも触媒活性を必要としません。MoS₂成長に関する初期の報告では、Mo薄膜の硫化が用いられています⁴¹。その後、チオモリブデン酸アンモニウムのようなMoとSの両方を含有する有機金属化合物の熱分解⁴²や、MoO₃やSの粉末状前駆体の昇華⁴³によって高品質の結晶成

長が得られることが報告されました。上記の方法を使用したTMDC材料の成長と特性評価に関する多数の報告が、最近の総説で紹介されています^{9,10}。報告された合成例の大多数でアモルファスSiO₂基板が使用されています。成長中の2D層と基板との相互作用が弱い場合、個々のアイランドの配向はランダムになる傾向があります^{43,44}。しかし、SiC上のエピタキシャルグラフェン⁴⁵や(0001)サファイア⁴⁶などの単結晶基板を使用することで、TMDC格子の疑似ファンデルワールス・エピタキシーが可能となり、個々のアイランドを同じ結晶方位に沿って配列させることができます(図3A)。整列したアイランドは融合して、巨視的に連続した単層シートの単結晶を形成します⁴⁶。

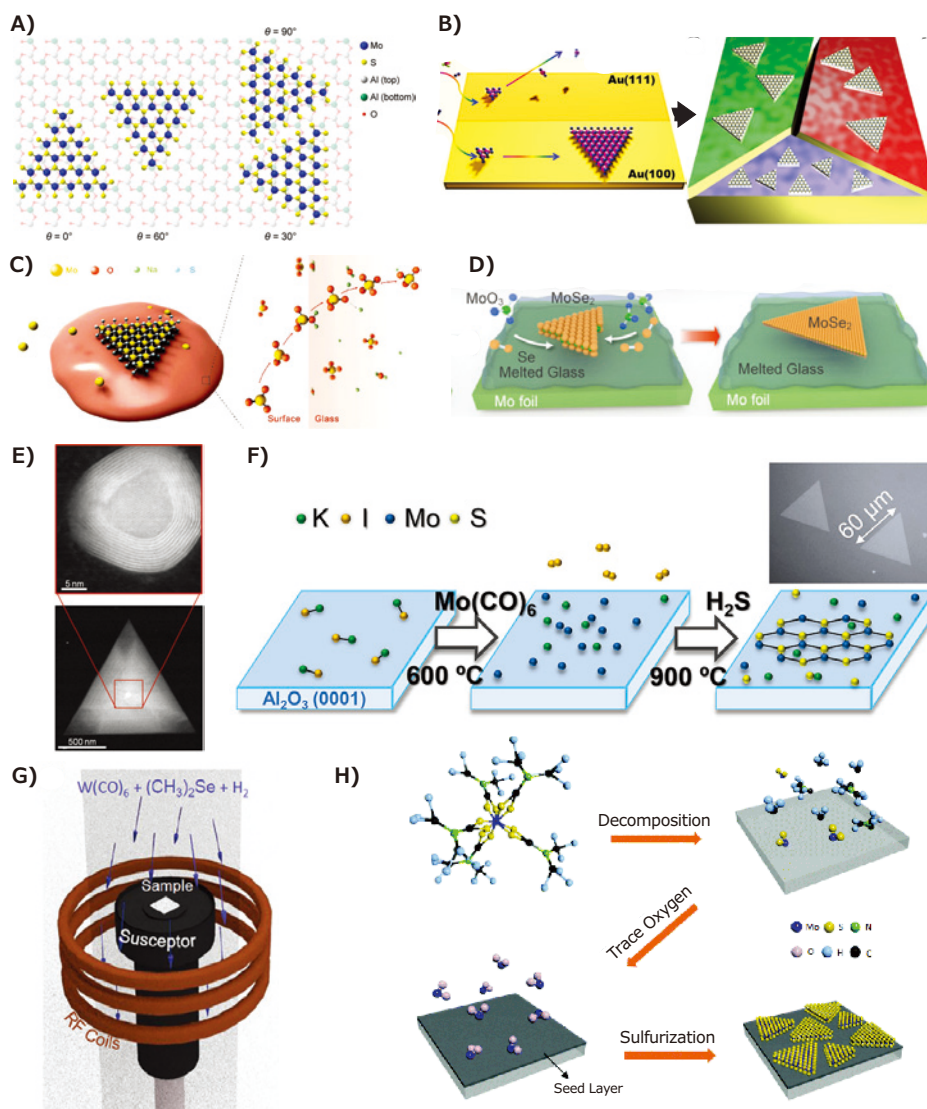


図3 結晶成長を制御するための様々な基板および核生成の実施例。A) ファンデルワールス・エピタキシーを制御し、サファイア基板上ですべてのMoS₂アイランドを結晶学的に整列させることで、単層の単結晶の形成が可能になります⁴⁶。B) Au箔のような触媒活性を持つ基板を用いることで低温での成長が可能になり、Au基板の異なる結晶面においてそれぞれ異なる核生成速度および成長速度が得られます⁴⁹。C、D) 溶融ソーダ石灰ガラス(C)を使用して少量のMoO₃前駆体をガラス基板に捕捉/溶解させ、基板上にSを導入すると単層のMoS₂結晶が成長します⁵⁰。同様に、溶融シリカガラス(D)は原子的に平滑な表面を提供して拡散を促進し、ミリメートルサイズのMoS₂およびMoSe₂単結晶が成長します⁵¹。E) 粉末状前駆体の成長では、酸化物結晶をカプセル化した無機TMDCフラーレン構造が生成する場合があります、その後の硫化の際にその酸化物結晶が消費されて横方向の2D成長が得られます⁵²。F) 有機金属気相成長法(MOCVD: metal organic chemical vapor deposition)を用いると、粉末状前駆体を使用する従来のCVDの欠点が克服されますが、より良い結晶成長にはKおよびNaのようなアルカリ金属を必要とします⁵⁴。G) WSe₂の成長に誘導加熱器を使用した縦型コールドウォール型反応器でのMOCVDの例⁵⁵。H) 1種類の金属-有機錯体前駆体にMo供給源と有機シーディング促進剤としての二つの役割を導入することで、均一な核生成と成長を促進することが可能です⁵⁶。許可を得て転載 (A~F copyright 2015, 2016, 2017 American Chemical Society; G copyright 2016 Institute of Physics Publishing; H copyright 2016 The Royal Society of Chemistry)。

同様に、核生成密度や成長速度についても基板が成長に影響を及ぼす場合があります。例えば、Au箔は硫化反応に対して触媒活性があるため、TMDCの大面积単結晶や多結晶膜の作製に使用されます⁴⁷。触媒活性を示す金属基板を使用する利点は、単分子層の成長が完了すると触媒活性が減少するため、結晶成長が単層に厳密に限定される点にあります⁴⁸。さらに、Au箔の結晶方位が核生成および成長速度に影響を及ぼします。具体的には、各面に対する前駆体の結合エネルギーの違いから、大型の結晶粒の成長には(100)面および(110)面が有利となります(図3B)⁴⁹。触媒活性に加えて、前駆体化合物の基板への溶解により、膜厚の成長が単層に限定される場合もあります。高温で熔融ソーダ石灰ガラスに少量のMoO₃を溶解させた後、溶解したMoO₃をより低温で硫化し、MoS₂およびWS₂の単層を成長させることが可能です(図3C)⁵⁰。また、基板の平滑さおよび前駆体の溶解度も核生成において重要な役割を果たします。熔融ガラス/SiO₂が結晶成長のための非常に平滑な表面を提供することで、ミリメートルサイズのMoSe₂単結晶が得られており、この単結晶を用いたFETトランジスタは室温で高い電界効果移動度を示しました(図3D)⁵¹。

このように、粒界のような線欠陥を最小限に抑えた高品質の単層を合成するためには、核生成の精密な制御が鍵となります。この課題に取り組むため、TMDCの成長について核生成中心の基礎的構造および性質が研究されています。最近、高分解能電子顕微鏡法により、最初の核生成イベントがMoS₂フラーレンシエルによるMoO₃ナノ粒子のカプセル化と類似していることが明らかになりました(図3E)⁵²。硫化の際、このフラーレンに似た構造に封入されたナノ粒子とその下にある基板との相互作用に依存した、2D原子層の成長が起こります。これは、最終的にMoS₂の核生成を促進するMoO₃シードの生成における水分の影響に関して、これまでの観測に信頼性を与えるものです。実験室規模の実験では粉末前駆体を昇華させることが実行可能な解決策ですが、固体粉末の供給源の使用が不均一な核生成につながるため、得られるTMDCの厚さを制御できなくなります。したがって、最近の取り組みでは、均一な大面积の結晶成長を実現するために有機金属前駆体に重点が置かれています。特に、有機金属気相成長法(MOCVD)では、高品質で大面积のTMDC単分子層の成長が可能です⁵³。金属供給源としてはヘキサカルボニルモリブデンやヘキサカルボニルタングステンがよく使用され、カルコゲン前駆体には硫化水素、セレン化水素だけでなく、ジメチル/ジエチルスルフィドおよびセレニドなどが使用されます⁵³⁻⁵⁵。ただし、気相からの固体基板上への結晶の核生成は依然として課題となっています。粉末状前駆体を使用するCVDでは、グラファイトに似たコア構造を持つ芳香族性の高いペリレン系分子が核生成中心として働きますが、アルカリ金属塩を使用することでMOCVD前駆体でも良い結果が得られています⁵⁴。当初、アルカリ金属塩は水分乾燥剤の役割を果たしていると推測されていました。しかし最近になって、実際の成長を行う前に、基板をKIやNaClなどのハロゲン化アルカリ金属に暴露した後に金属前駆体を供給することで、アルカリ金属塩が核生成剤の役割を果たすことが見いだされました(図3F)⁵⁴。また、コールドウォール型MOCVD装置(図3G)でも核生成の制御が実現していま

す。この装置を使用する方法では、核生成サイトとなる前駆体材料の小型クラスター(15~40 nm)を形成させるために、900°Cの成長温度を下回る550~700°Cでの処理が追加されています⁵⁵。さらに、多様な有機金属化合物を使用することができ、金属原子の供給源と有機核生成促進剤の双方の役割を果たすモリブデンジメチルジチオカルバマート(Mo DMDTC)のような、より複雑な前駆体化合物が使用されています(図3H)⁵⁶。

これまで、高品質、高純度で化学量論的なTMDC化合物を原子レベルの薄層として合成するためのCVDおよびMOCVD技術について、最近の成果を紹介してきました。しかし、現代の半導体技術は、半導体材料の性質を操作し、他の半導体や金属、絶縁体材料と統合してヘテロ構造を構築する能力に強く依存しています。これに関して、ドーパまたは合金化した半導体2D材料およびヘテロ構造を直接合成する試みが行われています。これまでの2D半導体のドーピングおよびヘテロ構造の成長については既報にて解説されているため⁵⁷⁻⁵⁹、ここでは主に2D半導体の置換ドーピングおよびヘテロ構造の成長に関する最新の研究に焦点を合わせます。

ドーピングは、大半の半導体用途において非常に重要な手法であり、電子と正孔の濃度を調節する技術は、半導体エレクトロニクスおよびオプトエレクトロニクスデバイスの要となるものです。2次元TMDC材料の大多数は、必然的にn型ドーパ材料として生成します^{1,60}。これに対して、p型の2D半導体材料は比較的稀です(周囲環境に暴露した黒リンを除く)^{61,62}。したがって、純粋な2次元TMDCから相補的な半導体技術を実現するためには、TMDC格子の置換ドーピングが極めて重要になります。最近、結晶成長中に固体ドーパント前駆体を使用することで、WS₂とMoS₂において置換ドーピングが系統的に実現されています。例えば、塩化ニオブの添加により、WS₂格子のWを少量のNbで置換できます(図4A)。均一な輸送とドーピングを確実にを行うため、ドーパント前駆体はカルコゲン(S)と共に供給されました。Nbの価電子(5個)はW(6個)より1個少ないため、WS₂に対してp型ドーパントとなることが期待されます。同様に、レニウム(価電子7個)がMoS₂のMo(6個)と置換した場合、n型ドーパントになります⁶³。TMDCのドーピングは、金属およびカルコゲンの双方の原子成分の重合合金化に拡張することができます。三元系合金の合成および特性評価が極めて詳細に行われているのに対して^{64,65}、Mo-W-S-Seの四元系合金の合成は最近になってようやく行われました。高分解能電子顕微鏡像から、MX₂構造の金属サイトの多くをMoが占有しており、カルコゲン(X)サイトの多くをハイブリッドSe-S構造、次にSe₂が占有し、S₂サイトは少数であることが明らかになっています(図4B)⁶⁶。4つの元素すべてがランダムな固溶体状に分布しており、明確なナノスコピック領域は形成されていないことが示されています⁶⁶。固溶体合金は精密で調節可能なバンドギャップを持つ材料を得るために有用ですが、秩序化した構造から本質的に新しい性質が得られることも少なくありません。MX₂型のTMDC層の場合、二面性をもつ単層半導体を得るために、上側のカルコゲン原子をすべてS、下側のカルコゲン原子をすべてSeにしたような秩序化構造を想定することができます^{67,68}。最近、上層のSまたは

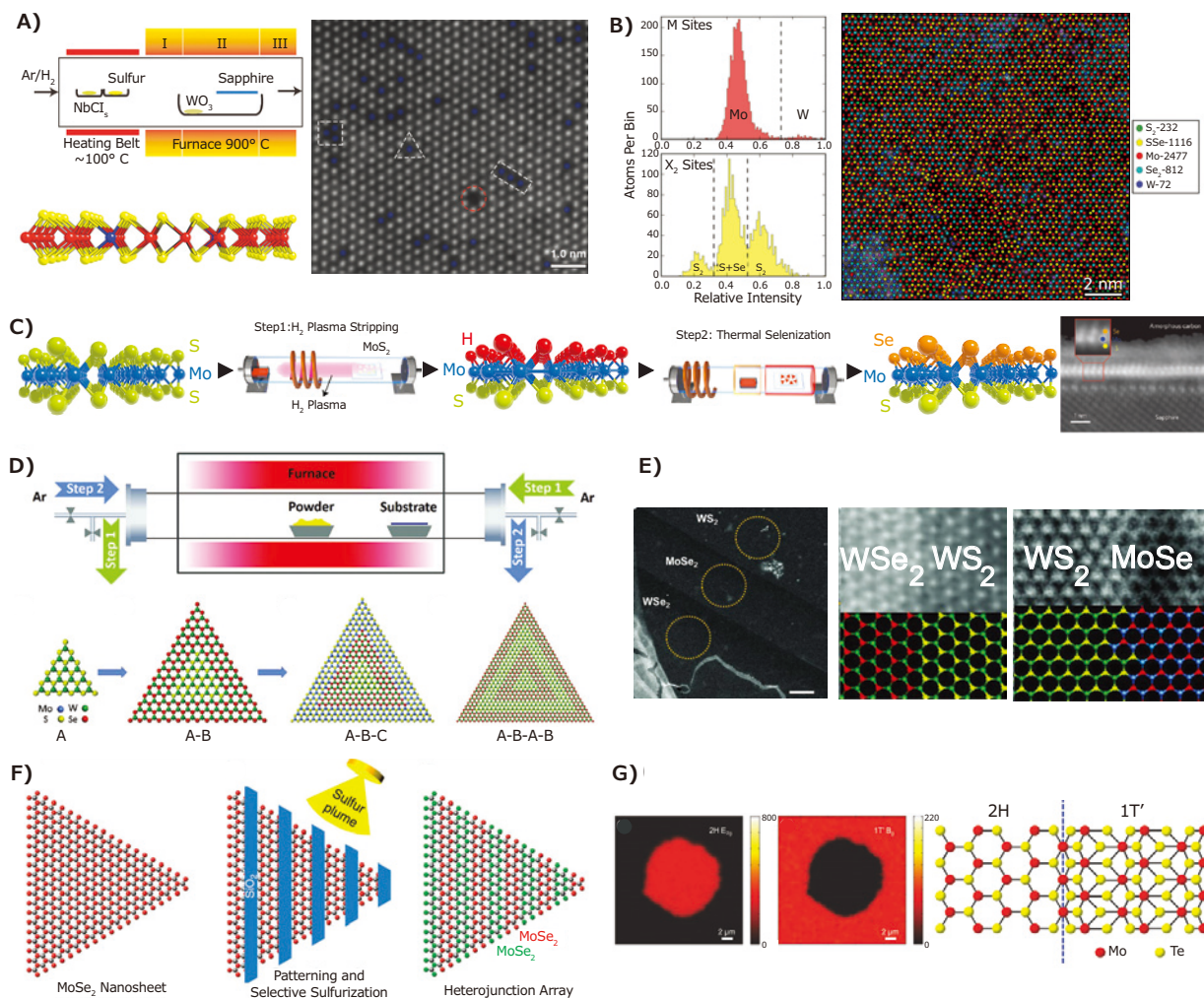


図4 制御されたドーピングおよびヘテロ構造成長の例。**A)** WS_2 単層にNb原子をドーピングするための装置の概略図(左)。空孔などその他の欠陥に加えてNbドーパントを青で示した原子分解能顕微鏡像(右)⁶³。**B)** 四元系固溶体(Mo、W、S、Se)原子層における金属およびカルコゲン原子サイトの各分布(左)。原子別に色分けされた原子分解能顕微鏡像(右)⁶⁶。**C)** 厚さ3原子の層内でSe-Mo-Sが連続した層を形成するJanus型TMDC単層の合成手順の概略図⁶⁸。**D)** 面内TMDCマルチヘテロ接合および超格子を連続的に成長させるため、キャリアガスを2方向から流す装置の概略図。**E)** 球棒モデルで示したマルチヘテロ接合の原子配置および接合界面の高分解能電子顕微鏡像⁷³。**F)** リソグラフィでパターニングした MoSe_2 ナノシートの硫化を使用した、トップダウン型の超格子構造作製法の概略図⁷⁴。**G)** MoTe_2 の半導体相2Hと金属相1T'の面内ヘテロ接合を示したラマンマップと、それに対応する球棒モデルによる結晶構造⁷⁶。許可を得て転載(A, B, G copyright 2016, 2017 Wiley VCH; C, F copyright 2015 MacMillan Publishers Ltd.; D, E copyright 2017 American Association for the Advancement of Science)。

Seを水素プラズマで除去し、末端を水素にした準安定なH-Mo-SまたはH-Mo-Seの単層を作製する成長法で、このような二面性TMDCが実際に得られています。続いてSeまたはSガスの導入することで、秩序化したSe-Mo-Sまたはその逆の構造が形成されます(図4C)。面外構造の非対称性が大きいと、2次の非線形感受率の比が大きくなり、面外方向の圧電応答が得られます⁶⁸。

また、秩序構造を面内方向に成長させて、格子が一致する2種類の2D材料を同じ面内でつなぎ合わせた横方向のヘテロ接合を作製することも可能です。このような面内エピタキシャルヘテロ接合については、多数の報告が既に存在します^{69,70}。ただし、ヘテロ接合の面内エピタキシャル成長に関する制御パラメータの理解はほとんど進んでいません。いくつかの観測からは、初期のシードアイランド結晶の清浄性⁷¹またはアルカリ金属塩(例:NaCl)の存在が、シード末端から次の層の横方向への核生成および成長に重要であることが示唆されてい

ます⁷²。それでも、大規模なヘテロ接合、マルチヘテロ接合、超格子を実現するための系統的な合成経路の必要性は残されています。最近の研究では、いくつかの異なる方法によりこれら目標の達成が試まられています。例えば、成長中に気体の流れを反転させるというユニークな合成制御方法(図4D)の場合、エピタキシャルで欠陥のないマルチヘテロ接合および超格子界面が得られます(図4E)⁷³。もう1つの方法では、所定のサイズの超格子およびヘテロ接合を作製するために、SによってSeを置換するようなマスキングおよび条件のトップダウン型リソグラフィが利用されています(図4F)⁷⁴。これに関連した方法として、集束イオンビームを使用して要求されるパターンをエッチングした後、そのパターンに別の材料を再成長させる方法もあります⁷⁵。最後に、 MoTe_2 の構造的かつ電子的に異なる相(2H:半導体性、1T':金属性)間のヘテロ構造の制御が、テルルの蒸気圧と流量を制御することで達成されています(図4G)⁷⁶。

応用、要約、および今後の展望

2D材料の溶液法および高温成長法による合成とプロセッシングの最近の進展により、2D半導体の品質、界面、多分散度、構造、およびドーピングについての精密制御の実現に向けた大きな成果が得られています。これらの改善は、技術レベルであっても実用化に対して直接的な影響を与えています。特に、2D材料の大規模な液相合成を拡張することで、熱電変換⁷⁷、太陽電池^{78,79}、電気化学^{80,81}、および光触媒⁸²の用途が実現しています。熱電用途の場合、2次元TMDC薄膜はバルク材料と比較して熱電パワーファクターがはるかに大きくなり⁷⁷、TMDCとグラフェンの複合材料は高いゼーベック係数を示します⁸³。

オプトエレクトロニクス用途としては、TMDCの吸収断面積は半導体材料について報告されている中で最も大きな値です。この優れた光吸収能と自己不動態化および原子レベルで薄いという性質を組み合わせることで、TMDCはヘテロ接合太陽電池のアクセプター材料として魅力的な候補となります⁸⁴。同様に、欠陥サイトの高い触媒活性により、光触媒反応⁸²や光電気化学反応に対する光吸収体と触媒の2つの役割を果たすことができます。ドーピングおよびヘテロ構造を制御した高品質の単層～多層の薄膜が利用可能になったことで、固体デバイスにおいて新たな機会が開かれています。具体的には、電磁スペクトルの可視領域に直接バンドギャップを持つ2D半導体は、太陽電池^{78,79}や発光ダイオード(LED: light emitting diode)^{85,86}のようなオプトエレクトロニクスデバイスに、かつてない性能向上をもたらしています。薄膜無機太陽電池の場合、原子スケールの厚みのために光励起の際の電荷収集が非常に効率的になります。この特性を光閉じ込め技術と組み合わせると、厚さが数ナノメートルの光吸収層を持つ太陽電池が実現し、携帯型発電や宇宙太陽光発電に最適となります。また、ダンダリングバンドがないために2D半導体における無輻射再結合が最小限に抑えられ、フォトルミネッセンス量子収率がほぼ1となることが観測されており、高効率LEDへの応用が期待されます⁸⁵。さらに、2D材料の共有結合性および無機性のため、有機発光体と比較して熱や周囲環境に対する安定性に優れています。

本稿では、主要なデバイスおよび技術における2D材料の用途を中心に概説しました。今後、重要となる課題の1つは、2D半導体の使用によって既存の材料や技術に対して独自の優位性を持つデバイス構造やアプリケーションを特定することです。現在、純粋な層状2D材料を超える欠陥のないファンデルワールス界面を、複合次元ヘテロ構造(複合次元: 2D + nD (n = 0, 1 and 3))に利用することが試みられており⁸⁷、その性質を電界やひずみによって能動的に調節できる可能性があります。その開発を加速させるためには、2D材料のさらなる品質向上と内部のファンデルワールス界面の最適化が必要です。

