

Material MattersTM

Volume 11, Number 1

ALDRICH[®]
Materials Science

エネルギー
および
エレクトロニクス用
次世代ナノ材料

Nanomaterials—Making Big Advances

ハイブリッド型ハライドペロブスカイト太陽電池の
最近の進展

二次電池用
グラフェンおよびその他2次元結晶

リチウムイオン電池用
ナノ構造オリビン型正極材料

非ドーブ型有機EL用
凝集誘起発光性材料

SAJ2029

SIGMA-ALDRICH[®]

はじめに

2016 年の **Material Matters** 第 1 号では、エネルギーおよびエレクトロニクス向け次世代ナノ材料を特集してお届けします。

この 10 年間で、ナノ材料の作製および合成方法に大幅な進歩がみられただけでなく、生物医学、エレクトロニクス、エネルギー分野において多くの有用な知見が得られていることで、ナノテクノロジーの発展に拍車がかかっています。ナノ材料技術は、より高効率な代替エネルギー技術、高速かつフレキシブルな電子機器、疾患の診断および治療法の改善など、現在取り組むべき多数の科学的な重要課題を解決できる可能性を秘めています。ナノ材料には、高い比表面積、優れた伝導性、他に類を見ない光学的特性および量子サイズ効果などの特徴的な性質が多数あります。これら特性は、エネルギーおよびエレクトロニクス関連用途、特に太陽電池、リチウムイオン電池、スーパーキャパシタ、照明、プリンテッドおよびフレキシブルエレクトロニクスなどへの応用に向けて広範に研究されています。

ナノ材料は、本来、多様なデバイスの性能改善、およびコスト削減をもたらす極めて大きな可能性を持っていますが、多くの場合、その成果を完全に手に入れているとは言えません。ナノ材料のもたらす恩恵を現実のものとするには、エネルギー変換や貯蔵、電子輸送に関連する基礎的プロセスの理解を深めるだけでなく、デバイスの統合や費用効率の高い大規模生産方法などの、より現実的な課題の解決策を見出すことが依然として必要です。本号では、ナノ材料開発に関連する基礎的および現実的課題の双方を取り上げました。

最初の論文では、Michael Grätzel 教授（スイス連邦工科大学ローザンヌ校、EPFL : Swiss Federal Institute of Technology at Lausanne、スイス）に、ペロブスカイト太陽電池が単なる学術的研究対象から、シリコン太陽電池技術を凌駕する可能性すらある存在にまで急激に発展した歴史的経緯を紹介していただきます。本レビューでは、ペロブスカイト太陽電池の発展における多数の画期的成果に重点を置き、この技術で用いられる複数の手法を概説し、これらデバイスのスケールアップ、製造、商業化に向けた課題について議論します。

2 番目の論文では、Francesco Bonaccorso 教授（イタリア技術研究所、IIT : Istituto Italiano di Tecnologia、イタリア）が、エネルギー貯蔵システムへの応用展開が期待されている 2D ナノ材料（グラフェンおよび無機 2D 結晶）について概説します。著者らは、リチウムイオン電池性能を向上させるにあたって、2D 材料の機能性複合材料としての可能性および各材料自身の持っている可能性について解説します。この論文では、これら材料の利用により、どのようにエネルギー密度や出力密度の増加、サイクル特性の向上、コスト削減を達成するか、ならびにリチウム - 空気電池やフレキシブル電池などの次世代電池の開発をいかにして可能にするかについて説明します。

3 番目の論文では、Palani Balaya 教授（シンガポール国立大学、シンガポール）が、ナノ構造化の重要性を述べ、リチウムイオン電池の電気化学的性質を改善するために、ナノ構造正極材料の表面に導電性カーボンを導入する方法を紹介し、また、ナノ構造オリビン型正極材料のスケールアップ可能な合成法についても解説します。

最後の論文では、Ben Zhong Tang 教授（華南理工大学、中国）が、有機 EL および次世代電子デバイスの作製に向けた、発光性有機半導体薄膜の応用について解説します。この論文では、凝集誘起発光（AIE : aggregation-induced emission）という特異な現象を説明し、蛍光消光によって生じる問題への取り組み、高効率固体発光体の開発に向けた新たな手法の確立について紹介します。AIE 特性を示す発光材料は、安定かつ高効率の非ドープ型有機 EL や高性能白色有機 EL の作製に使用されています。

表紙について

持続可能エネルギーの生成と貯蔵は、21 世紀の極めて重要な課題です。材料科学分野では、多くの研究者がナノスケールに重点を置いて、革新的な解決法の探索および開発に取り組んでいます。ナノ材料は、他に類を見ない電子のおよび光学的性質や生物活性を有しており、拡大を続けるエネルギー問題および環境問題に対処するために重要となる材料の 1 つです。本号の表紙には、ダイナミックなエネルギーの流れを構成する中心的な要素として、ナノ材料の概念的イメージを描いています。



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

Material Matters™

Vol. 11, No. 1

エネルギーおよび エレクトロニクス用 次世代ナノ材料

ご注文：

最寄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.sigmaaldrich.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、テクニカルサポート sialjpts@sial.com へお問合せください。

本カタログに掲載の製品及び情報は 2016 年 9 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。



iPad版(英語)もご利用ください。
aldrich.com/mm



新製品、セミナー、お得なキャンペーンなどの情報をお届けする Eメールニュース配信登録はこちら
Aldrich.com/email

Table of Contents

Articles

ハイブリッド型ハライドペロブスカイト太陽電池の最近の進展	3
二次電池用グラフェンおよびその他2次元結晶	15
リチウムイオン電池用ナノ構造オリビン型正極材料	23
非ドーブ型有機EL用凝集誘起発光性材料	29

Featured Products

量子ドット	11
A selection of core-type, core-shell type and alloyed quantum dots	
有機無機ペロブスカイト前駆体	12
A list of high purity perovskites precursors for photovoltaic	
酸化チタンナノ材料	13
A selection of titanium nanomaterials for photovoltaics	
無機2D材料	13
A selection high quality 2D crystals	
有機ホール輸送材料	14
A selection of hole transport small organic materials and polymers	
ホール伝導体・コバルト錯体	14
A list of cobalt-based dopants for use in solar cell applications	
FTO透明導電性基板	14
A list of FTO slides	
グラフェン	20
A list of graphene materials and graphene based nanoplatelets, nanoribbons, inks, films, and field effect transistor chips	
還元型酸化グラフェン、酸化グラフェン	21
A selection of reduced graphene oxide, graphene oxide, and their derivatives	
グラフェンナノ複合材料	21
A list of graphene-based and reduced graphene oxide-based nanocomposite materials	
電極シート	25
A selection of ready-to-use electrode sheets and electrode materials for LIBs	
LiPF ₆ 電解液	26
Ready-to-use electrolytes for LIBs	
電解質材料	27
A selection of high purity electrolyte materials for LIBs	
溶媒・添加剤	27
A selection of high-purity and anhydrous solvents and additives for LIBs	
凝集誘起型発光性材料	33
A selection of AIE luminogens and their application	
ホール輸送/注入層材料	34
A selection of hole transport materials and injection layer materials	
電子輸送/注入層材料	36
A selection of electron transport materials and injection layer materials	

Your Materials Matter



J. Zihlmann

Josef Zihlmann
Head, Lab and Specialty Chemicals
Research Solutions Strategic Marketing & Innovation
MilliporeSigma

「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。

Michael Grätzel 教授および Shaik M. Zakeeruddin 博士（スイス連邦工科大学ローザンヌ校（EPFL））から、光起電力デバイスの *p* 型ドーパントとして、FK209 Co(III) TFSI（製品番号：805394）の製品化のご提案をいただきました。この FK209 Co(III) TFSI ドーパントは、有機正孔輸送材料（HTM: hole transport material）用として、新たに報告されたコバルト（III）ポリピリジル錯体系 *p* 型ドーパント化合物の一つです^{1,2}。

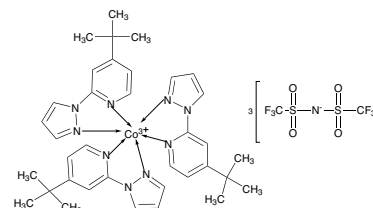
バルク HTM への *p* 型ドーピングを行うには、ドーパントとホール伝導体を同時に堆積する必要があります。これら新規コバルト錯体は溶液処理が可能であり、周囲環境において安定である点や、調製が容易であること、また化学的および物理的性質の調節が可能であることから、特に注目されています¹。ドーピング効率の向上のために重要となる要素の一つが、電子親和力、すなわちホスト材料のエネルギー準位に対するドーパントのイオン化ポテンシャルの位置です。FK209 は *p* 型ドーパントとして、7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD、製品番号：792071) などのトリアリールアミン系 HTM に効率良くドーピングすることができます。これら HTM は、正孔輸送材料として固体型色素増感太陽電池 (ssDSC: solid-state dye-sensitized solar cell)¹⁻² および有機-無機ハイブリッド型ペロブスカイト太陽電池 (PSC: perovskite solar cell)¹⁻⁴ に多用されており、有機 EL (OLED: organic light-emitting diode)⁵ や新規光増幅器⁶ に使用できる可能性もあります。また、FK209 Co(III) TFSI *p* 型ドーパントの利用で spiro-MeOTAD の導電性が向上し、曲線因子および電荷収集効率の増加によって、光起電力デバイス性能の強化につながる事が明らかになっています。

References

- (1) Burschka, J.; D'aleh, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.-L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M.; and Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042.
- (2) Burschka, J.; Kessler, F.; Nazeeruddin, M.; and Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2986–299.
- (3) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M.; and Grätzel, M. *Nature*. **2013**, *499*, 316.
- (4) Bi, D. et al. *Sci. Adv.* **2016**, *2*, doi: 10.1126/sciadv.1501170.
- (5) Fantacci, S.; De Angelis, F.; Nazeeruddin, M.; and Grätzel, M. *J. Phys. Chem. C*. **2011**, *115*, 23126–23133.
- (6) Moehl, T. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3931–3936.

FK 209 Co(III) TFSI salt

C₄₂H₄₅CoF₁₈O₁₂N₁₂S₆
FW 1503.17



tris(2-(1*H*-pyrazol-1-yl)-4-*tert*-butylpyridine)cobalt(III)
tri[bis(trifluoromethane)sulfonimide] 98%

powder

Product of Dyesol®

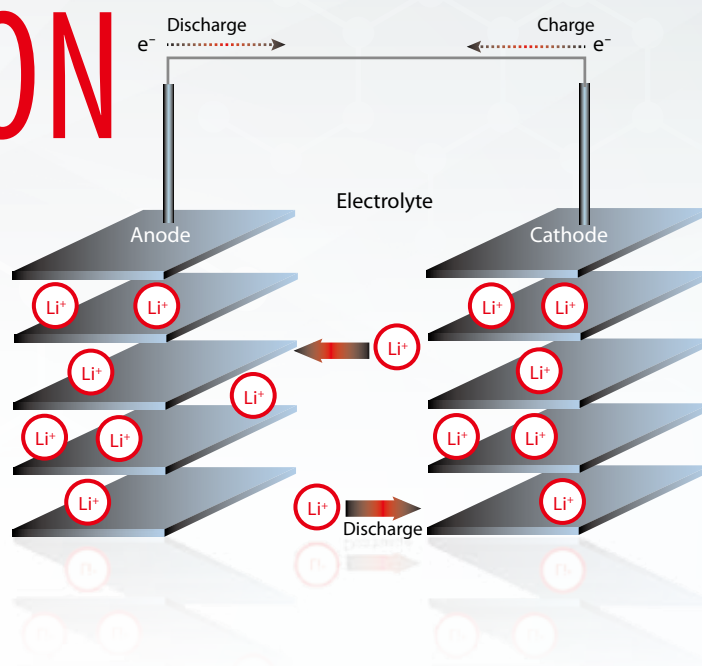
mp 281.5 °C (exp.)

805394-5G

5G

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。



Electrolyte Solutions

Name	Specifications	Prod. No.
2.0 M LiPF ₆ in EC/DMC=50/50 (v/v) NEW!	in ethylene carbonate and dimethyl carbonate, battery grade	809357
2.0 M LiPF ₆ in EC/EMC=50/50 (v/v) NEW!	in ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, battery grade	809365
2.0 M LiPF ₆ in EC/DEC=50/50 (v/v) NEW!	in ethylene carbonate and diethyl carbonate, battery grade	809349
2.0 M LiPF ₆ in DMC NEW!	in dimethyl carbonate, battery grade	809411
2.0 M LiPF ₆ in EMC NEW!	in ethyl methyl carbonate, battery grade	809403
2.0 M LiPF ₆ in DEC NEW!	in diethyl carbonate, battery grade	809543
2.0 M LiPF ₆ in PC NEW!	in propylene carbonate, battery grade	809470

Electrode Sheets

Name	Specifications	Composition	Prod. No.
Lithium nickel manganese cobalt oxide	aluminum substrate, size 5 in. x 10 in., loading >80%, thickness 25–50 μm	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	765163
Lithium nickel cobalt aluminum oxide	aluminum substrate, size 5 in. x 10 in., loading >80%, thickness 12–25 μm	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	765171
Lithium manganese nickel oxide	aluminum substrate, size 5 in. x 10 in., loading >80%, thickness 25–50 μm	Li ₂ Mn ₃ NiO ₈	765198
Lithium manganese oxide	aluminum substrate, size 5 in. x 10 in., loading >80%, thickness 25–40 μm	LiMn ₂ O ₄	765201
Lithium titanate spinel	aluminum substrate, size 5 in. x 10 in., 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 をご覧ください。

ハイブリッド型ハライドペロブスカイト太陽電池の最近の進展



Kuppaswamy Kalyanasundaram, Shaik. M. Zakeeruddin, Michael Grätzel*
Laboratory for Photonics and Interfaces (LPI)
Swiss Federal Institute of Technology at Lausanne (EPFL)
1015 Lausanne, Switzerland
*Email: michael.gratzel@epfl.ch

はじめに

この数十年間、環境的に持続可能かつ経済的にも持続可能なエネルギー源に対する需要にこたえるため、低コストで製造可能な高効率発電システムの実現を目指した研究が広範囲に行われています。太陽電池は、光吸収材料を利用して太陽光エネルギーを電気エネルギーに直接変換するデバイスであり、近年の太陽光変換技術分野では、太陽電池の本格的な実用化への道筋が見え始めていることを確信させるに十分な結果が得られています。太陽電池は、光吸収材料の形態およびデバイス構造に基づいて大きく3種類に分類できます¹。第1世代および第2世代の太陽電池デバイスとして、シリコンウェハを使用したデバイスおよびテルル化カドミウム (CdTe) または CIGS (copper-indium-gallium-selenide) で作製された薄膜太陽電池などがあります。これらデバイスに使用されている技術は成熟したと考えられており、すでに大面積モジュールおよびパネルが多数市販されています。そのシステムは、少なくとも 15 ~ 18% の太陽エネルギー変換効率 (PCE : power conversion efficiency) を示し、性能保証期間は 20 年以上です。第3世代の薄膜太陽電池では、周囲条件における溶液法を用いてより高効率の材料およびデバイスを低コストで作製するために、最新のナノサイエンスおよびナノテクノロジーが活用されています。

過去 20 年にわたって、有機もしくは無機色素化合物で増感される、ワイドバンドギャップ半導体を用いたデバイスの研究に大きな関心が集まっています²。しかし、光吸収色素の単分子層を使用した場合は光吸収が限定されるため、色素増感太陽電池 (DSSC : dye-sensitized solar cell) の PCE は非常に低くなります (<1%)。ゾルゲル法では、目的の半導体のコロイド溶液を用いて、光学および電子的性質を調整しながらメソポーラス酸化半導体薄膜を作製することが可能です。1991 年に O'Regan および Grätzel³ は、DSSC の PCE を改善するため、メソポーラスチタニア (TiO₂) 半導体を色素堆積させるための高表面積足場として用いる方法を提案し、この新たな手法が DSSC 開発の飛躍的な前進をもたらしました。現在 2 種類のデバイス構造を持つ DSSC が研究されており、最適化が行われています。1 つは、有機溶媒中の (I⁻/I₃⁻) などのレドックス電解質が、対電極と光アノードの間で電子をシャトル輸送する液体電解質型 DSSC です。もう一つは固体型 DSSC (ss-DSSC) であり、有機正孔輸送材料 (HTM : hole transport material) がメソポーラス半導体酸化物層に導入され、レドックス系の役割を果たします。今までに報告されている太陽光 - 電力変換効率の最高値は約 14.3% であり⁴、DSSC を使用した商品が既に多数市販されています。

ペロブスカイト太陽電池に関する初期の報告

ペロブスカイトとは、一般式 ABX₃ (図 1) で表される構造を持つ一連の材料をさします。ここで、A、B、および X はそれぞれ、有機カチオン、金属カチオン、およびハロゲン化物アニオンを表します。例として、A = Cs⁺、CH₃NH₃⁺ (MA)、NH₃CHNH₂⁺ (FA) ; B = Pb、Sn ; X = Br、I があります。CaTiO₃ などの酸化物ペロブスカイト化合物は 1893 年から知られており^{5a}、1957 年、Christian Møller は CsPbX₃ (X = Cl、Br、I) などのアルカリ金属複合ハロゲン化物の光伝導性を調べ、これらの半導体性に着目しました^{5b}。その後、Weber により、A = アルキルアンモニウムカチオン、B = Sn(II) または Pb(II) とした ABX₃ の有機類似体もペロブスカイト構造を取り、興味深い光学および電子的特性を示すことが報告されています^{5c}。有機無機ペロブスカイト化合物については、David Mitzi による包括的なレビューをご参考ください^{5d}。この有機カチオンのアルキル鎖長を変えることにより、光吸収のバンドギャップなどの性質を高度に調節することが可能な一連の有機 - 鉛ペロブスカイト化合物を得ることができます。

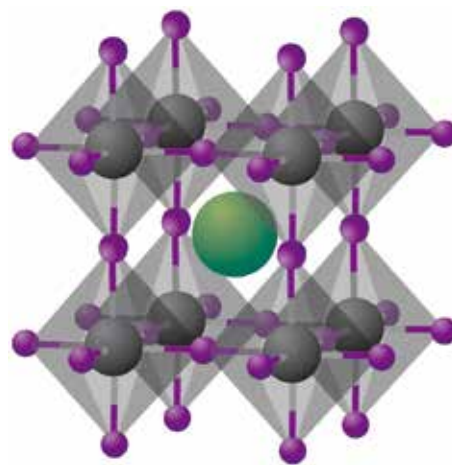


図 1 ABX₃ 型のハイブリッド型ハライドペロブスカイトの結晶構造。有機および無機カチオンが A (緑色)、金属カチオンが B (灰色)、ハロゲン化物が X (紫色) に位置しています。

2009 年、Kojima および Miyasaka⁶ がペロブスカイト型メチルアンモニウム - 三ヨウ化鉛を電解液型 DSSC の光増感剤として使用することを提案しました。ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、ハロゲン化鉛とアルキルアンモニウム塩の前駆体を有機電解質中で混合することにより *in situ* で調製されますが、その PCE は 3.8% と高くはありません。Park ら⁷ は、電解質の組成と堆積方法を変えることによりデバイスの安定性を向上させ、6.5% の PCE が得られることを報告し、ハライド - ペロブスカイト光増感剤の可能性をさらに示しました。

電解液型ペロブスカイト系 DSSC において、性能および安定性に関する初期の進展がみられてから 1 年も経たずに、固体型ペロブスカイト太陽電池が報告されました。この新たな構造では CsSnI₃⁸ や 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD)⁹ が HTM として使用され、PCE が 9.7% に増加するとともに、デバイスの安定性が大幅に改善されました。これら結果を皮切りに、世界中の多くの研究グループがこの構造を有する太陽電池に強い関心を示し、FTO/c-TiO₂/meso-TiO₂/ペロブスカイト/HTM/CE の典型的な構造のペロブスカイト太陽電池 (PSC : Perovskite Solar Cell) の PCE は、6 年間でおよそ 4% から 21% まで急激に向上しました¹⁰。本レビューでは、PSC 性能の著しい向上に重要な役割を果たす要素について概説します。なお、ここでの議論は、ローザンヌの当研究グループで行われた研究に焦点を絞ります。より詳細な議論については、PSC 開発に関する最近のレビューをご参照ください¹¹。

材料および調製法

3 種類のペロブスカイト、MAPI (CH₃NH₃PbI₃)、ホルムアミジニウムヨウ化鉛 (FAP: Formamidinium lead iodide)、および複合ハライド (FA, MA) PbI₃ (FAMAPI)、およびその類似体が、高効率光吸収材料として知られています。これらの中で、MAPI は 1.55 ~ 1.59 eV、FAP は 1.45 eV のバンドギャップを示します。太陽電池の光吸収体として使用される有機 - 無機ハライドペロブスカイト (以降、ペロブスカイト) の特長には、強い光吸収、長い電荷キャリア寿命 (300 ns 超)、1 μm を超える電子および正孔の拡散長、70% ものフォトルミネッセンス量子収率、両極性の電荷輸送能などがあります。特に記述がない限り、本稿で議論されているペロブスカイトは MAPI です。

ペロブスカイトの非常に魅力的な特長は、基板上で直接かつ容易に *in situ* 合成が可能であることです。温和な条件下においてジメチルホルムアミド (DMF) などの適切な有機溶媒中でハロゲン化鉛とハロゲン化アルキルアンモニウムの前駆体を混合すると、ハイブリッドペロブスカイトが直ちに形成されます。他のゾルゲル法によるナノ粒子合成と同様に、溶媒の性質、鉛塩の濃度および前駆体の混合比、他の添加物の存在、堆積温度、ポストアニール処理などの合成条件を変えることにより、得られるペロブスカイトの電子的性質や形状を広い範囲で調節することが可能です。

ペロブスカイト層を基板上 (平面層として、または足場として使用するメソポーラス酸化物上) に調製する手順として、次の 3 つの方法が用いられています。(a) γ-ブチロラクトン、DMF、または DMSO などの溶媒と反応物である MAI および PbI₂ の予混合溶液 (premixed solution) を使用して 1 段階で堆積を行う方法⁹、(b) 最初にスピコートで PbX₂ を製膜した後に適切な有機溶媒中で MAI 溶液に浸漬する、逐次または 2 段階で堆積する方法¹²、(c) 反応物の気相成長法¹³ です。また、均一でマイクロサイズの結晶粒を持つ熱力学的に安定かつ緻密な膜を作製するために、溶液処理法と真空蒸着法を組み合わせたハイブリッド法も使用されています。各方法にそれぞれの利点があり、15% を超える高い PCE が得られます。MAPI は数秒間で生成し、メソポーラス酸化物足場に完全に浸透します。厚さ約 400 ~ 600 nm のペロブスカイト層で、ほぼ定量的な可視光吸収を得ることができます。最終的にいずれの方法を選択したとしても、費用効率の高い拡張性と製造に関するその大きな可能性は、PSC 技術の非常に魅力的な特徴の 1 つです。

デバイス構造

これまでのところ、最も高性能のペロブスカイト太陽電池では、ペロブスカイト光吸収体の堆積を増やすための足場として、表面積の大きいメソポーラス TiO₂ 層が使用されています。ハイブリッドペロブスカイトの吸光係数が可視領域で非常に大きいこと、電解液型 DSSC と比較して酸化物層を実質的に薄くすることが可能です (PSC の 150 ~ 400 nm に対

して電解液型 DSSC では約 10 μm、固体型 DSSC では約 2 μm)。メソポーラス TiO₂ は、ペロブスカイトを均一に浸透させる大面積の足場になるとともに、光生成された電子を収集して FTO (fluorine-doped tin oxide) 電極に受け渡す電子輸送層 (ETL : electron-transport layer) の役割も果たします。FTO/c-TiO₂/meso-TiO₂-MAPI/MAPI/spiro-OMeTAD/Au 構造の PSC は、固体型 DSSC と同様の動作機構を有する n-i-p 型光起電力デバイスとみなすことができます。ペロブスカイトが光を吸収すると、電子がメソポーラス層に注入され、メソポーラス層に浸透した電子は最終的に集電極に到達します。正孔 (h⁺) は正孔導電性材料層内をホッピング移動し、Au または Ag のカソードに到達します。

ハイブリッドペロブスカイトの重要な特性の 1 つは、正と負の両方の電荷キャリアを輸送できる両極性です。そのため、電子と正孔の両方が非常に高い移動度を示し、HTM を使用しなくても高効率 PSC を作製することが可能になります。このコンセプトを裏付ける 2 つの実験結果があります。Etgar ら¹⁴ は、meso-TiO₂/MAPI ヘテロ接合のみを使用した太陽電池 (HTM 層の堆積なし) でも 5.5% という中程度の PCE を示すことを見出しています。Snaith ら¹⁵ は、バンドギャップの広いメソポーラス酸化物 Al₂O₃ を使用した PSC でも十分な PCE が得られることを示しました。これら 2 つの結果を合理的に解釈するためには、spiro-OMeTAD や TiO₂ などの正孔輸送層や電子輸送層がない場合でも、光生成した正孔と電子が集電極 (Au、TiO₂) まで効率良く移動するモデルを考える必要があります。

Liu および Kelly¹⁶ による研究では、平面ペロブスカイト層の下に ZnO 薄膜を置くことで、FTO/ZnO ETL/平面 MAPI/spiro-OMeTAD/Au 構造の高性能太陽電池が作製できることを報告しています。このように、ペロブスカイト吸収体の均一な分布を促進するメソスコピック酸化物の足場がない場合でも、標準的な AM1.5 照射条件でこの PSC の PCE は 15.7% ででした。複数の研究¹⁷ により、ペロブスカイトの拡散長が非常に長いことが確認されており、MAPI では 100 nm 超、「MAPI_{3-x}Cl_x」吸収層では約 1,000 nm、MAPI 単結晶では 175 μm に達しています。電荷キャリアの拡散長が長いこと、ペロブスカイトは平面吸収層として高い効率を示します。ただし、ZnO 層はペロブスカイトの熱分解にも関与しています。例えば、ZnO 上に堆積したペロブスカイト膜は吸収スペクトルにわずかな変化が見られるものの、短時間であれば 120℃までの温度で安定していると思われます。しかし、100℃での長時間加熱や短時間であっても 150℃までの加熱によって、膜が分解して黄色の副生成物が生成します。分解した膜の吸収スペクトルは PbI₂ のスペクトルに一致します。

Snaith ら¹⁸ は、FTO/PEDOT:PSS/MAPI_{3-x}Cl_x/PCBM/TiO₂/Al 構造の太陽電池において、いくつかの HTM 化合物 (PEDOT:PSS、V₂O₅、NiO) を使用した「逆構造型 PSC デザイン」(p-i-n 構造) について最初に報告しました。この構造を使用した場合、正孔は HTM 層を経由して前面の透明ガラス電極で収集され、電子は ETL を経由して上部の対電極で収集されます。この p-i-n 型デバイスでは、光電流は逆方向 (光誘起された正孔が電子の代わりに前面の導電性ガラス基板を通して収集される) に流れるため、「逆構造」と呼ばれます。当初の研究では、PEDOT:PSS を使用した PSC の PCE はガラス基板で 10%、フレキシブルポリマー基板で 6% でした。それ以降の研究で、PCE は 18% まで向上しています^{17d}。

主要 4 種の太陽電池の設計レイアウト

過去 3 年間で、ペロブスカイトを使用した太陽電池について数百件の報告があります。その構成材料と構造に基づいて、PSC は大きく 4 種類に分類することができます。(a) メソポーラス TiO₂ などの足場を使用するタイプ (mesoporous-active)、(b) メソポーラス Al₂O₃ などの酸化物を足場に使用したタイプ (mesoporous-passive もしくは mesoporous-superstructure)、(c) 透明 FTO/ITO 基板に電子輸送層を堆積させた平面吸収層を使用するタイプ (n-i-p 型、planar-regular)、