References

- (1) Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1102-1120.
- (2) Fiori, G.; Bonaccorso, F.; Iannaccone, G.; Palacios, T.; Neumaier, D.; Seabaugh, A.; et al. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 768-779.
- (3) Koppens, F. H. L.; Mueller, T.; Avouris, P.; Ferrari, A. C.; Vitiello, M. S.; Polini, M. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *9*, 780-793.
- (4) Bhimanapati, G. R.; Lin, Z.; Meunier, V.; Jung, Y.; Cha, J.; Das, S.; et al. *ACS Nano* **2015**, *9*, 11509-11539.
- (5) Butler, S. Z.; Hollen, S. M.; Cao, L.; Cui, Y.; Gupta, J. A.; Gutiérrez, H. R.; et al. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2898-2926.
- (6) Ryder, C. R.; Wood, J. D.; Wells, S. A.; Hersam, M. C. *ACS Nano* **2016**, *10*, 3900-3917.
- (7) Kang, J.; Sangwan, V. K.; Wood, J. D.; Hersam, M. C. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 943-951.
- (8) Kang, J.; Seo, J. W.; Alducin, D.; Ponce, A.; Yacaman, M. J.; Hersam, M. C. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5478.
- (9) Li, H.; Li, Y.; Aljarb, A.; Shi, Y.; Li, L.-J. *Chem. Rev.* **2017**, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00212.
- (10) Shi, Y.; Li, H.; Li, L.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2744-2756.
- (11) Chhowalla, M.; Shin, H. S.; Eda, G.; Li, L.-J.; Loh, K. P.; Zhang, H. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263-275.
- (12) Liu, H. F.; Wong, S. L.; Chi, D. Z. *Chem. Vap. Dep.* **2015**, *21*, 241-259.
- (13) Mattevi, C.; Kim, H.; Chhowalla, M. *J. Mat. Chem.* **2011**, *21*, 3324-3334.
- (14) Bonaccorso, F.; Bartolotta, A.; Coleman, J. N.; Backes, C. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6136-6166.
- (15) Zhu, J.; Hersam, M. C. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603895.
- (16) Niu, L.; Coleman, J. N.; Zhang, H.; Shin, H.; Chhowalla, M.; Zheng, Z. *Small* **2016**, *12*, 272-293.
- (17) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. *Science* **2013**, *340*, 1420.
- (18) Shen, J. F.; He, Y. M.; Wu, J. J.; Gao, C. T.; Keyshar, K.; Zhang, X. et al. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5449-5454.
- (19) Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U. et al. *Science* **2011**, *331*, 568-571.
- (20) Zhang, X.; Xie, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8187-8199.
- (21) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699-712.
- (22) Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y. B.; Li, T. S.; Kim, J.; Chim, C. Y.; et al. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1271-1275.
- (23) Varria, E.; Backes, C.; Paton, K. R.; Harvey, A.; Gholamvand, Z.; McCauley, J.; et al. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1129-1139.
- (24) Paton, K. R.; Varria, E.; Backes, C.; Smith, R. J.; Khan, U.; O'Neill, A.; et al. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 624-630.
- (25) Secor, E. B.; Hersam, M. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 620-626.
- (26) Hyun, W. J.; Secor, E. B.; Hersam, M. C.; Frisbie, C. D.; Francis, L. F. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 109-115.
- (27) Secor, E. B.; Lim, S.; Zhang, H.; Frisbie, C. D.; Francis, L. F.; Hersam, M. C. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4533-4538.
- (28) Secor, E. B.; Prabhumirashi, P. L.; Puntambekar, K.; Geier, M. L.; Hersam, M. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1347-1351.
- (29) Secor, E. B.; Gao, T. Z.; Islam, A. E.; Rao, R.; Wallace, S. G.; Zhu, J.; et al. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2332-2340.
- (30) Kang, J.; Wood, J. D.; Wells, S. A.; Lee, J. H.; Liu, X. L.; Chen, K. S.; et al. *ACS Nano* **2015**, *9*, 3596-3604.
- (31) Kang, J.; Wells, S. A.; Wood, J. D.; Lee, J. H.; Liu, X. L.; Ryder, C. R. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **2016**, *113*, 11688-11693.
- (32) Nasilowski, M.; Mahler, B.; Lhuillier, E.; Ithurria, S.; Dubertret, B. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10934-10982.
- (33) Son, J. S.; Yu, J. H.; Kwon, S. G.; Lee, J.; Joo, J.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3214-3219.
- (34) Buha, J.; Gaspari, R.; Castillo, A. E. D.; Bonaccorso, F.; Manna, L. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 4217-4223.
- (35) Son, D.; Chae, S. I.; Kim, M. K.; Choi, M. K.; Yang, J.; Park, K.; et al. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9326-9332.
- (36) Green, A. A.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4031-4036.
- (37) Zhu, J.; Kang, J.; Kang, J.; Jariwala, D.; Wood, J. D.; Seo, J.-W. T.; et al. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 7029-7036.
- (38) Backes, C.; Szydlowska, B. M.; Harvey, A.; Yuan, S. J.; Vega-Mayoral, V.; Davies, B. R.; et al. *ACS Nano* **2016**, *10*, 1589-1601.
- (39) Lin, W.-H.; Brar, V. W.; Jariwala, D.; Sherrott, M. C.; Tseng, W.-S.; Wu, C.-I.; et al. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4700-4707.
- (40) Pakdel, A.; Bando, Y.; Golberg, D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 934-959.
- (41) Zhan, Y.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J. *Small* **2012**, *8*, 966-971.
- (42) Liu, K.-K.; Zhang, W.; Lee, Y.-H.; Lin, Y.-C.; Chang, M.-T.; Su, C.-Y.; et al. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1538-1544.
- (43) Najmaei, S.; Liu, Z.; Zhou, W.; Zou, X.; Shi, G.; Lei, S.; et al. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 754-759.
- (44) Lee, Y.-H.; Zhang, X.-Q.; Zhang, W.; Chang, M.-T.; Lin, C.-T.; Chang, K.-D.; et al. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2320-2325.
- (45) Liu, X.; Balla, I.; Bergeron, H.; Campbell, G. P.; Bedzyk, M. J.; Hersam, M. C. *ACS Nano* **2016**, *10*, 1067-1075.
- (46) Dumcenco, D.; Ovchinnikov, D.; Marinov, K.; Lazić, P.; Gibertini, M.; Marzari, N.; et al. *ACS Nano* **2015**, *9*, 4611-4620.
- (47) Gao, Y.; Liu, Z.; Sun, D.-M.; Huang, L.; Ma, L.-P.; Yin, L.-C.; et al. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8569.
- (48) Shi, J.; Ma, D.; Han, G.-F.; Zhang, Y.; Ji, Q.; Gao, T.; et al. *ACS Nano* **2014**, *8*, 10196-10204.
- (49) Shi, J.; Zhang, X.; Ma, D.; Zhu, J.; Zhang, Y.; Guo, Z.; et al. *ACS Nano* **2015**, *9*, 4017-4025.

- (50) Ju, M.; Liang, X.; Liu, J.; Zhou, L.; Liu, Z.; Mendes, R. G.; et al. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6095-6103.
- (51) Chen, J.; Zhao, X.; Tan, S. J. R.; Xu, H.; Wu, B.; Liu, B.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1073-1076.
- (52) Cain, J. D.; Shi, F.; Wu, J.; Dravid, V. P. *ACS Nano* **2016**, *10*, 5440-5445.
- (53) Kang, K.; Xie, S.; Huang, L.; Han, Y.; Huang, P. Y.; Mak, K. F.; et al. *Nature* **2015**, *520*, 656-660.
- (54) Kim, H.; Ovchinnikov, D.; Deiana, D.; Unuchek, D.; Kis, A. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 5056-5063.
- (55) Eichfeld, S. M.; Colon, V. O.; Nie, Y.; Cho, K.; Robinson, J. A. *2D Mater.* **2016**, *3*, 025015.
- (56) Liu, L.; Qiu, H.; Wang, J.; Xu, G.; Jiao, L. *Nanoscale* **2016**, *8*, 4486-4490.
- (57) Lotsch, B. V. *Ann. Rev. Mater. Res.* **2015**, *45*, 85-109.
- (58) Das, S.; Robinson, J. A.; Dubey, M.; Terrones, H.; Terrones, M. *Ann. Rev. Mater. Res.* **2015**, *45*, 1-27.
- (59) Novoselov, K.; Mishchenko, A.; Carvalho, A.; Neto, A. C. *Science* **2016**, *353*, 461.
- (60) Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Late, D. J.; Johns, J. E.; Dravid, V. P.; Marks, T. J.; et al. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 173107.
- (61) Whitney, W. S.; Sherrott, M. C.; Jariwala, D.; Lin, W.-H.; Bechtel, H. A.; Rossman, G. R.; et al. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 78-84.
- (62) Wood, J. D.; Wells, S. A.; Jariwala, D.; Chen, K.-S.; Cho, E.; Sangwan, V. K.; et al. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6964-6970.
- (63) Gao, J.; Kim, Y. D.; Liang, L.; Idrobo, J. C.; Chow, P.; Tan, J.; et al. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9735-9743.
- (64) Chen, Y.; Xi, J.; Dumcenco, D. O.; Liu, Z.; Suenaga, K.; Wang, D.; et al. *ACS Nano* **2013**, *7*, 4610-4616.
- (65) Gong, Y.; Liu, Z.; Lupini, A. R.; Shi, G.; Lin, J.; Najmaei, S.; et al. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 442-449.
- (66) Susarla, S.; Kutana, A.; Hachtel, J. A.; Kochat, V.; Apte, A.; Vajtai, R.; et al. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (35), 1702457.
- (67) Zhang, J.; Jia, S.; Kholmanov, I.; Dong, L.; Er, D.; Chen, W.; et al. *ACS Nano* **2017**, *11* (8), 8192-8198.
- (68) Lu, A.-Y.; Zhu, H.; Xiao, J.; Chuu, C.-P.; Han, Y.; Chiu, M.-H.; et al. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 744-749.
- (69) Tsai, M.-L.; Li, M.-Y.; Retamal, J. R. D.; Lam, K.-T.; Lin, Y.-C.; Suenaga, K.; et al. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (32), 1701168.
- (70) Li, M.-Y.; Shi, Y.; Cheng, C.-C.; Lu, L.-S.; Lin, Y.-C.; Tang, H.-L.; et al. *Science* **2015**, *349*, 524-528.
- (71) Yoo, Y.; Degregorio, Z. P.; Johns, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14281-14287.
- (72) Wang, Z.; Xie, Y.; Wang, H.; Wu, R.; Nan, T.; Zhan, Y.; et al. *Nanotechnology* **2017**, *28*, 325602.
- (73) Zhang, Z.; Chen, P.; Duan, X.; Zang, K.; Luo, J.; Duan, X. *Science* **2017**, *3*, 6814, DOI: 10.1126/science.aan6814.
- (74) Mahjour-Samani, M.; Lin, M.-W.; Wang, K.; Lupini, A. R.; Lee, J.; Basile, L.; et al. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7749.
- (75) Li, H.; Li, P.; Huang, J.-K.; Li, M.-Y.; Yang, C.-W.; Shi, Y.; et al. *ACS Nano* **2016**, *10*, 10516-10523.
- (76) Yoo, Y.; DeGregorio, Z. P.; Su, Y.; Koester, S. J.; Johns, J. E. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605461.
- (77) Wickramaratne, D.; Zahid, F.; Lake, R. K. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 124710.
- (78) Jariwala, D.; Davoyan, A. R.; Tagliabue, G.; Sherrott, M. C.; Wong, J.; Atwater, H. A. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 5482-5487.
- (79) Wong, J.; Jariwala, D.; Tagliabue, G.; Tat, K.; Davoyan, A. R.; Sherrott, M. C.; et al. *ACS Nano* **2017**, *11*, 7230-7240.
- (80) Chen, K.-S.; Xu, R.; Luu, N. S.; Secor, E. B.; Hamamoto, K.; Li, Q.; et al. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 2539-2546.
- (81) Chen, K.-S.; Balla, I.; Luu, N. S.; Hersam, M. C. *ACS Ener. Lett.* **2017**, *2* (9), 2026-2034.
- (82) Zong, X.; Yan, H.; Wu, G.; Ma, G.; Wen, F.; Wang, L.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7176-7177.
- (83) Wang, T.; Liu, C.; Jiang, F.; Xu, Z.; Wang, X.; Li, X.; et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 17560-17567.
- (84) Jariwala, D.; Howell, S. L.; Chen, K.-S.; Kang, J.; Sangwan, V. K.; Filippone, S. A.; et al. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 497-503.
- (85) Amani, M.; Lien, D.-H.; Kiriya, D.; Xiao, J.; Azzat, A.; Noh, J.; et al. *Science* **2015**, *350*, 1065-1068.
- (86) Withers, F.; Del Pozo-Zamudio, O.; Mishchenko, A.; Rooney, A. P.; Gholinia, A.; Watanabe, K.; et al. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 301-306.
- (87) Jariwala, D.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 170-181.

無機2次元材料

Powder and Dispersions

最新製品情報は、Aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

Name	Form	Description	カタログ番号
Boron nitride	dispersion	0.1-0.5 mg/mL in H ₂ O, nanoplatelet	900710-10ML
	dispersion	20 mg/mL in H ₂ O, nanoplatelet	900417-50ML
	powder	lateral dimensions <1 micron, nanoplatelet	900405-500MG
	powder	lateral dimensions <5 μ, nanoplatelet	900408-1G
Molybdenum disulfide	dispersion	0.1-0.5 mg/mL in H ₂ O	900724-10ML

Crystals for Exfoliation

Typical size: some variation in dimensions may occur with different batches.

Name	Composition	Dimension (L × W × H)	Purity (%)	カタログ番号
Molybdenum diselenide	MoSe ₂	0.5 cm × 0.5 cm × 0.1-0.15 mm	99.995	808660-1EA
Molybdenum disulfide	MoS ₂	0.5 cm × 0.5 cm × 0.1-0.15 mm	99.995	808652-1EA
Molybdenum telluride	MoTe ₂	0.5 cm × 0.5 cm × 0.2-0.3 mm	99.995	808814-1EA
Niobium diselenide	NbSe ₂	0.5 cm × 0.5 cm × 0.1-0.15 mm	99.995	808679-1EA
Rhenium disulfide	ReS ₂	0.5 cm × 0.5 cm × 0.1-0.15 mm	99.995	808695-1EA
Tantalum diselenide	TaSe ₂	0.5 cm × 0.5 cm × 0.1-0.15 mm	99.995	808733-1EA
Titanium disulfide	TiS ₂	0.5 cm × 0.5 cm × 0.1-0.15 mm	99.995	808717-1EA
Tungsten diselenide	WSe ₂	0.5 cm × 0.5 cm × 0.1-0.15 mm	99.995	808822-1EA
Tungsten disulfide	WS ₂	0.5 cm × 0.5 cm × 0.1-0.15 mm	99.995	808806-1EA

グラフェンおよび酸化グラフェン

グラフェン製品の全リストは、[Aldrich.com/graphene-jp](https://www.aldrich.com/graphene-jp) をご覧ください。

Graphene Powder

Name	Description	カタログ番号
Graphene	electrical conductivity $>10^3$ S/m	900561-500MG
	silane modified	900552-250MG
	alkylamine functionalized	900551-250MG
Boron-doped graphene	Oxygen $<7.5\%$	900526-250MG
Boron/Nitrogen co-doped graphene	Oxygen $<7.5\%$	900535-250MG
Nitrogen-doped graphene	Carbon >80 wt. % Nitrogen >4 wt. %	900416-500MG
	Carbon 85-95% Nitrogen 2.0-4.0% Oxygen $<7.5\%$	900527-250MG
Nitrogen/Phosphorus co-doped graphene	Carbon 85-95% Nitrogen 2.0-4.0% Oxygen $<7.5\%$ Phosphorus 1.0-3.0%	900531-250MG
Nitrogen/Sulfur co-doped graphene	Carbon 85-95% Nitrogen 2.0-4.0% Oxygen $<7.5\%$ Sulfur 2.0-4.0%	900530-250MG
Phosphorus-doped graphene	Carbon 85-95% Oxygen $<7.5\%$ Phosphorus 1.0-3.0%	900529-250MG
Sulfur-doped graphene	Carbon 85-95% Oxygen $<7.5\%$ Sulfur 2.0-4.0%	900528-250MG

Grahene Dispersion and Inks

Name	Form	Description	カタログ番号
Graphene dispersion	0.2 mg/mL in DMF	sheet resistance 2 k Ω /sq	900448-50ML
	1 mg/mL in DMF	sheet resistance 4.8 k Ω /sq	900450-5ML
	10 mg/mL in NMP	1-10 nm thick	803839-5ML
	0.5-1.0 mg/mL in water	with non-ionic surfactant	900960-10ML
Graphene ink	liquid	with ethyl cellulose in cyclohexanone and terpineol, inkjet printable	793663-5ML
	liquid	with ethyl cellulose in terpineol, gravure printable	796115-10ML
	liquid	with ethyl cellulose in terpineol, screen printable	798983-10ML
Graphene ink in water	solids ~ 0.1 wt. % in water	inkjet printable	808288-5ML
	solids 7 wt. % in water	flexo/gravure/screen printable	805556-10ML
	solids 10 wt. % in water	screen printable	808261-10ML
Graphene/PEDOT:PSS hybrid ink	dispersion in DMF	1 mg/mL (electrochemically exfoliated graphene)	900442-50ML
3D printing graphene ink	viscous liquid	0.12-0.15 Ω -cm (as 3D-printed fibers, not ink, 200-400 μ m diameter)	808156-5ML
Graphene ink, photonicallly annealable	1.8-3.0 wt. % solids	for spin/spray coating	900960-10ML

Monolayer Graphene Films

Name	Description	カタログ番号
Monolayer graphene film	1 cm x 1 cm on copper foil	773697-4EA
	1 cm x 1 cm on copper foil, with PMMA coating	900443-4EA
	1 in. x 1 in. on copper foil	799009-1EA
	1 in. x 1 in. on copper foil, with PMMA coating	900445-1EA
	4 in. diameter on copper foil	900415-1EA
	1 cm x 1 cm on SiO ₂ /Si substrate	773700-4EA
	1 cm x 1 cm on quartz	773719-4EA
	1 in. x 1 in. on PET film	745863-1EA 745863-5EA
	2 in. x 2 in. on PET film	745871-1EA
Suspended monolayer graphene on TEM grid substrate - (Quantifoil gold)		798177-1PK

Graphene Nanoplatelets Powder

Surface Area (m ² /g)	Thickness (nm)	Particle Size (μm)	カタログ番号
surface area 50-80	15 (average)	5	900409-250G
	15 (average)	15	900410-250G
	15 (average)	25	900411-250G
surface area 120-150	6-8 (average)	5	900412-250G
	6-8 (average)	15	900420-250G
	6-8 (average)	25	900413-100G
surface area 300	a few nm	<2	900394-250G
surface area 500	a few nm	<2	900439-250G
surface area 750	a few nm	<2	900407-250G

Graphene Paper

Sheet Size (in.)	Thickness (μm)	カタログ番号
11.5 × 23.5	50	900449-1EA
11.5 × 23.5	120	900451-1EA
11.5 × 23.5	240	900452-1EA

Graphene Nanoribbons

Name	Purity (%)	Dimension (L × W)	BET Surface Area (m ² /g)	カタログ番号
Graphene nanoribbons, alkyl functionalized	≥85 carbon basis, TGA	2-15 μm × 40-250 nm	38	797766-500MG
Graphene nanoribbons	≥90.0 carbon basis, TGA	2-15 μm × 40-250 nm	48-58	797774-500MG

Graphene Oxide

Name	Form	Description	カタログ番号
Graphene oxide	film	4 cm (diameter) × 12-15 μm (thickness), non-conductive	798991-1EA
	powder	15-20 sheets 4-10% edge-oxidized	796034-1G
	dispersion in H ₂ O	1 mg/mL, 15-20 sheets, 4-10% edge-oxidized	794341-50ML 794341-200ML
	dispersion in H ₂ O	2 mg/mL	763705-25ML 763705-100ML
	dispersion in H ₂ O	4 mg/mL	777676-50ML 777676-200ML
Graphene oxide nanocolloids	dispersion in H ₂ O	2 mg/mL	795534-50ML 795534-200ML
Graphene oxide, ammonia functionalized	dispersion in H ₂ O	1 mg/mL	791520-25ML 791520-100ML

Reduced Graphene Oxide

Description	Composition	Conductivity	カタログ番号
chemically reduced	Carbon >95 wt. % Nitrogen >5 wt. %	> 600 S/m	777684-250MG 777684-500MG
chemically reduced by hydrazine	Carbon >75% Nitrogen <5%	7111 S/m (pressed pallet)	805424-500MG 805424-1G
amine functionalized	Carbon >65 wt. % Nitrogen >5 wt. %	-	805432-500MG
octadecylamine functionalized	Carbon >78 wt. % Nitrogen >3 wt. %	6.36 S/m (pressed pellets)	805084-500MG
piperazine functionalized	Carbon >65 wt. % Nitrogen >5 wt. %	70.75 S/m (pressed pellets)	805440-500MG
tetraethylene pentamine functionalized	Carbon, >65 wt. % Nitrogen, >8 wt. %	-	806579-500MG
stabilized with poly (sodium 4-styrenesulfonate), 10 mg/mL, dispersion in H ₂ O	-	-	900197-100ML

超高効率ペロブスカイトーペロブスカイト タンデム太陽電池



Zhen Li and Kai Zhu*

Chemistry and Nanoscience Center, National Renewable
Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401, USA
*Email: Kai.Zhu@nrel.gov

はじめに

次世代太陽電池は、Shockley-Queisser (S-Q) 限界を超えるエネルギー変換効率の達成の可能性と、同時に製造コストを大きく低減できる可能性も秘めています。現在のところ、多接合型太陽電池でのみこのような高い効率が達成されています。しかし、現在の高効率多接合型セルは、複雑なIII-V族系のエピタキシャル薄膜や高価な単結晶の使用が必要とされており、III-V族系多接合型太陽電池の低コストでの製造の妨げとなっています。III-V族系薄膜とは対照的に、多結晶薄膜太陽電池技術は、より低い製造コストで済むものの、あまり高い効率は得られません。高効率多接合型多結晶薄膜太陽電池の製造には課題が残っています。

有機-無機ハライドペロブスカイトは、近年、太陽光変換用途の新規光吸収材料として注目されています。単接合型ペロブスカイト太陽電池の電力変換効率は、既に従来の薄膜太陽電池の技術レベルを超え、単結晶太陽電池と競合するまでになっています。注目すべきは、これら高効率ペロブスカイト太陽電池は、溶液プロセスもしくは気相成長により多結晶材料で作製可能な点にあります。より高性能な単接合型ペロブスカイトの技術開発に加え、多くの研究グループが、Shockley-Queisser限界を超えるためにペロブスカイトを用いたタンデムデバイスの開発に注力しています。ローバンドギャップ (1.1~1.3 eV) およびワイドバンドギャップ (1.7~1.9 eV) ペロブスカイト光吸収体と透明導電接続層 (interconnecting layer, ICL) における最近の材料革新により、超高効率2接合型薄膜タンデム太陽電池の開発において、タンデム構造のトップおよびボトムセルへの多結晶ハライドペロブスカイトの使用が期待されています。原理的には、このようなデバイス構造は溶液法で作製され、1 sunの光強度で35%超の効率が確実に得られます。

本稿では、ペロブスカイトーペロブスカイトタンデム太陽電池の開発の最近の進展について論じます。一般的には、タンデム太陽電池は2通りの方法で作製されます。一つの方法として、4端子または4-Tタンデム構成が知られており、2つの独立した太陽電池を機械的に上下に積層するものです。二つ目の構成として、2端子または2-Tタンデムと呼ばれ、モノリシックデバイスにするために、トップセルとボトムセルを1枚の基板上に直列で接合する方法です。厳密なタンデム構造でなくとも、ペロブスカイト光吸収体のバンドギャップエンジニアリングは、高効率ペロブスカイトタンデムデバイスの作製に不可欠です。タンデ

ム構造では、ワイドバンドギャップセルは高エネルギーの光子を捕獲し、透過した低エネルギーの光子をローバンドギャップのボトムセルが捕獲します。2端子タンデムセルでは、トップとボトムセルの厚さが無限であると仮定すると、最適なバンドギャップの組み合わせは、それぞれ約1.7 eVと1.1 eVとなり、理論上の最高効率は38.7%で、単接合デバイスのShockley-Queisser限界 (33.7%) を超えます¹。実際のデバイスでは、より多くの光子がボトムセルに届くように、トップセルの厚さを調整します。光学的に薄くすることで、タンデム太陽電池の材料選択性が広がります。4端子の構成では、電流マッチングによる制限をなくすことができ、2端子タンデムセルよりも、バンドギャップの組合せの最適化と高効率化を行う上で自由度が増えます。

ワイドバンドギャップペロブスカイト太陽電池

ワイドバンドギャップ (1.7~1.9 eV) ペロブスカイトは、タンデム太陽電池のトップセルへの使用に適しています。初期の開発では、ハロゲン化鉛メチルアンモニウムペロブスカイト (MAPbX₃, MA:CH₃NH₃⁺) のBrとIの混合に注力されました。Nohらは、1ステップ法を用いて、MAIをMABrに置換し、混合ハライドペロブスカイト太陽電池を実証しました²。Br/I混合比を変化させることで、MAPbI_{3-x}Br_xのバンドギャップを約1.6 eVから2.3 eVまで調整できました。デバイス性能も、Br/I混合比により著しく変動します。開放電圧 (V_{oc}) と曲線因子 (FF) が、Brが少量の時 (x<0.2) はこの割合とともに増加し、V_{oc}はBrの割合が0.2より大きくなると急激に減少しました。Brの使用により、ペロブスカイトの耐湿性が大きく向上することも明らかになっています。

Brによるバンドギャップ調整能に関する研究は他にもありますが、タンデム型太陽電池に応用した際の最適化に注目したものはありませんでした。Zhaoらは、タンデム型の混合ハライドペロブスカイト太陽電池の最適化の研究を行いました³。PbI₂、MABrとMAIの混合物を含む前駆体からMAPbI₂Br (E_g = 1.8 eV) 薄膜を形成するために、一般的な添加剤支援による1ステップ溶液成長を行いました。MAIの添加により、デンドライト (樹状) 構造の生成をなくし、小さく均一なMAPbI₂Brナノシートを形成できます。MAPbI₂Brナノシートを用いた平面型ペロブスカイト太陽電池は、10%の電力変換効率を達成しました。Biらは、より大きな結晶粒のMAPbI_{2.4}Br_{0.6}ペロブスカイト薄膜を成長させるために溶媒支援加熱 (solvent annealing) を用いました⁴。

加熱中に少量のDMF蒸気を使用すると、平均結晶粒径が約300 nmから1000 nmまで増加し、この結果、13.0%の電力変換効率をもつMAPbI_{2.4}Br_{0.6}ベースのワイドバンドギャップデバイスを得ることができました。

ワイドバンドギャップMAPb(I_{1-x}Br_x)₃ペロブスカイト太陽電池の報告からほどなく、Hokeらは、I-Br混合ペロブスカイトで光誘起相分離現象を見出しています。Brの割合が閾値(〜20%)を超えてしまうと、I⁻とBr⁻イオンが光励起により分離し始め、I高濃度相とBr高濃度相が生成します。この相分離は、暗所にしばらく放置することで解消されます。光誘起で生成したローバンドギャップ相は、電荷を捕獲する欠陥として働き、電圧損失をもたらします。低いV_{oc}は、通常、ワイドバンドギャップペロブスカイト太陽電池の高効率化を妨げる要因となります。興味深いことに、A-サイトの合金化は、Br-I混合ワイドバンドギャップペロブスカイトの相安定性に影響する場合があります(図1)。例えば、McMeekinとSnaithらは、FA_{0.83}CS_{0.17}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})₃(FA:ホルムアミジニウム、NH=CHNH₂⁺)の相安定性の向上を報告しています⁵。適量のCs⁺とFA⁺をドーピングすると、合金材料のGoldschmidt許容係数が減少し、ペロブスカイトは立方構造がより安定になります。FA-Cs合金には、光照射してもハロゲン化合物が分離しにくい傾向もあり、約1.74 eVのバンドギャップをもつFA_{0.83}CS_{0.17}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})₃のペロブスカイト太陽電池は1.2 Vの高いV_{oc}と17%を超える電力変換効率を達成しました。Rehmanらは、混合カチオン・混合ハロゲン化合物であるCs₃FA_{1-y}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})₃ペロブスカイト材料の相安定性についてさらに解析を行い⁶、材料の相安定性と結晶性に強い相関関係があることを見出しました。X線回折では、Cs⁺が20% (y=0.2)の時にペロブスカイトのピークの半値全幅(FWHM: full width at half maximum)が最小になりました。フォトルミネッセンス(PL: photoluminescence)ピーク位置は、Cs⁺が20%の時

には、30分間連続光照射しても不変でした。Cs⁺が5%または60%の時は、顕著なレッドシフトが見られ、これはI高濃度相が生成していることを示唆します。確認した範囲(0<y<0.8)では、Cs⁺が20%の試料で、相安定性の向上に加え、移動度とフォトルミネッセンス寿命が最大となりました。同様のペロブスカイト組成を用い、Yuらは、1.75 eVのバンドギャップと17.7%の電力変換効率をもつペロブスカイト太陽電池を作製しました。Pb(SCN)₂添加剤と溶媒加熱を用い、ペロブスカイト光吸収体の結晶粒径と結晶性を改善し、高効率化を可能にしました⁷。LinとHuangらは、3種のカチオンを用いた(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}CS_{0.05}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})₃の組成を用いて、p-i-n構造のワイドバンドギャップペロブスカイト太陽電池を作製し、18.5%の電力変換効率を達成しました⁸。混合カチオン・アニオン型ワイドバンドギャップ太陽電池の特性を表1にまとめました。

ローバンドギャップペロブスカイト太陽電池

赤外光領域の光子を利用できるローバンドギャップペロブスカイト光吸収体は、超高効率ペロブスカイト-ペロブスカイトタンデム太陽電池の作製に不可欠です。ペロブスカイトのバンドギャップを小さくする最も効果的な方法は、Pb²⁺をSn²⁺に完全または部分的に置換することです。Snベースのペロブスカイトを開発する際の主要課題は、Sn²⁺のSn⁴⁺への速い酸化が関係する高キャリア密度と短いキャリア寿命です。初期の研究において、Pbを含まない純粋なSnベースのペロブスカイトでは、電力変換効率と安定性の不足が問題でした。Haoらは、溶液法でPbを含まないMASnI₃ペロブスカイトを太陽電池の光吸収体を用い、5.23%の電力変換効率を得ました¹²。Brを混合し、MASnI₃Br₂光吸収体とすると、電力変換率は5.73%に改善されました。Noelらは、MASnI₃のキャリア再結合速度が極めて高く(フォトルミネッセンス

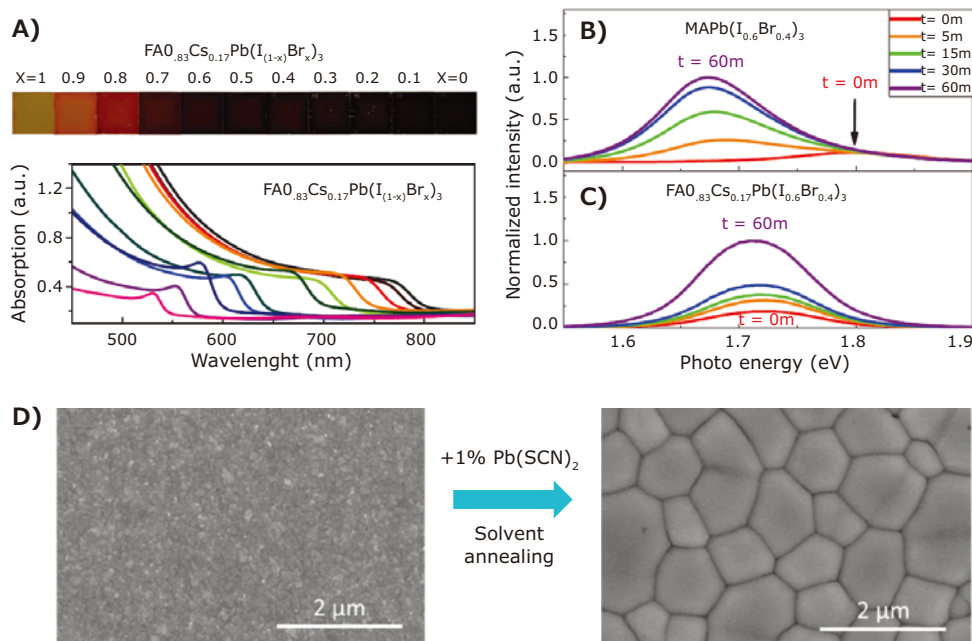


図1 ワイドバンドギャップペロブスカイト材料。A) Br比率の異なる混合ハライドペロブスカイトFA_{0.83}CS_{0.17}Pb(I_{1-x})Br_x)₃の光学像と紫外・可視スペクトル。B) 光吸収により生成したI高濃度相の生成を示唆するMAPb(I_{0.6}Br_{0.4})₃由来のフォトルミネッセンスの低エネルギーシフト。C) 安定化されたFA_{0.83}CS_{0.17}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})₃由来の安定なフォトルミネッセンス⁵。D) Pb(SCN)₂添加と溶媒加熱に伴うFA_{0.83}CS_{0.17}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})₃相の表面凹凸の出現⁷。許可を得て転載(A-C copyright 2016 American Association for the Advancement of Science (AAAS); D copyright 2017 American Chemical Society.)。

表1 ワイドバンドギャップ混合ハライドペロブスカイト太陽電池の特性と開放電圧損失

Composition of Absorbers	Estimated Bandgap (eV)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%) ^a	V_{oc} Deficit (V)	References
MAPb(I _{0.71} Br _{0.29}) ₃	1.71	0.95	14.2	0.69	9.29	0.76	2
MAPbI ₂ Br	1.8	1.09	14.8	0.62	10	0.71	3
MAPb(I _{0.8} Br _{0.2}) ₃	1.72	1.02	17.5	0.74	13.1	0.7	4
MAPb(I _{0.7} Br _{0.3}) ₃	1.75	1.01	18.2	0.69	12.3 ^b	0.74	9
MAPbI ₂ Br	1.77	1.08	15.3	0.65	10.1 ^b	0.69	10
FA _{0.83} Cs _{0.17} Pb(I _{0.6} Br _{0.4}) ₃	1.74	1.2	19.4	0.75	16.0 ^b	0.54	5
FA _{0.83} Cs _{0.17} Pb(I _{0.6} Br _{0.4}) ₃	1.75	1.25	18.5	0.79	16.6	0.5	7
(FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.95} Cs _{0.05} Pb(I _{0.6} Br _{0.4}) ₃	1.71	1.2	19.7	0.78	18.2 ^b	0.52	8
MAPb _{0.75} Sn _{0.25} (I _{0.4} Br _{0.6}) ₃	1.73	1.04	15.5	0.78	12.6	0.69	11

a: Stabilized power output (SPO) if available. b: SPO

寿命が約200 ps)、THz導電率測定でホールドーブ濃度が高い(約 10^{18} cm⁻³)ことを示しました¹³。これまでに、Sn²⁺の酸化の抑制によるキャリア密度低減に多くの労力が割かれています。Kumarらは、SnF₂のドーブにより、溶液法で成長させたCsSnI₃薄膜のSn⁴⁺の欠陥生成を著しく抑制できることを報告しています¹⁴。CsSnI₃中に20% SnF₂を添加すると、キャリア密度と膜導電率が2桁減少します。FASnI₃ベースの太陽電池でも同じ手法を適用し、同様な効果が得られました¹⁵。その後、Leeらは、SnF₂をピラジンと添加し、プレート状のSnF₂析出物を除去することで膜の品質を高め、デバイス性能を向上させています¹⁶。

近年、ローバンドギャップペロブスカイトの最も顕著な進展の中に、Sn-Pb合金ベースの光吸収体を用いた逆型デバイス構造(p-i-n平面ヘテロ接合構造)の開発があります。Yangらは、バンドギャップが1.33 eVのMA_{0.5}FA_{0.5}Pb_{0.75}Sn_{0.25}I₃ベースの平面ヘテロ接合太陽電池が、14.19%の電力変換効率をもつことを実証しました¹⁷。興味深いことに、これらの太陽電池は安定性が大きく改善しており、大気中に12日間放置した後でも初期電力変換効率の80%までしか劣化しません。Eperonらは、タンデム型太陽電池に、より適した1.2 eVのバンドギャップをもつFA_{0.75}Cs_{0.25}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I₃ペロブスカイト太陽電池を作製し、14.1%の最大電力変換効率を得られました¹⁸。Liaoらも、(FASnI₃)_{0.6}(MAPbI₃)_{0.4}の組成比で1.2 eVのバンドギャップをもつ太陽電池を作製しています(図2)¹⁹。この太陽電池は、電流電圧測定により得られた平均電力変換効率が14.39%、最大変換効率になる電流と電圧の条件で光照射し続けた時の安定化電力変換効率が14.8%を示しました。ペロ

ブスカイト薄膜の結晶粒径が、膜厚とともに増加し、効率は17.6%まで向上しました(認証効率は17.01%)²⁰。大きな結晶粒径とより高い結晶性を有するペロブスカイト光吸収体は、より長いキャリア寿命をもち、より良好なセル性能を示しました。混合カチオン・アニオン型ローバンドギャップ太陽電池の特性を表2にまとめました。次に述べる複数の要因が迅速で劇的なローバンドギャップペロブスカイト太陽電池の進歩に同時に寄与したと言えます。(1) Sn-Pb合金は、ローバンドギャップをもち、Pbを含まないSnベースのペロブスカイトと比較してより広い光吸収エネルギー領域をもちます。これは、バンドギャップと組成の相関関係で見られる大きなbowing effect(曲がり効果)によります²¹⁻²²。(2) Sn²⁺の酸化されやすい傾向が、Pb²⁺の合金化で抑制されます。(3) 逆型平面ヘテロ接合構造は、ホール輸送材料の酸化過程を必要とせず、酸化力のあるホール輸送材料ドーパントとSn²⁺カチオンの間の不要な反応が緩和されます。

ペロブスカイトーペロブスカイトタンデム太陽電池

太陽光スペクトルの広い領域でペロブスカイト材料のバンドギャップ最適化に成功すれば、ペロブスカイトーペロブスカイトタンデム太陽電池を開発することが可能です。タンデム型のコンセプトは、他のすべてのタンデム型太陽電池と同様に単に超高効率を得ることが魅力的なだけでなく、どちらのセルも溶液法で作製できるため、コストを著しく低減できる点にあります。現在、全てのペロブスカイトベースのタンデム型太陽電池は、2端子型か4端子型の構造で、溶液法が気

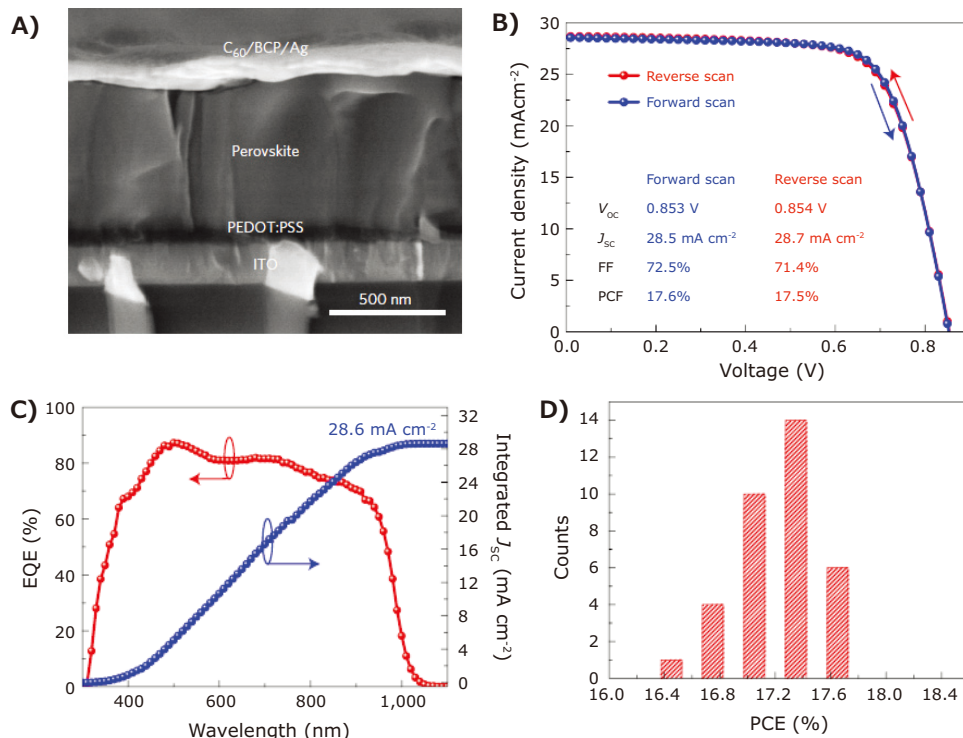


図2 (FASnI₃)_{0.6}(MAPbI₃)_{0.4}ローバンドギャップ太陽電池。A) 太陽電池の断面SEM像。B) 1 sunでの光照射におけるJ-V曲線。C) 外部量子効率と積算して求めたJ_{sc}。D) 35個のペロブスカイト太陽電池の電力変換効率のヒストグラム。許可を得て転載 (copyright 2017 Macmillan Publishers Limited.)。

表2 ローバンドギャップペロブスカイト太陽電池の特性

Composition of Absorbers	Estimated Bandgap (eV)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	References
MASnI ₃	1.3	0.68	16.3	0.48	5.23	12
CsSnI ₃	1.3	0.24	22.7	0.37	2.02	14
FASnI ₃	1.41	0.24	24.4	0.36	2.1	15
FASnI ₃	1.41	0.32	23.7	0.63	4.8	16
MAPb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	1.18	0.32	19.9	0.37	2.37	23
MAPb _{0.75} Sn _{0.25} I ₃	1.35	0.82	22.4	0.78	14.3	17
FA _{0.75} Cs _{0.25} Sn _{0.5} Pb _{0.5} I ₃	1.2	0.74	26.7	0.71	14.1	18
(FASnI ₃) _{0.6} (MAPbI ₃) _{0.4}	1.2	0.8	26.9	0.71	15.1	19
(FASnI ₃) _{0.6} (MAPbI ₃) _{0.4}	1.25	0.85	28.7	0.71	17.5	20

相堆積法を用いて作製されています (図3A)。Liらは、理想的ではないペロブスカイト光吸収体の組合せを用いて、2.3 eVのバンドギャップをもつMAPbBr₃/carbon nanotubesトップセルと1.55 eVのバンドギャップをもつMAPbI₃ボトムセルから成る4端子型ペロブスカイトーペロブスカイトタンデム太陽電池の実証を行いました²⁴。このタンデム型デバイスの効率はわずか9.5%で、MAPbI₃ボトムセル単独の時よりも低い効率です。その後、同年に、Heoらが直列2端子型のMAPbBr₃-MAPbI₃タンデム太陽電池をラミネート法で作製しました²⁵。トップとボトムのペロブスカイト太陽電池を同時にラミネートするため、厚い(およそ2 μm)ホール輸送材料(例えば、PTAAまたはP3HT)が使用されました。このデバイスは、2.25 Vの高いV_{oc}を示しましたが、低い曲線因子(約0.56)と有ってはならない光吸収が原因となり、電力変換効率が10.4%までしか向上しませんでした。低い曲線因子は、ラミネート法ではトップセ

ルとボトムセルの間に均一で連続的なコンタクトを形成できなかったことを示唆します。近年、安定したSn-Pbベースのローバンドギャップペロブスカイトの作製の成功に伴い、Yangらは、全ペロブスカイト4端子タンデム太陽電池を作製し、19.08%の効率が得られることを実証しました。この研究では、不運にもトップセルの1.55 eVのバンドギャップをもつMAPbI₃光吸収体と、1.33 eVのバンドギャップをもつボトムセルとで、光吸収エネルギー帯が大きく重なっています¹⁷。

ペロブスカイトーペロブスカイトベースのタンデム型太陽電池の潜在能力を全て発揮させるには、トップおよびボトムセルのバンドギャップを適切に組み合わせる必要があります。この最終目標に向けて、Eperonらは、理想的なバンドギャップの組合せで、ペロブスカイトーペロブスカイトタンデム太陽電池におけるブレイクスルーを達成しました¹⁸。この研究では、約1.8 eVのバンドギャップをもつトップセルを

$\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ で作製しました。FAとCsの混合により、前述の通り、Brの組成比が高いにもかかわらず、ペロブスカイトの安定性が劇的に改善されました。ボトムセルには、1.2 eVのバンドギャップをもつ、新しい組成のSn-Pb合金ペロブスカイトを用いました。ペロブスカイトーペロブスカイトタンデム太陽電池を作製する際の課題の一つに、ボトムペロブスカイトセルを載せる時にトップペロブスカイトセルへダメージを与えないことがあります。理想的な状態では、ボトムセルを積層するために使われる溶媒が、トップセルを劣化させないような溶媒 (orthogonal solvent、直交溶媒) である必要があります。しかし、標準的なペロブスカイト化合物は、わずか数種の共通した溶媒にしか十分に溶解しないため、現在のところこの手法を用いることはできません。この問題に取り組むために、彼らは、1.8 eVのバンドギャップのトップペロブスカイトセルの上に200 nmの厚さのITO層をコートすることにより、下層のトップセルを溶媒から効果的に保護できることを実証しました (図3B)。この緻密なITO層は、電子的にトップセルとボトムセルを接触させる効果的な再結合層としても働きます。このITO再結合層を用いた2端子型タンデム太陽電池では、17.0%の高い安定化電力変換効率、1.66 Vの開放電圧と14.5 mA/cm²の短絡電流を達成しました (図3C)。さらに、トップセルのバンドギャップを最適化し、1.6 eVのバンドギャップの $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ トップセルと1.2 eVのバンドギャップのボトムセルを用い、全電力変換効率が20.3%の4端子型太陽電池を構築しています。