(d) FTO/ITO アノードに正孔輸送層を堆積させた逆構造タイプ (planar-inverted) です。これら4種類のデバイスの典型的な構造を図2に示します。

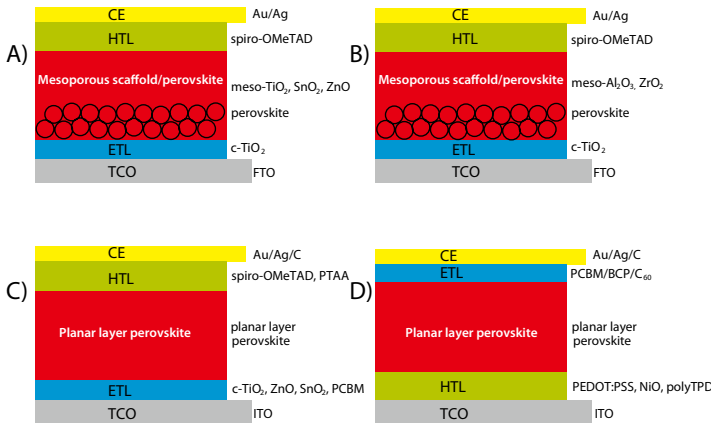


図 2 ペロブスカイト太陽電池の主要 4 種類の構造を示す概略図。(A) mesoporous-active : FTO/c-TiO₂/mesoTiO₂/ ペロブスカイト /HTL/CE(Au または Ag) (B) mesoporous-passive : FTO/c-TiO₂/meso Al₂O₃/ ペロブスカイト / HTL/CE(Au または Ag) (C) planar-regular : ITO/c-TiO₂(ETL)/ 平面ペロブスカイト /HTL/CE(Au または Ag) (D) planar-inverted : ITO/HTL (PEDOT:PSS)/ 平面ペロブスカイト /ETL (PCBM-C₆₀)/Ag

メソポーラス酸化物足場や TiO₂ 緻密層を使用した PSC デバイスの加工には通常 400℃ 超の高温が要求されるため、(性能のわりには) やや高価な FTO を透明電極に使用することが必要になります。そのため、より低温 (150℃ 以下) での加工を可能にする ZnO などの安価な酸化物や、低温で加工可能な有機電子輸送材料および正孔輸送材料を使用したデバイス設計の探索が続けられています。平面ペロブスカイト層を持つ太陽電池 (planar-regular および planar-inverted) では、ITO (indium-doped tin oxide) 電極が使用されます。表 1 および表 2 に、過去 2 年間に 15% を超える PCE が報告された、active (光活性を有する) および passive (電荷輸送に関与しない不活性な) メソスコピック足場を使用したペロブスカイト太陽電池の光起電力特性および曲線因子を示しました¹⁹⁻²²。最高の PCE (20.8%) が得られたのは、ジメチルホルムアミド (DMF) およびジメチルスルホキシド (DMSO) を含む混合溶媒中で FAI、PbI₂、MABr、および PbBr₂ の溶液から 1 段階で調製された複合カチオン複合ハライドペロブスカイト膜を使用した、メソポーラス TiO₂ 系 PSC です。これまでのところ、(Au/spiro-OMeTAD/ ペロブスカイト /meso-TiO₂/c-TiO₂/FTO) の構造を持つ PSC で、最大の光電流および光電圧が得られるとともに、ヒステリシスも最小限に抑えられています。

表 1 メソポーラス足場層を使用した高性能ペロブスカイト太陽電池のデータ

Cell Layout	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	Ref.
Cell Type: Meso-ETL					
ITO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ /MA-FAPiBr/spiroOMeTAD/Au	1.16	24.6	0.73	20.8	19a
ITO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ /FAPi /PTAA/Au	1.06	24.7	0.775	20.1	19b
FTO/cTiO ₂ /mesoTiO ₂ /MAPI/spiroOMeTAD/Ag	1.086	23.83	0.76	19.71	19c
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ -MAPI/spiroOMeTAD/Au	1.094	21.21	0.78	18.36	19d
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ /MAPI/spiroOMeTAD/Au	1.06	21.39	0.76	17.19	19e
ITO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ -MAPI/MAPI/spiroOMeTAD/Au	1.056	21.64	0.74	17.01	19f
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ -MAPI/MAPI/V886/Au	1.085	21.38	0.73	16.91	19d
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ -MAPI/spirom-mp/Au	1.02	21.2	0.78	16.7	19g
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ /MAPI/CW4spiro/Au	1.05	21.75	0.72	16.56	19o
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ -MAPI/azuleneHTM/Au	1.08	21.7	0.71	16.5	19p
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ /MAPI-Br/PTAA/Au	1.09	19.50	0.76	16.22	19i
FTO/amor-TiO ₂ /MAPICl/spiroOMeTAD/Au	1.03	21.68	0.72	16.08	19h
FTO/c-TiO ₂ /FAPi-MAPI/spiroOMeTAD/	1.03	20.97	0.74	16.01	19q
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ -MAPI (Zrac2)/spiroOMeTAD/Au	1.02	20.1	0.76	15.6	19j
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ -MAPI/OMeTAD/Au	1.00	20.4	0.74	15.2	19g
FTO/cTiO ₂ /mesoTiO ₂ -MAPI/spiroOMeTAD/Au	0.993	20.0	0.73	15.0	19l

Cell Layout	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	Ref.
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ -MAFAPi/spiroOMeTAD/Au	1.03	21.2	0.70	14.9	19m
FTO/c-TiO ₂ /mesoTiO ₂ /MAPI/CuSCN/Au	1.02	19.7	0.62	12.4	19n
Cell Type: Meso-SS					
FTO/c-TiO ₂ /mesoAl ₂ O ₃ /MAPICl/spiroOMeTAD/Ag	1.02	21.5	0.71	15.9	20a
FTO/c-TiO ₂ /mesoAl ₂ O ₃ -IPFB-perov/spiro+buffer/Au	1.03	20.62	0.62	13.07	20b
FTO/c-TiO ₂ /mesoAl ₂ O ₃ /MAPICl/spiroOMeTAD/Ag	1.02	18.0	0.67	12.3	20c
FTO/c-TiO ₂ /mesoZrO ₂ /MAPI/spiroOMeTAD/Au	1.07	17.3	0.59	10.8	20d

表 2 平面ペロブスカイト層を使用した高性能ペロブスカイト太陽電池のデータ

Cell Layout	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	Ref.
Cell Type: Planar-R					
ITO-PEIE/Y-TiO ₂ -MAPICl/spiroOMeTAD/Au	1.13	22.75	0.75	19.3	21a
FTO/c-SnO ₂ /MAPBr-FAPi/spiroOMeTAD/au	1.14	21.30	0.74	18.4	21b
FTO/cTiO ₂ /MAPI/spiroOMeTAD/Au	1.05	22.2	0.75	17.5	21c
ITO/TiO ₂ -PC60BM/MAPI/spiroOMeTAD/Au	1.11	21.0	0.77	17.6	21d
FTO/cTiO ₂ /MAPI/spiroOMeTAD/Ag	1.04	21.9	0.735	16.8	21e
ITO/TiO ₂ /PCBB-2CN-2C8/MAPI/spiroOMeTAD/Au	1.06	19.85	0.78	16.45	21f
FTO/cTiO ₂ /MAPICl/DERDTS-TBDT/MoO ₃ /Ag	1.05	21.2	0.73	16.2	21p
FTO/cSnO ₂ /MAPI/spiroOMeTAD/Au	1.11	22.83	0.64	16.02	21g
FTO/cZnO/MAPI/spiroOMeTAD/Ag	1.03	20.4	0.75	15.7	21h
FTO/cTiO ₂ /MAPICl/spiroOMeTAD/Ag	1.07	21.5	0.67	15.4	21i
FTO/PEI/PCBM/MAPI/PTAA (polytriarylamine)/Au	0.98	21.8	0.72	15.3	21o
FTO/cTiO ₂ /MAPI/spiroOMeTAD/MoO ₃ /Ag	1.00	22.7	0.67	15.2	21j
FTO/ZnO/MAPI /spiroOMeTAD/Ag	1.08	20.04	0.70	14.99	21k
FTO/TiO ₂ -C60SAM/MAPI/spiroOMeTAD/Ag	1.01	20.00	0.73	14.8	21l
FTO/ZnO/MAPI/spiroOMeTAD/Ag	1.06	19.44	0.79	14.35	21m
FTO/ZnO-C3SAM/MAPI/spiroOMeTAD/MoO ₃ /Ag	1.07	22.51	0.65	14.25	21n
Cell Type: Planar-I					
ITO/PEDOT:PSS/Perov1/PC71BM/Ca-Al	1.03	20.6	0.85	18.0	22a
ITO/PEDOT:PSS/MAPICl/PC61BM/PFN/al	1.05	20.3	0.80	17.1	22b
ITO/PEDOT:PSS/MAPI-D/PC61BM/MUTAB/Ag	1.03	20.06	0.80	16.50	22c
ITO/PEDOT:PSS/MAPI/ZnO ALD/Ag	1.02	20.73	0.76	16.15	22d
ITO/PEDOT:PSS/MAPICl/PC61BM/Al	0.87	22.31	0.80	15.58	22e
ITO/Cu:NiOx/Perov/PC61BM/C60surf/Ag	1.11	19.01	0.73	15.40	22f
ITO/polyTPD/MAPI/PCBM/C60/BCP/Ag	1.10	22.0	0.70	15.3	22g
ITO/VB-DAAF/MAPI/C ₆₀ /BCP/Al	1.02	18.92	0.78	15.17	22h
ITO/PEDOT:PSS-GeO ₂ /MAPICl/PCBM/Ag	0.96	20.57	0.74	15.15	22i
ITO/PEDOT:PSS/MAPICl/PCBC fullerene/Al	0.98	22.08	0.70	15.08	22j
ITO/PEDOT:PSS/MAPI/PCBM/BCP/Ag	0.99	20.8	0.73	15.00	22k

機構に関する研究

広範な性能評価に加えて、ペロブスカイト増感剤の光学的、電子的、およびフォトルミネッセンス特性が広く研究されており、このタイプの光吸収体が持つ複数の優れた特長が明らかになっています。光吸収によって生成した励起子の束縛エネルギーは約 30 meV と弱いため、室温でその大半が速やかに解離して自由キャリアになることが示唆されます。このような増感剤を使用した太陽電池の場合、バンドギャップエネルギーに近い光電圧が得られる可能性があります。結果として生成した電子および正孔の有効質量は小さく、高いキャリア移動度 (電子の 7.5 cm² V⁻¹ s⁻¹ から正孔の 12.5 cm² V⁻¹ s⁻¹) を示します。Snaith ら^{17d} は、MAPI_{3-x}Cl_x で 11.6 cm² V⁻¹ s⁻¹、MAPI で約 8 cm² V⁻¹ s⁻¹ という、溶液処理された材料としては並外れて高い有効移動度を測定しました。この電荷移動度は、DSSC に使用されるメソポーラス TiO₂ で報告されている値の少なくとも 20 倍で、代表的な π 共役系半導体よりも数桁大きい値です。電荷キャリアの再結合は数百ナノ秒と比較的ゆっくり起こり、その結果として長いキャリア拡散長が得られます (100 nm ~ 1,000 nm)¹⁷。拡散距離が長いことで、材料内で光の吸収深度よりも遥かに長距離にわたって電荷輸送が可能となり、したがって収集効率が向上することを意味します。

概念的には、PSC の動作原理は色素増感太陽電池および無機太陽電池の両方に類似しています。ペロブスカイト膜内での光励起に続いて、 TiO_2 足場への電子移動および／または HTM への正孔移動が起こります。これらの過程は、光生成種の再結合速度と比較して速度論的に速くしなければならず、 TiO_2 /HTM/ ペロブスカイト材料間の界面における逆電子移動の速度と比較しても速いことが必要です。メソスコピック系（ナノ構造型）では、界面の性質がデバイス性能を大きく左右します。ペロブスカイトの励起子束縛エネルギーは小さく（50 meV 以下）、平面ヘテロ接合型（以降、平面型）デバイスでは光生成した束縛励起子はすぐに解離して（数ピコ秒）、自由電荷キャリアになります。自由電子および正孔の移動度はともに高いため（約 $10 \sim 30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）、拡散していきます。集電極における電子と正孔の分離と収集が最適に行われるには、定量的な光吸収に必要な膜厚よりも拡散長が数倍長いことが必要です。平面型デバイスで高い効率が得られていることから、これらの過程には吸収層の厚さとして通常 400 nm が必要であることが示唆されます。

電荷キャリアのダイナミクス

異なる 3 種類のデバイス構造（メソポーラス TiO_2 足場、メソポーラス Al_2O_3 、平面型）における電荷輸送過程について、可視ポンプ・可視・近赤外プローブ過渡吸収分光法を用いた比較研究が行われました²³。メソポーラス Al_2O_3 で構成された PSC では、エネルギー伝導帯の準位が高いため、励起されたペロブスカイトから酸化物への電子注入が阻害されます。この場合、界面での電荷分離は正孔が HTM へ移動することによって達成され、注入された電子はペロブスカイト吸収体を通して輸送されます。平面層の場合、光生成した電荷キャリアはペロブスカイト層を通して移動し、電子および正孔選択性界面に到達してこのヘテロ接合で分離されるため、電子注入は起こりません。3 つの場合すべてにおいて、HTM への正孔移動が起こります。サンプルを大気にさらした場合、被覆されたメソポーラス Al_2O_3 および平面型のデバイスでは、長寿命電荷分離状態の生成が急激かつ大幅に低下します。この過程は光と酸素の両方が存在するとき起こりますが、メソポーラス TiO_2 足場の場合は影響を受けません。

I-V 曲線のヒステリシス

PSC に残されている問題として、電流 - 電圧曲線のスキャン速度に依存したヒステリシス現象があります²⁴。具体的には、光電流の変化が電圧を順方向と逆方向に掃引したときで一致しないという現象です。ヒステリシスの大きさは掃引開始電圧と掃引方向に依存します（逆方向スキャンの場合は正から負の値。順方向スキャンではその逆）。3 種類すべてのデバイス構造において、ペロブスカイト層の形状にかかわらず、ヒステリシスが観測されます。これは、 TiO_2 緻密層の存在や使用している正孔輸送材料が原因ではなく、ペロブスカイトおよび関連する界面に固有の問題であると考えられます。このヒステリシスのため、標準的な PCE 測定の結果は不確かになります（スキャン速度が速いと全体の PCE が増加）。この現象に対しては複数の説明が提案されており、(1) 非常に遅い電荷トラップおよび脱トラップ、(2) ナノ秒の時間スケールにおけるペロブスカイトの強誘電体としての挙動、(3) 遅いイオン移動または変位、(4) 化学構造の変化、が挙げられます。したがって、PCE の正確な測定を行うためには、非常に遅いスキャン速度を用いるか、最大電力点において安定した電力出力を測定すること、および電力出力が一定値に達するまで追跡することが必要になります。一方で、ヒステリシスを示さない逆構造型 PSC デバイス（FTO/PEDOT:PSS/MAPI/PCBM/BCP/Ag）も少数ですが報告されており、18.1% の PCE が得られています^{24f}。

PSC の各構成要素の最適化

ここでは、ペロブスカイトの主要な構成要素を 1 つ以上、代替要素と入

れ替えて試験を行った最適化研究の一部を概説します。今回紹介するのは酸化物層、金属イオン、ペロブスカイトのハロゲン化物および有機カチオン、電子輸送層および正孔輸送層、対電極の例です。

ハロゲン化アルキルアンモニウム

大半のペロブスカイト太陽電池研究では、ハイブリッドペロブスカイト MAPI が使用されています。また、ハロゲン化メチルアンモニウムの反応物として PbCl_2 を使用した際に生成する複合ハロゲン化物 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$) も複数の研究で使用されています。この複合ハロゲン化物は MAPI と同程度のバンドギャップを持ちますが、キャリア拡散長は 1 桁長く、同程度の良い性能を示します。

三臭化物類似体の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPBr) は、MAPI よりも大きなバンドギャップ (2.3 eV) を持ちます。そのため、MAPBr を使用したデバイスでは PCE が低下することが予想され、実際に、メソポーラス Al_2O_3 足場を使用した passive 型 PSC で、このことが確認されています。MAI と MABr の混合比を段階的に変えて調製した一連の複合ペロブスカイトでは、1.55 から 2.3 eV の間のバンドギャップが得られました。複合ペロブスカイト MAPI_2Br では、MAPI よりも 0.2 eV 大きいバンドギャップが得られました (1.78 eV)。紫外光電子分光法 (UPS : ultraviolet photoelectron spectroscopy) を用いた研究で、 MAPI_3 と MAPI_2Br の価電子帯端は同程度 (-5.40 eV) ですが、伝導帯端は異なる (MAPI_3 : -3.86 eV, MAPI_2Br : -3.62 eV) 値が得られています。 TiO_2 ナノロッドを使用した太陽電池では、予想された通り、PCE は MAPI_3 の 4.29% から MAPI_2Br では 4.89% に向上します²⁵。

同様に、複合有機カチオンペロブスカイト $\text{MA}_{0.6}\text{FA}_{0.4}\text{PbI}_3$ は、MA、FA のどちらの単一カチオン系 PSC よりも高い性能 (14.9% PCE) を示します^{19m}。メチルアンモニウムカチオンは、より大きなホルムアミジニウムカチオン [$\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ (FA)] と置き換えることが可能であり、その結果得られたホルムアミジニウムヨウ化鉛 (FAPbI₃) のバンドギャップはより小さな値を示します (FAPbI₃ : 1.48 eV, MAPI : 1.55 eV)²⁶。FAPbI₃ を使用して作製した太陽電池デバイスは強いフォトルミネッセンス、長寿命、高い PCE を示し、ヒステリシスも最小限に抑えられます。最近の研究では、FAI、MABr、PbI₂、PbBr₂ の混合物から 1 段階プロセスで複合ペロブスカイト膜が作製されています^{19a}。メソポーラス TiO_2 および正孔輸送層として spiro-OMeTAD を使用した太陽電池では、前駆体溶液中の PbI_2 /FAI のモル比を 1.05 とした場合に最高記録となる 20.8% の PCE が得られており、その際に得られた光電圧 (1.18 V) も現時点で報告されている PSC の最高値です。

その他金属イオンのハライドペロブスカイト

有毒な鉛塩の使用を避けるため、同じグループの元素である Sn や Ge で鉛を置き換える研究が行われました。Sn(II) 誘導体を調製する際の問題の 1 つは、酸素および水分が存在すると作製したデバイスが不安定になることです。不活性雰囲気下で封入することで、安定なハロゲン化スズ (II) ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ が調製され、評価が行われました²⁷。この Sn(II) ペロブスカイトのバンドギャップは 1.3 eV で、電荷キャリア移動度は約 $1.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ です。対応する Pb(II) ペロブスカイトでは $1 \mu\text{m}$ を超える拡散長が観測されているのに対して、Sn(II) ペロブスカイトの拡散長は約 30 nm と短くなっています。最も高性能の Sn 系デバイス (FTO/c- TiO_2 /meso- TiO_2 /MASnI₃/spiro-OMeTAD/Ag) では、1Sun の照射下で電力効率が 6.4% に達しました。さらに、バンドギャップが 1.23 eV の吸収体としては極めて異例なことに、0.88 V もの開放電圧が得られています。

Kanatzidis ら²⁷ は、化学的置換を行い $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 固溶体とすることで、Sn(II) ペロブスカイトのバンドギャップを調節しました。MASnI₃、MASnI₂Br、MASnIBr₂、MASnBr₃ (x = 0, 1, 2, 3) のうち、二臭化物

MASnBr₂ (バンドギャップ 1.75 eV) を使用した太陽電池が最高の PCE となる 5.73% を示しました。

酸化物アノード／ETL の最適化

従来の DSSC と同様に PSC でも、1 次元 (1D)、3 次元 (3D) および階層構造などの異なる形態の利用や半導体酸化物層のドーピングなどによって、多くの最適化研究が行われています。TiO₂ 緻密層は ETL として機能し、また、透明導電性酸化物アノードと直接接触してペロブスカイト光吸収体および正孔輸送材をブロックします。したがって、c-TiO₂ 層の存在は、3 種類すべての PSC デバイス (active、passive、平面型) において不可欠です。

メソポーラスチタニア層の 3 次元性が電子移動度を抑制していると広く考えられていることから、ナノシート、ナノワイヤ／ファイバー、ナノロッド、ナノチューブなどの 1D ナノ構造を含む数多くの異なる形状の TiO₂ が検討されています²⁸。これら研究の 1 つでは、透明性の高いアナターゼ型 TiO₂ ナノチューブアレイで作製された PSC で 14.8% の PCE が報告されています。また、ルチル型 TiO₂ ナノロッドで作製された PSC では 9.4% の PCE が得られています。1 次元ナノ構造の場合、メソポーラス構造と比較して表面積が大幅に減少します。1D ナノ構造上に階層構造を成長させることで大きな表面積が得られ、一定の光電圧において光電流が 25% 増加することが示されています。TiO₂ 緻密層への Mg または Y のドーピングにより PCE が改善されますが、その理由としては、TiO₂ のバンドギャップの位置がわずかに変化し、電子輸送性と正孔ブロック効率が高まり、その結果ペロブスカイトの集光性が向上するためだと推測されます。

SnO₂ には、TiO₂ と比較していくつかの魅力的な性質があります。SnO₂ のバンドギャップは TiO₂ より大きい (3.8 eV)、光触媒活性が抑えられ、デバイス安定性が向上します。また、SnO₂ ではトラップ準位の密度が低い (TiO₂ よりも 2 桁大きい)、伝導帯が深い (TiO₂ よりも 2 桁大きい) ため光生成電子の移動効率が向上します。これまでに行われた SnO₂ アノードを使用した PSC 研究はまだ少数です²⁹。18.4% の太陽光変換効率は、SnO₂ を ETL として、複合ペロブスカイトの MAPBr₃ (15%) - FAPbI₃ (85%) を使用した PSC で得られています^{22b}。

ZnO のバンドギャップは TiO₂ と同程度 (3.3 eV)、電子親和力も TiO₂ に匹敵します。ただし、ZnO の導電性は TiO₂ よりも数桁大きい (PCE 11%)。Liu および Kelly^{21h} は、ZnO 緻密層を ETL として、その上に位置する光吸収体に MAPbI_{3-x}Cl_x 平面層を使用した PSC で 15.7% の PCE を達成しました。ZnO の緻密なスパッタ膜および MAPI を使用した PSC (ITO/ZnO/MAPI/spiro-OMeTAD/Ag) で、同程度の PCE (15.9%) が得られています³⁰。passive 型メソスコピック酸化物として、ZrO₂ はアルミナと同様に高効率であることが明らかになっており³¹、この構造を使用して作製された PSC もアルミナの場合と同程度の PCE を示します (ZrO₂ : 10.8%、メソポーラス Al₂O₃ : 10.9%)。

バックコンタクト

一般に、太陽電池では正孔輸送層の上にバックコンタクトとして貴金属 (Au または Ag) 薄膜が堆積されています。そこで、コストを抑える方法の 1 つとして、対電極に多様な炭素同素体を用いることが試みられています。Mhaisalkar ら³² は、メソポーラス TiO₂ を active 型足場とし、spiro-OMeTAD を HTM とする PSC を作製する目的で、HTM 上にカーボンナノチューブを転写することに成功しました。この MAPI / CNT 太陽電池の効率は最大 6.87% で、カーボンナノチューブの集電体としての利用、および金属電極と正孔輸送材の両者を使用しないペロブスカイト太陽電池の可能性が示されました。CNT ネットワークに spiro-OMeTAD 正孔輸送材を追加することで、効率は 9.90% に向上しました。

また、メソポーラス炭素対電極の作製にグラファイト - カーボンブラックペーストが用いられ、HTM を使用しない PSC の作製に利用されています³³。ZrO₂ と炭素のメソポーラス層を使用した PSC (FTO/c-TiO₂/meso-TiO₂/MAPI/ZrO₂/C) は、11.63% もの高い PCE を示します。対電極に Au または Pt を使用した場合と比較すると、印刷可能な炭素対電極は加工の際、特に大規模生産において遥かに低価格かつ容易となります。

正孔輸送材料

光生成した電荷キャリアの迅速かつ定量的な捕獲は、PCE の最大化に不可欠です。そのため、より新規で高効率の電子輸送材料 (ETM : electron transport material) および HTM の探索に力が注がれています。最高性能を得るために、正孔輸送物質は複数の条件を満たさなければなりません。高い正孔移動度および有機溶媒に対する高い溶解性に加えて、HTM の HOMO エネルギー準位とペロブスカイトの価電子帯準位の配置が適切でなければなりません。高い正孔移動度によって、電荷抽出の高速化と光電流の増加が可能となります。正孔移動が遅い場合、内部抵抗が増加してデバイスの曲線因子が減少します。HTM は化学組成に基づいて、無機、低分子 (有機)、および高分子の 3 種類に分類できます。

PSC で使用されている、これまでで最も優れた HTM は spiro-OMeTAD (図 3) で、低分子 HTM に分類されます。この物質を使用することで、18% を超える PCE が得られています。しかし、非常に優れた性能を有するにもかかわらず、この化合物にはいくつかの欠点があります。spiro-OMeTAD が酸化されると、可視光領域で 520 nm にピークを持つ吸収を示し、実質的にフィルターとして作用します。また、spiro-OMeTAD 単体の導電率および正孔移動度は非常に低い値を示します ($8.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ および $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。なお、適切な p 型ドーパントの添加でこれらの値は 1 桁増加しますが、ドーパントを添加せずに良好に機能する HTM が理想的です。

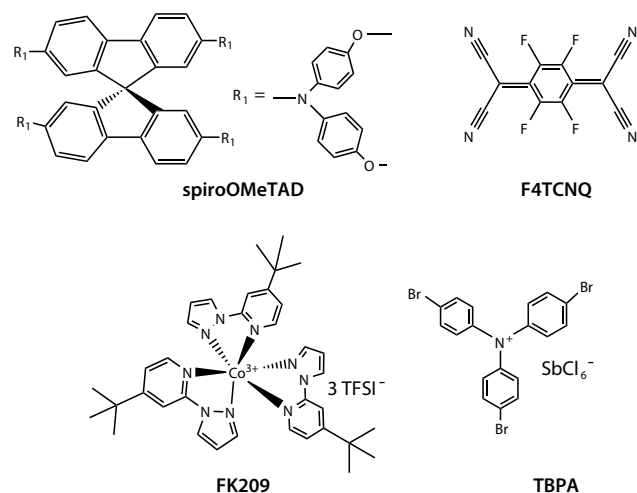


図 3 spiro-OMeTAD およびその代表的な p 型ドーパントの化学構造

いくつかの添加剤 (その多くが金属錯体または金属塩) がドーパントとして検討されており、たとえば、(p-BrC₆H₄)₃NSbCl₆、tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) (FK102) などの Co(III) 錯体、LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)、SnCl₄、SbCl₅、FeCl₃、WO₃、molybdenum tris[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene]、F4-TCNQ、などがあります。これら化合物の大半は、電気伝導率や電子注入の改善および再結合の抑制のために、通常、真空蒸着法により導入されます。Li イオンは TiO₂ 表面に侵入しやすい傾向があり、その電子的性質を変化させます。FK209 コバルト (III) 錯体は、spiro-OMeTAD を含む前駆体溶液中でより優れた溶解性を示します。