タンデム型太陽電池の作製において、ボトムペロブスカイトセルを成長させる際のトップペロブスカイトセルのダメージを防ぐもう一つの方法として、気相堆積法があります。最近の研究では、Forgácsらが、異なる相補的なバンドギャップをもつ2種類のペロブスカイト光吸収体 (表面側セルに~2 eVのバンドギャップの $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.3}\text{Br}_{0.7})_3$ 、裏面側セルに標準的な~1.6 eVのバンドギャップの MAPbI_3) を用いた高効率モノリシックタンデム型太陽電池を発表しています (図3D、E)²⁶。この積層構造を作製するために、ワイドバンドギャップのペロブスカイト層を溶液法により最初に堆積し、次にタンデム型太陽電池に必要な残りの材料を加熱蒸着法により堆積します。透明導電膜 (TCO: transparent conducting oxide) ベースの透明な材料を用いたセル間の接合機構の代わりに、ドーパされた有機半導体ベースのp-n接合 (p-doped TaTm:F₆-TCNNQ (40 nm)/n-doped C₆₀:PhIm (40 nm)) が、2つのペロブスカイトセルを接続する効果的な再結合層として使われています。タンデム型太陽電池で理想的ではないバンドギャップを用いているにもかかわらず、モノリシックの2端子型タンデム太陽電池での最高記録となる18%もの効率を達成しました。ペロブスカイトのみを用いたタンデム型太陽電池の光電変換性能を、表3にまとめました。

現在、ペロブスカイトーペロブスカイト4端子タンデム太陽電池の最高効率、Zhao²⁰が実証した21.2%で、安定化電力変換効率は21.0%でした。しかし、ワイドバンドギャップペロブスカイト太陽電池は、バンドギャップが約1.6 eVの $\text{FA}_{0.3}\text{MA}_{0.7}\text{PbI}_3$ ペロブスカイト光吸収体しか使用していません。

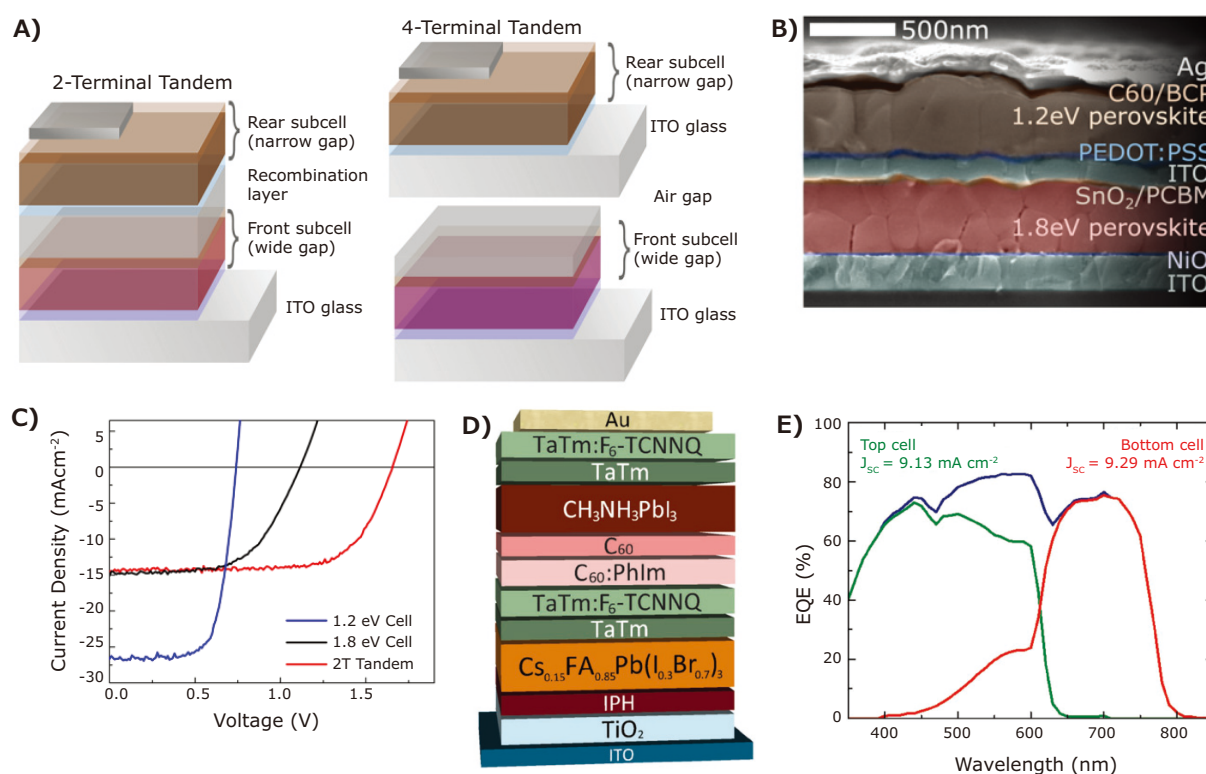


図3 ペロブスカイトーペロブスカイトタンデム型太陽電池。A) 2端子型と4端子型タンデム太陽電池のモデル図。B) 2端子型ペロブスカイトーペロブスカイトタンデム太陽電池の断面SEM像。C) 2端子型太陽電池のJ-V曲線¹⁸。D) 気相堆積法により作製した2端子型ペロブスカイトーペロブスカイトタンデム型太陽電池のモデル図²⁶。許可を得て転載 (A - C copyright 2016 AAAS; D - E copyright 2017 Wiely-VCH.)。

この結果、ワイドバンドギャップセルは、タンデム型太陽電池の約3%分の効率にしか寄与していません。このタンデム構成では、トップセルは一般的なFTO/SnO₂/C₆₀-SAM/FA_{0.3}MA_{0.7}PbI₃/Spiro-MeTAD/MoO_x(10 nm)/Au(8.5 nm)/MoO_x(10 nm)のn-i-p構造です。最初の10 nmのMoO_x層は、ホールバッファ層としてや、金を堆積する際に濡れるようにするための層(濡れ層)として働きます。このMoO_x層は、金薄膜の成長メカニズムを改善し、孤立したアイランド構造を形成せずに8.5 nmの厚さの極薄金層を堆積できるようにします。2番目のMoO_x層は、トップセルの透明度向上を目指し、半透明電極の光散乱特性を調整するための誘電体-金属-誘電体の積層構造を形成するために採用されました。最高記録をもつ4端子型タンデム太陽電池であっても、ボトムセルと最適なマッチングがとれるほどトップセルのバンドギャップが大きくないため、性能は限界まで達していません。さらなる電力変換効率の向上に向け、より大きいバンドギャップ(約1.7~1.9 eV)をもつ効果的なトップセルとより透明な導電性電極の開発が期待されています。

おわりに

有機-無機ハライド化合物ペロブスカイトは、超高効率タンデム薄膜太陽電池用の材料として大きな可能性を秘めています。近年、いくつかのブレークスルーがワイドバンドギャップのみならずローバンドギャップのペロブスカイト光吸収体を用いた単接合太陽電池で報告されています。これらの進歩と、透明なトップコンタクトと接続層の実現が成功したことにより、2端子型で18%、4端子型で21%の電力変換効率をもつペロブスカイトーペロブスカイトタンデム型太陽電池が実証されました。これらの効率は、ペロブスカイトのトップセルとボトムセルのバンドギャップの組合せが理想的でないにもかかわらず、得られたものです。また、これら研究成果は、ペロブスカイトタンデム型が実効性のあるアプローチであることを示唆する有望な結果であり、タンデム構造を有するペロブスカイト太陽電池の性能をより向上させ

るための研究領域を明らかにするものでもありました。今後も、ローバンドギャップ(1.1~1.3 eV)とワイドバンドギャップ(1.7~1.9 eV)の開発と同様に、電子的かつ光学的にトップセルとボトムセルを結び付けるような接続層についても、以下に示すような継続的な研究および進歩が求められます。(1)ローバンドギャップペロブスカイトに対しては、Sn-Pbベースのペロブスカイトのキャリア寿命の増加と欠陥密度の低減の研究に焦点を当てるべきです。現状では、近赤外波長領域(約700~900 nmとそれより長波長)の外部量子効率(EQE: external quantum efficiency)は、理想的な値ではありません。顕著な再結合損失のない電荷輸送距離の増加は、長波長領域での外部量子効率を増加させるものと期待されます。電荷の再結合(界面、バルク、粒界などで)の減少は、トップセルとボトムセルをモノリシックに積層した際の光電流損失をある程度、補うことができます。さらに、ペロブスカイトのプロセス温度を下げることにより、下側のセルの劣化回避の手助けになります。(2)ワイドバンドギャップペロブスカイトでは、1.7 eV程度のバンドギャップをもつ材料の開発が、近年、非常に成功しています。したがって、トップセルとボトムセルの組合せの自由度を上げるために、約1.8~1.9 eVのバンドギャップ領域を目指す必要があります。バンドギャップと比較した電圧低下の値は、ワイドバンドギャップペロブスカイト太陽電池では、いまだに非常に大きく、タンデム型太陽電池の電力出力を改善するために、開放起電圧損失の低減に特に注力する必要があります。(3)効率的な接続層は、良好な透明度(90%を超える透過率)と電気伝導性(10-100 Ω/sq)を併せ持つ透明電極です。エネルギー準位マッチング、優れた接着性そして良好な化学的安定性が、透明電極の鍵となる判断基準となります。さらに、この多機能層には、ボトムセルを堆積する際に下層のペロブスカイトセルの劣化を防止する堅牢さも必要です。これら領域での進歩があれば、ペロブスカイトを用いたタンデム太陽電池は、近い将来、効率がShockley-Queisser限界に近づくかこれを超えて、実用化されるでしょう。

表3 様々なトップセルとボトムセルの組合せを用いた全ペロブスカイトタンデム型太陽電池の光電変換特性

Top	Bottom	Type	Interlayer		J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%) ^a	Reference
MAPbBr ₃	MAPbI ₃	4-T		Top	5.75	1.24	0.61	4.33	24
				Bottom	7.02	1.02	0.72	5.13	
				Tandem				9.46	
MAPbI ₃	MA _{0.5} FA _{0.5} Pb _{0.75} Sn _{0.25} I ₃	4-T		Top	16.69	1.08	0.75	13.52	17
				Bottom	9.14	0.76	0.8	5.56	
				Tandem				19.08	
FA _{0.83} Cs _{0.17} Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃	FA _{0.75} Cs _{0.25} Sn _{0.5} Pb _{0.5} I ₃	4-T	SnO ₂ /ITO/ PEDOT:PSS	Top	20.3	0.97	0.79	15.7	18
				Bottom	7.9	0.74	0.73	4.4	
				Tandem				20.1	
FA _{0.3} MA _{0.7} PbI ₃	(FASnI ₃) _{0.6} (MAPbI ₃) _{0.4}	4-T		Top	20.1	1.141	0.8	18.3	20
				Bottom	4.8	0.808	0.74	2.9	
				Tandem				21.2	
MAPbBr ₃	MAPbI ₃	2-T	PTAA/ PCBM	Tandem	8.3	2.25	0.56	10.4	25
FA _{0.83} Cs _{0.17} Pb(I _{0.5} Br _{0.5}) ₃	FA _{0.75} Cs _{0.25} Sn _{0.5} Pb _{0.5} I ₃	2-T	SnO ₂ /ITO/ PEDOT:PSS	Tandem	14.5	1.66	0.7	16.9	18
Cs _{0.15} FA _{0.85} Pb(I _{0.3} Br _{0.7}) ₃	MAPbI ₃	2-T	TaTm/TaTm:F ₆ -TCNQ/ C ₆₀ :PhIm/C ₆₀	Tandem	9.83	2.29	0.8	18.1	26
MA _{0.9} Cs _{0.1} Pb(I _{0.6} Br _{0.4}) ₃	MAPb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	2-T	C ₆₀ /Bis-C ₆₀ /ITO/ PEDOT:PSS	Tandem	12.7	1.98	0.73	18.4	27

Acknowledgements

We acknowledge the support by the hybrid perovskite solar cell program of the National Center for Photovoltaics funded by the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Solar Energy Technologies Office. The work at the National Renewable Energy Laboratory is supported by the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC36-08-GO28308.

References

- (1) Kurtz, S. R.; Faine, P.; Olson, J. M. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68* (4), 1890-1895.
- (2) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1764-1769.
- (3) Zhao, Y.; Zhu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (35), 12241-12244.
- (4) Bi, C.; Yuan, Y.; Fang, Y.; Huang, J. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (6), 1401616.
- (5) McMeekin, D. P.; Sadoughi, G.; Rehman, W.; Eperon, G. E.; Saliba, M.; Snaith, H. J.; et al. *Science* **2016**, *351* (6269), 151-155.
- (6) Rehman, W.; McMeekin, D. P.; Patel, J. B.; Milot, R. L.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 361-369.
- (7) Yu, Y.; Wang, C.; Grice, C. R.; Shrestha, N.; Zhao, D.; Liao, W.; et al. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (5), 1177-1182.
- (8) Lin, Y.; Chen, B.; Zhao, F.; Zheng, X.; Deng, Y.; Shao, Y.; Fang, Y.; Bai, Y.; Wang, C.; Huang, J. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (26), 1700607.
- (9) Zhu, W.; Bao, C.; Li, F.; Zhou, X.; Yang, J.; Yu, T.; Zou, Z. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (2), 304-307.
- (10) Zhou, Y.; Yang, M.; Game, O. S.; Wu, W.; Kwun, J.; Strauss, M. A.; Yan, Y.; Huang, J.; Zhu, K.; Padture, N. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (3), 2232-2237.
- (11) Yang, Z.; Rajagopal, A.; Jo, S. B.; Chueh, C. C.; Williams, S.; Huang, C. C.; Katahara, J. K.; Hillhouse, H. W.; Jen, A. K. *Nano Lett.* **2016**, *16* (12), 7739-7747.
- (12) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. *Nat. Photon.* **2014**, *8* (6), 489-494.
- (13) Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Snaith, H. J.; et al. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (9), 3061-3068.
- (14) Kumar, M. H.; Dharani, S.; Leong, W. L.; Graetzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Mathews, N.; et al. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (41), 7122-7127.
- (15) Koh, T. M.; Krishnamoorthy, T.; Yantara, N.; Shi, C.; Leong, W. L.; Boix, P. P.; Grimsdale, A. C.; Mhaisalkar, S. G.; Mathews, N. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (29), 14996-15000.
- (16) Lee, S. J.; Shin, S. S.; Kim, Y. C.; Kim, D.; Ahn, T. K.; Noh, J. H.; Seo, J.; Seok, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (12), 3974-3977.
- (17) Yang, Z.; Rajagopal, A.; Chueh, C. C.; Jo, S. B.; Liu, B.; Zhao, T.; Jen, A. K. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (40), 8990-8997.
- (18) Eperon, G. E.; Leijtens, T.; Bush, K. A.; Prasanna, R.; Green, T.; Snaith, H. J.; et al. *Science* **2016**, *354* (6314), 861-865.
- (19) Liao, W.; Zhao, D.; Yu, Y.; Shrestha, N.; Ghimire, K.; Grice, C. R.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (38), 12360-12363.
- (20) Zhao, D.; Yu, Y.; Wang, C.; Liao, W.; Shrestha, N.; Grice, C. R.; et al. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17018.
- (21) Umari, P.; Mosconi, E.; De Angelis, F. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4467.
- (22) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Chang, R. P.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (22), 8094-12369.
- (23) Ogomi, Y.; Morita, A.; Tsukamoto, S.; Saito, T.; Fujikawa, N.; Shen, Q.; Toyoda, T.; Yoshino, K.; Pandey, S. S.; Ma, T.; Hayase, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (6), 1004-1011.
- (24) Li, Z.; Boix, P. P.; Xing, G.; Fu, K.; Kulkarni, S. A.; Batabyal, S. K.; Xu, W.; Cao, A.; Sum, T. C.; Mathews, N.; Wong, L. H. *Nanoscale* **2016**, *8* (12), 6352-6360.
- (25) Heo, J. H.; Im, S. H. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (25), 5121-5125.
- (26) Forgács, D.; Gil-Escrig, L.; Pérez-Del-Rey, D.; Momblona, C.; Werner, J.; Niesen, B.; Ballif, C.; Sessolo, M.; Bolink, H. J. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (8), 1602121.
- (27) Rajagopal, A.; Yang, Z.; Jo, S. B.; Braly, I. L.; Liang, P.-W.; Hillhouse, H. W.; Jen, A. K. *Y. Adv. Mater.* **2017**, *29* (34) 1702140.

ペロブスカイト太陽電池用材料

最新製品情報は、Aldrich.com/psc-jp をご覧ください。

Organohalide Materials

Name	Composition	Form	Purity (%)	カタログ番号
Acetamidinium iodide	C ₂ H ₇ IN ₂	powder	98	805971-5G 805971-25G
Benzylammonium bromide	C ₇ H ₁₀ BrN	powder or crystals	≥98	900885-5G 900885-25G
Benzylammonium iodide	C ₇ H ₁₀ IN	powder	98	806196-5G 806196-25G
<i>n</i> -Butylammonium bromide	C ₄ H ₁₂ BrN	powder	≥98	900817-10G 900817-25G
<i>t</i> -Butylammonium bromide	C ₄ H ₁₂ BrN	powder	≥98	900827-10G 900827-25G
<i>i</i> -Butylammonium bromide	C ₄ H ₁₂ BrN	powder	≥98	900869-10G 900869-25G
<i>n</i> -Butylammonium iodide	C ₄ H ₁₂ IN	powder	98	805874-5G 805874-25G
<i>t</i> -Butylammonium iodide	C ₄ H ₁₂ IN	powder	98	806102-5G 806102-25G
<i>i</i> -Butylammonium iodide	C ₄ H ₁₂ IN	powder	98	805866-5G 805866-25G
Diethylammonium bromide	C ₄ H ₁₁ N · HBr	powder	≥98	900840-10G 900840-25G
Diethylammonium iodide	C ₄ H ₁₂ IN	powder	98	806188-5G 806188-25G
Dimethylammonium bromide	C ₂ H ₈ BrN	powder	≥98	900872-25G 900872-10G
Dimethylammonium iodide	C ₂ H ₈ IN	powder	98	805831-5G 805831-25G
Ethane-1,2-diammonium bromide	C ₂ H ₁₀ Br ₂ N ₂	powder	≥98	900833-5G 900833-25G
Ethane-1,2-diammonium iodide	C ₂ H ₈ N ₂ · 2HI	powder	≥98	900852-5G 900852-25G
Ethylammonium bromide	C ₂ H ₈ BrN	powder	≥98	900868-10G 900868-25G
Ethylammonium Iodide	C ₂ H ₈ IN	powder	98	805823-5G 805823-25G
Formamidinium bromide	CH ₃ BrN ₂	powder	≥98	900835-25G 900835-5G
	CH ₃ BrN ₂	crystals	≥99	901437-10G

Name	Composition	Form	Purity (%)	カタログ番号
Formamidinium iodide	CH ₅ IN ₂	powder	≥99	901436-10G
	CH ₅ IN ₂	powder	≥98, H-NMR	806048-5G 806048-25G
Guanidinium bromide	CH ₆ BrN ₃	powder	≥98	900839-10G 900839-25G
	CH ₆ BrN ₃	powder	≥99	901452-10G
Guanidinium iodide	CH ₆ IN ₃	powder	≥99	806056-5G 806056-25G
	CH ₆ IN ₃	powder	≥99	901450-10G
Imidazolium bromide	C ₃ H ₄ N ₂ · HBr	powder	≥98	900821-5G 900821-25G
	C ₃ H ₅ IN ₂	powder	98	805963-5G 805963-25G
Methylammonium bromide	CH ₆ BrN	powder	98	806498-25G
	CH ₆ BrN	powder	≥99	901435-10G
	CH ₃ NH ₂ · HBr	powder	98	793507-5G
Methylammonium bromide solution	CH ₃ NH ₂ · HBr	0.18 M in 2-propanol	-	808407-50ML
Methylammonium chlorodiodoplumbate(II) precursor solution	CH ₆ NCI ₂ Pb	liquid	-	809039-25G
Methylammonium iodide	CH ₃ NH ₂ · HI	powder	98	793493-5G
	CH ₃ NH ₂ · HI	powder	-	806390-25G
	CH ₆ IN	crystals	≥99	901434-10G
Methylammonium triiodoplumbate(II) precursor solution	[CH ₃ NH ₃] ⁺ [PbI ₃] ⁻	40 wt. % in DMF	-	793833-5ML
Phenethylammonium bromide	C ₈ H ₁₂ BrN	crystals	≥98	900829-10G 900829-25G
	C ₈ H ₁₂ IN	powder	98	805904-25G
Phenylammonium bromide	C ₆ H ₆ BrN	powder or crystals	≥98	900828-10G 900828-25G
	C ₆ H ₆ IN	powder	≥98, H-NMR	805912-5G 805912-25G
Propane-1,3-diammonium bromide	C ₃ H ₁₂ Br ₂ N ₂	powder	≥98	900834-5G 900834-25G
	C ₃ H ₁₂ I ₂ N ₂	powder	≥98	900832-5G 900832-25G
<i>n</i> -Propylammonium bromide	C ₃ H ₁₀ BrN	flakes	≥98	900819-10G 900819-25G
<i>i</i> -Propylammonium bromide	C ₃ H ₁₀ BrN	crystals	≥98	900816-25G 900816-10G
<i>n</i> -Propylammonium iodide	C ₃ H ₁₀ IN	powder	-	805858-5G 805858-25G
	C ₃ H ₁₀ IN	powder	98	805882-5G 805882-25G

Lead Halides

Name	Composition	Form	Purity (%)	カタログ番号
Lead(II) bromide	PbBr ₂	powder	99.999 trace metals basis	398853-5G
	PbBr ₂	powder	≥98	211141-100G 211141-500G
Lead(II) chloride	PbCl ₂	beads	99.999	449865-5G
	PbCl ₂	powder and chunks	99.999 trace metals basis	203572-10G 203572-50G
	PbCl ₂	powder	98	268690-5G 268690-250G 268690-1KG
Lead(II) iodide	PbI ₂	beads	99.999 trace metals basis	554359-5G
	PbI ₂	solid	99.999 trace metals basis	203602-50G
	PbI ₂	powder	99	211168-50G
Lead(II) iodide solution	PbI ₂	0.55 M in DMF	-	795550-10ML

Tin Halides

Name	Composition	Form	Purity (%)	カタログ番号
Tin(II) iodide	SnI ₂	powder	99.999% trace metals basis	466352-1G
Tin(II) iodide	SnI ₂	beads	99.99% trace metals basis	409308-5G
Tin(II) chloride	SnCl ₂	anhydrous, powder	≥99.99% trace metals basis	452335-1G 452335-5G