7% 以上の PCE を示す HTM の具体例には、代表的な無機 HTM である CuSCN、CuI、NiO、V₂O₅、および酸化グラフェン (GO : graphene oxide) などがあります。低分子 HTM の代表例としては、spiro-OMeTAD およびその多数の誘導体 ; カルバゾール系 V886、X19、X51、SGT 405 ; spiro- アクリジン -フルオレン系 CW4 ; シロロチオフェン系トリフェニルアミン ; キノリジノアクリジン ; tetra- アズレン誘導体 ; チオフェン系 H101、H111 ; テトラフェニルベンジジン (TPB) 系 TPBC ; トリブチセン誘導体 T103、などがあります。もう一つの低分子 HTM グループは、多様な機能性ユニットを導入することによりドナー - アクセプター特性が調節された、非局在化 π 電子系を持つ芳香族有機化合物です。この例として、ピレン、チオフェンおよびビチオフェン、ペリレン、カルバゾール、トリアリールアミン、テトラチアフルバレン、スピロフルオレン結合トリフェニルアミン (spiro-OMeTAD など)、TPB の各官能基化誘導体などが挙げられます。第 3 の種類は高分子 HTM で、これらはバルクヘテロ接合型有機高分子太陽電池において高効率を示します。高分子 HTM の代表例として、チオフェン系 P3HT、トリアリールアミン系 PTAA、フェニルベンジジン系 polyTPD、チオフェン系 PCPDTBT、PCDTBT、PCBDTPP、ならびにポリフルオレン系 TFO、PFB、TEB などがあります (図 4)。

表 3 には、active 型メソスコピック TiO₂ 足場を持つ PSC で得られた、最も高い性能を示した HTM に関するデータです³⁴。これら研究すべてにおいて、MAPI またはその塩化物類似体である MAPI_{3-x}Cl_x のいずれかが使用されています。この 2 つの材料は、非常に近いバンドギャップエネルギーを持っています (1.55 ~ 1.58 eV)。また、これらデバイスでは同一の電子輸送層 (TiO₂) を使用しているため、異なる HTM で得られた PCE の有意な比較が可能となります。HTM の設計を慎重に行うことで、18% を超える PCE が実現しています。PSC の他に類を見ない際立った特長として、1.5 ~ 1.6 eV のバンドギャップを持つ光吸収体を使用して高い光電圧 (1 V 以上) が得られる点があります。励起子束縛エネルギーが小さく (50 meV 以下)、電子 / 正孔の拡散距離が長く (100 nm 以上)、正孔と電子の移動度が高い (1 ~ 10 cm² V⁻¹ s⁻¹) ため、直接遷移型ペロブスカイト光吸収体に起因する固有損失は小さくなります。V_{oc}/E_{bg} の比は約 0.69 となり、有機高分子太陽電池の場合 (約 0.55) よりも高くなります。ただし、薄膜アモルファス Si 太陽電池や GaAs 薄膜太陽電池 (0.80) と比較するとまだ低い値です。ETL および HTM のエネルギー準

位をペロブスカイトの価電子帯および伝導帯のエネルギー準位に対して適切に配置することが、集光効率の向上に不可欠です。表 3 のデータを見ると、PCE 値の減少に伴って、太陽電池デバイスの V_{oc} および曲線因子が系統的に減少していることがわかります。曲線因子の大きな値は、シート抵抗および大きな並列抵抗のデバイスで得られています。

表 3 異なる正孔輸送材料を使用し、active 型メソスコピック TiO₂ 足場を使ったペロブスカイト太陽電池 (FTO/c-TiO₂/meso-TiO₂/MAPI/HTM/CE) の太陽電池変換効率

HTM	PCE (%)	V _{oc} (V)	Fill Factor	Ref.
spiro-OMeTAD	18.36	1.094	0.78	19d
Carbazole V886	16.91	1.08	0.73	19d
Spiro-acridine-fluorene	16.56	1.05	0.72	19o
Azulene triarylamine	16.5	1.08	0.71	21p
PTAA	16.2	1.04	0.73	34a
PTAA	16.2	1.09	0.76	19i
Ethylenedioxythiophene	15.4	1.07	0.72	34b
Carbazole SGT405	14.8	1.02	0.71	34c
Triphenylamine	13.63	0.97	0.67	34d
Spiro-CPDT	13.4	0.97	0.72	34e
Ethylenedioxythiophene	13.2	1.05	0.65	34f
Tetraphenylbenzidine	13.10	0.94	0.72	34g
Phenoxazine M1	13.2	1.05	0.65	34h
Carbazole SGT411	13.0	1.00	0.67	34i
Tryptycene T103	12.87	0.985	0.62	34j
Quinolizino acridine	12.8	1.036	0.68	34k
Triazine-Ph-OMeTPA	12.51	0.92	0.66	34l
Pyrene arylamine Py-C	12.4	0.89	0.69	34m
CuSCN	12.4	1.016	0.62	34n
FA-MeOPh	11.86	0.92	0.70	34o
TIPS-pentacene	11.5	0.91	0.60	34p
NiO	11.4	0.89	0.71	34q
Tetrathiofulvene TTF-1	11.03	0.86	0.64	34r
Bithiophene KTM3	11.0	1.08	0.78	34s
Carbazole X51	9.8	0.88	0.66	34t
PDPDBTE	9.2	0.85	0.75	34u
CuI	8.3	0.62	0.71	34v
Carbazole X19	7.6	0.76	—	34t
Polythiophene PCPDTBT	5.3	0.77	0.67	34w

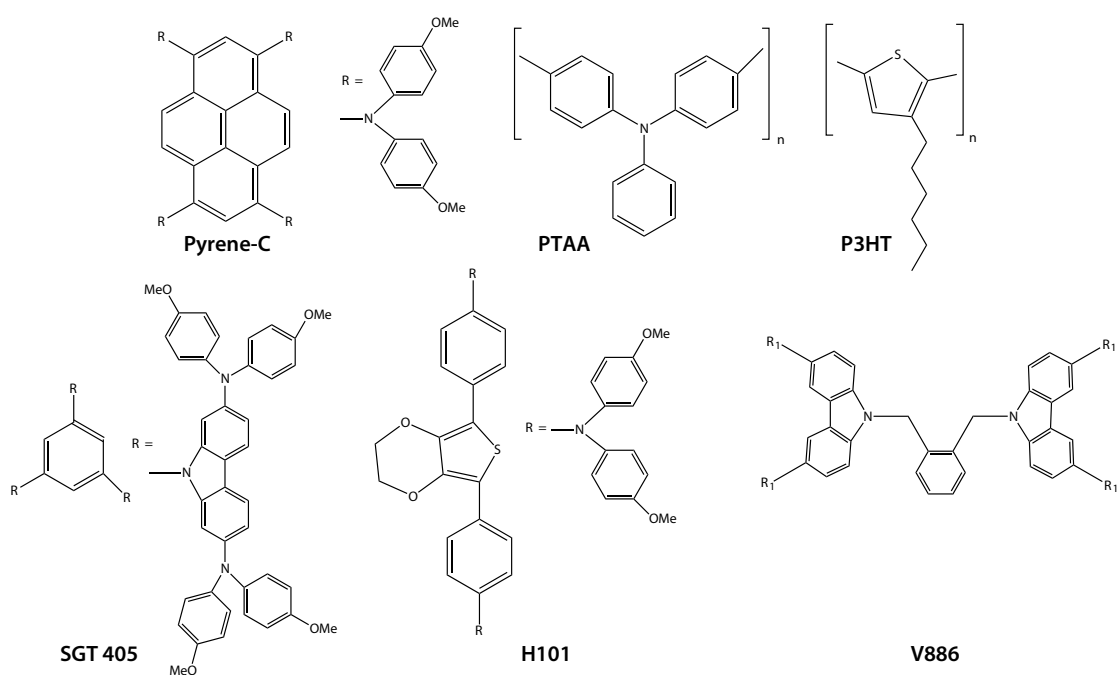


図 4 正孔輸送材料の例

ペロブスカイト太陽電池を使用したタンデム型デバイス

MAPI を使用したペロブスカイト太陽電池は、太陽光スペクトルの青～緑の可視光を効率良く吸収します。これら PSC は長波長側 (>800 nm) に明らかに透過率の高い領域があるため、タンデム型太陽電池への利用が期待されます。バンドギャップが小さい Si 太陽電池もしくは CIGS 太陽電池をボトムセルとして用いれば、赤色および近赤外領域の光をすべて集光することが可能になります。アモルファス Si 太陽電池 (Ag/AZO/a-Si:H/c-Si/a-Si:H(ITO)) と PSC トップセルを、Si 太陽電池の上部に堆積させた透明 SnO₂ 薄層で接続することで、タンデム型デバイスの作製に成功しています^{35a}。この (Ag/a-Si:H/c-Si/a-Si:H(ITO)/SnO₂/ペロブスカイト/spiro-OMeTAD/MoO₃/ITO) の構造を持つタンデム型デバイスは、この種の電池構造の中では最高となる 18% の効率を示しました。MoO₃ 薄層は、ホール伝導体とトップの ITO 透明電極間の保護層の役割を果たします。Si 電池の裏側は、ともにスパッタ法で堆積させた AZO (aluminum-doped zinc oxide) と銀で完全に被覆されています。MAPI を使用した PSC と Si 太陽電池からなるタンデム型デバイスのシミュレーション研究^{35b} では、層の厚さを最適化することで、効率が 30% を超える可能性が示されています。また、ボトムセルに CIGS 太陽電池、トップセルにペロブスカイト太陽電池を用いたタンデム型デバイスも作製されています^{35c}。

PSC 大面積モジュール

過去一年間に、大面積 PSC モジュールの作製に成功した例がいくつか報告されています。Razza ら^{36a} は、ペロブスカイトの逐次堆積方法を最適化して 10 mm² の太陽電池を作製し、最大効率 13.3% および平均効率 12.1% を達成しました。さらにその拡張性を確認するため、ブレードコーティングした PbI₂ 膜を含む直列接続モジュールが作製されました。このモジュールの効率は有効面積 10.1 cm² で 10.4% が得られ、モジュール面積 100 cm² で 4.3% の効率が測定されました。

これに関連した研究で、Yang ら^{36b} はペロブスカイトの 2 段階合成の際に過剰量の有機ハロゲン化物アニオンを使用し、大きな結晶粒を成長させるために非 (貧) 溶媒を用いました。これにより、有効面積 1.2 cm² の平面型 PSC で 16.3% の PCE が達成され (約 15.6% の安定化 PCE 出力)、デバイス面積を 0.12 cm² まで減少させると、最高で 18.3% が得られました (安定化出力 : 約 17.5%)。2015 年には、IMEC (ベルギー) の研究グループが、有効面積 16 cm² のペロブスカイト太陽電池の作製に成功し、11.9% の PCE を達成したと報告しています。

最近、平面型 PSC において高濃度ドーブした無機電荷抽出層を作製する手法が開発され^{36c}、非常に高速なキャリア抽出、ピンホールや局所的な構造欠陥の低減を、10 ~ 20 ナノメートルの比較的厚い膜厚でも大面積で実現することができます。無機材料の堅牢性を利用して、1 cm² を超える開口面積で >15% の PCE を示す PSC の作製が可能になります。電流 - 電圧特性のヒステリシスは確認されず、1,000 時間にわたる光照射後でも初期値に対して 90% を超える PCE を維持する安定な PSC が得られました。

おわりに

高効率太陽電池開発の進展には目覚ましいものがあり、過去 3 年間で太陽光変換効率は 21% まで急激に上昇しました。しかし、ハイブリッドペロブスカイト太陽電池の実用化への可能性を引き出すためには、達成すべき重要な条件がいくつかあります。

- 第一に、異なる研究グループ間において結果の再現を容易に行うために、実験条件に関する理解および管理を改善する必要があります。例として、調製条件が非常に大きく異なる点が挙げられ、これら条件がペロブスカイト層の結晶 (電子) 特性および形態に強い影響を与えているため、全体の PCE も調製条件に大きく影響されます。また、I-V 曲線で観測されるヒステリシスについては、非常に遅い掃引速度の下で光電流および電圧を測定しなければなりません。
- 第二に、期待できる太陽光変換効率が得られた場合、大面積モジュールおよびパネルで再現する必要があります。基礎研究で使用する太陽電池は通常小型 (1 cm² 以下) であり、特定の手法の再現性について信頼性を高めるためには大面積サンプルでの測定が必要です。最近、このような大面積モジュール (10 cm² 以上) で 10% を超える効率を示すデバイスに関する報告がいくつか発表されており、期待が高まっています。
- 第三に、これら新規太陽光デバイスの長期安定性は、高温、高湿度、連続照射などの現実的な動作条件下で検証されなければなりません。全太陽光スペクトル照射もしくは 85℃ への加熱という条件下で、少なくとも 1,000 時間にわたって安定した性能を示す太陽電池を作製するために、いくつかのデバイス構造および材料調製方法が見いだされています。PSC の水分に対する耐性を向上させるためには、広範な探索および開発が必要であり、また、本技術が環境に悪影響を与えるのを防ぐためには、鉛系ペロブスカイト材料に替わる非毒性物質の使用、および/または非常に堅牢なカプセル化が必要になります。
- 最後に、PSC の計り知れない可能性を引き出すためには、大規模かつ低コストでの製造方法の開発に成功しなければなりません。

References

- (a) Green, M. A. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*, Springer Series in Photonics, vol. 12, Springer Verlag, Berlin, **2003**. (b) Conibeer, G. *Mater. Today* **2007**, 10, 42.
- (a) Kalyanasundaram, K., (ed.) *Dye Sensitized Solar Cells*, EPFL Press, Lausanne, **2010**. (b) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
- O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.-I.; Hanaya, M. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15894-15897.
- (a) Wells, H. L. Z. *Anorg. Chem.* **1893**, 3, 195. (b) Möller, C. K. *Nature* **1958**, 182, 1436. (c) Weber, D. Z. *Naturforsch.* **1978**, 33B, 1443. (d) Mitzi, D. B. *Progr. Inorg. Chem.* **2007**, 48, 1.
- Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Amer. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050.
- (a) Im, J.-H.; Lee, C.-R.; Lee, J.-W.; Park, S.-W.; Park, N.-G. *Nanoscale* **2011**, 3, 4088. (b) Park, N.-G. *Material Matters* **2013**, 8, 126.
- Chang, I.; Lee, B.; Ho, J.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. *Nature* **2012**, 485, 486.
- (a) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. *Science* **2012**, 338, 643. (b) Kim, H.-S.; Lee, C. R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; et al. *Sci. Rep.* **2012**, 2, 591.
- Unpublished results (2016), cf. National Renewable Energy Laboratory Best Research-Cell Efficiencies chart: www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- (a) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. *Science* **2012**, 338, 643. (b) Kim, H.-S.; Lee, C. R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; et al. *Sci. Rep.* **2012**, 2, 591.
- (a) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, 499, 316. (b) Im, J.-H.; Jang, I.-H.; Pellet, N.; Grätzel, M.; Park, N.-G. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9, 927.
- Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. *Nature* **2013**, 501, 395.
- Etgar, L.; Gao, P.; Xue, Z.; Peng, Q.; Chandiran, A. K.; Liu, B.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. J. *Amer. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17396.
- (a) Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. J. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 1739; (b) Guarnera, S.; Abate, A.; Zhang, W.; Foster, J. M.; Richardson, G.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 432.
- (a) Liu, D.; Kelly, T. L. *Nature Photon.* **2014**, 8, 133. (b) Liu, D.; Kelly, T. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17116. (c) Yang, J.; Siempelkamp, B. D.; Masconi, E.; De Angelis, F.; Kelly, T. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 4229.

- (17) (a) Xing, G. C.; Mathews, N.; Sun, S. Y.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. *Science* **2013**, *342*, 344. (b) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Melaelou, C.; et al. *Science* **2013**, *342*, 341. (c) Dong, Q.; Fang, Y.; Shao, Y.; Mulligan, P.; Qiu, J.; Cao, L.; Huang, J. *Science* **2015**, *347*, 967. (d) Wehrenfennig, C.; Eperon, G. E.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1584.
- (18) Docampo, P.; Ball, J. M.; Darwich, M.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1.
- (19) (a) Bi, D.; Tress, W.; Dar, I.; Gao, P.; et al. *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e150110. (b) Yang, W. S.; Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. *Science* **2015**, *348*, 1234. (c) Ahn, N.; Son, D.-Y.; Jan, J.-H.; Kang, S. M.; Choi, M.; Park, N.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8696. (d) Grätzel, M.; Magomedov, A.; Malinauskas, T.; Daskeviciene, M.; et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11409. (e) Li, W.; Fan, J.; Mai, Y.; Wang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10399. (f) Im, J.-H.; Jan, I.-H.; Pellet, N.; Grätzel, M.; Park, N.-G. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 927. (g) Jeon, N. J.; Lee, H. G.; Kim, Y. C.; Seo, J.; Noh, J. H.; Lee, J.; Seok, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7837. (h) Yang, D.; Yang, R.; Zhang, J.; Yang, Z.; Liu, S.; Li, C. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3208. (i) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y.-C.; Yang, W. S.; Ryu, S.; Seok, S. I. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 897. (j) Shen, Q.; Ogomi, Y.; Chang, J.; Toyoda, T.; et al. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9308. (k) Jeon, N. J.; Lee, H. G.; Kim, Y. C.; Seo, J.; Noh, J. H.; Lee, J.; Seok, S. I. *J. Amer. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7837. (l) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, *499*, 316. (m) Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T.-Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3151. (n) Qin, P.; Tanaka, S.; Ito, S.; Tetreault, N.; Manabe, K.; Nishino, H.; Nazeeruddin, M. D.; Grätzel, M. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3834. (p) Nishimura, H.; Ishida, N.; Shimazaki, A.; Wakamiya, A.; Saeki, A.; Scott, L. T.; Murata, Y. *J. Amer. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656. (q) Lee, J.-W.; Seo, D.-J.; Cho, A.-N.; Park, N.-G. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4991. (r) Li, M.-H.; Hsu, C.-W.; Shen, P.-S.; Cheng, H.-M.; Chi, Y.; Chen, P.; Guo T.-F. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15518.
- (20) (a) Wojciechowski, K.; Saliba, M.; Leijtens, T.; Abate, A.; Snaith, H. J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1142. (b) Guarnera, S.; Abate, A.; Zhang, W.; Foster, J. M.; Richardson, G.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 432. (c) Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. J. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1739. (d) Bi, D.; Moon, S. J.; Häggman, L.; Boschloo, G.; et al. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18762.
- (21) (a) Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; et al. *Science* **2014**, *345*, 542. (b) Correa Baena, J. P.; Steier, L.; Tress, W.; Saliba, M.; et al. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2928. (c) Song, D.; Cui, P.; Wang, T.; Wei, D.; et al. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2281. (d) Tao, C.; Neutzner, S.; Colella, L.; Marras, S.; et al. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2365. (e) Yang, B.; Dyck, O.; Poplawsky, J.; Keum, J.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9210. (f) Li, Y.; Zhao, Y.; Chen, Q.; Yang, Y.; Liu, Y.; Hong, Z.; Liu, Z.; Hsieh, Y.-T.; Meng, L.; Li, Y.; Yang, Y. *J. Amer. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15540. (g) Li, Y.; Zhao, Y.; Chen, Q.; Yang, Y.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1554. (h) Ke, W.; Fang, G.; Liu, Q.; Xiong, L.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6730. (i) Liu, D.; Kelly, T. L. *Nature Photon.* **2014**, *8*, 133. (j) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. *Nature* **2013**, *501*, 395. (k) Yang, L.; Wang, J.; Leung, W. W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (27), 14614–14619. (l) Zhang, J.; Pauport, J. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14919. (m) Wojciechowski, K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Sadoughi, G.; et al. *ACS Nano* **2014**, *8*, 12701. (n) Son, D.-Y.; Bae, K.-H.; Kim, H.-S.; Park, N.-G. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10321. (o) Zuo, L.; Gu, Z.; Ye, T.; Fu, W.; Wu, G.; Li, H.; Chen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2674. (p) Ryu, S.; Seo, J.; Shin, S. S.; Kim, Y. C.; Jeon, N. J.; Seok, S. I. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3271. (q) Liu, Y.; Hong, Z.; Chen, Q.; Chen, H.; Chang, W.-H.; Yang, Y.; Song, T.-B.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2016**, *28*(3), 440.
- (22) (a) Wu, C.-G.; Chiang, C.-H.; Tseng, Z.-L.; Nazeeruddin, M. K.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2725. (b) You, J.; Yang, Y.; Hong, Z.; Song, T.-B.; et al. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 183902. (c) Chang, C.-Y.; Chang, Y.-C.; Huang, W. K.; Lee, K.-T.; Cho, A.-C.; Hsu, C.-C. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7119. (d) Chang, C.-Y.; Lee, K.-T.; Huang, W.-K.; Siao, H.-Y.; Chang, Y.-C.; *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5122. (e) Tsai, H.; Nie, W.; Cheruku, P.; Mack, N. H.; Xu, P.; Gupta, G.; Mohite, A. D.; Wang, H.-L. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2750. (f) Kim, J. H.; Liang, P.-W.; Williams, S. T.; Cho, N.; Chueh, C.-C.; Glaz, M. S.; Ginger, D. S.; Jen, A. K.-Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 695. (g) Zhao, D.; Sexton, M.; Park, H.-Y.; Baure, G.; Nino, J. C.; So, F. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401855. (h) Chiang, T.-Y.; Fan, G.-L.; Jeng, J.-Y.; Chen, K. C.; Chen, P.; Wen, T.-C.; Guo, T.-F.; Wang, K.-T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24973. (i) Wang, Z.-K.; Li, M.; Yuan, D.-X.; Shi, X.-B.; Ma, H.; Liao, L.-S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9645. (j) Liu, X.; Jiao, W.; Lei, M.; Zhou, Y.; Song, B.; Li, Y. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9278. (k) Qing, J.; Chandran, H.-T.; Cheng, Y.-H.; Liu, X.-K.; Li, H.-W.; Tsang, S.-W.; Lo, M.-F.; Lee, C.-S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 23110.
- (23) O'Mahony, F. T. F.; Lee, Y. H.; Jelllett, C.; Dmitrov, S.; et al. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7219.
- (24) (a) Tress, W.; Marinova, N.; Moehl, T.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 995. (b) Snaith, H. J.; Abate, A.; Ball, J. M.; Eperon, G. E.; et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1511. (c) Unger, E. L.; Hoke, E. T.; Baillie, C. D.; Nguyen, W. H.; Bowring, A. B.; Heumüller, T.; Christoforo, M. G.; McGhee, M. D. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3690. (d) Van Reenan, S.; Kemerink, M.; Snaith, H. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3808. (e) Kim, H.-S.; Jang, I.-H.; Ahn, N. M.; Choi, M.; Guerrero, A.; Bisquert, J.; Park, N.-G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4633. (f) Heo, J. H.; Han, H. J.; Kim, D.; Ahn, T. K.; Im, S.-H. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1602. (g) Forgacs, D.; Sessolo, M.; Bolink, J. J. *J. Mater. Chem.* **2015**, *3*, 14121.
- (25) Qiu, J.; Qiu, Y.; Zhong, M.; Mu, C.; Yang, S. *Nanoscale* **2013**, *5*, 3245.
- (26) Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 982.
- (27) (a) Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; et al. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3061. (b) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8094. (c) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. *Nature Photon.* **2014**, *8*, 489.
- (28) (a) Kim, H.-S.; Lee, J.-W.; Yantara, N.; Boix, P. P.; Kulkarni, S. A.; Mhaisalkar, S.; Grätzel, M.; Park, N.-G. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2412. (b) Qin, P.; Paulose, M.; Dar, M. I.; Moehl, T.; Arora, N.; Gao, P.; Varghese, O. K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Small* **2015**, *11*, 5533. (c) Passoni, L.; Giordano, F.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Di Fonzo, F. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 93180.
- (29) (a) Zhu, Z.; Zheng, X.; Bai, Y.; Zhang, T.; Wang, Z.; Xiao, S.; Yang, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18265–18268. (b) Li, Y.; Zhu, J.; Huang, Y.; Liu, F.; et al. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 28424–28429.
- (30) Tseng, Z.-L.; Chiang, C.-H.; Wu, C.-G. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13211.
- (31) Bi, D.; Moon, S.-J.; Häggmann, L.; Boschloo, G.; Yang, L.; Johansson, E. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18762.
- (32) Li, Z.; Kulkarni, S. A.; Boix, P. P.; Shi, E.; et al. *ACS Nano* **2014**, *8*, 6797.
- (33) Zhang, L.; Liu, T.; Liu, L.; Hu, M.; Yang, Y.; Mei, A.; Han, H. J. *Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9165.
- (34) (a) Ryu, S.; Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Seo, J.; Seok, S. I. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2614. (b) Li, H.; Fu, K.; Boix, P. P.; Wong, L. H.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Grimsdale, A. C. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3420. (c) Sung, S. D.; Kang, M. S.; Choi, I. T.; Kim, H. M.; Hong, M.; Kim, H. K.; Lee, W. I. *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 14161. (d) Choi, H.; Paek, S.; Lim, N.; Lee, Y.-H.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J. *Chem. Euro J.* **2014**, *20*, 10894. (e) Frankevicius, M.; Mishra, A.; Kreuzer, F.; Luo, J.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Mater. Horiz.* **2015**, *2*, 613. (f) Li, H.; Fu, K.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Grimsdale, A. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4085. (g) Song, Y.; Lv, S.; Liu, X.; Li, X.; Wang, S.; Wei, H.; Li, D.; Xiao, Y.; Meng, Q. *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 15329. (h) Cheng, M.; Xu, B.; Chen, C.; Yang, X.; Zhang, F.; Tan, Q.; Hua, Y.; Kloo, L.; Sun, L. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401720. (i) Kang, M. S.; Sung, S. D.; Choi, I.-T.; Kim, H.; Hung, M.; Kim, J.; Lee, W. I.; Kim, H. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22213. (j) Krishna, A.; Sabha, D.; Li, H.; Yin, J.; Boix, P. P.; Soci, C.; Mhaisalkar, S. G.; Grimsdale, A. C. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2702. (k) Qin, P.; Paek, S.; Dar, M. I.; Pellet, N.; Ko, J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8516. (l) Do, K.; Choi, H.; Lim, K.; Jo, H.; Cho, J. W.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J.; *Chem. Commun.* **2014**, *53*, 10971. (m) Jeon, N. J.; Lee, J.; Noh, J.-H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Seok, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19087. (n) Qin, P.; Tanaka, S.; Ito, S.; Tetreault, N.; Manabe, K.; Nishino, H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3834. (o) Choi, H.; Park, S.; Paek, S.; Ekanayake, P.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J.; *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19136. (p) Kazim, S.; Javier Ramos, F.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Ahmad, S. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1816. (q) Liu, Z.; Zhang, M.; Xu, X.; Bu, L. *Dalton Trans.* **2014**, *44*, 3967. (r) Liu, J.; Wu, Y.; Qin, C.; Yang, X.; et al. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2963. (s) Krishnamoorthy, T.; Kunwu, F.; Boix, P. P.; Li, H.; et al. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6305. (t) Xu, B.; Sheibanian, E.; Liu, P.; et al. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6629. (u) Kwon, Y. S.; Lim, J.; Yun, H.-J.; Kim, Y.-K.; Park, T. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1454. (v) Christians, J. A.; Fung, R. C. M.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 758. (w) Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. K.; et al. *Nature Photon.* **2013**, *7*, 486.
- (35) (a) Albrecht, S.; Saliba, M.; Correa Baena, J.-P.; Lang, F.; et al. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 81. (b) Filipic, M.; Loper, P.; Niesen, B.; De Wolf, S.; Krc, J.; Ballif, C.; Topic, M. *Opt. Express* **2015**, *23*, A263. (c) Baillie, C. D.; Christoforo, G.; Mailo, J. P.; Bowring, A. R.; et al. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 956.
- (36) (a) Raza, S.; Di Giacomo, F.; Matteocci, F.; Cina, L.; et al. *J. Power Sources* **2015**, *277*, 286. (b) Yang, M.; Zhou, Y.; Zang, Y.; Jian, C.-S.; Padture, N. P.; Zhu, K. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6363. (c) Chen, W.; Wu, Y.; Yue, Y.; Liu, J.; et al. *Science* **2015**, *350*(6263), 944–948.