Cesium Halides

Name	Composition	Form	Purity (%)	カタログ番号
Cesium bromide	CsBr	anhydrous, beads	99.999% trace metals basis	429392-1G 429392-10G
Cesium chloride	CsCl	anhydrous, beads	99.999% trace metals basis	449733-5G 449733-25G
Cesium iodide	CsI	anhydrous, beads	99.999% trace metals basis	429384-10G

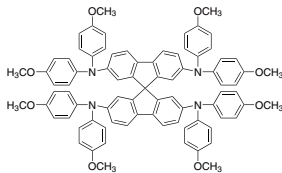
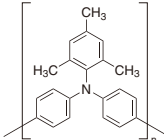
酸化チタンナノ材料

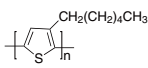
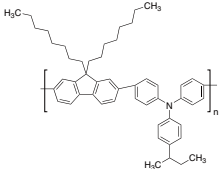
最新製品リストは、[Aldrich.com/titaniasupport](https://www.aldrich.com/titaniasupport) をご覧ください。

Name	Description	Purity (%)	Form	カタログ番号
Titanium dioxide	particle size 18 - 20 nm (BET) spec. surface area 60-70 m ² /g (BET)	>95 (anatase(XRD))	paste (nanocrystalline colloid)	798525-25G
	particle size 18 - 20 nm (BET) spec. surface area 75-90 m ² /g (BET)	-	paste (nanocrystalline colloid)	798509-25G
	particle size 22 nm & >150 nm (BET), spec. - surface area 50-60 m ² /g (BET)	-	paste (nanocrystalline colloid)	798517-25G
	particle size 22 - 25 nm (BET) spec. surface area 65-75 m ² /g (BET)	>95 (anatase (XRD))	paste (nanocrystalline colloid)	798495-25G
	average diameter 25 nm	-	nanotubes powder	799289-500MG
Titanium(IV) oxide	primary particle size 21 nm (TEM), surface area 35-65 m ² /g (BET)	≥99.5 trace metals basis	nanopowder	718467-100G
Titanium(IV) oxide, anatase	particle size <25 nm, spec. surface area 45-55 m ² /g	99.7 trace metals basis	nanopowder	637254-50G 637254-100G 637254-500G
Titanium(IV) oxide, rutile	particle size <100 nm, spec. surface area 50 m ² /g	99.5 trace metals basis	nanopowder	637262-25G 637262-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	particle size <100 nm (BET) particle size <50 nm (XRD)	99.5 trace metals basis	nanopowder	634662-25G 634662-100G
	particle size <250 nm (DLS), BET surf. area 50 m ² /g (BET surface area of starting nanopowder)	99.9 trace metals basis	nanoparticle paste	700355-25G
	particle size <150 nm (volume distribution, DLS)	99.5 trace metals basis	dispersion nanoparticles	700347-25G 700347-100G
	particle size <100 nm	99.9 trace metals basis	dispersion nanoparticles	700339-100G

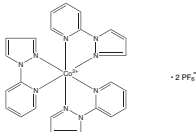
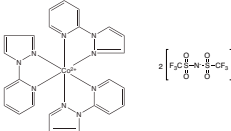
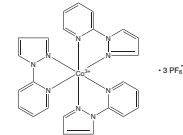
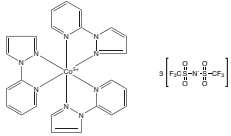
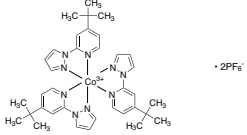
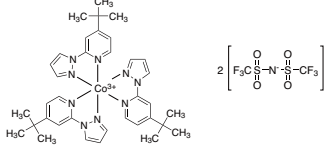
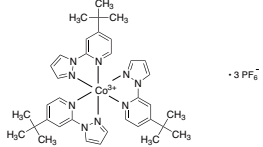
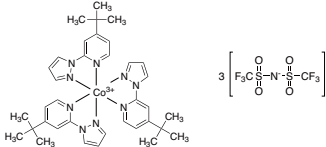
ホール輸送材料 (HTM)

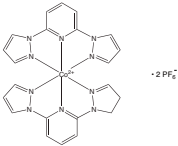
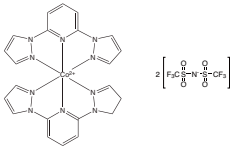
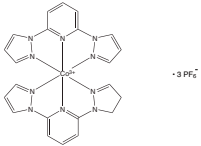
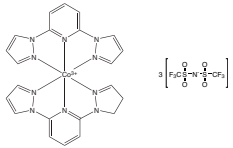
最新製品リストは、[Aldrich.com/htm](https://www.aldrich.com/htm) をご覧ください。

Name	Structure	Purity (%) / Molecular Weight	カタログ番号
Spiro-MeOTAD		99, HPLC	792071-1G 792071-5G
PTAA		average M _n 7,000-10,000 (GPC)	702471-100MG 702471-1G

Name	Structure	Purity (%) / Molecular Weight	カタログ番号
Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)		average M_w 20,000-45,000	900563-5G 900563-1G
		average M_w 50,000-75,000	900550-1G 900550-5G
		average M_w 85,000-100,000	900549-1G
		average M_w 50,000-100,000	445703-1G
TFB		average M_w >30,000 by GPC	901101-250MG 901101-1G

コバルトドーパント

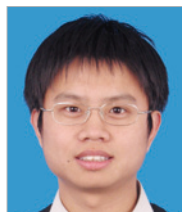
Name	Structure	Purity (%)	カタログ番号
FK 102 Co(II) PF ₆ salt		98	805238-5G
FK 102 Co(II) TFSI salt		98	805246-5G
FK 102 Co(III) PF ₆ salt		>98	805254-5G
FK 102 Co(III) TFSI salt		98	805203-5G
FK 209 Co(II) PF ₆ salt		98	805378-5G
FK 209 Co(II) TFSI salt		98	805386-5G
FK 209 Co(III) PF ₆ salt		98	805408-5G
FK 209 Co(III) TFSI salt		98	805394-5G

Name	Structure	Purity (%)	カタログ番号
FK 269 Co(II) PF ₆ salt		98	805548-5G
FK 269 Co(II) TFSI salt		98	805815-5G
FK 269 Co(III) PF ₆ salt		98	805521-5G
FK 269 Co(III) TFSI salt		98	805807-5G

FTO透明導電性基板

Surface Resistivity (Ω/sq)	Haze (%)	Transmittance (% visible)	L × W × D (mm)	カタログ番号
~7	5	80-82	50 × 50 × 2.2	735140-5EA
			100 × 100 × 2.3	735159-5EA
			300 × 300 × 2	735167-1EA
~8	12	80-81.5	50 × 50 × 3	735175-5EA
			100 × 100 × 3	735183-5EA
			300 × 300 × 3.2	735191-1EA
~10	1	83	50 × 50 × 3	735205-5EA
			100 × 100 × 3	735213-5EA
			300 × 300 × 3	735221-1EA
~13	≤0.74	82-84.5	50 × 50 × 2.2	735248-5EA
			100 × 100 × 2.2	735256-5EA
			300 × 300 × 2.3	735264-1EA

ディスプレイ用ハライドペロブスカイト量子ドットの合成法



Qingchao Zhou, Feng Zhang, and Haizheng Zhong*

School of Materials Science & Engineering, Beijing
Institute of Technology, Beijing, 100081, China
*Email: hzzhong@bit.edu.cn

はじめに

コロイド状量子ドット (QD: Quantum Dot) は溶液処理が可能な発光材料で、高い光品質の発光ダイオード (LED: light emitting diode) の実現が可能です。この量子ドットを用いたLED (QD-LED) は、先進的な固体照明やフラットパネルディスプレイに不可欠な構成要素になっています¹。30年以上の開発期間を経て、現在では、中国TCL (Xess X1) と韓国Samsung (SUHD) の商用液晶ディスプレイ (LCD: liquid crystal display) TVや中国BOEのELディスプレイ試作機 (SID 2017) において、CdSeやInP量子ドットが使用されるようになっていきます。しかし、高いコストや信頼性がまだ確立していないことで、大規模な商業化に至っていません。このギャップを埋めるため、新しい手法の開発に強い関心が集まっています。QD-LEDは、ダウンコンバージョンのフォトルミネッセンス (PL: photoluminescence) または電気を光に変換するエレクトロルミネッセンス (EL: electroluminescence) のいずれかの機構を利用しています^{2,3}。ハライドペロブスカイト (ABX_3 , $A = Cs^+$, $CH_3NH_3^+$ (MA: メチルアンモニウム) または $CH_2(NH_2)_2^+$ (FA: ホルムアミジニウム)、および $X = Br, Cl$, または I) の量子ドット (ナノ結晶) は、高いPL特性、低い製造コスト、および発色性能の向上などの非常に優れた特徴を示すことから⁴⁻⁶、ディスプレイ技術用発光材料の有望な候補と考えられています⁷⁻¹⁰。

図1に示すように、ペロブスカイト量子ドットの開発は、meso- Al_2O_3 に埋め込まれたナノサイズペロブスカイトにおけるPL発光の増幅が見られた2012年に遡ります¹¹。発光性の強いコロイド状ペロブスカイト量子ドットが2015年に初めて報告されて以降、このトピックに関する論文数は指数関数的に増加しています^{9,10,12}。この3年の間に、高品質材料を作製するための新しい方法が開発されたことで発光デバイスの開発スピードが高まり、ペロブスカイト量子ドットの作製に関して大きな進歩が達成されています。開発が進んでいるCdSeやInP量子ドットと比較しても、ペロブスカイト量子ドットの色変換フィルムを使ったLCDの試作品は優れた発色性能と、より改善された発光効率 (120% NTSC, 109 lm/W) を示し、高性能LCDパネルを可能にしています (図2B)¹³。一方、ペロブスカイト量子ドットを使用したELデバイスの性能は他の従来型量子ドットを使用したデバイスの性能に近づいており、フレキシブルディスプレイ用途でも有望視されています (図2A)¹⁴。ペロブスカイト量子ドットの用途開発には、制御可能な高品質ペロブスカイト量子ドットの合成法が不可欠です。本レビューでは、最先端ペロブスカイト量子ドットの合成法をいくつか紹介し、ディスプレイ用途に向けた最近の進捗を紹介します。

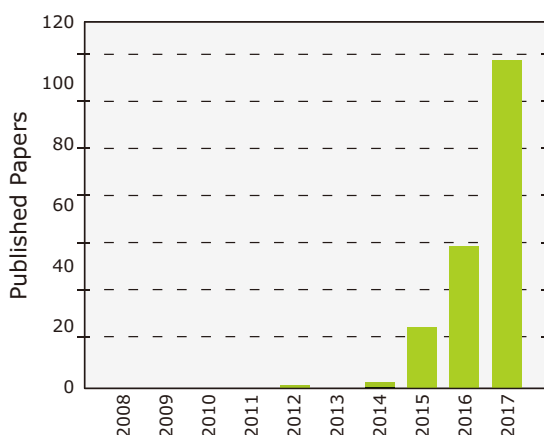


図1 ペロブスカイト量子ドットに関する論文数の推移。Web of Scienceデータベースを使用して「title = (perovskite quantum dots) or title = (perovskite nanocrystal)」で検索。

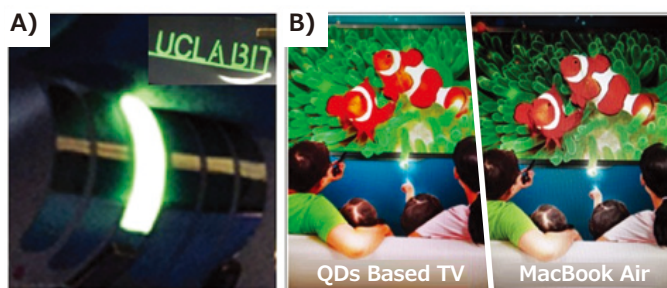


図2 A) ペロブスカイト量子ドットを使用したフレキシブルLEDおよび略語「UCLA & BIT」を表示したデバイスの画像。B) ペロブスカイト量子ドットを使用した高性能LCDスクリーン (左) とMacBookのLCDスクリーン (右) の比較。

ホットインジェクション法

ホットインジェクション法は、CdSe量子ドットのコロイド合成法に最初に導入された方法で、それ以降、多様なコロイド状ナノ粒子の合成に広く適用されています^{15,16}。この方法を使用すると、高温で前駆体を過飽和溶液へ急速に投入することで、コロイド状ペロブスカイトナノ結晶を作製できます^{9,17-19}。2014年、Schmidtらは $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2\text{Br}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と PbBr_2 を80°Cで混合して $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ コロイド状ナノ粒子を調製したことを初めて報告しました¹²。しかし、得られた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子の発光量子収率(PLQY: PL quantum yield)は約20%にとどまり、コロイド溶液中の分散度も高くありませんでした。その後、著者らは最適化によりPLQYを87%まで大幅に向上させており²⁰、Kovalenkoらも、ホットインジェクション法を使用して完全に無機化合物である CsPbX_3 量子ドットを作製し、約90%とさらに高いPLQYを達成しました⁹。彼らは、 PbX_2 材料(PbI_2 、 PbBr_2 、 PbCl_2 またはこれら混合物)をオレイルアミン(OLA: oleylamine)およびオレイン酸(OA: oleic acid)とともに、1-オクタデセン(ODE: 1-octadecene)に溶解して使用しました⁹。Cs-オレイン酸塩前駆体を140~200°Cの高温で投入すると、調節可能な発光スペクトルと最大90%のPLQYを有する、高い発光性のコロイド状 CsPbX_3 量子ドットの核生成と結晶成長が開始します(図3B)。ただし、ホットインジェクション法で合成した CsPbX_3 量子ドットはコロイド安定性に乏しく、未処理の溶液からは急速に沈殿します。この問題を解決するため、Yassitepeらは表面配位子としてOAを用いたアミンフリーの方法を開発し、コロイド安定性を改善してELデバイスの性能を向上させました²¹。Protesescuらは、 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2^+$ オレイン酸塩とCs-オレイン酸塩を混合した前駆体を注入することで、 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2^+$ がドープされた CsPbI_3 量子ドットを作製しました²²。Rogachらをはじめとする他のグループは、異なる無機配位子を探索しており、シルセスキオキサン(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)による CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Br}$ または I)の表面保護について報告しています²³。

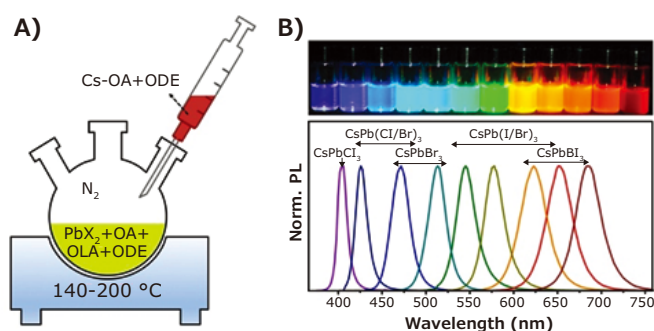


図3 A) ペロブスカイトQD/NC (nanocrystal) のホットインジェクション合成の概略図。B) トルエン中のペロブスカイトQD/NCにUVランプ($\lambda=365$ nm)を照射したときの外観および対応するPLスペクトル⁹。許可を得て転載(copyright 2015 American Chemical Society)。

小規模な合成法としては、ホットインジェクション法は無機ハロゲン化 CsPbX_3 量子ドットや対応する1次元ナノワイヤの作製に効果的な方法です²⁴。しかし、不活性条件下での反応や前駆体を局所的に投入することによる制約など、いくつかの複雑な工程を要することから、大規模合成はまだ限定されています。

配位子支援再沈殿法

溶媒の混合による再沈殿は、有機ナノ粒子やポリマーナノ粒子を調製する簡便な方法です²⁵⁻²⁷。ハイブリッドペロブスカイトは多くの極性溶媒に溶解しますが、非極性溶媒には不溶です。我々のグループでは、トルエンと N,N -ジメチルホルムアミド(DMF)の混和性の違いを利用し、長鎖有機配位子を用いた溶媒混合によりペロブスカイト量子ドットを作製する配位子支援再沈殿法(LARP: Ligand Assisted Reprecipitation)を実証しました¹⁰。図4AにLARP法の概略を示します。代表的な $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 量子ドットの合成では、前駆体溶液(PbX_2 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、 n -オクチルアミン、およびOA)をトルエン中に滴下します。その後の溶解度の変化により、強発光性のコロイド状量子ドットが生成します。溶媒-前駆体の相互作用の研究から生成過程における溶媒の影響について知見が得られており、安定なヨウ化物系 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子ドットや、形状の制御されたペロブスカイトナノ結晶が作製されています^{28,29}。

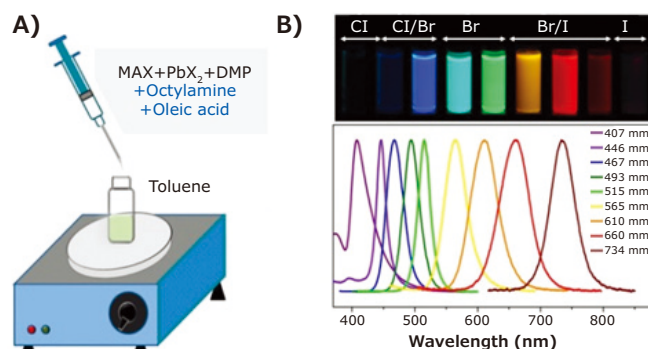


図4 A) ペロブスカイトQD/NCの配位子支援再沈殿法の概略図。B) UVランプ($\lambda=365$ nm)照射下のトルエン中のペロブスカイトQD/NCおよび対応するPLスペクトル¹⁰。許可を得て転載(copyright 2015 American Chemical Society)。

LARP法は、ハライドペロブスカイト量子ドットやその他のナノ構造を合成する簡便かつ多用途性に優れた方法です。例えば、XiongらはLARP法でアモルファスペロブスカイト量子ドットを合成し、高輝度ELデバイスを実現しています³⁰。Jieらは、マルチカラーELデバイス向けの大面積で密度が均一なフィルムを効果的に作製するシンプルなディップコーティング法を開発しました³¹。他のグループでは、LARP法を使用して、 CsPbX_3 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2\text{PbX}_3$ 、および $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ などの組成のペロブスカイト量子ドットが合成されています³²⁻³⁴。ただし、LARP法には、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 量子ドットの収率が低いことや、合成したコロイド溶液の洗浄や精製が困難であるなど、デバイス用途向けの合成手法としていくつかの欠点があり、ペロブスカイト量子ドットをELデバイスに使用する際の大きな障害となっています。

我々のグループでは、ELデバイス向けの精製された $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 量子ドットを得るため、混和性のないヘキサンとDMFを溶媒に使用したエマルジョン合成法を開発しました³⁵。ごく最近では、Sunらが安定性の問題に対処してより高効率のELデバイスを作製するために、熱による架橋反応やラジカル重合反応を利用したことを報告しています³⁶。さらに、多くのグループが、ペロブスカイト量子ドットの生成中または生成後にキャッピングおよびシーリングを行うことで、LCDバックライト用のダウンコンバージョン白色LEDに使用する研究を行っています。また、 SiO_2 やPOSSなどのバリアコーティングを用いることでも、安定性の問題を克服できる可能性があります^{23,37,38}。

メカノケミカル法

ホットインジェクション法とLARP法は有機溶媒と表面配位子を使用しており、面倒な単離や精製のステップが必要になります。固相メカノシシス (mechanosynthesis) 法は有機溶媒を使用しないため、大規模生産の実現可能性があります^{39,40}。その概略を図5に示します。AXおよびPbX₂塩類を原料として使用し、常温で単純に粉碎(ミリング/グライディング)した後、反応生成物が1段階で得られます⁴¹。グライディング/ミリングをさらにに行い、生成したペロブスカイトの表面をOLAなどの適切な配位子で処理することで、発光性の強い量子ドットが得られます。機械的な混合、特に高速ミリングでは熱が発生して反応エネルギーが供給されます。また、超音波処理もペロブスカイトバルク粉末をナノ粒子へ粉碎するのに効果的な方法です⁴²。

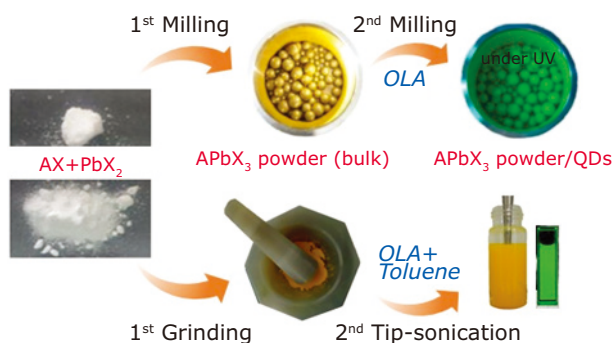


図5 ペロブスカイトナノ結晶のメカノケミカル (ミリング/グライディング/超音波処理) 法の概略図

In situ 合成法

デバイス用途では、合成した量子ドットを処理してコンポジット膜または薄膜にする必要があります。しかし、均一に分布したコンポジット膜や、適切な界面層への均一な膜の形成は、依然として大きな技術的課題として残っています。ペロブスカイト材料は室温で処理できるため、*in situ* 合成法を用いた、ディスプレイ用途向けの工程を単純化する多くの方法があります。例えば、Dirinらはメソポーラスシリカ (meso-SiO₂) マトリックス中のペロブスカイトナノ結晶の成長を研究し、緑色から近赤外にいたる広範囲の発光波長を調節可能な優れたペロブスカイト複合材料を調製するために、簡便かつ相補的で、配位子を使用しない合成法を報告しています (図6)⁴³。この方法では、市販されている多様なメソポーラスシリカテンプレートの細孔 (幅2.5~50 nm) にAXおよびPbX₂前駆体塩類の高濃度溶液を含浸させ、過剰な溶液を除去、乾燥させることで、細孔内にペロブスカイトナノ結晶を作製します。

メソポーラスシリカテンプレートを使用することで、ハロゲン化鉛ペロブスカイト複合材料の安価で大規模化の可能な調製が実現できます。しかしながら、無機マトリックスはハードテンプレートとして働き、そのため、従来の希土類蛍光体と同様に、合成後の (as-fabricated) ペロブスカイトを使用した複合材料は、さらなるカプセル化を必要とします。ハードテンプレートは凝集を十分に防ぐことができず、また、不活性雰囲気下であっても85°Cのアニール中に多孔性TiO₂内のペロブスカイトナノ結晶が大幅に分解されることが報告されています。