HAVE YOU MISSED OUR RECENT ISSUES?

- Vol. 10 No. 4: Biomaterials for Tissue Engineering (英語版)
- Vol. 10 No. 3: Alternative Energy Generation and Storage (英語版)
- Vol. 10 No. 2: グラフェンおよびカーボンナノ材料
- Vol. 10 No. 1: 10周年記念号—Materials that Matter
- Vol. 9 No. 4: 環境発電およびエネルギー貯蔵用材料
- Vol. 9 No. 3: Polymers in Therapeutics and Nanomedicine (英語版)



ニュースレターのダウンロードや定期郵送のお申し込みは、下記サイトへ

aldrich.com/mscatalog-jp

コア型量子ドット

量子ドット製品の最新リストは、aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

PbS

Name	Description	Fluorescence Emission (λ_{em} in nm)	Prod. No.
PbS core-type quantum dots	10 mg/mL in toluene; oleic acid coated	1000	747017-10ML
	10 mg/mL in toluene; oleic acid coated	1200	747025-10ML
	10 mg/mL in toluene; oleic acid coated	1400	747076-10ML
	10 mg/mL in toluene; oleic acid coated	1600	747084-10ML

CdTe

Name	Description	Fluorescence Emission (λ_{em} in nm)	Prod. No.
CdTe core-type quantum dots	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	710	777978-10MG 777978-25MG
	COOH functionalized	770	777994-10MG 777994-25MG
	COOH functionalized		

コア・シェル型量子ドット

CdSe/ZnS

Name	Description	Fluorescence Emission (λ_{em} in nm)	Prod. No.
CdSe/ZnS core-shell type quantum dots	stabilized with octadecylamine ligands, solid	520	748021-10MG 748021-25MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	540	748056-10MG 748056-25MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	560	748080-10MG 748080-25MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	580	748129-10MG 748129-25MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	600	748099-10MG 748099-25MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	620	790192-10MG 790192-25MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid	630	790206-10MG 790206-25MG
	stabilized with octadecylamine ligands, solid		

InP/ZnS

Name	Description	Fluorescence Emission (λ_{em} in nm)	Prod. No.
InP/ZnS quantum dots	5 mg/mL in toluene stabilized with oleylamine ligands	530	776750-5ML
	5 mg/mL in toluene stabilized with oleylamine ligands	560	776793-5ML
	5 mg/mL in toluene stabilized with oleylamine ligands	590	776769-5ML
	5 mg/mL in toluene stabilized with oleylamine ligands	620	776777-5ML
	5 mg/mL in toluene stabilized with oleylamine ligands	650	776785-5ML

合金型量子ドット

量子ドット製品の最新リストは、aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

Name	Description	Fluorescence Emission (λ_{em} in nm)	Prod. No.
CdSeS/ZnS alloyed quantum dots	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	450	753742-5ML 753742-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	490	753750-5ML 753750-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	525	753769-5ML 753769-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	540	753777-5ML 753777-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	575	753785-5ML 753785-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	630	753793-5ML 753793-25ML
	1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	665	753807-5ML 753807-25ML
	1 mg/mL in H ₂ O, diameter 6 nm, COOH functionalized	490	754226-1ML 754226-5ML
	1 mg/mL in H ₂ O, diameter 6 nm, COOH functionalized	525	753831-1ML 753831-5ML
	1 mg/mL in H ₂ O, diameter 6 nm, COOH functionalized	540	753866-1ML 753866-5ML
	1 mg/mL in H ₂ O, diameter 6 nm, COOH functionalized	575	753874-1ML 753874-5ML
	1 mg/mL in H ₂ O, diameter 6 nm, COOH functionalized	630	753882-1ML 753882-5ML
	1 mg/mL in H ₂ O, diameter 6 nm, COOH functionalized	665	753890-1ML 753890-5ML
	5 X 1 mg/mL in H ₂ O, diameter 6 nm, COOH functionalized	490-665	753904-1KT
CdSeS/ZnS alloyed quantum dots kit	5 X 1 mg/mL in toluene, diameter 6 nm	490-665	753823-1KT

有機無機ペロブスカイト前駆体

ペロブスカイト太陽電池用材料の最新情報は、aldrich.com/perovskites をご覧ください。

Organohalide Materials

Name	Composition	Description	Purity	Prod. No.
Acetamidinium iodide	C ₂ H ₇ IN ₂	powder	98%	805971-25G
Benzylammonium iodide	C ₇ H ₁₀ IN	powder	98%	806196-25G
<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%	806102-25G
<i>i</i> -Butylammonium iodide	C ₄ H ₁₂ IN	powder	98%	805866-5G 805866-25G
Diethylammonium iodide	C ₆ H ₁₂ IN	powder	98%	806188-25G
Dimethylammonium iodide	C ₂ H ₈ IN	powder	98%	805831-5G 805831-25G
Formamidinium iodide	CH ₃ IN ₂	powder	≥98%	806048-25G
Guanidinium iodide	CH ₅ IN ₃	powder	-	806056-5G 806056-25G
Imidazolium iodide	C ₃ H ₅ IN ₂	powder	98%	805963-25G
Methylammonium bromide	CH ₅ BrN	powder	98%	806498-25G
	CH ₅ BrN	powder	98%	793507-5G
Methylammonium bromide solution	CH ₅ BrN	0.18 M in 2-propanol	-	808407-50ML
Methylammonium chlorodiiiodoplumbate(II) precursor solution	CH ₅ NCI ₂ Pb	8.6 wt. % (Pb in DMF)	-	809039-25G
Methylammonium iodide	CH ₅ IN	powder	98%	793493-5G
	CH ₅ IN	powder	-	806390-25G
Methylammonium triiodoplumbate(II) precursor solution	CH ₅ I ₃ NPb	40 wt. % in DMF	-	793833-5ML
Phenethylammonium iodide	C ₈ H ₁₂ IN	powder	≥98%	805904-25G
Phenylammonium iodide	C ₆ H ₈ IN	powder	≥98%	805912-25G
<i>n</i> -Propylammonium iodide	C ₃ H ₁₀ IN	powder	-	805858-5G 805858-25G
<i>i</i> -Propylammonium iodide	C ₃ H ₁₀ IN	powder	98%	805882-5G 805882-25G

Lead Halides

Name	Composition	Description	Prod. No.
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	solution; 0.55 M in DMF	795550-10ML

酸化チタンナノ材料

Name	Description	Purity	Form	Prod. No.
Titanium dioxide	particle size 22 - 25 nm (BET) spec. surface area 65-75 m ² /g (BET)	>95% (anatase (XRD))	paste (nanocrystalline colloid)	798495-25G
	particle size 18 - 20 nm (BET) spec. surface area 75-85 m ² /g (BET)	-	paste (nanocrystalline colloid)	798509-25G
	spec. surface area 50-60 m ² /g (BET)	-	paste (nanocrystalline colloid)	798517-25G
	particle size 18 - 20 nm (BET) spec. surface area 60-70 m ² /g (BET)	>95% (anatase(XRD))	paste (nanocrystalline colloid)	798525-25G
	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, brookite	<100 nm	99.99% trace metals basis	nanopowder	791326-5G
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 ~21 nm (primary particle size of starting nanopowder) 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) particle size ~21 nm (primary particle size of starting nanopowder)	99.5% trace metals basis	dispersion nanoparticles	700347-25G 700347-100G
	particle size <100 nm particle size ~30 nm (primary particle size of starting nanopowder)	99.9% trace metals basis	dispersion nanoparticles	700339-100G
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

無機2D材料

Name	Composition	Description	Purity	Prod. No.
Molybdenum diselenide	MoSe ₂	crystals	99.995%	808660-1EA
Molybdenum disulfide	MoS ₂	crystals	99.995%	808652-1EA
Molybdenum telluride	MoTe ₂	crystals	99.995%	808814-1EA
Niobium diselenide	NbSe ₂	crystals	99.995%	808679-1EA
Rhenium disulfide	ReS ₂	crystals	99.995%	808695-1EA
Tantalum diselenide	TaSe ₂	crystals	99.995%	808733-1EA
Titanium disulfide	TiS ₂	crystals	99.995%	808717-1EA
Tungsten diselenide	WSe ₂	crystals	99.995%	808822-1EA
Tungsten disulfide	WS ₂	crystals	99.995%	808806-1EA

有機ホール輸送材料

色素増感太陽電池用材料の最新情報は、aldrich.com/dssc-jp をご覧ください。

Name	Description	Prod. No.
Spiro-MeOTAD	99%, HPLC, λ_{abs} 385 nm in dichloromethane λ_{abs} 306 nm in dichloromethane	792071-1G 792071-5G
Spiro-TAD	99%, HPLC, absorption 378 μm in THF	765007-1G
Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)	regioregular	445703-1G
	99.995% trace metals basis, electronic grade, average M_n 54,000-75,000, regioregular	698997-250MG 698997-1G 698997-5G
	99.995% trace metals basis, electronic grade, average M_n 15,000-45,000, regioregular	698989-250MG 698989-1G 698989-5G
	regiorandom	510823-1G
Polyaniline (emeraldine salt)	30 wt.% polyaniline on nylon	577073-10G
	20 wt.% polyaniline on carbon black	530565-5G 530565-25G
Polypyrrole	coated on titanium dioxide doped, proprietary organic sulfonic acid as dopant	578177-10G
	proprietary organic sulfonic acid as dopant	577030-5G 577030-25G
	composite with carbon black doped, proprietary organic sulfonic acid as dopant	530573-25G
	5 wt % dispersion in H_2O , doped, proprietary organic acids as dopant	482552-100ML
Polypyrrole- <i>block</i> -poly(caprolactone)	0.3-0.7 wt. % (dispersion in nitromethane), <i>p</i> -toluenesulfonate as dopant	735817-25G

ホール伝導体 - コバルト錯体

Name	Purity	Prod. No.
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
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

L × W × D (mm)	Surface Resistivity (Ω/sq)	Haze (%)	Transmittance (% visible)	Prod. No.
50 × 50 × 2.2	~7	5	80-82	735140-5EA
100 × 100 × 2.3	~7	5	80-82	735159-5EA
300 × 300 × 2	~7	5	80-82	735167-1EA
50 × 50 × 3	~8	12	80-81.5	735175-5EA
100 × 100 × 3	~8	12	80-81.5	735183-5EA
300 × 300 × 3.2	~8	12	80-81.5	735191-1EA
50 × 50 × 3	~10	1	83	735205-5EA
100 × 100 × 3	~10	1	83	735213-5EA
300 × 300 × 3	~10	1	83	735221-1EA
50 × 50 × 2.2	~13	≤0.74	82-84.5	735248-5EA
100 × 100 × 2	~13	≤0.74	82-84.5	735256-5EA
300 × 300 × 2.3	~13	≤0.74	82-84.5	735264-1EA

二次電池用

グラフェンおよびその他の2次元結晶



Francesco Bonaccorso,* Vittorio Pellegrini
Istituto Italiano di Tecnologia, Graphene Labs, 16163, Genova, Italy
*Email: francesco.bonaccorso@iit.it

はじめに

エネルギー変換および貯蔵に関する先端技術は、家電機器および電子デバイスの性能を向上できる可能性や、エネルギー生成技術の社会的、環境的影響を削減できる見通しを持っているため、広く期待を集めています。二次電池は、携帯用電子機器から自動車用システムの電源として、既に広く利用されています¹。しかし、依然として電池性能の限界（出力やエネルギー密度の不足、限られた寿命、充電速度の遅さ、高コスト、電池形状や物理的柔軟性における制限など）がこれら応用技術の発展を妨げています。こうした課題に取り組むためには、正極および負極材料の革新が必要です。現在、リチウムイオン電池（LIB：lithium-ion battery）が二次電池市場で主流を占めており²、その市販 LIB の多くはアルミニウム基板上の LiCoO_2 正極と銅箔上のグラファイト負極で構成されています。この構成では、理論的な重量エネルギー密度： 387 Wh kg^{-1} に対して実測値： $120 \sim 150 \text{ Wh kg}^{-1}$ が得られており³、鉛蓄電池（約 30 Wh kg^{-1} ）⁴ やニッケル水素電池（ $45 \sim 68 \text{ Wh kg}^{-1}$ ）¹ などの他の異なる種類の電池よりも遥かに大きな値が達成されています。この他にも、層状 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ （ $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ ）⁵、スピネル LiMn_2O_4 ⁶、および秩序化（ordered）オリビン Li_xMPO_4 （ $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ）⁷ などの有望な酸化物ホスト構造が確認されていますが、市販電池ではまだ利用されていません。

グラフェンおよび関連する 2 次元（2D）結晶には、単独の材料として^{8,9}、または他の材料と組み合わせた機能性複合材料として^{10,11}、LIB 性能の向上およびサイクル特性の改善を可能とします。グラフェン以外にも、遷移金属ジカルコゲナイド（TMD：transition metal dichalcogenide）¹²、遷移金属酸化物（TMO：transition metal oxide）¹³、層状複水酸化物（LDH：layered double hydroxide）^{14,15}、および MXene¹⁶ などの複数の 2D 結晶の研究が最近行われています。これら新材料の中でも、グラフェン-シリコンナノ粒子（NP：nanoparticle）複合材料に大きな期待と関心が集まっています¹⁷。シリコンの理論的な可逆比容量は、 $4,000 \text{ mAh g}^{-1}$ に迫る値を示しますが¹⁸、この値は負極材料として期待されている材料の中では最も大きな値の 1 つです。しかし、シリコンおよびナノ構造シリコン系負極材料には、充放電サイクル中の体積の縮小および膨張に伴う材料の劣化や容量の著しい減少が見られることが知られています¹⁹。この問題は、十分に分散した粒子をグラフェンで固定し、グラフェンを粒子間の導電性マトリックスとした、ハイブリッド型負極の作製により抑制することが可能です。

グラフェンおよびその他 2D 結晶のもつ可能性は²⁰、従来型リチウムイオン電池に限定されません。硫黄、スズ、ナトリウム、亜鉛ベースの電池もまた、2D 結晶を用いることでコスト面の恩恵を受け、リチウムイオン技術とも競い合うことができる可能性があります²¹。さらに、グラフェンおよびその他 2D 結晶は、Li - 空気電池の電気化学的性能の向上にも使用することができます^{22,23}。例えば、多孔性還元型酸化グラフェン（RGO：reduced graphene oxide）を組み込むことで電極の高い安定化が実現しており、非常に有望な RGO 技術の利用例の一つといえます¹⁹。ただし、再現性および拡張性評価のためにはさらなる研究が必要です^{19,21}。

グラフェンおよびその他 2D 結晶の役割は、電池の可逆的比容量または重量エネルギー密度の向上だけではありません¹⁰。実際に、正極および負極の金属支持体と置き替えるためにグラフェン導電膜が用いられ、電池全体の軽量化が可能となっています。そのため、グラフェンおよびその他 2D 結晶を活用することで、ウェアラブル電子機器²⁴、スマート組織²⁵、および長期間埋め込み可能な人工装具のような生物医学用途¹¹ などの多種多様な用途に適用可能な、透明性を備えた電池の開発が可能になります。

現在の研究の大半が、グラフェン、その他の 2D 結晶、およびこれら複合材料の電荷貯蔵機構の理解を深め、不可逆過程を抑制することに重点が置かれています^{16,21}。その後、これら 2D 材料の商業利用への可能性が、その安定した形態、電気的性質、純度、およびコストと関連付けられて検討されると予想されます²⁶。今後数年間は、実際の製品開発に向けた、効果的にスケールアップ可能な実験室規模の製法を確立することが極めて重要になるものとみられます。

本稿では、新世代電池の開発で使用されているグラフェンおよびその他 2D 結晶の最先端技術の現状を包括的にレビューし、将来の方向性を特定するために探究すべき重要な課題の概要を述べます。また、携帯用およびフレキシブルデバイスの電力管理に関する新たな解決法の開発に、2D 結晶を用いた技術の多用途性がいかに貢献するかについても議論します。

機能性電極作製用 2D 結晶の合成

エネルギー貯蔵デバイス、特に電池の開発において材料に求められる最も重要な条件の 1 つが、大規模生産の実現への見通しとも関連する、高い比表面積（SSA：specific surface area）²⁷ と高い電気伝導率（ σ ）²⁸ との組み合わせです²⁶。この条件を満たす 2 次元結晶は、ボトムアップ型^{29,30} およびトップダウン型^{11,13,26} の方法で作製可能であり、再生可能エネルギー技術への貢献が期待される材料です。ここでは、低コストかつ拡張性に優れ、電池およびその他エネルギーデバイスに適した作製方法である液相剥離法（LPE：liquid phase exfoliation）を中心に紹介します。

液相剥離法

溶液中の層状結晶の直接剥離 (図 1A)²⁰ は、低コストで拡張性が高く、機能性の付与も可能であるため、エネルギー用途における合成法として適していると考えられています。層状結晶の剥離は、通常、水中での超音波処理によって行われ (図 1B)^{8,13,20,26,31-33}、界面活性剤/ポリマーの添加や^{31,32}、有機溶媒中で行われる場合もあります^{8,9,34,35}。スケールアップに向けた代替手段として、せん断混合³⁷、ボールミリング³⁸、電気化学的処理^{39,40} などの他の剥離法が提案されています。

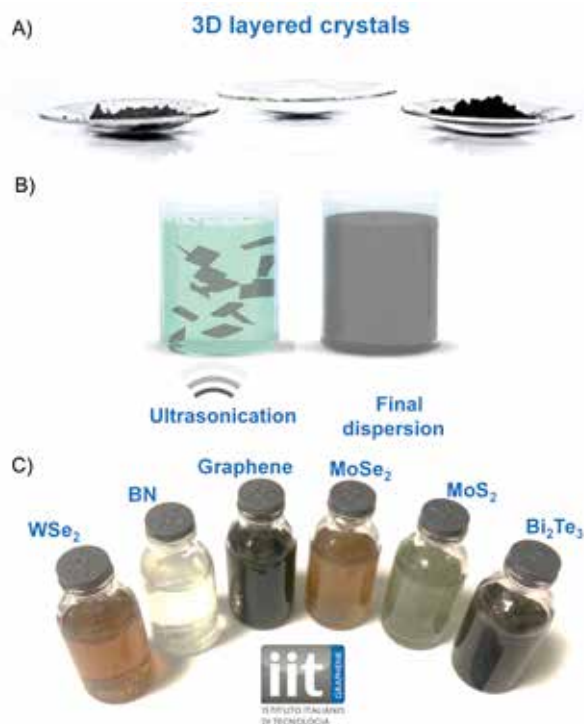


図 1 バルク層状結晶の剥離から機能性インクに至るまでのプロセス。(A) 層状バルク結晶 (B) 超音波処理による層状結晶の剥離 (C) 様々な 2D 結晶インクの写真。

剥離処理後、剥離した薄片と剥離していない薄片を分離するため、得られた分散液を超速心法で「精製」します⁴¹。この超速心法は、大型で厚い³⁴ 薄片を小型で薄い^{8,31,32,35} 薄片から分離する際にも強力な手法となります。

電池用機能性電極の製造に使用される複合材料⁴² およびインク³¹ を大規模生産するためには、溶液中の 2D 結晶は高濃度であることが望まれます (図 1C)。超速心後、グラファイト状シートの場合は約 15 mg/mL³²、MoS₂ 薄片の場合は約 40 mg/mL⁴³ の濃度になります。単層グラフェン (SLG: single-layer graphene) を非常に多く含む分散液が、均一溶媒 (SLG 約 60%)³¹ および密度勾配液 (SLG 約 80%)³² を用いた水-界面活性剤分散液の超音波処理および超速心によって得られます。界面活性剤³⁹ およびポリマー^{44,45} を用いることで、分散している薄片の形態特性 (横方向のサイズ³¹ および厚さ³²) に対する制御が向上し、調製後の材料の比表面積を制限する主な要因である凝集を避けるのにも役立ちます。ただし、高表面積である点は電池作製には不利な面もあります。例として、比表面積が高いことで固体電解質界面 (SEI: solid electrolyte interphase) が形成される傾向があり、初期不可逆容量が非常に大きくなります^{14,46}。さらに、LIB 電極のように薄片単体の電子的性質の維持が重要となる場合、界面活性剤/ポリマーの存在はデバイスへの組み込みには最適とは

言えません。界面活性剤やポリマーによって、薄片間の相互作用が弱まり、電極の σ 値に強い影響を与えます²³。2D 結晶 LPE の非常に大きな欠点は、高沸点で強い毒性を示す、銅やアルミニウムなどの集電体への堆積に適していない溶媒の使用にあります。最近、これら制限を克服するため、水/エタノール^{45,47,48} または水/イソプロピルアルコール⁴⁷ などの低沸点溶媒の混合溶液中⁴⁷ で 2D 結晶の LPE が実行されています。これら共溶媒の相対濃度を調節することで、2D 結晶の分散液/インクの密度、粘度、表面張力などのレオロジー特性を調節することができます。また、LPE は、グラファイト層間に原子種または分子種 (インターカレント、intercalant) が周期的に挿入された、グラファイト層間化合物⁵⁰ の分散液の調製⁴⁹ にも利用され、LIB に広く用いられています⁴⁶。グラファイト層間化合物をドナー型またはアクセプター型のインターカレントで処理すると、導電性の高い材料が得られます ($\sigma = 6.3 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$)⁵¹。さらに、層間隔を調節できるため (例: カリウム、ルビジウム、セシウムで 0.53 ~ 0.59 nm、ジメチルスルホキシドで最大約 0.9 nm)⁵²、大量のリチウムイオンが収容可能になります。

LPE は、酸化グラフェン (GO: graphene oxide) の作製にも利用できます⁵³。酸化グラフェンは、拡張芳香族構造と、ヒドロキシル基やエポキシ基、エッジに結合したカルボキシ基やカルボニル基などの複数の官能基を含んでいます⁵⁴。これら官能基によって、GO は水やその他一般的な溶媒中で容易に分散し、化学修飾 (つまり有機および無機ナノ粒子の共有結合) 用サイト⁵³ を提供します。RGO の作製に、GO 薄片の酸素含有基を化学的もしくはその他の処理法にて還元する複数の方法が開発されています⁵⁵。RGO ではグラフェンと同程度の σ は得られませんが⁵⁵、すでにリチウムイオンや他の種類の電池用電極の作製に広く利用されています¹⁰。しかしながら、負極材料としての RGO の最終的な電気化学的性能は、還元状態の強い影響を受けます。実際に、電池動作中に官能基がさらに離脱すると、グラフェン層の再スタッキングが生じて貯蔵容量が減少し、サイクル中の可逆容量の減少を招きます⁵⁶。

貯蔵機構および最新の電気化学特性

LIB は、リチウムイオンの挿入と脱離に基づいた電池です¹⁻³。現在使用されている LIB は、通常、リチウム挿入化合物正極 (例: LiCoO₂ または LiFePO₄)、グラファイト負極、および電解質で構成されます¹⁻³。充電モード中、外部電圧をかけるとリチウムイオンが電解質を通して正極から負極へ移動します¹⁻³。この逆の過程では、リチウムイオンがグラファイト電極から脱離し、正極へ移動します¹⁻³。外部回路を移動する電子は、デバイスに電力を供給し、外部で仕事を行うために使用されます¹⁻³。貯蔵されるリチウムイオンの重量容量 (電池 1 グラムあたりの貯蔵可能なリチウムの重量パーセント) は、これら二次電池の性能を決定する重要な値です。グラファイトと比較して、グラフェンおよびその他 2D 結晶は理論的な重量容量が大きくなります¹⁸。さらに、グラフェンを使用すると柔軟性がさらに増加するため、曲げたり伸縮したりすることができる電池デバイスの開発をさらに進めることが可能になります⁵⁷。2D 結晶の他の重要な性質としては、高い電気伝導率および動作温度内 (-50 ~ 100°C) での電気化学的および熱的安定性です。LIB は、高エネルギー密度 (約 200 Wh kg⁻¹、スーパーキャパシタの密度よりも通常は 1 桁以上大きい) が必要な用途に最適です (図 2 を参照)。

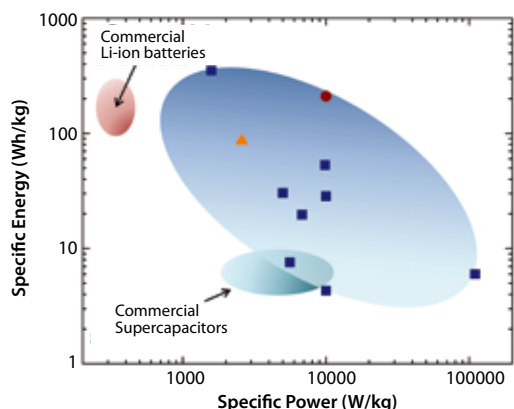


図2 電池およびスーパーキャパシタのエネルギー密度 (Wh/kg) 対出力密度 (W/kg) を示した Ragone-like プロット⁵⁸。青の楕円は、利用可能な2D結晶系貯蔵デバイスのエネルギー密度および出力密度の領域を囲んでいます。この楕円の内部で、丸い点はリチウムイオン電池⁵⁹、オレンジ色の三角形はハイブリッド型スーパーキャパシタ-電池⁶⁰、青の正方形はスーパーキャパシタ⁶¹の値を示します。暗赤色および青緑色の小さな楕円領域は、それぞれ市販のLIB⁶²およびスーパーキャパシタ⁶¹の値を示します。ここで重要なのは、パッケージ化された市販電池では質量に電極/パッケージ/電解質が含まれ、業界規格の試験方法で性能が測定されているのに対して、このプロットに示されている2D結晶系デバイスでは電極材料のみを含んでいるため、両者の比較には注意が必要です。パッケージ化および測定方法を考慮に入れた場合、2D結晶系デバイスのエネルギー密度および出力密度は、図に示されている値よりも下がる可能性があります。

LIB正極および負極材料としての2D結晶

グラフェンおよびその他2D結晶については、LIB負極^{8-10,63}および正極⁶⁴の双方に使用できる材料として期待が高まっています(図3A)。例えば、電気伝導率の低い(約 $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$)⁶⁷ オリビン型リン酸塩などの正極ナノ材料用導電性支持体として、グラフェンおよびその他2D結晶を使用することができ(オリビン型リン酸塩: 酸素原子が六方最密充填構造をとり、 Li^+ カチオンおよび M^{2+} カチオンが八面体サイトの1/2を占め、 P^{5+} カチオンが四面体サイトの1/8を占めるリン酸塩^{65,66})。これは、グラフェンおよびRGOなどの導電性2D結晶(図3B)が、正極ナノ材料との間の電子輸送を促進するため、電気化学的性能の向上した電極作製が可能となります⁶³。