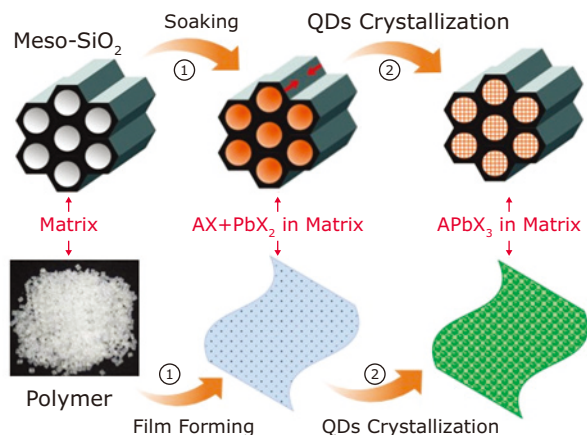


図6 無機およびポリマーマトリックス内でペロブスカイトQD/NCを作製する*in situ* 合成法の概略図

LCDバックライトへの応用の点では、ペロブスカイト量子ドットコンポジット膜 (PQDCF: perovskite QD based composite film) の*in situ* 合成法がより魅力的な手法です。ポリマーマトリックスはペロブスカイトQD/NCの周囲に密着したバリア層を形成し、周囲環境の水、酸素、および熱から粒子を保護します。我々のグループではこの方法を使用して、DMFの蒸発を制御することでポリフッ化ビニリデン (PVDF: polyvinylidene fluoride) とCH₃NH₃PbX₃量子ドットの結晶化過程を分離し、CH₃NH₃PbX₃量子ドットをPVDFコンポジット膜に埋め込む*in situ* 合成法を実証しました¹³。図6に示したように、CH₃NH₃PbBr₃を使用したPQDCFの作製は、主に2段階で行われます。ステージIでは、MABr、PbBr₂、およびPVDFの混合物をDMFに溶解させ、ガラス基板上に透明な前駆体溶液を注ぎ、溶媒を蒸発させて均一な前駆体膜を作製します。ステージIIでは、無色の前駆体膜を真空オープンに移動して残留しているDMFを除去すると、徐々に緑色に発光するPQDCFが得られます。同様に、ハロゲン化物の組成を変えることで、440 nmから730 nmの範囲で発光する、高輝度かつ色の調節が可能なPQDCFが得られます。これらのPQDCFではPL特性が向上しており、最大90% (±5%) と高いPLQYを示し、水分やUV照射に対する安定性が改善されているため、On-Surface方式LCDバックライト用途で有用となります。試作したLEDデバイスは色品質と発光効率が共に優れており、ディスプレイ用バックライトとして最適であることが示されています。その後すぐに、Wangらが、膨潤-脱膨潤によるマイクロカプセル化の方法を使用して、ポリマーマトリックス内部に、高い分散性で、高度に不動態化されたペロブスカイト量子ドットを作製し、得られたコンポジット膜は、高いフォトルミネッセンス効率と色純度、さらに熱および水に対する非常に高い安定性を示したことを報告しています⁴⁴。

これら手法の中で、*in situ* 合成法は、簡便で低コスト、大規模化が可能な処理法であり、高いフォトルミネッセンスと安定性が得られることから、現在のところ、現実的にディスプレイへの応用を実現するための最も有望な方法です。

デバイスの展望

これまでに紹介した合成法により、優れたPL特性を持つペロブスカイト量子ドットが作製され、ディスプレイへの応用が検討されています。ペロブスカイト量子ドットの研究はまだ初期段階ですが、従来型量子ドットの有する材料面および技術的な課題の克服に向かって非常に大きな進歩が得られています。開発が進んでいるCdSe量子ドットから利用可能な技術を採用することで、ディスプレイシステムに導入するための基礎的な枠組みは十分に確立されていると考えられます。図7は、ディスプレイに応用した際の、CdSe、InP、およびペロブスカイト化合物量子ドットの特徴を比較したグラフです。LCDバックライト用として、ペロブスカイト量子ドットは輝度と色域の利点がありますが、安定性に課題を抱えています。メカノシンセシスと*in situ*合成法は大規模化が容易で簡便なプロセスのため、LCDバックライト用のペロブスカイト蛍光体の製造に適した方法です。これらの成果を生かし、材料の安定性とデバイスの最適化に関する研究が蓄積されたことで、CES 2018 (International Consumer Electronics Show) での中国TCL社による最初のTV展示につながり、来年には市販される見込みです。

ディスプレイへの応用以外では、太陽電池開発でもペロブスカイト量子ドットの研究が進められています。最近の研究では、ペロブスカイト化合物を用いた太陽電池が、1 Sun照射下の最大電力点で、室温500時間の連続運転後も、初期性能の90% (暗所で回復後は97%) を維持するという、ペロブスカイトQD太陽電池への応用に向けて、非常に期待できる結果が報告されています⁴⁵。

ペロブスカイト量子ドットの安定性についてはまだ議論の余地が残されていますが、ペロブスカイト量子ドットがELデバイス用材料として非常に有望な候補であることは間違いありません。現在、ペロブスカイト量子ドットを用いたELデバイス (QLED) の性能は、開発の先行しているCdSe量子ドットに比較してまだ遅れを取っています。ホットインジェクション法やLARPなどの溶液処理法による、フレキシブルなプリンテッドQLEDディスプレイに使用可能な精製された量子ドットの合成が期待されます。また、デバイス性能のさらなる向上と、発光セルやレーザーディスプレイなどの他のディスプレイ技術へのペロブスカイト量子ドットの利用拡大が望まれています。

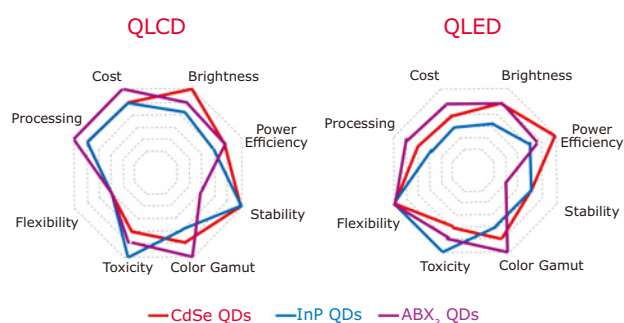


図7 ディスプレイに応用した際の、様々な量子ドットの特徴の比較

References

- (1) Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Bawendi, M. G. et al. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 13–23.
- (2) Dai, X.; Deng, Y.; Peng, X. et al. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1607022.
- (3) Jang, E.; Jun, S.; Jang, H. et al. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3076–3080.
- (4) Bai, Z.; Zhong, H. *Sci. Bull.* **2015**, *60*, 1622–1624.
- (5) Yang, G. L.; Zhong, H. Z. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1124–1130.
- (6) Huang, H.; Polavarapu, L.; Sichert, J. A. et al. *NPG Asia Mater.* **2016**, *8*, e328.
- (7) Cho, H.; Jeong, S.; Park, M. et al. *Science* **2015**, *350*, 1222–1225.
- (8) Stranks, S. D.; Snaith, H. J. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 391–402.
- (9) Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I. et al. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692–3696.
- (10) Zhang, F.; Zhong, H. Z.; Chen, C. et al. *ACS Nano* **2015**, *9*, 4533–4542.
- (11) Kojima, A.; Ikegami, M.; Teshima, K. et al. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 397–399.
- (12) Schmidt, L. C.; Pertegas, A.; Gonzalez-Carrero, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 850–853.
- (13) Zhou, Q.; Bai, Z.; Lu, W. et al. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9163–9168.
- (14) Zhao F.; Chen, D.; Chang, S.; Huang, H.; Tong, K.; Xiao C.; Chou, S.; Zhong, H.; Pei, Q. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 531–538.
- (15) Murray C. B.; Norris D. J.; Bawendi M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- (16) Zhong, H. Z.; Mirkovic, T.; Scholes, G. D. *Nanocrystal Synthesis In Comprehensive Nanoscience and Technology*; Andrew, D. L.; Scholes, G. D.; Wiederrecht, G. P.; Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2010**; Vol 5, Chapter 5.06, pp 153–201.
- (17) Pan, A.; He, B.; Fan, X. et al. *ACS Nano* **2016**, *10*, 7943.
- (18) Song, J.; Li, J.; Li, X. et al. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7162–7167.
- (19) Hassan, Y.; Song, Y.; Pensack, R. D. et al. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 566–573.
- (20) Gonzalez-Carrero, S.; Galian, R. E.; Pérez-Prieto, J. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9187–9193.
- (21) Yassitepe, E.; Yang, Z.; Voznyy, O. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 8757–8763.
- (22) Protesescu, L.; Yakunin, S.; Kumar, S. et al. *ACS Nano* **2017**, *11*, 3119–3134.
- (23) Huang, H.; Chen, B.; Wang, Z. et al. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5699–5703.
- (24) Zhang, D.; Eaton, S. W.; Yu, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9230–9233.
- (25) Kasai, H.; Nalwa, H. S.; Oikawa, H. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L1132.
- (26) Zhao, Y. S.; Fu, H. B.; Peng, A. D. et al. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2859–2876.
- (27) Niu, Y. W.; Zhang, F.; Bai, Z. L. et al. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 112–119.
- (28) Zhang, F.; Chen, C. Kershaw, S. V. et al. *Chem. Nano. Mat* **2017**, *3*, 303–310.
- (29) Zhang, F.; Huang, S.; Wang, P. et al. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3793–3799.
- (30) Xing, J.; Yan, F.; Zhao, Y. et al. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6623–6630.
- (31) Deng, W.; Xu, X.; Zhang, X. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 4797–4802.
- (32) Li, X.; Wu, Y.; Zhang, S. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2435–2445.
- (33) Minh, D. N.; Kim, J.; Hyon, J. et al. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5713–5719.
- (34) Leng, M.; Chen, Z.; Yang, Y. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15012–15016.
- (35) Huang, H.; Zhao, F.; Liu, L. et al. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2015**, *7*, 28128.
- (36) Sun, H.; Yang, Z.; Wei, M. et al. *Adv. Mater.* **2017**, DOI: 10.1002/adma.201701153.
- (37) Huang, S.; Li, Z.; Kong, L. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5749–5752.
- (38) Wang, H. C.; Lin, S. Y.; Tang, A. C. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7924.
- (39) Prochowicz, D.; Franckevicius, M.; Cieslak, A. M. et al. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 20772–20777.
- (40) Jodlowski, A. D.; Yezpez, A.; Luque, R. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14972–14977.
- (41) Zhu, Z.; Yang, Q.; Gao, L. et al. *J. Phy. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1610–1614.
- (42) Hintermayr, V. A.; Richter, A. F.; Ehrat, F. et al. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (43), 9478.
- (43) Dirin, D. N.; Protesescu, L.; Trummer, D. et al. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 5866.
- (44) Wang, Y.; He, J.; Chen, H. et al. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10710–10717.
- (45) Tan H.; Jain A.; Voznyy O.; et al. *Science* **2017**, *355*, 722–726.

カドミウムフリー量子ドット

140品目を超える量子ドットの最新情報は、[Aldrich.com/nano-jp](https://www.aldrich.com/nano-jp) をご覧ください。

PbS

Name	Form	Description	Fluorescence Emission, λ_{em} (nm)	カタログ番号
PbS core-type quantum dots	10 mg/mL in toluene	oleic acid coated	1000	747017-10ML
		oleic acid coated	1200	747025-10ML
		oleic acid coated	1400	747076-10ML
		oleic acid coated	1600	747084-10ML
		oleic acid coated	900	900733-5ML
		oleic acid coated	1100	900735-5ML
		oleic acid coated	1300	900737-5ML
		oleic acid coated	1500	900728-5ML

CsPb(Cl,Br)₃-Based Perovskite Quantum Dots

Name	Form	Description	Fluorescence Emission, λ_{em} (nm)	カタログ番号
Perovskite quantum dots	10 mg/mL in toluene	oleic acid and oleylamine coated	450	900748-5ML
		oleic acid and oleylamine coated	480	900747-5ML
		oleic acid and oleylamine coated	510	900746-5ML

Graphene Quantum Dots

グラフェン製品の最新製品リストは、[Aldrich.com/graphene-jp](https://www.aldrich.com/graphene-jp) をご覧ください。

Name	Form	Description	Fluorescence Emission, λ_{em} (nm)	カタログ番号
Graphene quantum dots	powder	blue luminescent topographic height: 1-2.0 nm	450	900726-50MG
	1 mg/mL in H ₂ O, suspension	blue luminescent topographic height: 1-2.0 nm	445	900708-50ML
	1 mg/mL in H ₂ O, suspension	cyan luminescent topographic height: 1-2.0 nm	490	900707-50ML
	1 mg/mL in H ₂ O, suspension	aqua green luminescent topographic height: 1-2.0 nm	520-540	900712-50ML
	powder	aqua green luminescent topographic height: 1-2.0 nm	520-540	900713-50MG
Carbon quantum dots	≥0.2% in H ₂ O	-	450-550	900414-10ML

InP/ZnS

Name	Form	Description	Fluorescence Emission, λ_{em} (nm)	カタログ番号
InP/ZnS quantum dots	5 mg/mL in toluene	stabilized with oleylamine ligands	530	776750-5ML
		stabilized with oleylamine ligands	560	776793-5ML
		stabilized with oleylamine ligands	590	776769-5ML
		stabilized with oleylamine ligands	620	776777-5ML
		stabilized with oleylamine ligands	650	776785-5ML

カドミウム系量子ドット

Core-Type Quantum Dots

CdTe

Name	Form	Description	Fluorescence Emission, λ_{em} (nm)	カタログ番号
CdTe core-type quantum dots	powder	COOH functionalized	510	777986-10MG 777986-25MG
		COOH functionalized	520	777935-10MG 777935-25MG
		COOH functionalized	570	777943-10MG 777943-25MG
		COOH functionalized	610	777951-10MG 777951-25MG
		COOH functionalized	770	777994-10MG 777994-25MG
		COOH functionalized	710	777978-10MG 777978-25MG

Core-Shell Type Quantum Dots

CdS/ZnS

Name	Form	Description	Fluorescence Emission, λ_{em} (nm)	カタログ番号
CdS/ZnS core-shell type quantum dots	4 μ M in PBS, dispersion	amine	400	900290-250UL
		amine	425	900305-250UL
		amine	450	900304-250UL
	1 mg/mL in H ₂ O, dispersion	carboxylic acid	400	900298-1ML
		carboxylic acid	425	900299-1ML
		carboxylic acid	450	900294-1ML
	lyophilized, powder	carboxylic acid	400	900310-1MG
		carboxylic acid	425	900308-1MG
		carboxylic acid	450	900332-1MG
	4 μ M in H ₂ O, dispersion	PDDA coated	400	900306-250UL
		PDDA coated	425	900307-250UL
		PDDA coated	450	900309-250UL
		PEG	400	900303-250UL
		PEG	425	900302-250UL
	5 mg/mL in toluene, dispersion	oleic acid	400	900286-1ML
		oleic acid	425	900333-1ML
		oleic acid	450	900334-1ML
	powder	oleic acid	400	900280-10MG
		oleic acid	425	900283-10MG
		oleic acid	450	900282-10MG

CdSe/ZnS

Name	Form	Description	Fluorescence Emission, λ_{em} (nm)	カタログ番号
CdSe/CdS core-shell type quantum rods	5 mg/mL in hexane, dispersion	carboxylic acid	530	900511-1ML
		carboxylic acid	560	900512-1ML
		carboxylic acid	590	900515-1ML
		carboxylic acid	620	900514-1ML
CdSe/ZnS core-shell type quantum dots	solid	stabilized with octadecylamine ligands	520	748021-10MG 748021-25MG
		stabilized with octadecylamine ligands	540	748056-10MG 748056-25MG
		stabilized with octadecylamine ligands	560	748080-10MG 748080-25MG
		stabilized with octadecylamine ligands	580	748129-10MG 748129-25MG
		stabilized with octadecylamine ligands	600	748099-10MG 748099-25MG
		stabilized with octadecylamine ligands	620	790192-10MG 790192-25MG
		stabilized with octadecylamine ligands	630	790206-10MG 790206-25MG
		stabilized with octadecylamine ligands	630	790206-10MG 790206-25MG

Alloyed Quantum Dots

Name	Form	Description	Fluorescence Emission, λ_{em} (nm)	カタログ番号
CdSeS/ZnS alloyed quantum dots	1 mg/mL in toluene	oleic acid	450	753742-5ML 753742-25ML
		oleic acid	490	753750-5ML 753750-25ML
		oleic acid	525	753769-5ML 753769-25ML
		oleic acid	540	753777-5ML 753777-25ML
		oleic acid	575	753785-5ML 753785-25ML
		oleic acid	630	753793-5ML 753793-25ML
		oleic acid	665	753807-5ML 753807-25ML
	1 mg/mL in H ₂ O	COOH functionalized	490	754226-1ML 754226-5ML
		COOH functionalized	525	753831-1ML 753831-5ML
		COOH functionalized	540	753866-1ML 753866-5ML
		COOH functionalized	575	753874-1ML 753874-5ML
		COOH functionalized	630	753882-1ML 753882-5ML
		COOH functionalized	665	753890-1ML 753890-5ML
CdSeS/ZnS alloyed quantum dots kit	5 × 1 mg/mL in toluene	oleic acid	490-665	753823-1KT
	5 × 1 mg/mL in H ₂ O	COOH functionalized	490-665	753904-1KT

Product Highlight

Bright & Cadmium-free

量子ドットは、高輝度、狭帯域発光などの優れたフォトルミネセンス、エレクトロルミネセンス特性を示します。

毒性の心配されるカドミウムを含まないタイプの量子ドットは、下記の例をはじめとする、幅広い用途での応用が期待されています。

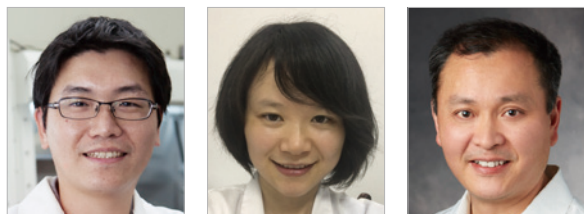
・LED ・太陽電池 ・ディスプレイ ・トランジスタ ・固体照明



Product Name	Product Description	Fluorescence Emission (λ_{em})	Product No.
CsPb(Cl,Br) ₃ -based perovskite quantum dots	10 mg/mL in toluene, oleic acid and oleylamine coated	450 nm	900748
	10 mg/mL in toluene, oleic acid and oleylamine coated	480 nm	900747
	10 mg/mL in toluene, oleic acid and oleylamine coated	510 nm	900746
InP/ZnS Core-Shell Type Quantum Dots	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	550 nm	776750
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	590 nm	776769
	5 mg/mL in toluene, stabilized with oleylamine ligands	650 nm	776785
PbS Core-Type Quantum Dots	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	900 nm	900733
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1100 nm	900735
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1300 nm	900737
	10 mg/mL in toluene, oleic acid coated	1500 nm	900728

量子ドットをはじめとするナノ材料の最新製品リストは、[Aldrich.com/nano-jp](https://www.aldrich.com/nano-jp) をご覧ください。

イオン液体を用いた電解液の二次電池への応用



Meng-Chang Lin,^{1,2*} Hui Chen,² and Hongjie Dai^{3*}

¹AB Systems Inc., 2458 Embarcadero Way, Palo Alto, California 94303, USA

²College of Electronic Engineering and Automation, Shandong University of Science and Technology, 266590, Qingdao, China

³Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California 94305, USA

*Email: mc.lin@alcbattery.com; mengchanglin@sdu.edu.cn

はじめに

常温イオン液体(RTIL: room temperature ionic liquid)は、100°Cよりも十分に低い融点をもつ熔融塩です。ほとんどの常温イオン液体は、分子設計により制御できる多様性をもつ有機塩です。イオン液体(IL: ionic liquid)は、低い蒸気圧、液体となる広い温度範囲、高い化学的・熱的安定性、広い電気化学的電位窓、不燃性、高イオン導電率、そして様々な有機・無機材料との良好な溶解性といった利用しやすい物性をもちます¹。イオン液体は、(1) 化学合成、触媒、分離および抽出のための有機溶媒の、環境にやさしいグリーン代替材料、(2) 電気化学や光電変換で用いられる用途の広い電解質、そして(3) 潤滑、マイクロ流体技術、推進剤(propellant)およびセンサーのための新機能材料の有力候補としてふさわしいものです¹。

近年、イオン液体を様々な二次電池、いわゆる蓄電池用の新しい電解質として使用する可能性に、大きな注目が集まっています。アルミニウムベースの電池の開発²⁻⁹、リチウムベースの電池の難燃化¹⁰⁻¹³、デュアルグラファイト電池のサイクル安定性とクーロン効率の向上の加速¹⁴⁻¹⁶に使用されてきました。アルミニウム負極は、低コスト、難燃性かつ3電子酸化還元性という特徴を示します。このため、アルミニウム蓄電池は、コスト削減と高い安全性が保証されており、蓄エネルギー技術が新しい方向に進む可能性もあります²。イオン液体は、水性電解液中でアルミニウム表面の水酸化アルミニウムが不動態化する問題のないアルミニウム電池を開発する上で、理想的な電解質です。イオン液体を用いたアルミニウム電池では、黒鉛²⁻⁶や遷移金属酸化物⁷⁻⁹を含む正極が、研究されてきました。一方、黒鉛またはリチウム金属負極と有機溶媒中電解質からなるリチウムベースの二次電池は、高い駆動電圧、高いエネルギー密度や良好なサイクル安定性といった可能性をもちますが、安全性の問題となかなかねない可燃性電解液の不利な特性も持ち合わせています¹⁰⁻¹³。イオン液体は、長年にわたり、このリチウムイオン電池の安全性を向上させるためにも研究されてきました。低コストの黒鉛を負極と正極に採用し、不燃性のイオン液体

電解質を用いたデュアルグラファイト電池では、環境対策、安全性向上とコスト削減が可能になります¹⁴⁻¹⁶。

本稿では、高性能で安価なアルミニウム電池、不燃性のリチウムベースの電池および高いサイクル寿命と安定性をもつデュアルグラファイト電池を含む、最先端の蓄電池に使われているイオン液体電解質の研究動向について論じます。イオン液体開発の将来的な方向性を見極めるための重要検討事項についても概説します。さらに、蓄エネルギーのための蓄電池開発を促進するイオン液体の多様性についても議論します。

イオン液体の合成

イオン液体は、イミダゾリウム、ピロリジニウム、ビリジニウム、アンモニウム、ホスホニウムなどのかさ高い非対称性カチオンと、ハロゲン化物イオン(塩化物イオン[Cl⁻]、臭化物イオン[Br⁻]、ヨウ化物イオン[I⁻]、酢酸イオン[AcO⁻]、テトラフルオロボウ酸イオン[BF₄⁻]、ヘキサフルオロリン酸イオン[PF₆⁻]、テトラクロロアルミン酸イオン[AlCl₄⁻]、bis(trifluoromethanesulfonyl) imide [TFSI⁻]、エチル硫酸イオン[EtSO₄⁻]、ジシアンアミドイオン[N(CN)₂⁻]およびチオシアン酸イオン[SCN⁻]を含む種々の無機・有機アニオンの組み合わせからなります¹。

図1に蓄電池によく使用される常温イオン液体のカチオンとアニオンの分子構造を示します。

多くの場合、イオン液体は、一段か二段の合成法で調製できます。例えば、ハロゲン化イミダゾリウム塩は、単純な1-メチルイミダゾールをハロゲン化アルキル(ハロゲン化物イオン(X⁻): Cl⁻、Br⁻またはI⁻など)とアルキル化することにより得られます(**図2**参照)。この結果得られるハロゲン化イミダゾリウム塩は、そのままイオン液体として、または次のメタセシス反応で目的のアニオンとのイミダゾリウム塩を合成するために使用されます。まず、ハロゲン化イミダゾリウム塩は、M⁺A⁻

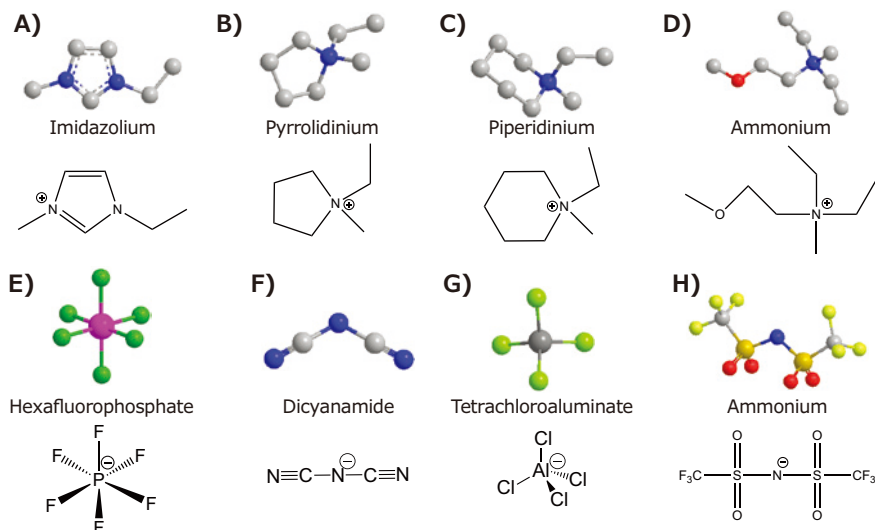


図1 蓄電池で一般的に利用される常温イオン液体のカチオンとアニオンの分子構造のモデル図。A) イミダゾリウムカチオン、B) ピロリジニウムカチオン、C) ピペリジニウムカチオン、D) アンモニウムカチオン、E) ヘキサフルオロリン酸アニオン、F) ジシアンアミドアニオン、G) テトラクロロアルミン酸アニオン、H) Bis(trifluoromethane)sulfonamideアニオン。

金属塩 (M^+ : Ag^+ , Na^+ または K^+ など。 A^- : BF_4^- , PF_6^- , $TFSI^-$ など) と混合されます。次に、ハロゲン化物イオンを目的の A^- アニオンと置換し、 A^- イミダゾリウム塩を得ます。しかし、高純度イオン液体は、金属塩メタセシス反応では得ることが難しい場合もあり、これは M^+A^- (不純物として) がイオン液体中に溶解するためです。イオン液体の物性は、このイオン液体中に残留しているハロゲン化不純物により、影響を受ける可能性があります¹⁷。高純度イオン液体は、これに代わる方法として、金属塩フリー合成法により得ることができます¹⁸。例えば、1-alkane-3-methylimidazolium methyl carbonate塩は、1-アルカンイミダゾールを、210°CでPTFEコートされたオートクレーブ中で2時間、アルキル化して合成できます。イオン液体は、さらに溶液を酸で中和することにより得られ、不溶のメタノールと二酸化炭素ガスの副生成物も生成します。この不溶の副生成物は、真空加熱プロセスにより容易に除去されます。

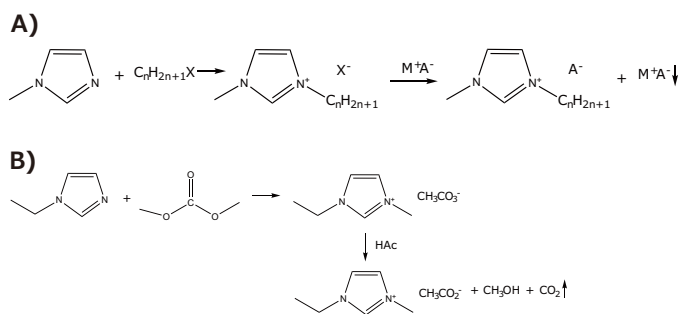


図2 A) 目的のアニオンとのイミダゾリウム塩の合成法。1-メチルイミダゾールをハロゲン化アルキルによりアルキル化し、生成したハロゲン化物塩を金属塩とメタセシス反応させます。B) アルキル化試薬としてジメチルカーボネートを用いた後、酸で溶液を中和する、1-Ethyl-3-methylimidazolium acetateの合成法。不溶な副生成物は、真空加熱工程で容易に除去できます。

イオン液体を用いたアルミニウムベースの電池

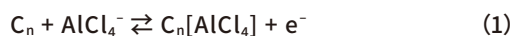
これまでの研究でイミダゾリウム塩 ([EMIm]Cl など) またはアミド配位子 (尿素: urea など) は、アルミニウム蓄電池用のイオン液体電解質または十分に共融した溶媒 (擬似イオン液体) 電解質を形成するのに使用できることが示されてきました²⁻⁹。これらの電解質は、塩化アルミニウムとの混合により、酸化還元活性なクロロアルミン酸イオン ($AlCl_4^-$ や $Al_2Cl_7^-$ など) と $[AlCl_2 \cdot (\text{ligand})_n]^+$ イオンを含んでいます。

1980年代後半、Giffordらは²、アルミニウム負極、黒鉛正極と $AlCl_3/1,2\text{-dimethyl-3-propylimidazolium chloride}$ 電解質を採用したアルミニウム/塩素蓄電池を発表しました。黒鉛正極では、可逆的に塩素がインターカレーション (層間に挿入) します。この電池は、1.7 Vの平均放電電圧と黒鉛重量基準で 35 mAh g^{-1} の最大充電容量をもちました。しかし、100サイクル以降では、黒鉛の剥離によりおよそ85%も充電容量が減少しました。2015年には、我々は、塩化アルミニウム/塩化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ($AlCl_3/[EMIm]Cl$) 電解質を用いた超高速アルミニウムイオン蓄電池を発表しました³。この電池は、2 V付近に明瞭な放電電圧プラトー (放電曲線で、放電中に電圧がほとんど変化しない領域)、約 70 mAh g^{-1} の比容量、そして約98%のクーロン効率を示しました。高速アニオン拡散とインターカレーションを可能にする新規三次元黒鉛状炭素発泡体が発見され、 $4,000 \text{ mA g}^{-1}$ ($3,000 \text{ W kg}^{-1}$) の高電流密度で1分での充電が可能です (図3)。その後、天然黒鉛フレークを正極材料として用いた研究についても発表しました^{5,6}。天然黒鉛フレーク⁵を用いた正極材料は、 $AlCl_3/[EMIm]Cl$ 電解質を用いて、優れた電気化学特性を示しました。この電池は、約 99 mA g^{-1} の電流密度 (0.9 C) および98%のクーロン効率で 110 mAh g^{-1} の比容量と明瞭な放電電圧プラトー (2.25~2.0 Vと1.9~1.5 V) の出現を達成しました。

我々は、アルミニウム負極、黒鉛正極および塩化アルミニウムと尿素を1.3:1で混合した低コストの擬似イオン液体電解質を用い、高いクーロン効率 (約99.7%) をもつアルミニウムイオン電池を開発しました⁶。1.9 Vと1.5 V (平均放電電圧: 1.73 V) 付近に放電電圧プラトーを示し、100 mA g^{-1} の電流密度 (約1.4 C) で約73 mAh g^{-1} の比正極容量でした。適

当な充放電速度の範囲であれば、150～200サイクルまで安定して、このような高いクーロン効率を達成することも難しくはありません。しかし、 $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ 電解質に比べて約10倍も高い粘性と低いイオン導電率をもつ尿素ベースの電解質（例えば、25℃で、約 1.23 mS cm^{-1} である AlCl_3 /尿素比が1.3（モル比）の電解質）では、尿素ベースのアルミニウム電池の可能なCレートの範囲が小さくなるのが難題です。

アルミニウム負極/黒鉛正極電池では、充放電過程での酸化還元反応を分かりやすく説明すると、次のようになります³。



ここで、 n は黒鉛中にインターカレートされたアニオンに対する炭素原子のモル比です。黒鉛の充電つまり黒鉛内部へのインターカレーションに使われるのに余りある量の AlCl_4^- （式1参照）と負極にアルミニウムを電着させるのに十分な量の Al_2Cl_7^- を用い（式2参照）、電解質中の AlCl_4^- と Al_2Cl_7^- の濃度が平衡状態にあることで、正極での電荷容量が最適化されます。尿素ベースの電解質の場合、 AlCl_4^- と Al_2Cl_7^- アニオンおよび $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_n]^+$ カチオンが塩化アルミニウム/尿素電解質中

に共存します。アルミニウムの電着は、アニオン（式2）とカチオン（式3）が関わる2つの経路で進んでいると予想されます⁶。



黒鉛の他にも遷移金属酸化物⁷⁻⁹が、アルミニウムイオン電池の正極材料の候補として提案されてきました。Cornell大学のArcherグループは⁷、五酸化バナジウム (V_2O_5) ナノワイヤ正極、アルミニウム負極および $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ 電解質を採用しました。しかし、後続の研究では、 V_2O_5 は $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ 電解質中では電気化学的に不活性で、集電体のステンレスが活物質として働いていることが明らかになりました。このように、主たる活物質は知られていなかったのです¹⁹。こうした議論があったにもかかわらず、 VO_2 正極内 ($\text{AlCl}_3/1\text{-butyl-3-methylimidazolium chloride}$ 電解質) やアモルファス V_2O_5 正極内 ($\text{AlCl}_3/\text{dipropylsulfone/toluene}$ 電解質) での Al_3^+ のインターカレーションとデインターカレーションが数グループにより報告されています⁹。Brownらによると⁸、実験の詳細についての説明はありませんが、スピネル型の Mn_2O_4 も、 $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ 電解質を用いたアルミニウムイオン電池に適した正極であることが確かめられています。遷移金属酸化物の正極については、 Al_3^+ が放電中に正極表面に蓄積されることが提案されており^{7,9}、束縛

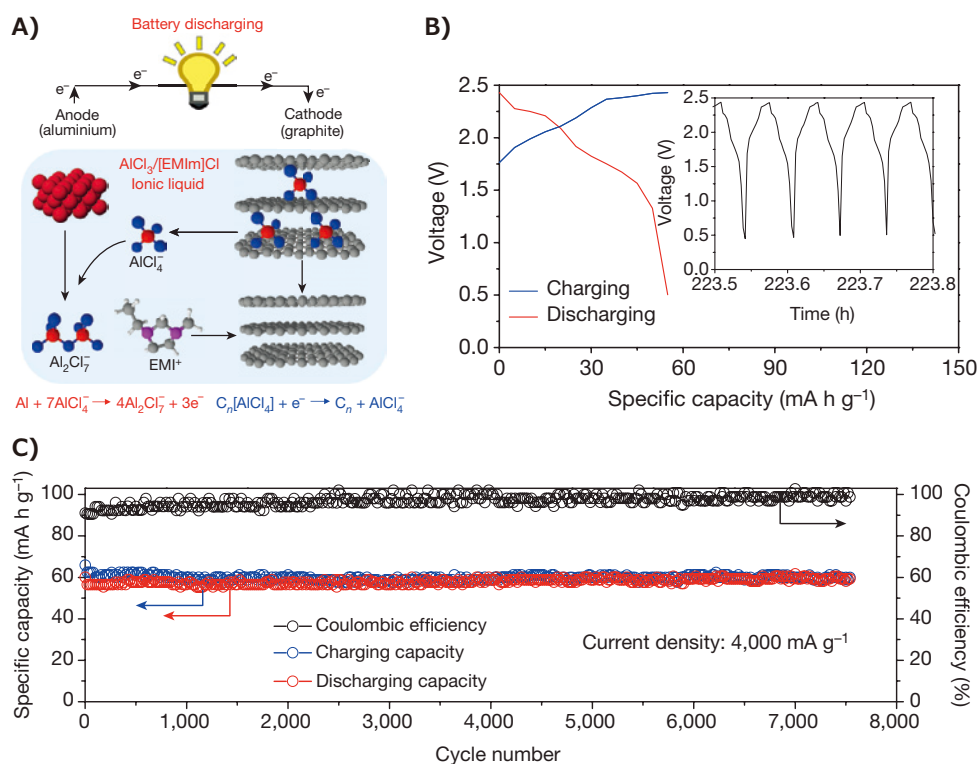


図3 A) $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ イオン液体電解質の最適組成での放電中のAl/黒鉛セルのモデル図。負極側では、放電過程で金属Alと AlCl_4^- は Al_2Cl_7^- に変わり、充電過程でこの逆反応が起こります。正極側では、充電過程で AlCl_4^- が黒鉛の層間にインターカレートし、放電過程でデインターカレートする反応が支配的になります。**B)** 4000 mA g^{-1} の電流密度でのAl/黒鉛炭素発泡体のパウチセルの定電流充放電曲線。**C)** 4000 mA g^{-1} の電流密度での7500充放電サイクルにわたるAl/黒鉛炭素発泡体のパウチセルの長期安定性試験。文献3より許可を得て転載 (copyright 2015 Nature Publishing Group)。

されていない Al_3^+ が正極内部に拡散し、アルミニウムがインターカレートした化合物の形成が示唆されています(式4参照。 V_2O_5 正極を例として^{9(b)})。



イオン液体電解質を用いたリチウムベースの電池

高い耐熱性が、常温イオン液体を用いたリチウムベースの電池では期待されています。ローマ大学のLombardoグループは¹⁰、*N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$)を市販のカーボネートベースの電解液(1M LiPF_6 のEC:DMC(LP30)溶液)に添加すると、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極と LiFePO_4 正極から成るフルセルのリチウムイオン電池内部に直接炎を当てた時に、混合電解液の自己鎮火までの時間が大幅に減少したと報告しました(図4)。栄部らは¹¹、*N*-methyl-*N*-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($\text{PP}_{13}\text{TFSI}$)にLi-TFSIを添加した電解質が、最も有望なリチウム電池用電解質の候補であると指摘しました。この電解質、 LiCoO_2 電極と Li 箔電極を用いた電池では、充放電サイクルの間は安定した LiCoO_2 の容量と良好なクーロン効率(>97%、充放電速度:C/10)を達成しました。 Li/LiCoO_2 電池は、充電直後に大気中で分解しても、電池内部の電解液に直接炎を当てても発火しませんでした¹¹。

様々なイオン液体を用いたリチウムベースの電池のサイクル安定性についても調べられました。Holzapfelらによると¹²、 LiCoO_2 正極と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極を用い、5%のビニレンカーボネートを添加した1M LiPF_6 の1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI-TFSI)電解液で充放電サイクルを行うと、300サイクル以上でも良好な容量保持率を示しました。しかし、EMIのみを電解質に用いた場合は、リチウム負極で還元され、安定性が不十分と考えられます。Ellaらは¹³、 $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ -LiTFSIの不燃性イオン液体電解質、スズ-黒鉛のナノ複合材料負極と層状の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極を採用し、より長寿命のリチウムイオン電池を作製しました。この電池は、40°Cでのサイクル試験で、約140 mAh g^{-1} の安定した容量と99%の容量保持率を400サイクル以降でも維持しました。

イオン液体を用いたデュアルグラファイト電池

最初のデュアルグラファイト電池は、1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate ($\text{EMI}^+\text{AlCl}_4^-$)のような常温イオン液体を用いて、Carlinらにより提案されました¹⁴。充電過程で、 EMI^+ は黒鉛負極中に、 AlCl_4^- は黒鉛正極中にインターカレートします。この電池の放電電圧は、3.15 Vでした。しかし、 EMI^+ は黒鉛にインターカレートされると不安定なために、インターカレーションとデインターカレーションの可逆性は比較的乏しいものでした¹⁴。特に、デュアルグラファイト電池では、正極の駆動電位が非常に高いため(対 Li/Li^+ で5 V以上)、電解液については特に高い酸化耐性が要求されます¹⁵。Münster大学のWinterグループは¹⁵、 $\text{Py}_{14}\text{TFSI}/\text{LiTFSI}$ と固体電解質界面(SEI: solid

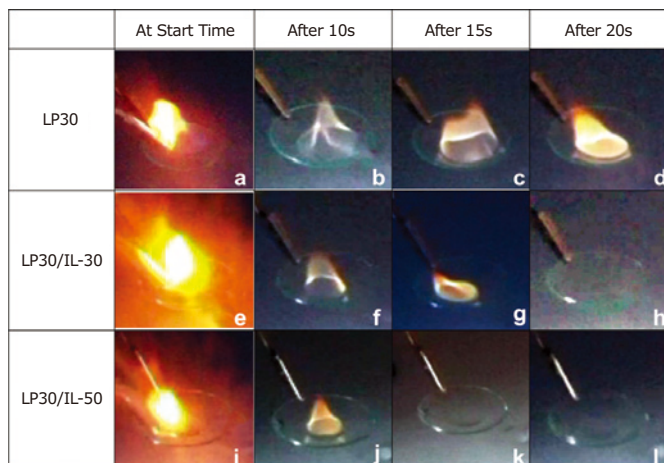


図4 イオン液体の可燃性試験の写真。LP30のA) 試験開始直後、B) 10秒後、C) 15秒後、D) 20秒後。LP30/ $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ (重量比70/30)のE) 試験開始直後、F) 10秒後、G) 15秒後、H) 20秒後。LP30/ $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ (重量比50/50)のI) 試験開始直後、J) 10秒後、K) 15秒後、L) 20秒後。文献10より許可を得て転載(copyright 2012 Elsevier B.V.)。

electrolyte interface)を形成するための添加剤である亜硫酸エチレンを混合したイオン液体を用いたデュアルグラファイト電池が、高い電気化学的特性を示すことを実証しました。この電池は、対 Li/Li^+ で5.14 Vの充電カットオフ電圧で約50 mAh g^{-1} の放電容量で安定したサイクル特性を500サイクルまで示しました(図5)。さらに、平均クーロン効率は、99.8%でした。

Fanらは¹⁶、1-butyl-1-methylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($\text{PP}_{14}\text{TFSI}$)電解質を用いて、4.4 Vで始まる高い充電プラトー、常に82 mAh g^{-1} の容量、1.0~5.0 Vの極めて広い充放電電位窓、600サイクル後ではほぼ100%の容量保持率という非常に高い安定性を、イオン液体デュアルグラファイト電池で報告しました。

イオン液体電解質を用いたデュアルグラファイト電池は、不燃性で、3.0~5.0 Vという高い放電電圧も許容でき、研究者の注目を集めています。イオン液体電解質は、電荷キャリアとしてだけでなく、黒鉛負極・正極のインターカレーションのゲスト用材料としても機能します。提案されている電気化学的インターカレーションの反応過程は、次のように記述できます：



ここで、カチオンは EMI^+ 、 Li^+ または Na^+ 、そして、アニオンは AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 TFSI^- または PF_6^- とすることが可能です¹⁴⁻¹⁶。

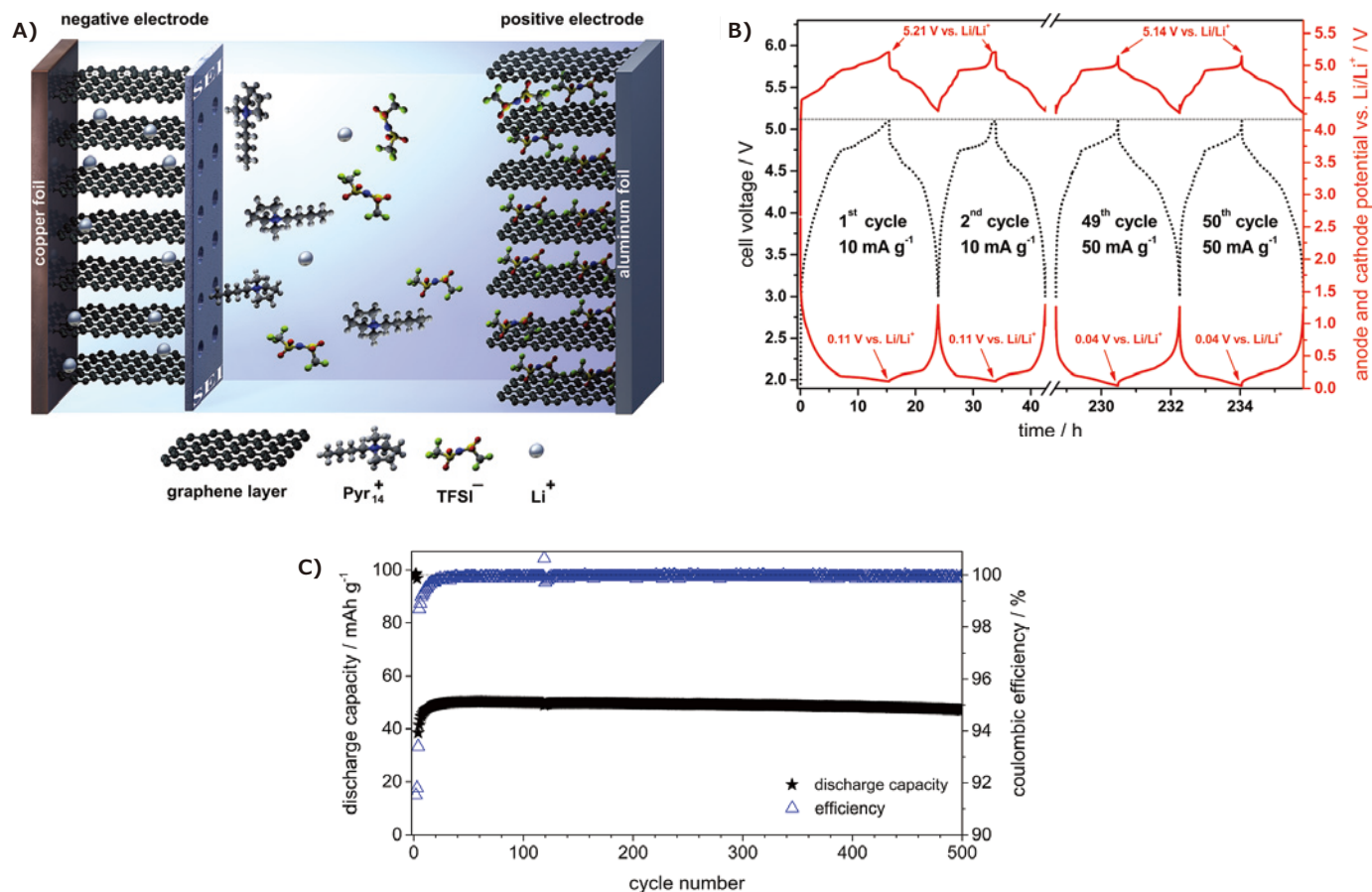


図5 A) 充電過程で有効な黒鉛負極上のSEI層のあるデュアルグラファイトセルのモデル図。黒鉛負極はSEI層によりピロリジニウムカチオンの共挿入反応が起こらないよう保護されています。つまり、リチウムイオンがSEI層を通過して、黒鉛にインターカレートされます。**B)** 定電流充放電サイクル過程での典型的なサイクルにおけるCG/KS6Lデュアルグラファイトセルのセル電圧 vs. 時間のグラフ(黒点線)と負極と正極の電位 (vs. Li/Li⁺) vs. 時間のグラフ(赤実線)。1~3サイクルの比電流は10 mA g⁻¹、その後は50 mA g⁻¹。セル電圧範囲:3.0~5.1 V。**C)** CG/KS6Lデュアルグラファイトセルの定電流充放電サイクル特性の放電容量曲線とクーロン効率曲線。セル電圧範囲:3.0~5.1 V。1~3サイクルの比電流は10 mA g⁻¹、4~500サイクルでは50 mA g⁻¹。文献15より許可を得て転載 (copyright 2014 The Royal Society of Chemistry)。

おわりに

AlCl₃/EMImClイオン液体を使用すると、黒鉛電極を用いたアルミニウム電池は、優れたサイクル安定性とC-レート特性を示します。AlCl₃/EMImClに加え、高価でないAlCl₃/ureaもアルミニウム電池用の電解質として使用可能であり、この場合、大きくコストを削減できます。しかし、尿素ベースの電解質は、高粘度であるため、アルミニウム電池では、C-レート特性と比容量が制限されてしまいます。

リチウム電池では、EMImClベースのイオン液体電解質は、イオン液体の中でも高導電率と低粘度を示しますが、不十分なサイクル安定性が原因で、負極にリチウム箔の利用を考えると、利便性が限定的になります。ピロリジニウム塩は、耐炎性を向上させるために従来のアルキルカーボネートベース電解質と混合して使用されてきました。一方、ピロリジニウムのみのイオン液体電解質を用いたリチウムベースの電池では、難燃性およびリチウム箔の負極でも良好なサイクル安定性を示します。市販のリチウムイオン電池と競合できるようになるためには、長期サイクル安定性(2000サイクルで80%の容量保持率など)の確立が、イオン液体を用いたリチウム電池の主要課題となるでしょう。

高導電率のEMImClベースのイオン液体を用いたデュアルグラファイト電池では、自然放電容量が高いためにクーロン効率が低下してしまう課題が注目されています。ピロリジニウムとTFSIの混合塩は、サイクル安定性とクーロン効率を増加させるために、デュアルグラファイト電池の電解質として使用されてきました。しかし、低いC-レート特性は、現在でも、イオン液体ベースの電解質を用いたデュアルグラファイト電池の最大の課題となっています。

イオン液体は、最高5 Vまでの電気化学的に安定な広い電位窓をもち、直火でも着火しない難燃性と比較的高い導電性をもちます。この特性ゆえに、イオン液体は、高性能かつ低コストのアルミニウム電池と不燃性のリチウムベースの電池のための、そして、デュアルグラファイト電池の高サイクル安定性を引き出すための有望な電解質とされています。これらの研究成果は、エネルギー貯蔵用の先進的な電池に使用されるイオン液体の市場の将来が明るいことも示すものです。

Acknowledgement

M.-C. L. acknowledges support from the Taishan Scholar Project of Shandong Province of China (No.tsqn20161025).