導電性2D結晶マトリックスは、被覆されていない正極材料と比較して複合材料の σ を増加させてレート特性を改善することができます⁶⁵。ただし、得られる正極の最終的な電気化学的性能を決めるのは、基本的には複合材料の作製方法です。実際に、カーボンブラックに用いられる標準的な手順に従ってRGOを混合すると、 Li^+ の移動度が実際には減少する場合もあり、ハイブリッド型正極の電気化学的性能にも影響が出ることが示されています⁶⁸。RGOを導電性支持体として使用するハイブリッド型正極材料の作製に向けて、複数の方法が試されています⁶⁹。LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ ナノロッドをRGO薄片上に成長させると、50Cレートで約 100 mAh g^{-1} の可逆的比容量を示します。動作は安定しており、100サイクルで劣化は1.9%に留まります⁶⁵。ハイブリッド型電極を作製する場合と同様の方法が、LiMn₂O₄ のようなスピネルなどの異なる材料にも適用されています⁶⁹。ハイブリッド型RGO/LiMn₂O₄ 正極は、1Cレートで 137 mAh g^{-1} という大きな比容量を示します(最大容量を1時間で放電する電流値を1Cレートとしたもので、電池が放電する速度の目安です)。充放電レートが50Cおよび100Cに上がった場合でも、放電容量はそれぞれ 117 mAh g^{-1} および 101 mAh g^{-1} となり、優れた性能を示します⁶⁹。

RGOは、現時点でLIB負極に最も多く利用されている2D結晶材料です(図3C)⁷⁰。最初のサイクルの間に、RGO負極はSLGの理論限界値を大きく上回る容量を示すことがあります。ただし、この大きな初期容量は、電解質の不可逆的還元および表面不動態層の形成と関連付けられており、存在する構造欠陥および官能基の量が多い場合によく見られる傾向があります^{26,53-55}。RGO系電極の可逆的比容量は 540 mAh g^{-1} であり⁷⁰、グラフェンの理論値¹⁰を遥かに下回ることが示されています。

さらに最近では、グラファイトからLPEによって作製されたグラフェン薄片が負極の調製に使用されています^{9,10}。エッジおよび欠陥は、 Li の可逆的な貯蔵サイトとなり、グラフェン系電極の可逆的比容量に寄与する可能性があります。グラフェン電極のCレートはグラファイトよりも速く⁶¹、その主な理由として、グラフェン薄片のエッジにおけるリチウムの拡散エネルギー障壁が下がることが挙げられています^{8,71}。Hassounらは、横方向のサイズを100nm未満に微調整した剥離グラフェン薄片で作製した負極を使用して、電流密度 700 mA g^{-1} で約 750 mAh g^{-1} の可逆的比容量が得られることを示しました⁸。この構成では、薄片のbasal面とエッジの両方でリチウムイオンの取り込みが増加しました⁸。このグラフェン薄片を使用した負極はフルセル構成で最高の性能を示し、 165 mAh g^{-1} の可逆的比容量および約 190 Wh kg^{-1} の推定エネルギー密度が達成され、80サイクル充放電にわたって動作は安定していました⁸。さらに、LPEで作製したグラフェン薄片は、バインダーを用いない構成で有効な負極材料となることが明らかになっており、電流密度 100 mA g^{-1} で100サイクル後の可逆的比容量は約 500 mAh g^{-1} が得られ、クーロン効率は99.5%を超えます⁹。

グラフェンおよびその他2D結晶は、電気化学的活性を持つ粒子(合金型負極⁷²、シリコン^{73,74}、硫黄⁷⁵、 Co_3O_4 ⁷⁶、 Li_3VO_4 ⁷⁷、 Fe_3O_4 ⁷⁸ など)と混合することによりLIBの充放電容量の増加を目的とするハイブリッド型負極の作製にも使用されています。

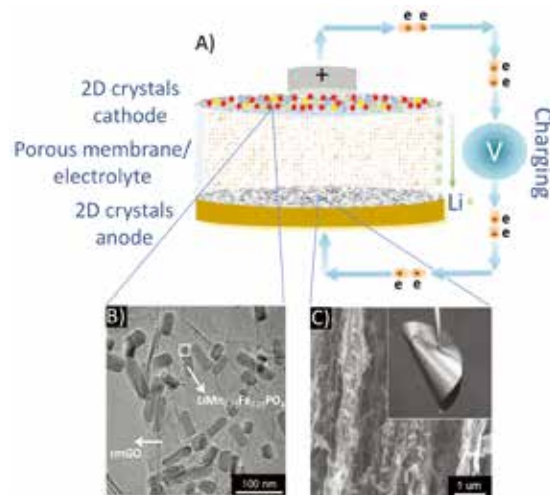


図3 グラフェンおよび2D結晶を使用した電池電極の代表的例。(A) グラフェンおよび2D結晶の電極(負極および正極)からなる電池の充電状態を表す概略図。(B) リチウムイオン電池用電気活性物質を成長させる支持体として使用されるグラフェン⁶⁵。(C) ハイブリッド型GO/シリコン複合材料電極⁷⁹。

グラフェン薄片とRGOの両者は、リチウム化/脱リチウム化における体積の膨張/収縮に適応することでナノ粒子の凝集を抑制すると同時に、ハイブリッド型負極の導電性を向上します。その結果として、グラフェン/ Co_3O_4 ⁷³、RGO/硫黄⁸⁰、RGO/ Li_3VO_4 ⁷⁴、およびRGO/ Fe_3O_4 ⁷⁵などのハイブリッド型負極の可逆的比容量およびサイクル特性について、これらナノ粒子単独で作製された電極と比較して大幅な向上を達成することも可能です。

TMD⁸¹、TMO⁸²、および遷移金属水酸化物（TMH：transition metal hydroxide）⁸³などのその他 2D 結晶も、イオン伝導が速くリチウムイオンの挿入も可能であるため、リチウムイオン電池材料として期待されています¹⁶。例として、MoS₂⁷⁸ および WS₂⁸⁴ 負極について、それぞれ約 800 mAh g⁻¹ および約 470 mAh g⁻¹ の可逆的比容量が得られています。また、直径約 20 nm の ZrS₂ コロイド状ナノディスクでは、約 600 mAh g⁻¹ の可逆的比容量が得られています⁸⁵。ハイブリッド型 WS₂/RGO 複合材料が電極として使用され、最大 4 A g⁻¹ という高い電流密度で約 240 mAh g⁻¹ の可逆的比容量が達成されました⁸⁶。TMO の例では、リチウム化した MoO₃ ナノベルトで15 サイクル後に電流密度 30 mA g⁻¹ で約 220 mAh g⁻¹ の比容量が得られ、容量維持率は 92% でした⁸⁷。しかし、リチウムイオンと酸素原子の相互作用が可逆的／不可逆的な挿入／脱離の過程を制御しており、リチウム化プロセスの完全な理解は依然として得られていません。

その他の技術（空気、ナトリウム、フレキシブル電池）

リチウム空気電池

通常、リチウム - 空気電池は金属リチウムを負極、酸素（または空気）を正極とした構成をとり、理論的なエネルギー密度は 5,200 Wh kg⁻¹ に達するため⁸⁸、金属イオン電池よりも遥かに高いエネルギー密度が実現可能になります²。この高い理論的エネルギー密度は、リチウムと空気中の酸素との組み合わせによるものであり⁸⁹、リチウム - 空気電池は次世代電池開発に向けて最も期待される技術の 1 つです。

しかし、理論的エネルギー密度には期待できるものの、リチウム - 空気電池には短寿命、サイクル特性の低下（100 サイクル程度）、および低エネルギー効率など、実用化のために取り組まなければならない性能上の問題が多数存在します。現在、リチウム - 空気電池の性能向上には、正極（空気電極）の形態が極めて重要な要素であると考えられています。実際に、正極の多孔性と比表面積によって、放電過程における還元生成物の形態および量が左右されます。

グラフェンやその他 2D 結晶を用いることで、リチウム - 空気電池の限界を克服し、電池性能を向上できる可能性があることが示されています。例として、RGO を正極材料に使用すると、他の炭素材料よりも大容量を得ることができます⁹⁰。特に、RuO₂・0.64H₂O-RGO ハイブリッド材料⁹¹のように RGO と他の触媒の組み合わせをリチウム - 空気電池の正極材料に使用した場合、非常に有望な結果が得られています。興味深いことに、この組み合わせでは、約 3.7 V の充電電圧および 500 mA g⁻¹ という高い電流密度で、5,000 mAh g⁻¹ の可逆的比容量が達成されています。ごく最近の研究では、RGO 電極が充放電中の結晶性 LiOH の可逆的な生成および分解を促進し、大きな比容量および充電効率の向上に繋がっていることが示されています⁹³。

ナトリウムイオン電池

ナトリウムはリチウムよりも豊富に存在する元素であるため、ナトリウムイオン電池が LIB のより低価格な代替技術になる可能性があります。グラファイトはリチウムイオン技術で最も多く使用されている負極材料ですが、ナトリウムイオン電池の負極活物質には適していません。Na⁺ イオンはイオン半径が大きく、グラファイト内にインターカレートしないため、層間隔の調節可能なグラフェン系材料を利用した Na⁺ の挿入および脱離を最適化する研究が行われています。RGO を使用した場合に有望な結果が得られており、250 サイクル後に電流密度 200 mA g⁻¹ で約 100 mAh g⁻¹ の比容量が得られています⁹⁴。さらに、グラフェン層間隔

が大きな、配向性の高い黒鉛状構造を有する負極では、10 サイクル後に電流密度 50 mA g⁻¹ で約 300 mAh g⁻¹ の比容量が達成され、ナトリウムイオン電池においてグラファイト系負極の層間隔が非常に重要な役割を果たしていることが改めて示されています⁹⁵。ただし、負極活物質および正極の導電性支持体としてのグラフェンおよび 2D 結晶のナトリウムイオン電池における使用は、まだ初期段階にあります。この手法の有効性を検証するためには、より広範囲にわたる研究が必要です。

フレキシブル電池

柔軟性や伸縮性を備えた電池デバイスの開発⁹⁶ は、堅牢な機械的性質を有するフレキシブル電極の開発に強く依存しています。このようなデバイスでは、その機能を保持したまま、大きな歪みにも対応できなければなりません²²。また、これら次世代電池は、大きな可逆的比容量および高いエネルギー効率を持つと同時に、サイクル寿命が長く低コストである必要もあります。これら要件のため、現在の技術を使用したフレキシブル電池の開発は特に困難なものになっています。実際に、従来の電極調製方法には、構成材料（活物質、カーボンブラック、バインダー）の混合とその集電体への被覆、後乾燥処理、加圧成型などの手順が含まれており、長い時間を要するうえにコストもかかります。それに加えて、後乾燥（アニール処理）工程がある場合、基板自体が耐えられる温度範囲が狭いため、フレキシブル電極や支持体の作製が大きく制限されます。さらに、高い柔軟性と σ 値を得るのと同時に、電極と集電体を十分に接着させるためには、電極には適切な量のバインダーおよびカーボンブラックを使用しなければなりません⁹⁰。そのため、電気化学的により高性能なフレキシブル電極の作製には、新規材料および作製方法の検討が必要です。

グラフェンおよびその他 2D 結晶を使用することで、柔軟で伸縮可能な電池を実現できる可能性があります。例えば、シリコンナノ粒子とフレキシブル 3D 導電性足場との交互積層膜を作製し、放電電流 8 A g⁻¹ で 1,100 mAh g⁻¹ の可逆的比容量が得られることが示されています。このデバイスでは、構造変化に対する耐性も得られています⁹⁷。

Cheng ら⁵⁷ は、化学気相成長法によって調製した、柔軟性と導電性を持ち、相互連結した 3D グラフェン発泡体ネットワークを使用して、薄型、軽量かつフレキシブルなリチウムイオン電池の作製を行いました。この発泡構造を有するネットワークは、電子およびリチウムイオンの高伝導性経路として、また軽量集電体としての役割を果たします。3D グラフェン発泡体に活物質を充填し、LiFePO₄/グラフェン正極と Li₄Ti₅O₁₂/グラフェン負極を作製することで、フレキシブル電池が得られています。この電池は 1.9 V で動作し、放電レートが 0.2C の場合、初期放電容量約 143 mAh g⁻¹ およびクーロン効率 98% を示しました。活物質以外の電池の様々な要素（金属集電体、導電性添加剤、バインダー）を、この 3D グラフェン発泡体で置き換えることができます。

この種のフレキシブル電池の開発はまだ初期段階にあり、グラフェンおよびその他 2D 結晶を電池の様々な要素に組み込む試み⁵⁷ が行われたのはごく最近のことです。グラフェンおよびその他 2D 結晶を使用した透明かつ柔軟な電池を作製するための信頼性の高い方法の開発には、まだ長い時間が必要です。この透明フレキシブル電池が、多くの技術分野および民生機器に大きな影響を与える可能性があることには、疑いの余地はありません。たとえば、透明フレキシブル電池とコンピューター／スマートフォン／PDA（携帯情報端末）のディスプレイを組み合わせることで、より小型で操作しやすい電子機器を実現し、これまで利用されていなかったエネルギーの回収と貯蔵を統合することが可能です。また別の例として、電池は柔軟性と透明性を同時に実現するのが最も困難な部品であるため、柔軟で透明な通信デバイスや生体センサーなどの試作品やその他コンセプトの実現は、リジッドで不透明な電池の使用によって

かなり制限されています。順応性に富んだ形状の電池は、多様な物理的
形状・大きさの次世代電子機器に組み込む際に非常に重要になり、グラ
フェンおよびその他 2D 結晶が重要な役割を担うと考えられます。

展望

グラフェンおよびその他 2D 結晶は、電池のエネルギー密度、出力密度、
サイクル特性、コストの改善や、リチウム - 空気電池やフレキシブル電
池のような次世代電池の開発を可能にし、LIB のような現行のエネルギー
貯蔵システムに影響を与える可能性を持っています。しかし、この分野
には取り組むべき課題がまだ多数存在し、飛躍的な進歩の余地が多く残
されています。実験室レベルでは有望な結果が得られて期待が高まっ
ていますが、2D 結晶を使用した実験室規模の研究と商業利用の間には、
まだ大きな隔たりがあります。貯蔵密度およびサイクル特性を限界まで
高めるためには、リチウムの吸蔵や固体電解質界面の生成、薄片の横方向
のサイズおよび層数の役割、グラフェン系複合材料の最適化、薄片自体
の適切な機能化による 2D 結晶薄片の層間隔の微調整など、基本的問題
の理解を深め、より精密に制御することが重要であり、作製方法の改良
が今後の課題になります。もう一つの課題は、これら新技術のスケール
アップと大規模製造です。なお、ここに記載されているのは、EU グラフェ
ンフラッグシップで設定された 2023 年までの達成目標の一部です¹¹。

Acknowledgments

The authors acknowledge Bruno Scrosati, Reza Fathi, Simone Monaco and
Haiyan Sun for discussions and funding from the European Union Seventh
Framework Programme under grant agreement no. 604391 Graphene
Flagship.

References

- Burke, A. F. *Proc. IEEE*. **2007**, *95*, 806–820.
- Scrosati, B.; Garche, J. J. *Power Sources* **2010**, *195*, 2419–2430.
- Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.
- Divya, K. C.; Ostergaard, J. *Electr. Pow. Syst. Res.* **2009**, *79*, 511–520.
- Ohzuku, T.; Makimura, Y. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 642–643.
- Thackeray, M. M.; David, W.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 461–472.
- Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188–1194.
- Hassoun, J.; Bonaccorso, F.; Agostini, M.; Angelucci, M.; et al. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4901–4906.
- Sun, H.; Del Rio Castillo, A. E.; Monaco, S.; Capasso, A.; et al. *J. Mater. Chem. A*. **2016**, DOI: 10.1039/C5TA08553E.
- Bonaccorso, F.; Colombo, L.; Yu, G.; Stoller, M.; Tozzini, V.; Ferrari, A. C.; Ruoff, R. S.; Pellegrini, V. *Science* **2015**, *347*, 1246501.
- Ferrari, A. C.; Bonaccorso, F.; Fal'ko, V.; Novoselov, K. S.; et al. *Nanoscale* **2015**, *7*, 4598–4810.
- Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. *ACS Nano*. **2014**, *8*, 1102–1120.
- Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. *Science* **2013**, *340*, 1420.
- Abellán, G.; Martí-Gastaldo, C.; Ribera, A.; Coronado, E. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1601–1611.
- Liu, J.; Li, Y.; Huang, X.; Li, G.; Li, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1448–1458.
- Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 992–1005.
- Son, I. H.; Park, J. H.; Kwon, S.; Park, S.; Rummeli, M. H.; et al. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7393.
- Larcher, D.; Beattie, S.; Morcrette, M.; Edström, K.; Jumas, J.-C.; Tarascon, J.-M. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3759–3772.
- Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725–763.
- Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; et al., *Science* **2011**, *331*, 568–571.
- Raccichini, R.; Varzi, A.; Passerini, S.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 271–279.
- Xiao, J.; Mei, D.; Li, X.; Xu, W.; et al. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5071–5078.
- Sun, B.; Wang, B.; Su, D.; Xiao, L.; Ahn, H.; Wang, G. *Carbon* **2012**, *50*, 727–733.
- Nathan, A.; Ahnood, A.; Cole, M. T.; Lee, S.; et al. *Proc. IEEE*. **2012**, *100*, 1486–1517.
- Cataldi, P.; Bayer, I. S.; Bonaccorso, F.; Pellegrini, V.; Athanassiou, A.; Cingolani, R. *Adv. Electr. Mater.* **2015**, *1*: 1500224. doi: 10.1002/aeml.201500224
- Bonaccorso, F.; Lombardo, A.; Hasan, T.; Sun, Z.; Colombo, L.; Ferrari, A. C. *Mater. Today* **2012**, *15*, 564–589.
- Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498–3502.
- Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- Zhan, Y.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J. *Small* **2012**, *8*, 966–971.
- Wu, J.; Pisula, W.; Muellen, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- Maragó, O. M.; Bonaccorso, F.; Saija, R.; Privitera, G.; et al. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7515–7523.
- Green, A.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4031–4036.
- Smith, R. J.; et al. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3944–3948.
- Torrisi, F.; et al. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2992–3006.
- Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; et al. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563–568.
- Bonaccorso, F.; Balis, N.; Stylianakis, M. M.; Savarese, M.; et al. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3870–3880.
- Paton, K. R.; Varrla, E.; Backes, C.; Smith, R. J.; et al. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 624–630.
- Fabbro, A.; Scaini, D.; Leon, V.; Vázquez, E.; et al. *ACS Nano* **2016**, *10*, 615–623.
- Lu, J.; Yang, J.-X.; Wang, J.; Lim, A.; Wang, S.; Loh, K. P. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2367–2375.
- Parvez, K.; Wu, Z.-S.; Li, R.; Liu, X.; Graf, R.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6083–6091.
- Bonaccorso, F.; Hasan, T.; Tan, P. H.; Sciascia, C.; Privitera, G.; Di Marco, G.; Gucciardi, P. G.; Ferrari, A. C. *J. Phys. Chem. C*. **2010**, *114*, 17267–17285.
- Hasan, T.; Sun, Z.; Wang, F.; Bonaccorso, F.; Tan, P. H.; Rozhin, A. G.; Ferrari, A. C. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3874–3899.
- O'Neill, A.; Khan, U.; Coleman, J. N. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2414–2421.
- Guan, G.; Zhang, S.; Liu, S.; Cai, Y.; Low, M.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6152–6155.
- Vega-Mayoral, V.; Backes, C.; Hanlon, D.; Khan, U.; et al. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, DOI: 10.1002/adfm.201503863
- Wu, Z.S.; Zhou, G.; Yin, L.-C.; ren, W.; Li, F.; Cheng, H.-M. *Nano Energy* **2012**, *1*, 107–131.
- Halim, U.; Zheng, C. R.; Chen, Y.; Lin, Z.; Jiang, S.; Cheng, R.; Huang, Y.; Duan, X. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2213.
- Capasso, A.; Del Rio Castillo, A. E.; Sun, H.; Ansaldò, A.; Pellegrini, V.; Bonaccorso, F. *Solid State Commun.* **2015**, *224*, 53–63.
- Valles, C.; Drummond, C.; Saadaoui, H.; Furtado, C. A.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15802–15804.
- Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 1–186.
- Vogel, F. L. *J. Mater. Sci.* **1977**, *12*, 982–986.
- Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem. B*. **1998**, *102*, 4477–4482.
- Stankovich, S.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2006**, *44*, 3342–3347.
- Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- Mattevi, C.; Eda, G.; Agnoli, S.; Miller, S.; et al. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *29*, 2577–2583.
- Vargas, C. O. A.; Caballero, A.; Morales, J. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2083–2092.
- Li, N.; Chen, Z.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H.-M. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. **2012**, *109*, 17360–17365.
- Ragone, D. V. Review of battery systems for electrically powered vehicles, SAE paper 680453, (1968).
- Lim, C. H.; Kannan, A. G.; Lee, H.-W.; Kim, D. K. *J. Mater. Chem. A*. **2013**, *1*, 6183–6190.
- Zhang, F.; Zhang, T.; Yang, X.; Zhang, L.; Leng, K.; Huang, Y.; Chen, Y. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1623–1632.
- Wu, Z.-S.; Wang, D. W.; Ren, W.; Zhao, J.; Zhou, G.; Li, F.; Cheng, H.-M. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3595–3602.
- http://www.panasonic.com/industrial/batteries-oem/oem/lithium-ion.aspx
- Vargas, C. O. A.; Caballero, A.; Morales, J.; Elia, G. A.; Scrosati, B.; Hassoun, J. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 20444–20446.
- Hu, L.-H.; Wu, F.-Y.; Lin, C.-T.; Khlobystov, A. N.; Li, L.-J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1687.
- Wang, H.; Yang, Y.; Liang, Y.; Cui, L.-F.; Casalogue, H. S.; Li, Y.; Hong, G.; Cui, Y.; Dai, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 7502.
- Ammundsen, B.; Paulsen, J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 943–956.
- Rissouli, K.; Benkhoulja, K.; Ramos-Barrado, J. R.; Julien, C. *Mater. Sci. Eng. B*. **2003**, *98*, 185–189.
- Kucinskis, G.; Bajars, G.; Kleperis, J. J. *Power Sources* **2013**, *240*, 66–79.
- Bak, S.-M.; Nam, K.-W.; Lee, C.-W.; Kim, K.-H.; Jung, H.-C.; Yang, X.-Q.; Kim, K.-B. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17309–17315.
- Yoo, E.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H.-S.; Kudo, T.; Honma, I. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2277–2282.
- Uthaisar, C.; Barone, V. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2838–2842.
- Evanoff, K.; Magasinski, A.; Yang, J.; Yushin, G. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 495–498.
- Chou, S.-L.; Wang, J.-Z.; Chouair, M.; Liu, H.-K.; Stride, J. A.; Dou, S.-X. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 303–306.
- Hu, R.; Sun, W.; Chen, Y.; Zeng, M.; Zhu, M. *J. Mater. Chem. A*. **2014**, *2*, 9118–9125.
- Ji, L.; Rao, M.; Zheng, H.; Zhang, L.; Li, Y.; Duan, W.; Guo, J.; Cairns, E. J.; Zhang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18522–18525.
- Wu, Z. S.; Ren, W.; Wen, L.; Gao, L.; Zhao, J.; Chen, Z.; Zhou, G.; Li, F.; Cheng, H.-M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3187–3194.
- Shi, Y.; Wang, J.-Z.; Chou, S.-L.; Wexler, D.; Li, H.-J.; Ozawa, K.; Liu, H.-K.; Wu, Y.-P. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4715–4720.
- Zhou, G.; Wang, D.-W.; Li, F.; Zhang, L.; Li, N.; Wu, Z.-S.; Wen, L.; Qing, G.; Cheng, H.-M. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5306–5313.
- Zhao, X.; Hayner, C. M.; Kung, M. C.; Kung, H. H. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 1079–1084.
- Wang, H.; Yang, Y.; Liang, Y.; Robinson, J. T.; et al. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2644–2647.
- Du, G.; Guo, Z.; Wang, S.; Zeng, R.; Chen, Z.; Liu, H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1106–1108.
- Wang, H.; Cui, L.-F.; Yang, Y.; Casalogue, H. S.; Robinson, J. T.; Liang, Y.; Cui, Y.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13978–13980.
- Li, Y.; Gong, M.; Liang, Y.; Feng, J.; Kim, J.-E.; Wang, H.; Hong, G.; Zhang, B.; Dai, H. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1805.
- Bhandavat, R.; David, L.; Singh, G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1523–1530.
- Jang, J.-T.; Jeong, S.; Seo, J.-W.; Kim, M.-C.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7636–7639.
- Shiva, K.; Matte, H. S. S. R.; Reajendra, H. B.; Bhattacharyya, A. J.; Rao, C. N. R. *Nano Energy* **2013**, *2*, 787.
- Mai, L.; Hu, B.; Chen, W.; Qi, Y.; Lao, C.; Yang, R.; Dai, Y.; Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3712–3716.
- Lee, J.-S.; Kim, S. T.; Cao, R.; Choi, N.-S.; Liu, M.; Lee, K. T.; Cho, J. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 34–50.
- Zhu, J.; Yang, D.; Yin, Z.; Yan, Q.; Zhang, H. *Small* **2014**, *10*, 3480–3498.
- Xiao, J.; Mei, D.; Li, X.; Xu, W.; et al. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5071–5078.
- Jung, H.-G.; Jeong, Y. S.; Park, J.-B.; Sun, Y.-K.; Scrosati, B.; Lee, Y. J. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3532–3539.
- Wang, G.; Shen, X.; Yao, J.; Park, J. *Carbon* **2009**, *47*, 2049–2053.
- Liu, T.; Leskes, M.; Yu, W.; Moore, A. J.; Zhou, L.; Bayley, P. M.; Kim, G.; Grey, C. P. *Science* **2015**, *350*, 530–533.
- Wang, Y.-X.; Chou, S.-L.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X. *Carbon* **2013**, *57*, 202–208.
- Ding, J.; Wang, H.; Li, Z.; Kohandehghan, A.; et al. *ACS Nano* **2013**, *7*, 11004–11015.
- Kwon, Y. H.; Woo, S. W.; Jung, H. R.; Yu, H. K.; et al. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5192–5197.
- Zhao, X. C.; Hayner, M.; Kung, M. C.; Kung, H. H. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 1079–1084.