References

- (1) Ohno, H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; 2005, DOI:10.1002/0471762512.ch6.
- (2) Gifford, P. R.; Palmisano, J. B. *ChemInform* **1988**, 19 (25), 650-654.
- (3) Lin, M.-C.; Gong, M.; Lu, B.; Wu, Y.; Wang, D.-Y.; Guan, M.; Angell, M.; Chen, C.; Yang, J.; Hwang, B.-J.; Dai, H. *Nature* **2015**, 520 (7547), 324-328.
- (4) Wu, Y.; Gong, M.; Lin, M. C.; Yuan, C.; Angell, M.; Huang, L.; Wang, D. Y.; Zhang, X.; Yang, J.; Hwang, B. J.; Dai, H. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (41), 9218-9222.
- (5) Wang, D.-Y.; Wei, C.-Y.; Lin, M.-C.; Pan, C.-J.; Chou, H.-L.; Dai, H.; et al. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14283.
- (6) Angell, M.; Pan, C.-J.; Rong, Y.; Yuan, C.; Lin, M.-C.; Hwang, B.-J.; Dai, H. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, 114 (5), 834-839.
- (7) Jayaprakash, N.; Das, S. K.; Archer, L. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (47), 12610-12612.
- (8) Brown, G. M.; Paranthaman, M. P.; Dai, S.; Dudney, N. J.; Manthiram, A.; McIntyre, T. J.; Sun, X. G. (2012), U.S. Patent No. 20,120,082,904.
- (9) (a) Wang, H.; Gu, S.; Bai, Y.; Chen, S.; Zhu, N.; Wu, C.; Wu, F.; Palomares, V.; Serras, P.; Villaluenga, I.; Hueso, K.; Carretero-Gonzalez J. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (45), 22677-22686. (b) Chiku, M.; Takeda, H.; Matsumura, S.; Higuchi, E.; Inoue, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (44), 24385-24389.
- (10) Lombardo, L.; Brutti, S.; Navarra, M. A.; Panero, S.; Reale, P. *J. Power Sources* **2013**, 227, 8-14.
- (11) Sakaebe, H.; Matsumoto, H. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5 (7), 594-598.
- (12) Holzapfel, M.; Jost, C.; Prodi-Schwab, A.; Krumeich, F.; Würsig, A.; Buqa, H.; Novák, P. *Carbon* **2005**, 43 (7), 1488-1498.
- (13) Elia, G.A.; Ullissi, U.; Mueller, F.; Reiter, J.; Tsiouvaras, N.; Sun, Y. K.; Scrosati, B.; Passerini, S.; Hassoun, J. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 6808-6814.
- (14) Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Fuller, J.; Trulove, P. C. *Electrochem. Soc.* **1994**, 141 (7), L73-L76.
- (15) Rothermel, S.; Meister, P.; Schmuelling, G.; Fromm, O.; Meyer, H.-W.; Nowak, S.; Winter, M.; Placke, T. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3412-3423.
- (16) Fan, J.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Wang, A.; Li, L.; Yuan, W. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (51), 6891-6894.
- (17) (a) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967. (b) Larsen, A. S.; Holbrey, J. D.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (30), 7264-7272.
- (18) Yoneda, Y.; Ebner, G.; Takano, T.; Nakatsubo, F.; Potthast, A.; Rosenau, T. *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2009**, 52 (6), 223-226.
- (19) Reed, L. D.; Menke, E. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160 (6), A915-A917.

電極シート

最新情報は、Aldrich.com/lib-jp をご覧ください。

Name	Composition	Purity (%)	Nominal Voltage (V)	Capacity (minimum)	Capacity (nominal)	カタログ番号
Lithium manganese nickel oxide, LMNO	Li ₂ Mn ₂ NiO ₈	≥98	4.7 (Li/Li ⁺)	115 mAh/g	125 mAh/g	765198-1EA
Lithium manganese oxide, LMO	LiMn ₂ O ₄	≥98	4.7 (Li/Li ⁺)	110 mAh/g	120 mAh/g	765201-1EA
Lithium nickel cobalt aluminium oxide, NCA	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	≥98	3.7 (Li/Li ⁺)	150 mAh/g	180 mAh/g	765171-1EA
Lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	-	3.5 (Li/Li ⁺)	210 mAh/g	-	765163-1EA
Lithium titanate, LTO	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	≥98	1.5 (Li/Li ⁺)	160 mAh/g	150 mAh/g	765155-1EA

正極材料

Name	Composition	Purity (%)	Size	カタログ番号
Cobalt monoantimonide	CoSb	99.9 trace metals basis	-80 mesh	746320-5G
Lithium cobalt(III) oxide	LiCoO ₂	powder, 99.8 trace metals basis	-	442704-100G-A
Lithium cobalt phosphate, LCP	LiCoPO ₄	powder, ≥99 (trace metals analysis)	-	725145-25G
Lithium iron(III) oxide	LiFeO ₂	powder, 95	particle size <1 μm	442712-100G-A
Lithium iron(II) phosphate, LFP	LiFePO ₄	powder, >97 (XRF)	particle size <5 μm (BET)	759546-5G
Lithium manganese dioxide	LiMnO ₂	powder, >99 trace metals basis	particle size <1 μm	725137-25G
Lithium manganese nickel oxide, LMNO	Li ₂ Mn ₂ NiO ₈	powder, >99	particle size <0.5 μm (BET)	725110-25G
Lithium manganese oxide, LMO	LiMn ₂ O ₄	powder, >99	particle size <0.5 μm (BET)	725129-25G
Lithium molybdate	Li ₂ MoO ₄	powder or crystals, 99.9 trace metals basis	-	400904-250G
Lithium manganese(III,IV) oxide, LMO	LiMn ₂ O ₄	-	particle size <5 μm	482277-25G
Lithium nickel cobalt aluminium oxide, NCA	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	powder, >98	particle size <0.5 μm	760994-10G
Lithium nickel cobalt oxide, LNCO	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	powder, >98	particle size <0.5 μm	760986-10G
Lithium nickel dioxide, LNO	LiNiO ₂	powder, ≥98 trace metals basis	particle size <3 μm (BET)	757365-10G
Lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	powder, >98	particle size <0.5 μm	761001-10G

負極材料

Name	Purity (%)	Description	Form	カタログ番号
Lithium	99, metals basis	particle size 4-10 mesh	granular	444456-10G 444456-50G
	99.9 trace metals basis	thickness × W 1.5 × 100 mm	ribbon	266000-25G 266000-100G
	99.9 trace metals basis	thickness × W 0.75 × 45 mm	ribbon	265993-25G 265993-100G
	99.9 trace metals basis	thickness × W 0.75 × 19 mm	ribbon	320080-25G 320080-100G
	99.9 trace metals basis	thickness × W 0.38 × 23 mm	ribbon	265985-25G 265985-100G
	≥98	diam. 3.2 mm	wire	278327-25G 278327-100G

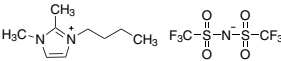
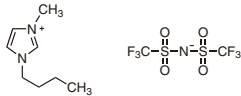
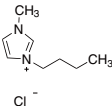
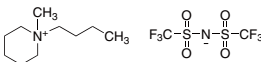
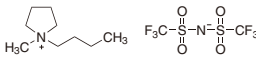
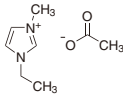
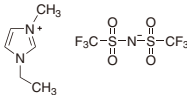
Name	Purity (%)	Description	Form	カタログ番号
Lithium titanate, LTO	-	-80 mesh	powder	400939-100G
Lithium titanate, spinel, LTO nanopowder	>99	particle size <200 nm (BET)	nanopowder	702277-25G
Tin(IV) oxide	-	avg. part. size ≤100 nm	nanopowder	549657-5G 549657-25G

LiPF₆電解液

Battery Grade: H₂O <15 ppm; HF <500 ppm; APHA <50

Name	Specifications	カタログ番号
1.0 M LiPF ₆ in EC/DMC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and dimethyl carbonate	746711-100ML 746711-500ML
1.0 M LiPF ₆ in EC/EMC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate	746738-100ML 746738-500ML
1.0 M LiPF ₆ in EC/DEC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and diethyl carbonate	746746-100ML 746746-500ML
1.0 M LiPF ₆ in DMC	in dimethyl carbonate	746754-100ML 746754-500ML
1.0 M LiPF ₆ in EMC	in ethyl methyl carbonate	746762-100ML 746762-500ML
1.0 M LiPF ₆ in DEC	in diethyl carbonate	746770-100ML 746770-500ML
1.0 M LiPF ₆ in PC	in propylene carbonate	746789-100ML 746789-500ML
2.0 M LiPF ₆ EC/DEC=50/50(v/v)	in ethylene carbonate and diethyl carbonate	809349-100ML 809349-500ML
2.0 M LiPF ₆ in EC/DMC=50/50(v/v)	in ethylene carbonate and dimethyl carbonate	809357-100ML 809357-500ML
2.0 M LiPF ₆ EMC	in ethylmethyl carbonate	809403-100ML 809403-500ML
2.0 M LiPF ₆ DMC	in dimethyl carbonate	809411-100ML 809411-500ML
2.0 M LiPF ₆ PC	in propylene carbonate	809470-100ML 809470-500ML
2.0 M LiPF ₆ EC/EMC=50/50(v/v)	in ethylene carbonate and ethylmethyl carbonate	809365-100ML 809365-500ML
2.0 M LiPF ₆ DEC	in diethyl carbonate	809543-100ML 809543-500ML

イオン液体

Name	Structure	Purity (%)	カタログ番号
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥99	900804-25G
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥99	900802-25G
1-Butyl-3-methylimidazolium chloride		≥99	900856-25G
1-Butyl-1-methylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥99	900807-25G
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		>99	900873-25G
1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate		≥98	900787-25G
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥99	900801-25G

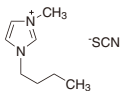
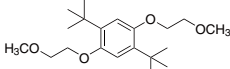
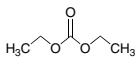
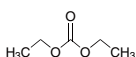
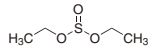
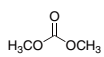
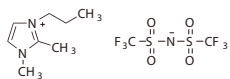
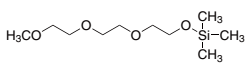
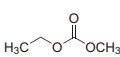
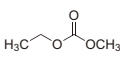
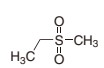
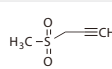
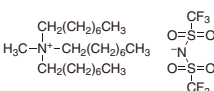
Name	Structure	Purity (%)	カタログ番号
1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride		>99	900771-25G
1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate		≥99	900779-25G
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate		≥99	900772-25G
1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥99	900813-25G
1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate		>99	900808-25G
1-Methyl-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥99	900806-25G
Tributylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		≥99	900857-25G

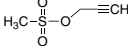
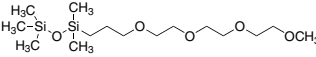
電解質材料

Name	Composition	Purity (%)	カタログ番号
Lithium difluoro(oxalato)borate	LiBF ₂ (C ₂ O ₄)	-	774138-25G
Lithium hexafluoroarsenate(V)	LiAsF ₆	98	308315-10G
Lithium phosphate monobasic	LiH ₂ PO ₄	99	442682-500G-A
Lithium hexafluorophosphate	LiPF ₆	≥99.99 trace metals basis	450227-5G 450227-25G 450227-250G
Lithium tetrafluoroborate	LiBF ₄	99.99 trace metals basis	451622-5G 451622-25G
Lithium trifluoromethanesulfonate	CF ₃ SO ₃ Li	99.995 trace metals basis	481548-5G 481548-25G
Lithium perchlorate	LiClO ₄	99.99 trace metals basis	634565-10G 634565-100G
Lithium bis(oxalato)borate	LiB(C ₂ O ₄) ₂	-	757136-25G

溶媒および添加剤

Name	Structure	Purity (%)	カタログ番号
Acetonitrile, electronic grade	CH ₃ CN	99.999 trace metals basis	733466-1L 733466-4L
Adiponitrile, H ₂ O <100 ppm acid <200 ppm	N≡C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C≡N	>99	900020-25G 900020-500G
Allyl methyl sulfone		96	718203-5G
<i>tert</i> -Amylbenzene		≥99	900001-25G 900001-500G
Bis(trifluoromethane)sulfonimide		-	449504-10G 449504-50G

Name	Structure	Purity (%)	カタログ番号
1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanate, for energy applications		≥95	724408-5G
1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-2,5-bis (2-methoxyethoxy) benzene, anhydrous		99.5	900797-5G 900797-25G
Diethyl carbonate, anhydrous		≥99	517135-100ML 517135-1L
Diethyl carbonate, H ₂ O <10 ppm acid <10 ppm		≥99	900018-25G 900018-500G
Diethyl sulfite		98	774278-25G
Dimethyl carbonate, H ₂ O <10 ppm acid <10 ppm		≥99.9	809942-25G
1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, for energy applications		99.9 trace metals basis	724416-1G
2,2-Dimethyl-3,6,9,12-tetraoxa-2-silatrdecane		≥98	900871-5G 900871-25G
Ethylene carbonate, H ₂ O <10 ppm acid <10 ppm		≥99	809950-25G 809950-500G
Ethylene sulfite		≥99.0	774251-25G
Ethyl methyl carbonate		99	754935-50ML
Ethyl methyl carbonate, H ₂ O <10ppm acid <10 ppm		99.9	809934-25G 809934-500G
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate, for energy applications		99.9 trace metals basis	724424-5G
Ethyl methyl sulfone, for energy applications		97	709980-5G
Fluoroethylene carbonate		99	757349-25G
3-(Methylsulfonyl)-1-propyne		95	718319-5G
Methyl-trioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, for energy applications		99.9 trace metals basis	724432-1G
Phenylcyclohexane, H ₂ O <100 ppm acid < 200 ppm		≥99	810002-25G 810002-500G
1,3-Propanesultone, H ₂ O <100 ppm acid <200 ppm		≥99	809985-25G 809985-500G
Propylene carbonate, H ₂ O <10 ppm acid <10 ppm		≥99	809969-25G 809969-500G

Name	Structure	Purity (%)	カタログ番号
1,2-Propyleneglycol sulfite		≥98	774456-10G
1,3-Propylene sulfite		99	774243-25G
2-Propynyl methanesulfonate, H ₂ O <100 ppm acid <200 ppm		≥99.5	809993-25G 809993-500G
2,2,4,4-Tetramethyl-3,8,11,14,17-pentaoxa-2,4-disilaooctadecane		99	900763-5G 900763-25G
Vinylene carbonate		99	757144-25G
Vinylene carbonate, H ₂ O <100 ppm acid <200 ppm		99.5	809977-25G 809977-500G

MERCK

subscribe today

Don't miss another
topically focused technical review.

ご登録いただいた方に、*Material Matters*™ を無料でお送りしています。

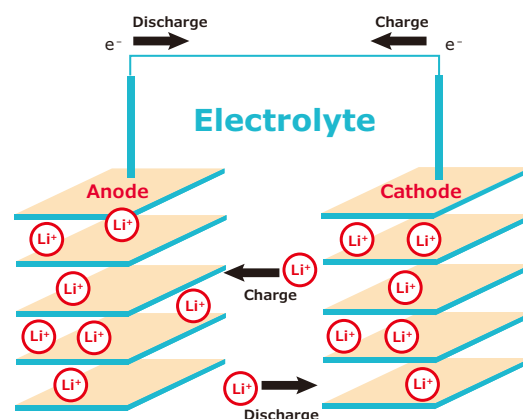
- 最先端材料に関する最新情報
- 有力研究者による新技術に関するテクニカルレビュー
- 研究者らによるおすすめ材料の紹介
- 新製品やサービスのご紹介



ニュースレターのダウンロードや定期送付の
お申し込みは下記サイトへ
Aldrich.com/mscatalog-jp

Make Your Own Lithium-Ion Batteries

リチウムイオン電池は、携帯端末から自動車まで、幅広い用途で利用されています。アルドリッチで販売している、溶媒組成を自由に調整可能な ready to use 電解液や電極シートを使えば、お好みのリチウムイオン電池を作製することができます。



バッテリーグレード電解液

H₂O < 15 ppm, HF < 50 ppm, APHA < 50

Name	Specifications	カタログ番号
1.0 M LiPF ₆ in EC/DMC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and dimethyl carbonate	746711
1.0 M LiPF ₆ in EC/EMC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate	746738
1.0 M LiPF ₆ in EC/DEC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and diethyl carbonate	746746
1.0 M LiPF ₆ in DMC	in dimethyl carbonate	746754
1.0 M LiPF ₆ in EMC	in ethyl methyl carbonate	746762
1.0 M LiPF ₆ in DEC	in diethyl carbonate	746770
1.0 M LiPF ₆ in PC	in propylene carbonate	746789

電極シート

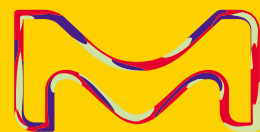
Aluminum substrate, size 5 in. × 10 in.

Name	Specifications	Composition	カタログ番号
Lithium nickel manganese cobalt oxide	loading >80%, thickness 25–50 μm	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	765163
Lithium nickel cobalt aluminum oxide	loading >80%, thickness 12–25 μm	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	765171
Lithium manganese nickel oxide	loading >80%, thickness 25–50 μm	Li ₂ Mn ₃ NiO ₈	765198
Lithium manganese oxide	loading >80%, thickness 25–40 μm	LiMn ₂ O ₄	765201
Lithium titanate spinel	loading >80%, thickness 25–50 μm	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	765155

リチウムイオン電池材料の最新情報は、
[Aldrich.com/alternative-jp](https://www.aldrich.com/alternative-jp) をご覧ください。

Sigma-Aldrich

MATERIALS FOR INNOVATION



BIOMEDICAL

薬物送達・組織工学用材料、PEG、生分解性ポリマー、機能性ナノ材料、ブロック共重合体、デンドリマー、ナノクレイ

ELECTRONICS

ナノワイヤ、プリンテッドエレクトロニクス用インク、OPV・OFET・OLED 用材料、グラフェン、カーボンナノチューブ、ナノ粒子、PVD・CVD 用前駆体材料

ENERGY

リチウムイオン電池・燃料電池用材料、ペロブスカイト太陽電池材料、水素貯蔵材料、金属有機構造体 (MOF)、蛍光材料、熱電材料、ナノ材料、量子ドット、高純度無機塩類

製品の詳細はこちらから www.aldrich.com/ms-jp



**LINE公式アカウント
はじめました**



**サイエンス系
お役立ちメディア**

M-hub



m-hub.jp



メルクライフサイエンス公式 Facebook ページ
メルクライフサイエンス - Merck で検索



メルクライフサイエンス公式 Twitter アカウント
メルクライフサイエンス - Merck で検索



メルクライフサイエンス - メールニュース
www.merckmillipore.jp/wm

本紙記載の製品は試験・研究用です。ヒト、動物への治療、もしくは診断目的として使用しないようご注意ください。本紙記載の製品構成は諸般の事情により予告なく変更となる場合がありますのでご了承ください。記載価格に消費税は含まれておりません。本文中のすべてのブランド名または製品名は特記なき場合、Sigma-Aldrich Co. LLC の登録商標もしくは商標です。本紙記載の内容は 2018 年 7 月時点の情報です。©2018 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved.

シグマ アルドリッチ ジャパン リサーチ事業部

〒153-8927 東京都目黒区下目黒 1-8-1 アルコタワー 5F

製品の最新情報はこちら www.sigma-aldrich.com/japan

製品に関するお問い合わせは、テクニカルサービスへ

E-mail: jpsts@merckgroup.com Tel: 03-6756-8245 Fax: 03-6756-8302

在庫照会・ご注文に関するお問い合わせは、カスタマーサービスへ

E-mail: sialjpcs@sial.com Tel: 03-6756-8275 Fax: 03-6756-8301

シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社はメルクのグループ会社です。