グラフェン

グラフェン材料の最新製品リストは aldrich.com/graphene-jp をご覧ください。

Graphene and Graphene Nanoplatelets

Name	Form	Composition	Description	Prod. No.
Graphene nanoplatelets	powder	Graphene nanoplates as produced	Anionic Surfactant	799084-500MG
	powder	Carbon > 95 wt. % Oxygen < 2 wt. %	hydrophobic	806668-25G
	powder	Carbon > 85 wt. % Oxygen > 3 wt. %	Dispersibility: dichloromethane, <i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone, and other non-polar solvents hydrocarbon functionalized, hydrophobic	806633-25G
	powder	Carbon > 95 wt. % Oxygen > 1 wt. %	Dispersibility: Water, THF, DMF oxidized	806641-25G
	powder	Carbon > 70 wt. % Oxygen > 10 wt. %	Dispersibility: water (high stability in aqueous medium) polycarboxylate functionalized, hydrophilic	806625-25G
	dispersion in H ₂ O, 1 mg/mL	Graphene 0.1% Water 99.9%	Anionic Surfactant	799092-50ML
Graphene dispersion	dispersion in NMP, 10 mg/mL	Graphene 1% NMP 99%	-	803839-5ML

Graphene Nanoribbons

Name	Purity	Dimension (μm × nm)	Surface Area (m ² /g by BET)	Prod. No.
Graphene nanoribbons, alkyl functionalized	≥85% carbon basis, TGA	L × W 2-15 × 40-250	BET surf. area 38 m ² /g	797766-500MG
Graphene nanoribbons	≥90.0% carbon basis, TGA	L × W 2-15 × 40-250	BET surf. area 48-58 m ² /g	797774-500MG

Graphene Inks

Name	Particle Size	Electrical Properties	Viscosity	Prod. No.
Graphene dispersion, with ethyl cellulose in cyclohexanone and terpineol, inkjet printable	≤3 μm	resistivity 0.003-0.008 Ω-cm (thermally annealed 250°C for 30 minutes, film thickness >100 nm)	8-15 mPa.s at 30 °C	793663-5ML
Graphene dispersion, with ethyl cellulose in terpineol, gravure printable	≤3 μm	resistivity 0.003-0.008 Ω-cm (thermally annealed 250 °C for 30 minutes, film thickness >100 nm)	0.75-3 Pa.s at 25 °C (shear viscosity at 100 s ⁻¹ , 25 °C)	796115-10ML
Graphene dispersion, with ethyl cellulose in terpineol, screen printable	≤3 μm	resistivity 0.003-0.008 Ω-cm (thermally annealed 300 °C for 30 minutes, film thickness >100 nm, 25 °C)	5-50 Pa.s at 25 °C (shear viscosity at 10 s ⁻¹)	798983-10ML
Graphene ink in water, Inkjet printable	80 - 500 nm (exfoliated graphene flakes)	sheet resistance 4k Ω/sq (80 nm thickness)	1 cP (100 s ⁻¹)	808288-5ML
Graphene ink in water, flexo/gravure/screen printable	500 - 1500 nm (exfoliated graphene flakes)	sheet resistance 10 Ω/sq (25μm thickness)	140 cP (1000 s ⁻¹) 570 cP (100 s ⁻¹)	805556-10ML
Graphene ink in water, screen printable	500 - 1500 nm (exfoliated graphene flakes)	sheet resistance 10 Ω/sq (at 25 μm thickness)	1800 cP (1000 s ⁻¹) 350 cP (100 s ⁻¹)	808261-10ML

Graphene Films

Name	Size (L × W × thickness)	Resistance (Ω/sq)	Prod. No.
Monolayer graphene film, on copper foil	1.5 cm × 1.5 cm × 25 μm (copper foil substrate) 1 cm × 1 cm × (theoretical) 0.345 nm (Monolayer graphene film)	600	773697-4EA
	1 in. × 1 in. × 18 μm (copper foil substrate) 1 in. × 1 in. × (theoretical) 0.245 nm (monolayer graphene film)	350	799009-1EA
Monolayer graphene film, on quartz	1.25 cm × 1.25 cm × 525 μm (quartz substrate) 1 cm × 1 cm × (theoretical) 0.345 nm (monolayer graphene film)	600	773719-4EA
Monolayer graphene film, on SiO ₂ /Si substrate	1 cm × 1 cm × (theoretical) 0.345 nm (monolayer graphene film) 1 cm × 1 cm × 525 μm (SiO ₂ /Si substrate)	600	773700-4EA
Monolayer graphene film, on PET film	1 in. × 1 in. × 0.188 mm (PET film substrate) 1 in. × 1 in. × (theoretical) 0.345 nm (monolayer graphene film)	700	745863-1EA 745863-5EA
	2 in. × 2 in. × (theoretical) 0.345 nm (monolayer graphene film) 2 in. × 2 in. × 0.188 mm (PET film substrate)	700	745871-1EA
Suspended monolayer graphene on TEM grid substrate (Quantifoil gold)	diam. × thickness 2 mm × (theoretical) 0.345 nm (monolayer graphene film) size × distance between discs × diam. 2 μm × 4 μm × 3 mm (gold coated TEM grid)	170	798177-1PK

Graphene Field Effect Transistor Chips

Name	Description	Prod. No.
Graphene field effect transistor chip	FET mobility on Al_2O_3 : ~3000 $\text{cm}^2/\text{V sec}$ FET mobility on Si/SiO_2 : ~1500 $\text{cm}^2/\text{V sec}$ Material uniformity: >95% Single layer graphene Sheet resistance on Si/SiO_2 : 900 ± 50 ohms/sq Transparency: >97.4%	803995-1EA

還元型酸化グラフェン

Description	Composition	Conductivity	Prod. No.
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)	805424-1G
amine functionalized	Carbon > 65 wt. % Nitrogen > 5 wt. %	-	805432-500MG
Form: Black powder octadecylamine functionalized	Carbon > 78 wt. % Nitrogen > 3 wt. %	6.36 S/m (pressed pellets)	805084-500MG
tetraethylene pentamine functionalized	Carbon > 65 wt. % Nitrogen > 8 wt. %	-	806579-500MG
piperazine functionalized	Carbon > 65 wt. % Nitrogen > 5 wt. %	70.75 S/m (pressed pellets)	805440-500MG

酸化グラフェン

Name	Form	Description	Prod. No.
Graphene oxide	dispersion in H_2O	2 mg/mL	763705-25ML 763705-100ML
	dispersion in H_2O	4 mg/mL, dispersibility: Polar solvents monolayer content (measured in 0.5mg/mL): >95%	777676-50ML 777676-200ML
	dispersion in H_2O	1 mg/mL, 15-20 sheets, 4-10% edge-oxidized	794341-50ML 794341-200ML
	powder	15-20 sheets 4-10% edge-oxidized	796034-1G
	film	4 cm (diameter) x 12-15mm (thickness), non-conductive	798991-1EA
Graphene oxide, ammonia functionalized	dispersion in H_2O	1 mg/mL	791520-25ML 791520-100ML
Graphene oxide, alkylamine functionalized	dispersion (in toluene)	2.0 mg/mL	809055-50ML
Graphene oxide nanocolloids	dispersion in H_2O	2 mg/mL	795534-50ML 795534-200ML

グラフェンナノ複合材料

グラフェン材料の最新製品リストは aldrich.com/graphene-jp をご覧ください。

Graphene-based Nanocomposites

Name	Particle Size (nm)	Composition	Prod. No.
Fe_3O_4 /graphene nanocomposite	5 - 25 (Fe_3O_4 nanocrystal)	graphene 3-8% Fe_3O_4 nanocrystal 4-9% acetone ~80 wt. %	803715-5ML
Mn_2O_3 /graphene nanocomposite	5 - 25 (Mn_2O_3 nanocrystal)	graphene 3-8% Mn_2O_3 nanocrystal 4-9% acetone ~80 wt. %	803723-5ML
Pd/graphene nanocomposite	5 - 50 (Pd nanocrystal)	graphene 6-10% Pd nanoparticle 2-6% acetone ~80 wt. %	803707-5ML
Pt/graphene nanocomposite	2 - 5 (Pt nanocrystal)	graphene 6-10% Pt nanoparticle 1-4% acetone ~80 wt. %	803693-5ML
PtCo/graphene nanocomposite	2 - 5 (PtCo nanocrystal)	graphene 10-15% PtCo nanocrystal 5-10% acetone ~80%	803766-5ML
PtPd/graphene nanocomposite	5 - 50 (PtPd nanocrystal)	graphene 10-15% PtPd nanocrystal 5-10% acetone ~80%	803758-5ML

Reduced Graphene Oxide-based Nanocomposites

Name	Particle Size (nm)	Composition	Prod. No.
Fe ₃ O ₄ /reduced graphene oxide nanocomposite	5 - 25 (Fe ₃ O ₄ nanocrystal)	reduced graphene oxide 10-17% Fe ₃ O ₄ nanocrystal 3-8% acetone ~80%	803804-SML
Mn ₃ O ₄ /reduced graphene oxide nanocomposite	5 - 25 (Mn ₃ O ₄ nanocrystal)	reduced graphene oxide 10-17% Mn ₃ O ₄ nanocrystal <3-8% acetone ~80%	803812-SML
Pd/reduced graphene oxide nanocomposite	5 - 50 (Pd nanocrystal)	reduced graphene oxide 5-20% Pd nanocrystal <5% acetone ~80%	803790-SML
Pt/reduced graphene oxide nanocomposite	2 - 5 (Pt nanocrystal)	reduced graphene oxide 5-20% Pt nanocrystal <5% acetone ~80%	803782-SML
PtCo/reduced graphene oxide nanocomposite	2 - 5 (PtCo nanocrystal)	reduced graphene oxide 10-18% PtCo nanocrystal 2-10% acetone ~80%	803901-SML
PtPd/reduced graphene oxide nanocomposite	5 - 50 (PtPd nanocrystal)	reduced graphene oxide 10-18% PtPd nanocrystal 2-10% acetone ~80%	803820-SML





Now Available for Your iPad®



Download our free app!
aldrich.com/mm

※英語版のみ

リチウムイオン電池用 ナノ構造オリビン型正極材料



Vishwanathan Ramar and Palani Balaya*
Department of Mechanical Engineering
National University of Singapore, Singapore-117576
*Email: mpepb@nus.edu.sg

はじめに

化石燃料の継続使用は地球環境および気候に悪影響を及ぼすため、風力や太陽光などの再生可能エネルギー源を使った新たなエネルギー生産方法を開発するための研究が求められています¹。再生可能エネルギー源は豊富に存在するものの、本質的に断続的にしか利用できないため、電気エネルギー貯蔵システムの開発が進まない限り再生可能エネルギーの発展は困難です。リチウムイオン電池 (LIB: lithium-ion battery) は、 Li^+ イオンの高い電気化学的反応性によって生成する起電力に基づいた電池で、良好なエネルギー密度および出力密度を持っています¹。化学エネルギーを効率良く変換して電池に貯蔵するためには、イオン輸送、電子輸送、および電気化学的速度論などの物理化学的特性が適切なバランスを保たねばなりません²⁻⁴。我々は、マイクロサイズの代わりにナノサイズの粒子を用い、ナノ粒子表面に導電性経路を付加することで、このバランスをより効率的に達成する新たな方法を開発しました³。

LIB の全体的な貯蔵特性は、正極、負極、および電解質に使用する材料に依存します⁵。これに関しては、多種多様な無機正極材料が研究されています⁴。我々は、 Li 貯蔵用のポリアニオン系正極材料 (リン酸塩) に注目し、電気化学的速度論およびリチウム貯蔵性能をナノスケールでの材料設計によって改善することに重点を置いています。

電気化学的な酸化還元反応の際には、電極材料のホスト格子に対して Li^+ などのゲスト種の可逆的な挿入および脱離が起こります。各電極の貯蔵容量は、電気化学的過程における Li^+ イオンの可逆的な挿入/脱離に基づいて見積もられます。例として、斜方晶系のオリビン型構造 LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$, または Ni)⁶ 正極材料では、化学式単位あたり 1 モルの Li の可逆的な挿入/脱離が可能で、理論的容量は 170 mAh g^{-1} になります。他の酸化物正極材料とは異なり、このオリビン型化合物の構造は、 P-O 間の共有結合が非常に強く酸素の放出が抑えられるため、極めて安定です⁷。これら材料に固有な構造安定性のため、電気自動車用途において安全性の高い候補として考えられています。最も広範に研究されている正極材料の 1 つがリン酸鉄 (II) リチウム (LFP: lithium iron(II) phosphate) で、 586 Wh kg^{-1} ($170 \text{ mAh g}^{-1} \times 3.45 \text{ V}$) の比エネルギーを示します^{6,8-9}。LFP 以外でも、リン酸マンガシリチウム (LMP: lithium manganese phosphate) は $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ の酸化還元電位が高い

ため (約 $4.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$)、 701 Wh kg^{-1} ($171 \text{ mAh g}^{-1} \times 4.1 \text{ V}$) という高い比エネルギーが得られます¹⁰⁻¹⁵。ただし、LMP の低い電子伝導性とイオン拡散性^{7,16}、および $\text{LiMnPO}_4/\text{MnPO}_4$ 相間の界面の歪み¹⁷ や Jahn-Teller 歪み¹⁸ の影響で、LMP のエネルギー密度は制限されています。

本稿では、我々が開発したスケールアップ可能なナノ構造 LiMPO_4 ($M = \text{Fe}$ および/または Mn) 合成法と、ナノ構造 LMP 正極材料の電気化学的性質について紹介します。既報で説明したように、リン酸塩系正極材料はソフトテンプレート法で LMP を調製した後にカーボンブラックを用いた高エネルギーボールミリング処理を行うことで、粒子サイズが減少し、カーボンによって電子伝導性が強化されます¹³⁻¹⁴。2 価のカチオンで置換したナノ構造ではリチウム貯蔵特性がさらに向上したことで、実用化の期待が高い材料となっています。

ナノ構造リン酸塩系正極材料の合成

カチオン界面活性剤の臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを、体積比 5:1 の無水エタノールと milli-Q / 脱イオン水混合液に溶解し (濃度: 0.01 M)、ミセルを調製しました。次に、酢酸マンガ (II) 四水和物および/または酢酸鉄 (II) ならびにリン酸二水素リチウムを化学量論比に加え、24 時間攪拌しました。溶媒は Heidolph Hei-VAP ロータリーエバポレーターで蒸発させました。最終生成物を炉温 650°C 、6 時間、 Ar-H_2 ($95:5$) ガス環境下で焼成しました。純粋な LiMPO_4 ($M = \text{Fe}$ および/または Mn) 材料を、FRITSCH プレミアムライン高エネルギーボールミルを使用して 500 rpm で 4 時間、カーボンブラックとともに粉碎しました¹³⁻¹⁴。さらに、ボールミリング工程で発生した応力をすべて解消するため、 500°C で 3 時間、 Ar-H_2 雰囲気下で熱処理を行いました。

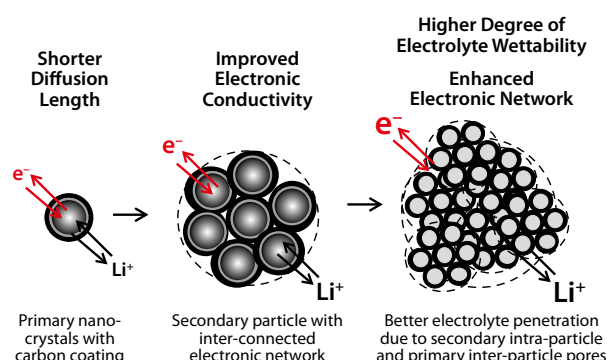


図 1 無機電極材料の電気化学的性質を改善するためのナノ構造化方法の概略図

図 1 に、 LiMPO_4 ($M = \text{Fe}$ および/または Mn) のリチウム貯蔵性能向上に用いたナノ構造化方法を示します。粒子は互いに結合したナノ結晶とメソ細孔で構成されており、導電性カーボンで被覆されています。これら粒子は、ソフトテンプレート法を利用した高エネルギーボールミリング法で調製されました。この材料構造により得られる利点は、輸送距離が短いため電子伝導性が改善されること、および 1 次粒子 (粒子-粒子) と 2 次粒子が互いに結合するため電子的ネットワーク性が向上す

ることです。また、材料の細孔には有機電解質が浸透できるため、電極材料における高速なリチウムイオンの挿入／脱離が促進されます。

ナノ構造 LiMnPO_4 正極材料の電気化学的性質

図2Aに、ミクロンサイズおよびナノサイズのLMP試料のX線回折(XRD: X-ray diffraction)パターンを示します。全てのブラッグピークは、オリビン型構造の $Pmnb$ 空間群に帰属されました (JCPDS 番号: 33-0803)。XRD パターンの一部を拡大すると (図2B)、粒子サイズの減少に伴いピーク幅が広がっていることがわかります。格子パラメータに有意な変化は観測されませんでした。ミクロンサイズ (M-LMP) とナノサイズ LMP/C (N-LMP/C) の試料の透過型電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscopy) 画像をそれぞれ図2Cと図2Dに示します。粒子サイズは M-LMP で約 400 nm、N-LMP/C では 40 ~ 50 nm です。注目すべきは、N-LMP/C の表面積 (約 $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) が、M-LMP (約 $9.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) よりも高い点です。

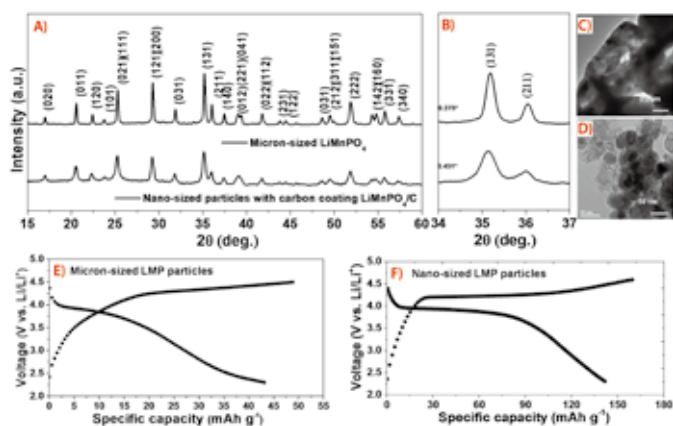


図2 (A) ミクロンサイズ LiMnPO_4 およびナノサイズ LiMnPO_4/C 試料の XRD パターン (JCPDS カード番号: 33-0803)。 (B) ピーク幅の広がりを示す 2θ 領域の拡大図。 (C) ミクロンサイズ LMP の TEM 画像 (D) ナノサイズ LMP の TEM 画像。 (E) micron-LMP の 0.05C における充放電プロファイル。 (F) nano-LMP/C の 0.05C における充放電プロファイル。

次に、定電流サイクル試験で貯蔵性能を評価しました。対応する micron-LMP と nano-LMP 試料の電圧 - 比容量プロファイルを図2Eと図2Fに示します。M-LMP 試料の $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 酸化還元電位に相当する充放電の平坦域は約 4.31 V および 3.95 V vs. Li/Li^+ で観測されます (図2E)。一方、ナノサイズ LMP/C 試料の酸化還元電位は約 4.27 V および 3.97 V vs. Li/Li^+ です (図2F)。室温、0.05C、電圧範囲 4.6 ~ 2.3 V において、M-LMP 試料では放電容量が 43 mAh g^{-1} に留まったのに対し、N-LMP/C 試料では 140 mAh g^{-1} という大きな放電容量が得られ、さらにリチウムイオンの挿入／脱離に対応する平坦域が改善されていることが観測されました。この N-LMP/C に見られる電気化学的性質の向上は、表面積の増加およびカーボン被覆したナノ粒子に起因するものです。

ナノ構造 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$) 正極材料の電気化学的性質

カーボン被覆とともに LMP 粒子のナノ構造化を行うことで、粒子の電気化学的性質が改善されます。しかし、我々は N-LMP におけるリチウムの完全な脱離および挿入は不可能であるとの結論に至りました。そこで、N-LMP/C の電気化学的性質をさらに向上させるために Fe^{2+} カチオンで Mn^{2+} を置換しました。 Fe^{2+} 置換 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$) 試料は、前述のようにソフトテンプレート法を用いた高エネルギーボールミリング法で調製しました。図3Aに、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$) の XRD パターンを示します。全てのブラッグピークは、オリビン型構造の $Pmnb$ 空間群に帰属しています (JCPDS カード番号: 33-0803)。図3Bの XRD パターンの拡大図ではピーク位置の連続的なシフトが見られ、Mn-Fe 混合複合材料が形成していることが明らかです。 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$) の電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM: field emission scanning electron microscope) 画像では、40 ~ 50 nm のナノ結晶である擬球状粒子 (図4) が確認されます。注目すべきことに、全ての試料で同程度の表面積および細孔サイズが得られています。

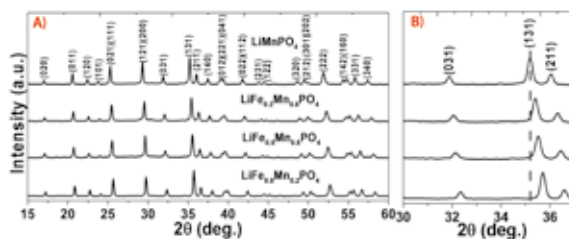


図3 (A) $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$) 試料の XRD パターンおよび比較のための LiMnPO_4 試料の XRD パターン。 (B) Fe^{2+} による Mn^{2+} の置換に伴うピーク位置の高角度側への連続シフトを示した拡大図。

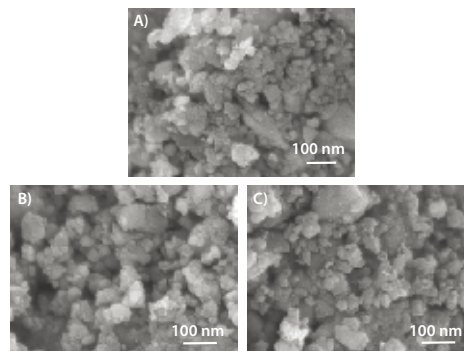


図4 (A) $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$ 、(B) $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 、(C) $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ の FESEM 画像

図5A、図5C、および図5Eに示した $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$) の定電流プロファイルには、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ および $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 酸化還元対に対応する2つの充放電の平坦域が現れています。全ての Mn-Fe 混合組成において、0.1C で理論的な値の 170 mAh g^{-1} に近い放電容量 159 mAh g^{-1} を示し、ナノ構造 LiMnPO_4 の 0.05C での容量 (140 mAh g^{-1}) とほぼ同等の値が得られました。ただし、 LiMnPO_4 とは異なり、この容量には $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (約 3.45 V) および $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ (約 4.1 V) 両方の酸化還元反応への寄与が含まれています。全ての組成で容量は同程度ですが、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$ ではリチウム貯蔵容量の 80% が電位の高い Mn 領域で起こるため、エネルギー密度が高くなっています。混合組成サンプルの分極電圧は元の LiMnPO_4 よりも大幅に減少します¹³。Mn の酸化還元

領域での分極の大幅な減少と貯蔵性能の向上は、ナノ構造化、カーボン被覆、Fe-O-Mnの超交換相互作用、活性化エネルギーの低下、および Mn-Fe 混合オリビン化合物の $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$ と $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ の電子配置に起因するものです。

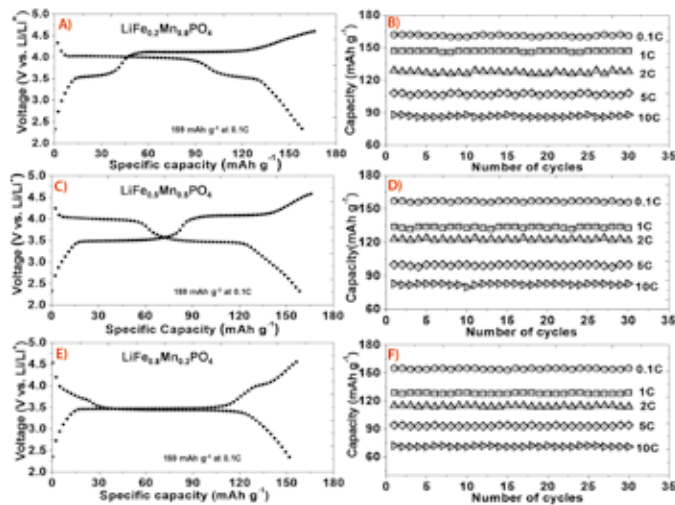


図5 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.8$) の0.1Cにおける定電流充放電プロファイルと、対応する様々なCレートにおける30サイクルまでのサイクル安定性。(A, B) $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$; (C, D) $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$; (E, F) $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 。室温、電圧範囲 4.6 ~ 2.3 V にて測定。

$\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.8$) の様々なCレート (0.1、1、2、5、10C) における安定した放電容量を、図5B、図5D、図5Fに示します。 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$ 電極では、0.1、1、2、5、および10Cでそれぞれ159、141、125、106、および88 mAh g^{-1} の放電容量が得られます (図5B)。同様に、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 電極では、0.1、1、2、5、および10Cでそれぞれ159、134、122、100、および82 mAh g^{-1} の放電容量を示します (図5D)。 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 電極では、0.1、1、2、5、および10Cでそれぞれ159、126、115、93、および70 mAh g^{-1} の放電容量を示します (図5F)。このように、ナノ構造 Mn-Fe 混合オリビン化合物は、30サイクルまでの範囲でナノ構造 LMP/C と比較して良好なサイクル安定性を示します¹³。

電極シート

リチウムイオン電池材料の最新情報は aldrich.com/lib-jp をご覧ください。

Sheet size 5 × 10 in./80% active material on aluminum electrode substrate.

Name	Composition	Purity	Nominal Voltage (V)	Capacity (minimum)	Capacity (nominal)	Prod. No.
Lithium manganese nickel oxide, LMNO	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{NiO}_8$	≥98%	4.7 (Li/Li ⁺)	115 mAh/g	125 mAh/g	765198-1EA
Lithium manganese oxide, LMO	LiMn_2O_4	≥98%	4.7 (Li/Li ⁺)	110 mAh/g	120 mAh/g	765201-1EA
Lithium nickel cobalt aluminium oxide, NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	≥98%	3.7 (Li/Li ⁺)	150 mAh/g	180 mAh/g	765171-1EA
Lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	-	3.5 (Li/Li ⁺)	210 mAh/g	-	765163-1EA
Lithium titanate, LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	≥98%	1.5 (Li/Li ⁺)	160 mAh/g	150 mAh/g	765155-1EA

要約

ナノサイズ化およびナノ材料表面への導電性カーボンの導入で、物理化学的に良好なバランスを実現することが可能です。0.05Cにおいてミクロンサイズ LMP が 43 mAh g^{-1} に留まったのと比較して、ナノサイズ LMP/C では 140 mAh g^{-1} の優れた貯蔵性能を示します。ナノ構造化と併せて Mn サイトを Fe^{2+} カチオンで置換することで電極の電気化学的性質が向上するため、ナノ LMP/C と比較してエネルギー貯蔵容量が増加しています。これにより、これらは LIB 用電極材料として魅力的な材料の候補になっています。ナノ構造 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.8$) 化合物では、0.1C で約 159 mAh g^{-1} の放電容量が得られました。

Acknowledgments

Authors thank DSO, Singapore for their funding support (WBS: R-265-000-393-592).

References

- (1) Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature*. **2001**, 414, 359–367.
- (2) Maier, J. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 805–815.
- (3) Balaya, P. *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 645–654.
- (4) Arico, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; van Schalkwijk, W. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 366–377.
- (5) Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2009**, 22, 587–603.
- (6) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188–1194.
- (7) Yonemura, M.; Yamada, A.; Takei, Y.; Sonoyama, N.; Kanno, R. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A1352–A1356.
- (8) Saravanan, K.; Reddy, M. V.; Balaya, P.; Gong, H.; Chowdari, B. V. R.; Vittal, J. J. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 605–610.
- (9) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C.; Okada, S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1609–1613.
- (10) Yamada, A.; Kudo, Y.; Liu, K.-Y. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A747–A754.
- (11) Drezen, T.; Kwon, N.-H.; Bowen, P.; Teerlinck, I.; Isono, M.; Exnar, I. *J. of Power Sources*. **2007**, 174, 949–953.
- (12) Marthia, S. K.; Markovsky, B.; Grinblat, J.; Gofer, Y.; Haik, O.; Zinigrad, E.; Aurbach, D.; Drezen, T.; Wang, D.; Deghenghi, G.; Exnar, I. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, A541–A552.
- (13) Ramar, V.; Saravanan, K.; Gajjala, S. R.; Hariharan, S.; Balaya, P. *Electrochim. Acta*. **2013**, 105, 496–505.
- (14) Ramar, V.; Balaya, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 17240–17249.
- (15) Saravanan, K.; Ramar, V.; Balaya, P.; Vittal, J. J. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 14925–14935.
- (16) Rissouli, K.; Benkhoulja, K.; Ramos-Barrado, J. R.; Julien, C. *Mater. Sci. Eng. B*. **2003**, 98, 185–189.
- (17) Meethong, N.; Huang, H. Y. S.; Speakman, S. A.; Carter, W. C.; Chiang, Y. M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1115–1123.
- (18) Yamada, A.; Yonemura, M.; Takei, Y.; Sonoyama, N.; Kanno, R. *Electrochem. Solid State Lett.* **2005**, 8, A55–A58.

正極材料

リチウムイオン電池材料の最新情報は aldrich.com/lib-jp をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Particle Size	Prod. No.
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%	-	725145-25G
Lithium iron(III) oxide	LiFeO ₂	powder, 95%	<1 µm	442712-100G-A
Lithium iron(II) phosphate, LFP	LiFePO ₄	powder, >97% (XRF)	<5 µm (BET)	759546-5G
Lithium manganese dioxide	LiMnO ₂	powder, >99% trace metals basis	<1 µm	725137-25G
Lithium manganese nickel oxide, LMNO	Li ₂ Mn ₃ NiO ₈	powder, >99%	<0.5 µm (BET)	725110-25G
Lithium manganese oxide, LMO	LiMn ₂ O ₄	powder, >99%	<0.5 µm (BET)	725129-25G
Lithium manganese(III,IV) oxide, LMO	LiMn ₂ O ₄	-	<5 µm	482277-25G
Lithium molybdate	Li ₂ MoO ₄	powder or crystals, 99.9% trace metals basis	-	400904-200G
Lithium nickel cobalt aluminium oxide, NCA	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	powder, >98%	<0.5 µm	760994-10G
Lithium nickel cobalt oxide, LNCO	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	powder, >98%	<0.5 µm	760986-10G
Lithium nickel dioxide, LNO	LiNiO ₂	powder, ≥98% trace metals basis	<3 µm (BET)	757365-10G
Lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	powder, >98%	<0.5 µm	761001-10G

負極材料

Name	Purity	Description	Form	Prod. No.
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
Lithium titanate, LTO	-	–325 mesh	powder	400939-100G
Lithium titanate, spinel, LTO nanopowder	>99%	particle size <200 nm (BET)	nanopowder	702277-25G
Tin(IV) oxide	-	particle size <100 nm (BET)	nanopowder	549657-5G 549657-25G

LiPF₆ 電解液

Lithium Hexafluorophosphate Solutions, Battery Grade: H₂O <15 ppm; HF <50 ppm; APHA <50

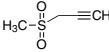
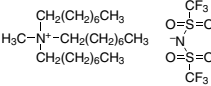
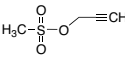
Name	Specifications	Prod. No.
2.0 M LiPF ₆ in EC/DMC= 50/50(v/v)	in ethylene carbonate and dimethyl carbonate	809357-100ML
2.0 M LiPF ₆ EC/EMC=50/50(v/v)	in ethylene carbonate and ethylmethyl carbonate	809365-100ML
2.0 M LiPF ₆ EC/DEC= 50/50(v/v)	in ethylene carbonate and diethyl carbonate	809349-100ML
2.0 M LiPF ₆ DMC	in dimethyl carbonate	809411-100ML
2.0 M LiPF ₆ EMC	in ethylmethyl carbonate	809403-100ML
2.0M LiPF ₆ DEC	in diethyl carbonate	809543-100ML
2.0 M LiPF ₆ PC	in propylene carbonate	809470-100ML
1.0 M LiPF ₆ in EC/DMC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and dimethyl carbonate	746711-100ML
1.0 M LiPF ₆ in EC/EMC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate	746738-100ML
1.0 M LiPF ₆ in EC/DEC=50/50 (v/v)	in ethylene carbonate and diethyl carbonate	746746-100ML
1.0 M LiPF ₆ in DMC	in dimethyl carbonate	746754-100ML
1.0 M LiPF ₆ in EMC	in ethyl methyl carbonate	746762-100ML
1.0 M LiPF ₆ in DEC	in diethyl carbonate	746770-100ML
1.0 M LiPF ₆ in PC	in propylene carbonate	746789-100ML

電解質材料

Name	Composition	Purity	Prod. No.
Lithium bis(oxalato)borate	$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	-	757136-25G
Lithium difluoro(oxalato)borate	$\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	-	774138-25G
Lithium hexafluoroarsenate(V)	LiAsF_6	98%	308315-10G
Lithium hexafluorophosphate	LiPF_6	$\geq 99.99\%$ trace metals basis	450227-5G 450227-25G
Lithium perchlorate	LiClO_4	99.99% trace metals basis	634565-10G 634565-100G
Lithium phosphate monobasic	LiH_2PO_4	99%	442682-500G-A
Lithium tetrachloroaluminate	LiAlCl_4	99.99% trace metals basis	451142-5G
Lithium tetrafluoroborate	LiBF_4	99.99% trace metals basis	451622-5G 451622-25G
Lithium trifluoromethanesulfonate	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$	99.995% trace metals basis	481548-5G 481548-25G

溶媒・添加剤

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Acetonitrile, electronic grade	CH_3CN	99.999% trace metals basis	733466-1L 733466-4L
Adiponitrile, $\text{H}_2\text{O} < 100$ ppm, acid < 200 ppm	$\text{N}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{N}$	$> 99\%$	900020-25G
Allyl methyl sulfone	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_3$	96%	718203-5G
Bis(trifluoromethane)sulfonylimide	$\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{Li})-\text{SO}_2-\text{CF}_3$	-	449504-10G 449504-50G
1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanate	$\text{[C}_4\text{MIM}^+\text{][SCN]}^-$	$\geq 95\%$	724408-5G
Diethyl carbonate, anhydrous	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$	$\geq 99\%$	517135-100ML 517135-1L
Diethyl carbonate, $\text{H}_2\text{O} < 10$ ppm, acid < 10 ppm	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$	$> 99\%$	900018-25G
Diethyl sulfite	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{CH}_3$	98%	774278-25G
Dimethyl carbonate, anhydrous	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$	$\geq 99\%$	517127-100ML 517127-1L 517127-2L
Dimethyl carbonate, Acid content < 10 ppm, $\text{H}_2\text{O} < 10$ ppm	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$	99.99%, GC	809942-25G
1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$\text{[1,2-C}_2\text{M}_2\text{P}^+\text{][Bis}(\text{trifluoromethylsulfonyl})\text{imide]}^-$	99.9% trace metals basis	724416-1G
Ethylene carbonate, $\text{H}_2\text{O} < 10$ ppm, acid < 10 ppm	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	$> 99\%$	809950-25G
Ethylene sulfite	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$	$\geq 99.0\%$	774251-25G
Ethyl methyl carbonate	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$	99%	754935-50ML
Ethyl methyl carbonate, $\text{H}_2\text{O} < 10$ ppm, acid < 10 ppm	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$	99.99%, GC	809934-25G
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate	$\text{[1-C}_2\text{M}_1\text{E}^+\text{][AlCl}_4\text{]}^-$	99.9% trace metals basis	724424-5G
Ethyl methyl sulfone	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_3$	97%	709980-5G

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Fluoroethylene carbonate		99%	757349-25G
3-(Methylsulfonyl)-1-propyne		95%	718319-5G
Methyl-trioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		99.9% trace metals basis	724432-1G
Phenylcyclohexane, H ₂ O <100 ppm, acid <200 ppm		99%	810002-25G
1,3-Propanesultone, H ₂ O <100 ppm, acid		99%	809985-25G
Propylene carbonate, anhydrous		99.7%	310328-100ML 310328-500ML 310328-1L 310328-2L
Propylene carbonate, H ₂ O <10 ppm, acid <10 ppm		>99%	809969-25G
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%	809993-25G
Vinylene carbonate		99%	757144-25G
Vinylene carbonate, H ₂ O <100 ppm, acid <200 ppm		99%	809977-25G

非ドーブ型有機EL用 凝集誘起発光性材料



Han Nie,¹ Zujin Zhao^{1a} and Ben Zhong Tang^{1,2,3b}

¹State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

²Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China

³Hong Kong Branch of Chinese National Engineering Research Center for Tissue Restoration and Reconstruction, Hong Kong, China

^aEmail: mszjzhao@scut.edu.cn

^bEmail: tangbenz@ust.hk

はじめに

有機EL (OLED: Organic Light-emitting Diode) は、電気エネルギーを光に変換する固体デバイスであり、高解像度フレキシブルディスプレイや固体照明向けの次世代技術として、科学的にも工業的にも大きな注目を集めています¹。蛍光有機EL (発光体として従来型蛍光材料を使用した第1世代の有機EL) は、その優れた安定性と比較的長いデバイス動作寿命のため、これまで幅広く研究が行われてきました²。

有機ELの外部量子効率 (η_{ext}) は、内部量子効率 (η_{int}) と光取り出し効率 (η_{out}) の積として表されます。

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \times \eta_{\text{out}}$$

通常、光取り出し層を持たない大半の有機EL素子では、 η_{out} は約20～30%になります。 η_{int} の値は $\eta_{\text{int}} = \gamma \times \beta \times \phi_{\text{PL}}$ の式で得られます。ここで γ は正孔と電子の比を表すキャリアバランス、 β は輻射失活の可能な励起子 (一重項励起子) の割合、 ϕ_{PL} は発光層固有の蛍光 (PL: photoluminescence) 量子収率です³。スピン統計則に従って、電子の励起により生成する励起子の25%が、蛍光を発して基底状態に失活する一重項励起子です。そのため、蛍光有機ELの β は最大でも25%に限定され、 γ および蛍光体の ϕ_{PL} (ϕ_{F}) が100%だったとしても、素子の理論的な最大 η_{ext} は約5～7.5%に留まります³。そこで、高い ϕ_{F} 値を示す、高効率で安定な蛍光材料の開発が非常に重要になります。従来の蛍光体の多くは、溶液中の孤立分子状態で強い発光を示しますが、凝集状態では部分的または完全に消光します。この効果は凝集起因消光 (ACQ: aggregation caused quenching) として知られています⁴。ACQ効果は、強い分子間 $\pi-\pi$ スタッキング相互作用を介した非局在化励起子の形成により制御されると考えられており、発光スペクトルの長波長シフトおよび ϕ_{PL} 値の減少が起こります⁴。 ϕ_{PL} に及ぼす悪影響のため、かねてより ACQ効果は従来型蛍光体の有機EL素子への応用の妨げとなっています。

凝集誘起発光 (AIE: Aggregation-induced emission) は、ACQとは本質的に反対の、発色団の凝集に関連する特有の現象です⁵。AIE特性を示す材料 (AIEgen: Luminogen with AIE characteristic) は、希薄溶液中で各分子が分散している状態では弱い蛍光性または無蛍光性ですが、凝集して集合体を形成すると強い蛍光を発します。図1に、代表的な AIEgen である 1,1,2,3,4,5-hexaphenylsilole (HPS、製品番号: 797294)⁶ の AIE 現象を示しました。発光が凝集により促進される様子がわかります。

過去10年間で、系統的な実験測定および理論計算により AIE 現象の特徴が詳細に調べられています。これら研究から、AIE効果の主な要因は、分子内運動の制限 (RIM: restriction of intramolecular motion) であるということが明らかになっており、RIMは分子内回転の制限 (RIR: restriction of intramolecular rotation) と分子内振動の制限 (RIV: restriction of intramolecular vibration) の両者で構成されます⁶。溶液状態では、分子運動によりエネルギーが消費され、励起状態から基底状態へのエネルギー放出が無輻射失活となります。これに対して凝集状態では、空間的制約および周囲分子との相互作用によりこれら分子運動が大幅に抑制され、無放射失活経路が阻害されて発光が生じます。

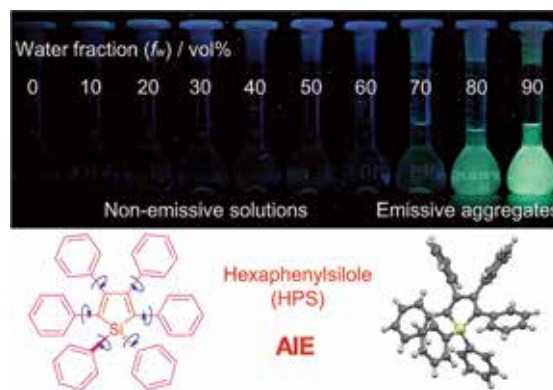


図1 異なる割合で混合した THF/水溶媒を用いたヘキサフェニルシロール (HPS; 20 mM) 溶液および懸濁液の蛍光写真。文献6より許可を得て転載 (Copyright 2014 Wiley-VCH)。

多くの研究グループが AIE 現象の応用可能性に注目し、新たな AIEgen の探索とその可能性を最大限に活用する方法の開発に注力しています。AIE機構を十分に理解することで、多種多様な新規 AIEgen が開発されており、蛍光消光に起因する問題に対処するための新たな戦略の実現や新規高効率固体発光体の開発が可能になっています⁷。固体膜中で高い ϕ_{F} 値を示す蛍光 AIEgen、特にシロール⁸ やテトラフェニルエチレン (TPE: tetraphenylethene)⁹ 誘導体は、安定かつ単純な構造を有する非ドーブ型蛍光有機ELの作製に広く使用されています。その一部は優れたエレクトロルミネッセンス (EL) 特性を示し、理論限界に近いもしくは限界に達した高い効率を得られています。本レビューでは、これらの成果の概要を示します。

シロール系AIEgen

最初に報告されたAIEgen⁵であるプロペラ型シロール（製品番号：797294、797286）は、有機エレクトロニクス分野で非常に大きな関心を集めています。大半のシロールがAIE特性を有し、固体で高い ϕ_F 値を示します。これらシロールに特有の $\sigma^*-\pi^*$ 共役の結果として、2本の環外C-Si一重結合の σ^* 軌道とブタジエン部分の π^* 軌道との相互作用のため、LUMO（最低空軌道、lowest unoccupied molecular orbital）の準位が下がります。その結果、シロールの電子親和力は良好で電子移動度も大きく、有機ELにおける電子輸送に使用することが可能になります⁸。さらに、シロールは一般的な溶媒中で高い熱安定性と形態安定性、および優れた溶解性を示すため、気相成長法または溶液処理法により容易に製膜することができます⁸。こうしたシロールの優れた総合性能は、非ドーブ型有機EL作製への利用可能性を判断する良い指標となっており、近年では、新たなタイプのシロール化合物を設計することにより、有機EL用高効率固体発光材料が多数開発されています。

フルオレン系置換基は強い発光と良好な熱安定性を示すため、有機EL向けの高効率発光体の作製に広く使用されています。シロール環の2,5位に置換基としてジメチルフルオレンを組み込んだシロールは、優れたPLおよびEL特性を示します¹⁰。例えば、図2に示すMFMPs膜[ITO/NPB (60 nm) / エミッタ (20 nm) / TPBi (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]は、ピーク波長534 nmの強い蛍光を発し、THF溶液中(2.6%)よりも遥かに高い ϕ_F 値(88%)が得られ、AIE特性を示します。MFMPsを発光層として非ドーブ型有機ELの作製に使用すると、たとえばMFMPs [ITO/NPB (60 nm) / MFMPs (20 nm) / TPBi (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]の場合、得られた素子は低い電圧(3.2 V)でターンオン可能で、CIE座標($x = 0.37$, $y = 0.57$)で最大輝度($L_{\max}$) 31,900 cd m⁻²の黄色光(544 nm)を発します。この素子のEL効率は良好で、最大電流効率($\eta_{C,\max}$)は16.0 cd A⁻¹、最大電力効率($\eta_{P,\max}$)は13.5 lm W⁻¹、最大外部量子効率($\eta_{\text{ext},\max}$)は4.8%です。これは、従来型蛍光材料を使用した有機ELの理論限界に迫る値です。MFMPsのEL特性は、ITO/MoO₃ (5 nm) / NPB (60 nm) / MFMPs (20 nm) / TPBi (60 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)の素子構成でさらに明らかになっています。この構造の場合、ターンオン電圧(V_{on})は3.3 Vで黄色ELのピーク波長は540 nm (CIE 0.36, 0.57)となり、最大輝度、電流効率、および電力効率はそれぞれ37,800 cd m⁻²、18.3 cd A⁻¹、15.7 lm W⁻¹という非常に優れた値を示します。注目すべきは、この最適化した素子では5.5%の $\eta_{\text{ext},\max}$ が得られた点で、蛍光有機ELとしては例外的な値です。

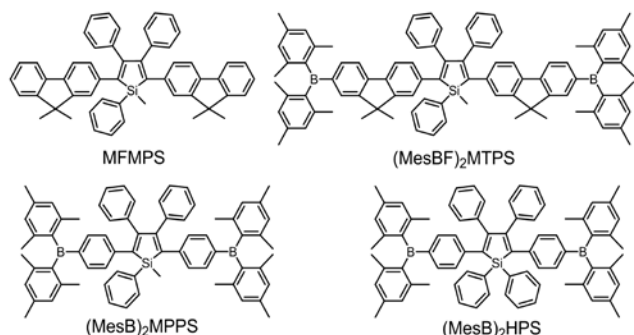


図2 シロール系AIEgenの化学構造

上記のように、シロール化合物は優れたAIE特性と特有の電子構造を持つため、高効率非ドーブ型有機ELの発光材料および電子輸送材として理想的な材料です。シロールのこれら2つの利点を組み合わせることで、高効率二機能性n型発光体を作製することも可能になり、簡易な構造の有機EL作製方法として多用されています。(MesB)₂MPPSと(MesB)₂HPSはその良い例であり、両者ともにシロール環と本質的に電子欠損性のグループを含む官能基であるジメチルボリル基を有しています¹¹。テトラフェニルシロール部分は化合物にAIE特性を与え、高効率の固体発光を可能にします。一方、ジメチルボリル基は、ホウ素中心の空のp_π軌道が低い準位にあるため、LUMOエネルギー準位を効果的に低下させて分子の電子輸送能を改善します。(MesB)₂MPPSおよび(MesB)₂HPSのLUMOエネルギー準位はそれぞれ3.06 eV、3.10 eVと低く、有機EL用電子輸送材として大きな可能性を持っていることを示しています。(MesB)₂MPPSおよび(MesB)₂HPSの固体膜はそれぞれピーク波長524 nmおよび526 nmで強く発光し、58%および62%という高い ϕ_F 値を示します。これらの特性に基づいて、(MesB)₂MPPSまたは(MesB)₂HPSを発光層(EML: emissive layer)および電子輸送層(ETL: electron transporting layer)として同時に使用した二層型有機EL [ITO/NPB (60 nm) / シロール (60 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]が作製されました。これら2つの簡易構造型有機ELは優れた性能を示し、高い $\eta_{C,\max}$ (最高13.9 cd A⁻¹)、 $\eta_{P,\max}$ (最高11.61 lm W⁻¹)、および $\eta_{\text{ext},\max}$ (最高4.35%)の値が得られています。これらはすべて、TPBi（製品番号：806781）電子輸送層を追加した三層型デバイスで得られた結果よりも遥かに高い値です。これら有機ELが優れた性能を示す理由として、電子輸送効率が高いこと、およびシロールのLUMO準位とカソードの仕事関数の位置が適切であるため、正孔と電子のキャリアバランス(γ)が良好であることが挙げられます。これは、ジメチルボリル基で官能基化したシロールが高効率n型固体発光体であり、また、高性能かつ単純な構造の有機EL素子を作製するための二機能性材料として有望なことを示しています。ジメチルボリル置換基をMFMPsに組み込むことにより開発された類似のシロール誘導体(MesBF)₂MPPSも¹²、優れた固体発光($\phi_F = 88\%$)および高い電子輸送能を示し、良好なEL特性が得られています(表1)。

TPE系AIEgen

TPEはその単純な分子構造と優れたAIE効果を示すことから、最も多用されているAIEgen部分構造の1つです。TPEユニットはACQ発光体に容易に導入することが可能で、高効率非ドーブ型有機ELの作製に適した、凝集状態で高い発光効率を示す新たな蛍光AIEgenを作製することができます。TPE系AIEgen構造のいくつかの例を図3に示します。構造をわずかに変化させるだけで、TPE系蛍光AIEgenの発光色を可視光の全領域にわたって調節することができます。この性質を利用して、高性能かつ高効率の青、シアン、緑、黄、赤、さらには白色の有機ELも複数作製されています^{7,9}。

表 1 代表的な有機 EL 素子のエレクトロルミネッセンス特性

Emitter	Active Layer in Device	λ_{EL} (nm)	CIE	V_{on} (V)	L_{max} (cd m ⁻²)	$\eta_{C,max}$ (cd A ⁻¹)	$\eta_{p,max}$ (lm W ⁻¹)	$\eta_{ext,max}$ (%)	Ref.
MFMPs	NPB (60 nm)/MFMPs (20 nm)/TPBi (40 nm)	544	0.37, 0.57	3.2	31,900	16.0	13.5	4.8	10
MFMPs	MoO ₃ (5 nm)/NPB (60 nm)/MFMPs (20 nm)/TPBi (60 nm)	544	0.36, 0.57	3.3	37,800	18.3	15.7	5.5	10
(MesB) ₂ MPPS	NPB (60 nm)/(MesB) ₂ MPPS (60 nm)	520	0.30, 0.56	3.9	13,900	13.0	10.5	4.12	11
(MesB) ₂ HPS	NPB (60 nm)/(MesB) ₂ HPS (60 nm)	524	0.33, 0.56	4.3	12,200	13.9	11.6	4.35	11
(MesBF) ₂ MTPS	NPB (60 nm)/(MesBF) ₂ MTPS (20 nm)/TPBi (40 nm)	554	0.41, 0.56	3.8	48,348	12.3	8.8	4.1	12
MethylTPA-3pTPE	MoO ₃ (10 nm)/NPB (60 nm)/MethylTPA-3pTPE (15 nm)/TPBi (35 nm)	480	0.17, 0.28	3.1	13,639	8.03	7.04	3.99	13
MethylTPA-3pTPE	MoO ₃ (10 nm)/MethylTPA-3pTPE (75 nm)/TPBi (35 nm)	469	0.18, 0.25	2.9	15,089	6.51	6.88	3.39	13
BTPE-PI	NPB (60 nm)/BTPE-PI (20 nm)/TPBi (40 nm)	463	0.15, 0.15	3.2	20,300	5.9	5.3	4.4	14
BTPE-PI	NPB (40 nm)/BTPE-PI (20 nm)/TPBi (40 nm)	450	0.15, 0.12	3.2	16,400	4.9	4.4	4.0	14
TTPEPy	NPB (60 nm)/TTPEPy (40 nm)/TPBi (20 nm)	492	–	4.7	18,000	10.6	5.0	4.04	15
TTPEPy	NPB (60 nm)/TTPEPy (26 nm)/TPBi (20 nm)/	488	–	3.6	36,300	12.3	7.0	4.95	15
2TPATPE	NPB (40 nm)/2TPATPE (20 nm)/TPBi (10 nm)/Alq ₃ (30 nm)	514	–	3.4	32,230	12.3	10.1	4.0	16
2TPATPE	2TPATPE (60 nm)/TPBi (10 nm)/Alq ₃ (30 nm)	512	–	3.2	33,770	13.0	11.0	4.4	16
PDA-TPE	PDA-TPE (65 nm)/Bphen (35 nm)	523	–	2.4	54,200	14.4	14.1	4.5	17
TPA-TPE	TPA-TPE (65 nm)/Bphen (35 nm)	510	–	2.6	48,300	8.3	8.7	3.6	17
PDA-TPE	NPB (40 nm)/PDA-TPE (25 nm)/Bphen (35 nm)	523	–	2.4	53,600	15.9	16.2	5.9	17
TPA-TPE	NPB (40 nm)/TPA-TPE (25 nm)/Bphen (35 nm)	515	–	2.6	58,300	14.3	15.0	4.5	17
TPE-PNPB	NPB (60 nm)/TPE-PNPB (20 nm)/TPBi (40 nm)	516	0.27, 0.51	3.2	49,993	15.7	12.9	5.12	18
TPE-PNPB	TPE-PNPB (80 nm)/TPBi (40 nm)	516	0.25, 0.50	3.2	13,678	16.8	14.4	5.35	18
BTPETTD	NPB (60 nm)/BTPETTD (20 nm)/TPBi (10 nm)/Alq ₃ (30 nm)	592	–	5.4	8,330	6.4	2.9	3.1	20
TPE-TPA-BTD	NPB (80 nm)/TPE-TPA-BTD (20 nm)/TPBi (40 nm)	604	–	3.2	15,584	6.4	6.3	3.5	19
TPE-NPA-BTD	NPB (80 nm)/TPE-NPA-BTD (20 nm)/TPBi (40 nm)	604	–	3.2	16,396	7.5	7.3	3.9	19
TTPEBTTD	NPB (60 nm)/TTPEBTTD (20 nm)/TPBi (40 nm)	650	0.67, 0.32	4.2	3,750	2.4	–	3.7	21

Abbreviations: λ_{EL} = electroluminescence maximum; V_{on} = turn-on voltage at 1 cd m⁻²; L_{max} = maximum luminance; $\eta_{C,max}$ = maximum current efficiency; $\eta_{p,max}$ = maximum power efficiency; $\eta_{ext,max}$ = maximum external quantum efficiency; CIE = Commission Internationale de l'Eclairage coordinates; NPB = N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine; TPBi = 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene; Bphen = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; Alq₃ = Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum. NPB functions as a hole-transporting layer (HTL); TPBi and Bphen serve as an electron-transporting layer (ETL) and a hole-blocking layer (HBL), respectively; Alq₃ functions as ETL; and MoO₃ serves as a hole-injection layer (HIL).

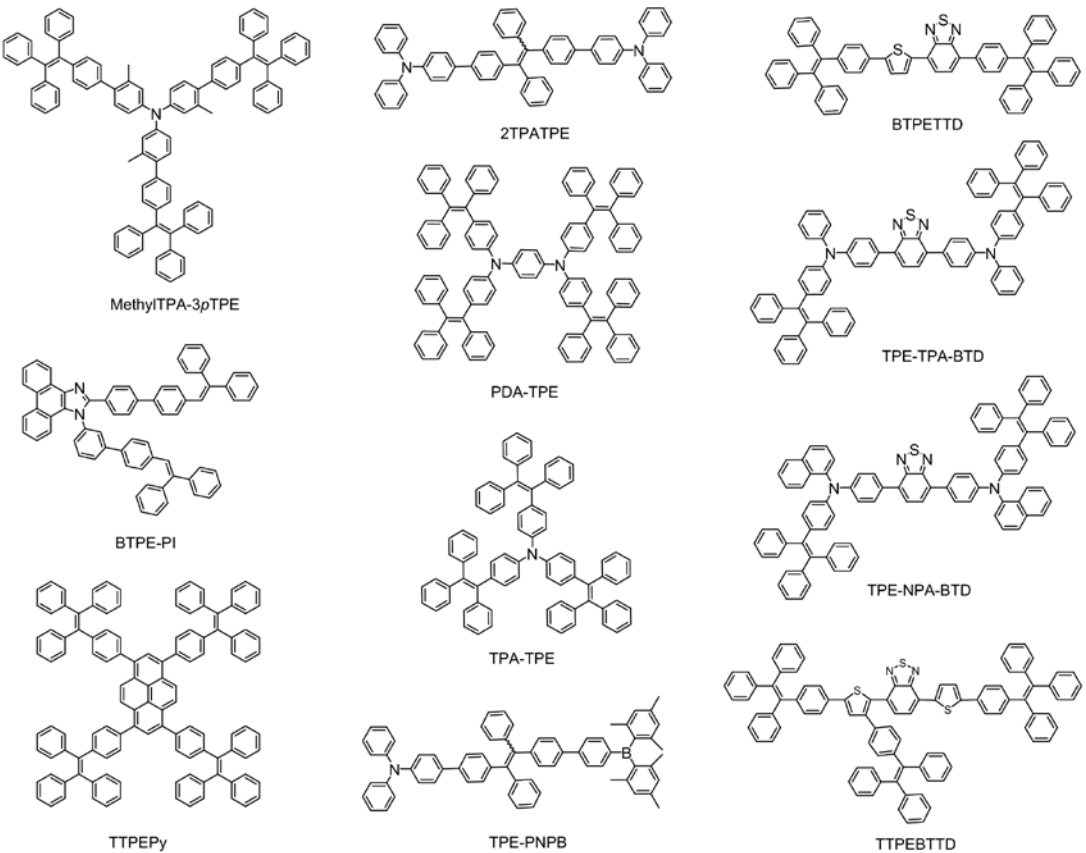


図 3 TPE 系 AlEgen の化学構造

高効率の青色有機 EL、特に濃青色有機 EL は、フルカラーディスプレイおよび固体照明の商業利用実現に不可欠です。しかし、本質的に大きいバンドギャップのため、堅牢な有機青色発光材料および有機 EL 素子の数は依然として少ないのが現状です。高効率青色リン光材料の設計には大きな課題が存在し、作製されたリン光有機 EL の安定性と寿命の改善も困難であることから、これまで、純粋な有機青色蛍光体の開発には多大な労力が費やされてきました。最近、Li のグループは、様々な結合パターンを利用して分子内のねじれ角度を立体障害により増加させ、分子の回転と共役系のバランスを調整することで、複数の青色 AlEgen を開発しました¹³。これら AlEgen の中で、メチル置換トリフェニルアミン (TPA : triphenylamine) コアと 3 つの TPE ユニットが結合した MethylTPA-3pTPE では、凝集状態で 64% という高い ϕ_F 値を示し、良好な EL 効率が得られています。ITO/MoO₃ (10 nm) /NPB (60 nm) /MethylTPA-3pTPE (15 nm) /TPBi (35 nm) /LiF (1 nm) /Al 構造の多層型有機 EL は 480 nm の青色光を発し (CIE 0.17, 0.28)、 $L_{\max}$ 、 $\eta_{C,\max}$ 、 $\eta_{P,\max}$ 、 $\eta_{\text{ext},\max}$ はそれぞれ 13,639 cd m⁻²、8.03 cd A⁻¹、7.04 lm W⁻¹、および 3.99% となり、優れた性能を示します。メチル置換 TPA 基は MethylTPA-3pTPE に良好な正孔輸送能を与えるため、正孔輸送層 (HTL : hole transporting layer) を用いない簡易な構造の素子 [MoO₃ (10 nm) /MethylTPA-3pTPE (75 nm) /TPBi (35 nm) /LiF (1 nm) /Al] は、同程度の EL 効率 (6.51 cd A⁻¹、6.88 lm W⁻¹、3.39%) を示し、より青い (短波長) 469 nm の光を発光します (CIE 0.18, 0.25)。

トリフェニルエチレンは、単純な分子構造を有する、もう一つの非常に有用な AIE ユニットです。TPE と比較して、トリフェニルエチレンはより短い共役長であり、より青色の固体発光を示すため、高効率固体青色蛍光体を作製するためのビルディングブロックとして期待されています。トリフェニルエチレンと phenanthro[9,10-d]imidazole (PI) 基を分子レベルで融合した、高効率濃青色 AlEgen である BTPE-PI が作製されています¹⁴。BTPE-PI を発光層に使用した非ドープ多層型 EL 素子 [ITO/NPB (40 nm) /BTPE-PI (20 nm) /TPBi (40 nm) /LiF (1 nm) /Al (100 nm)] により、ピーク波長が 450 nm (CIE 0.15, 0.12) で 4.4% という優れた $\eta_{\text{ext},\max}$ を持ち、ロールオフ特性の小さい濃青色 EL 発光が可能になります。

ピレンは、ACQ 効果の影響により薄膜では通常発光が抑制される、従来型蛍光体です。ピレンの周囲に 4 つの TPE を結合させた新規蛍光体 (TTPEPy) が作製され、明確な AIE 特性と高効率の固体発光 ($\phi_F = 70\%$) が確認されています¹⁵。TTPEPy を発光層として使用した非ドープ型有機 EL は、ピーク波長約 490 nm のスカイブルーの光を発し、優れた性能を示します ($\eta_{C,\max}$: 最高 12.3 cd A⁻¹、 $\eta_{\text{ext},\max}$: 4.95%)。

有機 EL 素子への有機半導体の使用には、発光材料が高効率の固体発光を示すとともに高いキャリア輸送能を有している必要があります。このような多機能性材料は、発光層と正孔および/または電子輸送層としての役割を同時に担うため、素子構成の簡略化、製造工程の短縮、製造コストの削減に繋がります⁹。TPA は正孔注入・輸送性能に優れているため、半導体製造において広く使用されていますが、凝縮相では ACQ 効果が問題になります。TPA 基と TPE ユニットを組み合わせることで、多用途性に優れた 2TPATPE 新規半導体が合成されました¹⁶。2TPATPE は、極めて高い ϕ_F 値 (約 100%) を示すだけでなく、固体アモルファス膜での正孔移動度も優れた値 (5.2×10^{-4} cm² V⁻¹ S⁻¹) を示します。これは、正孔移動度の測定方法として一般的な飛行時間法で確認された値です。HTL を用いない簡易構造型 2TPATPE 有機 EL [ITO/2TPATPE (60 nm) /TPBi (10 nm) /Alq₃ (30 nm) /LiF/Al (200 nm)] が作製され、 $L_{\max}$ 値が 33,770 cd m⁻² の緑色光と優れた EL 効率が得られました (4.4%、13.0 cd A⁻¹、11.0 lm W⁻¹)。この EL 効率は、HTL を含んだ素子 [ITO/NPB (40 nm) /2TPATPE (20 nm) /TPBi (10 nm) /Alq₃ (30 nm) /

LiF/Al (200 nm)] の EL 効率 (4.0%、12.3 cd A⁻¹、10.1 lm W⁻¹) よりも改善されています。

Adachi らは、正孔輸送材料である *N,N,N',N'*-tetraphenylphenylenediamine (PDA) または TPA コアと TPE ユニットを組み合わせることで、2 種類の新規星型 AlEgen、PDA-TPE と TPA-TPE を報告しています¹⁷。これら 2 つの AlEgen のアモルファス膜は強い蛍光を発し、56 ~ 73% という高い ϕ_F 値を示し、典型的な市販されている正孔輸送材料の *N,N'*-di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine (NPB) よりも大きな正孔移動度が得られています。この特性は、PDA または TPA 基の存在と、星型分子の自発的な分子配向によるものです。その結果、作製された簡易構造型有機 EL では、PDA-TPE もしくは TPA-TPE が発光層および正孔輸送層の 2 つの機能を同時に果たすため、極めて優れた性能を示します (表 1)。自発的な分子配向に起因する最適な電荷バランスと向上した η_{out} のため、[ITO/NPB (40 nm) /PDA-TPE または TPA-TPE (25 nm) /BPhen (35 nm) /LiF (0.8 nm) /Al (70 nm)] などの三層型素子は最大 5.9% という非常に高い $\eta_{\text{ext},\max}$ 値を示し、510 ~ 530 nm の緑色 EL 発光が得られます。

電子供与体および受容体 (D-A : electron donor and acceptor) の双方を含む両極性発光材料は、有機 EL におけるキャリアの注入と輸送のバランスをとるために適した材料であり、素子構造の簡略化にも有効です。我々のグループでは、さらに高効率の固体両極性発光材料を作製するため、AIE ユニットを含む D-A 構造となる、電子供与体 (ジフェニルアミノ基) と電子受容体 (ジメシチルポリル基) を TPE で接続することで、新たな化合物を設計しました¹⁸。この新規両極性 AlEgen (TPE-PNPB) は固体膜中で弱い D-A 相互作用と強い蛍光を示し、 ϕ_F の値は 94% でした。作製された三層型有機 EL [ITO/NPB (60 nm) /TPE-PNPB (20 nm) /TPBi (40 nm) /LiF (1 nm) /Al (100 nm)] は、3.2 V の低電圧でターンオン可能で、516 nm の強い EL 発光を示し (CIE 0.27, 0.51)、49,993 cd m⁻² の高い $L_{\max}$ が得られています。この素子の $\eta_{C,\max}$ 、 $\eta_{P,\max}$ 、および $\eta_{\text{ext},\max}$ は、それぞれ 15.7 cd A⁻¹、12.9 lm W⁻¹、5.12% という優れた値が得られました。二層型有機 EL において TPE-PNPB が EML および HTL として機能した場合、非常に高い $\eta_{\text{ext},\max}$ (5.35%) を示し、TPE-PNPB が優れた p 型発光材であることが明らかになっています。さらに、1,000 cd m⁻² において、この三層および二層型有機 EL の $\eta_{\text{ext},\max}$ はそれぞれ 4.75%、4.45% と維持されていることから、TPE-PNPB を使用した有機 EL の安定性が良好であることがわかります。

フルカラーディスプレイ用途に向けて、青色、緑色、および赤色の高効率発光材料および有機 EL 素子の開発が不可欠になります。青色有機 EL と同様に、既存の赤色発光有機 EL が示す現状の性能も十分ではありません。一般に、従来の赤色発光体の多くは、拡張 π 共役系を持つ平面状の多環芳香族炭化水素 (PAH : polycyclic aromatic hydrocarbon) ユニットで構成されています。これらの材料も強い ACQ 効果を示し、固体中では発光が抑制されます¹⁹。この欠点に対処するための方法として、AIE ユニットを使用した高効率赤色発光体の開発に期待が高まっています。例として、ベンゾ-2,1,3-チアジアゾールとチオフェンの結合体に 2 つの TPE ユニットが結合した、新たな橙色~赤色の発光体 BTPETTD が開発されています²⁰。BTPETTD は AIE 特性を示し、固体膜中で効率良く発光します (ϕ_F : 55%)。BTPETTD を発光材料として使用した有機 EL は 592 nm の橙色~赤色 EL を示し、高い EL 効率 (6.1 cd A⁻¹、3.1%) が得られています。また、異なる赤色 AlEgen である、TPE-TPA-BTD と TPE-NPA-BTD も最近開発されています¹⁹。これら新材料は、それぞれ 48.8% および 63.0% という高い ϕ_F 値を示します。作製された非ドープ型有機 EL は、共に 604 nm で発光し、 $\eta_{\text{ext},\max}$ の値は最高で 3.9% に達しています。さらに、これら新規赤色 AlEgen は、アリアルアミノ部分の存在により正孔輸送特性が良好で、EML および HTL の双方として

使用した二層型 EL 素子で優れた性能が得られています (表 1)。より多くの TPE ユニットの共役骨格に導入した場合、得られた TTPEBTDD は非常にねじれた構造を持ち、分子間相互作用が大幅に抑制されます。TTPEBTDD 固体膜は、ピーク波長 646 nm の赤色 PL を発します。TTPEBTDD を発光層として使用することで高性能非ドープ型赤色有機 EL が作製され、650 nm の EL 発光を示し (CIE 0.67, 0.32)、3,750 cd m⁻² の L_{max} および 3.7% の高い $\eta_{\text{ext,max}}$ が得られています²¹。

結論および今後の展望

最初に AIE 現象が報告されて以来、安定かつ高効率の非ドープ型有機 EL を作製するために、固体中で高い ϕ_F 値を示す多数の蛍光 AIEgen が開発されてきました。これら素子の発光色は可視光の全領域にわたっています。これら有機 EL には、 $\eta_{\text{ext,max}}$ の理論限界値 (5 ~ 7.5%) に近いもののやすでに到達したものがあり、そのいくつかの例を本レビューで紹介しました。また、これら AIEgen によって、複数の高性能白色有機 EL の作製にも成功しています²²。有機 EL 向けの一般的な蛍光体 (第 1 世代発光材料) の改善に AIE 効果の使用が有効である点は、AIE 研究が学術的にも実用的にも重要であるということを示しています。ただし、AIE では生成した励起子の 75% (三重項励起子) が依然として使用されていないため、蛍光有機 EL の効率には大きな改善の余地が残されています。最近、熱活性化遅延蛍光 (TADF: thermally activated delayed fluorescence) を利用した、純粋な有機材料で高効率有機 EL を作製するための第 3 世代発光材料の開発に、大きな注目が集まっています。これら材料は、理論的には 100% まで達成できる大きな β を持つ素子を可能にしますが、通常、これら素子はロールオフ特性を示します。より堅牢で高性能な有機 EL 発光材料の構築には、単一分子内における AIE 効果と TADF 効果の融合が有望な戦略の 1 つになります。

Acknowledgments

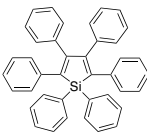
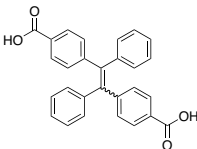
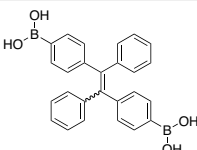
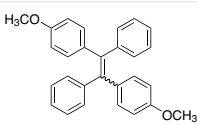
We greatly acknowledge financial support from the National Natural Science Foundation of China (51273053), the National Basic Research Program of China (973 Program, 2015CB655004 and 2013CB834702), the Guangdong Natural Science Funds for Distinguished Young Scholars (2014A030306035), the ITC-CNRC14501, the Guangdong Innovative Research Team Program (201101C0105067115), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2015PT020 and 2015ZY013).

References

- (1) Zhu, M., Yang, C. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4963.
- (2) Liu, M., Li, X.-L., Chen, D.-C., Xie, Z., Cai, X., Xie, G., Liu, K., Tang, J., Su, S.-J., Cao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 5190.
- (3) Kaji, H., Suzuki, H., Fukushima, T., Shizu, K., Suzuki, K., Kubo, S., Komino, T., Oiwa, H., Suzuki, F., Wakamiya, A., Murata, Y., Adachi, C. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8476.
- (4) Hong, Y., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5361.
- (5) Luo, J., Xie, Z., Lam, J. W. Y., Cheng, L., Chen, H., Qiu, C., Kwok, H. S., Zhan, X., Liu, Y., Zhu, D., Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, 1740.
- (6) Mei, J., Hong, Y., Lam, J. W. Y., Qin, A., Tang, Y., Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429.
- (7) Mei, J., Leung, N. L. C., Kwok, R. T. K., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718.
- (8) Zhao, Z., He, B., Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5347.
- (9) Zhao, Z., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 23726.
- (10) Chen, B., Jiang, Y., Chen, L., Nie, H., He, B., Lu, P., Sung, H. H. Y., Williams, I. D., Kwok, H. S., Qin, A., Zhao, Z., Tang, B. Z. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1931.
- (11) Chen, L., Jiang, Y., Nie, H., Lu, P., Sung, H. H. Y., Williams, I. D., Kwok, H. S., Huang, F., Qin, A., Zhao, Z., Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 3621.
- (12) Quan, C., Nie, H., Hu, R., Qin, A., Zhao, Z., Tang, B. Z. *Chin. J. Chem.* **2015**, 33, 842.
- (13) Huang, J., Sun, N., Yang, J., Tang, R., Li, Q., Ma, D., Li, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 7645.
- (14) Qin, W., Yang, Z., Jiang, Y., Lam, J. W. Y., Liang, G., Kwok, H. S., Tang, B. Z. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3892.
- (15) Zhao, Z., Chen, S., Lam, J. W. Y., Lu, P., Zhong, Y., Wong, K. S., Kwok, H. S., Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2221.
- (16) Liu, Y., Chen, S., Lam, J. W. Y., Lu, P., Kwok, R. T. K., Mahtab, F., Kwok, H. S., Tang, B. Z. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2536.
- (17) Kim, J. Y., Yasuda, T., Yang, Y. S., Adachi, C. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2666.
- (18) Chen, L., Jiang, Y., Nie, H., Hu, R., Kwok, H. S., Huang, F., Qin, A., Zhao, Z., Tang, B. Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 17215.
- (19) Qin, W., Lam, J. W. Y., Yang, Z., Chen, S., Liang, G., Zhao, W., Kwok, H. S., Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7321.
- (20) Zhao, Z., Deng, C., Chen, S., Lam, J. W. Y., Qin, W., Lu, P., Wang, Z., Kwok, H. S., Ma, Y., Qiu, H., Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8847.
- (21) Zhao, Z., Geng, J., Chang, Z., Chen, S., Deng, C., Jiang, T., Qin, W., Lam, J. W. Y., Kwok, H. S., Qiu, H., Liu, B., Tang, B. Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 11018.
- (22) Liu, B., Nie, H., Zhou, X., Hu, S., Luo, D., Gao, D., Zou, J., Xu, M., Wang, L., Zhao, Z., Qin, A., Peng, J., Ning, H., Cao, Y., Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 776.

凝集誘起型発光性材料 (AIEgen)

有機EL材料の最新情報は aldrich.com/oled をご覧ください。

Name	Acronym	Structure	Application	Prod. No.
1,1,2,3,4,5-Hexaphenyl-1H-silole	HPS		HPS is an aggregation-induced emission (AIE) material for use in the OLED emitting layer.	797294-1G
4,4'-(1,2-Diphenylethene-1,2-diyl)dibenzoic acid	TPE-CA		TPE-CA is an aggregation-induced emission (AIE) dye for esterification with hydroxyl and amino groups.	797359-25MG
[(1,2-Diphenylethene-1,2-diyl)bis(4,1-phenylene)]diboronic acid	TPE-BA		TPE-BA is an aggregation-induced emission (AIE) dye for use in Suzuki reaction and D-Glucose detection.	797367-25MG
1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-diphenylethene	TPE-OMe		TPE-OMe is a hydroxy-group protected aggregation-induced emission (AIE) material used in the synthesis of blue mitochondrial dye.	797324-1G

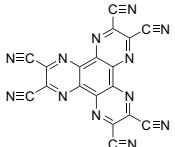
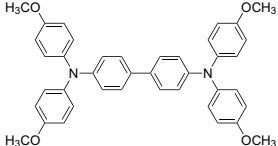
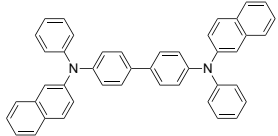
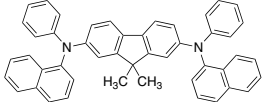
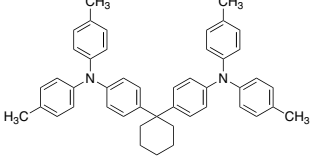
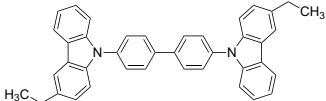
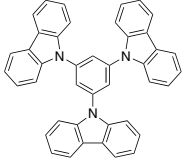
Name	Acronym	Structure	Application	Prod. No.
4,4'-(1,2-Diphenylethene-1,2-diyl)diphenol	TPE-DOH		TPE-DOH is a synthetic intermediate of aggregation-induced emission (AIE) dye for use in further synthesis of alkyl-halogen to make ether and polymer reaction via esterification.	797219-25MG
4,4',4'',4'''-(Ethene-1,1,2,2-tetrayl)tetraphenol	TPE-TOH		TPE-TOH is a synthetic intermediate of aggregation-induced emission (AIE) dye for use in further synthesis of alkyl-halogen to make ether via esterification and polymer reaction.	797375-25MG
1,2-Bis[4-(bromomethyl)phenyl]-1,2-diphenylethene	TPE-MB		TPE-MB is an intermediate of aggregation-induced emission (AIE) material used in the synthesis of blue mitochondrial dye for bio-imaging.	797332-25MG
1,2-Bis[4-(azidomethyl)phenyl]-1,2-diphenylethene	TPE-MN3		TPE-MN3 is an aggregation-induced emission (AIE) dye for "Click" reaction.	797340-25MG
Sodium 3,3'-[[[(1,2-diphenylethene-1,2-diyl)bis(4,1-phenylene)]bis(oxy)]bis(propane-1-sulfonate)	TPE-Sulfonate		TPE-Sulfonate is an aggregation-induced emission (AIE) dye for bio-imaging and water-based fluorescent probes.	797383-25MG
1-[4-[1,2-Diphenyl-2-(p-tolyl)vinyl]phenyl]-1H-pyrrole-2,5-dione	TPE-Thiol		TPE-Thiol is an aggregation-induced emission (AIE) material for the "Click" chemistry, with alkene and thio group detection.	797316-25MG
4,4'-Bis(1,2,2-triphenylvinyl)-1,1'-biphenyl	BTPE		BTPE is an aggregation-induced emission (AIE) material for use in blue emissive layer for OLED.	797308-500MG
2,5-Bis[4-(azidomethyl)phenyl]-1,1-dimethyl-3,4-diphenyl-1H-silole	Silole-N3		Silole-N3 is a "Clickable" aggregation-induced emission (AIE) material for use in circularly polarised luminescence (CPL).	797286-25MG

ホール輸送/注入層材料

有機EL材料の最新情報は aldrich.com/oled をご覧ください。

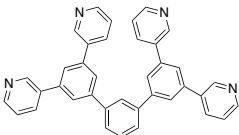
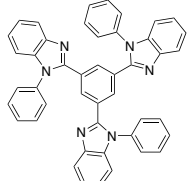
Name	Acronym	Structure	Purity	Prod. No.
Poly[[9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl]-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenyl)amine)]	TFB		-	L512036-250MG
N4,N4'-di(Naphthalen-1-yl)-N4,N4'-bis(4-vinylphenyl)biphenyl-4,4'-diamine	VNPB		-	L512044-250MG

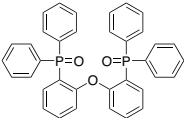
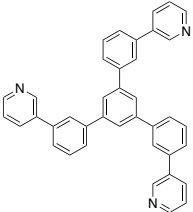
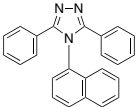
Name	Acronym	Structure	Purity	Prod. No.
N4,N4'-Bis[4-[bis(3-methylphenyl)amino]phenyl]-N4,N4'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine	DNTPD		99%	776343-500MG
4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine	m-MTDATA		≥99.0%	776327-1G 776327-5G
9,9'-(9,9-Dihexyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(3,6-di-tert-butylcarbazole)	TBCF		-	771554-500MG
3,6-Bis(3-ethyl-N-carbazolyl)-N-phenylcarbazole	-		99%, HPLC	775878-500MG
9,9'-(9,9-Dimethyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis-9H-carbazole	DMFL-CBP		98%	768766-500MG
4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine	2-TNATA		97%	768669-1G
9,9'-[1,1'-Biphenyl]-4,4'-diylbis[3,6-bis(1,1-dimethyl ethyl)-9H-carbazole]	-		99%	768405-1G
3,6-Bis(N-carbazolyl)-N-ethylcarbazole	-		99%, HPLC	765058-1G
3,6-Bis(N-carbazolyl)-N-phenylcarbazole	BCC-36		99%, HPLC	765031-1G

Name	Acronym	Structure	Purity	Prod. No.
2,2',7,7'-Tetrakis(<i>N,N</i> -diphenylamino)-9,9-spirobifluorene	Spiro-TAD		99%, HPLC	765007-1G
Dipyrazino[2,3- <i>f</i> :2',3'- <i>h</i>]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile	HAT-CN6		97%, HPLC	764957-1G
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidine	MeO-TPD		98%	763497-1G
<i>N,N'</i> -Di(2-naphthyl- <i>N,N'</i> -diphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine	beta-NPB		99%, HPLC	762903-1G
9,9-Dimethyl- <i>N,N'</i> -di(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphenyl-9 <i>H</i> -fluorene-2,7-diamine	DMFL-NPB		98%, HPLC	757314-5G
4,4'-Cyclohexylidenebis[<i>N,N</i> -bis(4-methylphenyl)benzenamine]	TAPC		97%	757284-1G 757284-5G
4,4'-Bis(3-ethyl- <i>N</i> -carbazolyl)-1,1'-biphenyl	Ethyl-CBP		99%, HPLC	757160-1G 757160-5G
1,3-Tris(<i>N</i> -carbazolyl)benzene	TCB		97%	752193-1G

電子輸送/注入層材料

有機EL材料の最新情報は aldrich.com/oled をご覧ください。

Name	Acronym	Structure	Purity	Prod. No.
1,3-Bis(3,5-dipyrid-3-ylphenyl)benzene	B3PyPB		≥99%, HPLC	804886-500MG
2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1 <i>H</i> -benzimidazole)	TPBi		≥99.5%, HPLC	806781-500MG

Name	Acronym	Structure	Purity	Prod. No.
Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide	DPEPO		98%	805459-5G
1,3,5-Tri(m-pyridin-3-yl)phenylbenzene	TmPyPB		99%, HPLC	790907-1G 790907-5G
3,5-Diphenyl-4-(1-naphthyl)-1H-1,2,4-triazole	TAZ		97%, HPLC	703761-1G

BORON NITRIDE NANOTUBES

ALDRICH
Materials Science

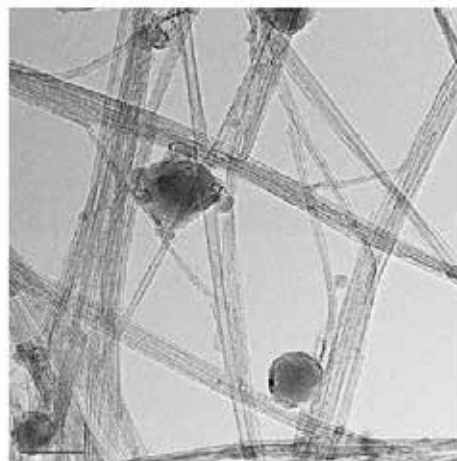
窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)はカーボンナノチューブに類似した構造を持ち、以下のような特長を有しています。

- 高い剛性
- 化学的安定性
- 優れた熱伝導性
- 熱安定性

BNNTは、透明材料、バルク複合材料、バルク集合体からスピントロニクス、ガス吸着、ドラッグデリバリー、診断用途まで、幅広い分野で期待されています。

アルドリッチでは、誘導結合プラズマ(ICP)法によって合成したBNNT(製品番号:802824)を販売しております。

- 直径: 約5 nm
- 表面積: > 100 m²/g
- BNNT含有量: >50%
- 金属触媒不含



ナノ材料の最新情報は、
aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

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、プリント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

www.aldrich.com/ms-jp

©2016 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMAALDRICH, ALDRICH and SUPELCO are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC, registered in the US and other countries. Material Matters is a trademark of Sigma-Aldrich Co. LLC. Dyesol is a registered trademark of Dyesol Ltd. iPad is a registered trademark of Apple Inc. Sigma-Aldrich, Sigma, Aldrich, Supelco, and SAFC brand products are sold by affiliated Sigma-Aldrich distributors. Purchaser must determine the suitability of the product(s) for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see product information on the Sigma-Aldrich website at www.sigmaaldrich.com and/or on the reverse side of the invoice or packing slip. Sigma-Aldrich Corp. is a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

本記載の製品および情報は2016年9月1日現在の情報であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。／最新の情報は、弊社Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) をご覧ください。／掲載価格は希望納入価格 (税別) です。詳細は販売代理店様へご確認ください。／弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品原料並びに工業用原料等としてご購入の際は、こちらのWeb サイト (sigma.com/safc-jp) をご覧ください。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

E-mail: sialpcs@sial.com

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