

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01743

研究課題名（和文）オール無機スズ系ペロブスカイト量子ドットの湿式合成と太陽電池への応用

研究課題名（英文）Colloidal synthesis of all-inorganic tin-based perovskite quantum dots and their application for solar cells

研究代表者

孫 洪涛（SUN, Hong-tao）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・ナノアーキテクトニクス材料研究センター・主幹研究員

研究者番号：30571822

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：蛍光量子収率の高い無機ハロゲン化スズペロブスカイトナノ結晶を合成する視点から、ナノ結晶の生成機序について詳細に検討した。合成にはホットインジェクション法とイオン交換法を利用し、ナノ結晶のサイズ分布と光学特性に影響を及ぼす実験パラメータについて詳細に調べた。さらに、これらのナノ結晶を再表面化することが、表面欠陥を不動態化する強力な戦略であることがわかった。太陽電池への応用の可能性と課題を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、ハロゲン化スズペロブスカイトナノ結晶を設計・合成するための欠陥化学を理解することの重要性を浮き彫りにし、高品質なスズ系多結晶薄膜の作製に役立つ知見を提供する。これら知見が、ペロブスカイト太陽電池の安定性と毒性に関する懸念に対する解決策をもたらし、省エネルギー社会の構築に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：The synthesis of all-inorganic tin halide perovskite nanocrystals was thoroughly investigated. The hot-injection and ion exchange approaches were adopted for the synthesis, and the detailed synthetic parameters affecting the size distribution and photophysical properties of nanocrystals were examined. Furthermore, resurfacing these nanocrystals was found to be a powerful strategy to passivate the surface defects. The potential and challenges for their application in solar cells were evaluated.

研究分野：ナノ構造化学関連

キーワード：ナノ粒子

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

新興の太陽光発電(PV)製造はスピンコート主体の簡便な薄膜堆積技術に基づく。製造されたPVは、現在市場に流通しているSi、CdTe、GaAs電池に匹敵する性能(~25%)を示す。その上、製造コストが大幅に削減できる。ハロゲン化物ペロブスカイト太陽電池(PSC)は、その恩恵を享受している。現在、実験室レベルではPSCは25.2%の高電力変換効率を達成し、単接合セル製造にまで技術が進歩している。この技術は脱炭素化エネルギーモデルの最右翼と期待されている。

しかし、PSCを実験室から商用へ移行するには解決すべき問題が数多くある。特に、長期安定性と環境に優しいことが求められる。この問題を解決するために、非鉛系オール無機ABX₃型量子ドット(PQD)を湿式合成そして当該PQDを構成要素とする太陽電池を開発することを提案する。

2. 研究の目的

本研究では、大気中で安定な鉛フリー高結晶性ABX₃型PQDの革新的に新しい合成法を開発し、それらを光吸収層に具備する「大気中で安定して長時間駆動するPSC」を創製することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) PQDの結晶構造設計に関する理論研究

研究対象のPQDにおける点欠陥の形成原理を深く理解することから研究を始める。まず、異なる化合物の安定領域とCsSnI₃のIおよびSn化学ポテンシャルを計算し、次に、CsSnI₃の欠陥形成エネルギーと欠陥電荷遷移レベルを計算する。これらのシミュレーションから無輻射失活のチャンネルとして働く欠陥の種類を知ることができる。

(2) 錫系PQD合成と特性評価

原料として、スズ(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)とスズ(II)ステアレートとを錫源に、金属酢酸塩をドーパ源に使用する。グアニジンチオシアネート、アスコルビン酸、また穏やかな還元剤としてトリ-n-オクチルホスフィン、キャッピング配位子としてオレイン酸およびオレイルアミンを使用する。合成パラメータを系統的に合成条件へ反映させ、合成物の評価に際しては、結晶相の純度、PQDの形状形態、ドーパント濃度と分布を含む特性評価、および分光特性について研究を進める。PL量子収率(QY)は無輻射遷移確率の低下に伴い増大するので、欠陥形成が抑制された結晶が実験的に合成できているかどうかを判断する指標となる。

(3) PQDの表面リガンド工学

表面配位子による錫系PQDのキャッピングは、PQD結晶構造の安定性だけでなく、デバイス作成のため基板上へ成膜されたPQD層において隣り合うPQD間でのキャリア輸送を促進する点でも必要不可欠である。表面リガンド工学は、「合成におけるリガンド工学」と「キャリア輸送のためのリガンド工学」に大別される。

(4) 錫系PSCの創製

錫系PSCの作製において、光吸収層としての役割を担う活性層は、合成したオリジナルの錫系PQDインクをスピンコート成膜により作製する。

4. 研究成果

(1) PQDの結晶構造設計に関する理論研究

我々はまず、CsSnI₃中の欠陥の性質と、それらが光学特性に及ぼす影響について計算科学的視点から検討を始めた。図1に示すように、Snの化学ポテンシャルが高くなると、 V_{Sn} 、 V_{Cs} 、 Cs_{Sn} 、 I_I の欠陥生成エネルギーは単調に増加し、逆に V_I と Sn_I の欠陥生成エネルギーは大きく減少することが分かった。この結果は、放射性再結合に最も有害な点欠陥の生成を抑制することが、蛍光量子収率の高いCsSnI₃NCを創製する近道であることを示唆している。また、Snを含まない条件下でCsSnI₃NCを合成した場合、 V_{Sn} のみが、光励起によってNC中に生成した正孔を捕捉する役割を担うこと、その結果、非放射再結合が起こり、蛍光量子収率を著しく低下させることが分かった。分子動力学シミュレーションにより、 V_{Sn} の生成が誘起する格子歪みがCsSnI₃の結晶形状を変化させ、PLスペクトルをブロードニングすることも計算科学的に示された。これらの計算科学的事実を踏まえ、NCの格子中の V_{Sn} の密度を減少させることができれば、蛍光量子収率が高く、スペクトル半値幅の狭いCsSnI₃NC蛍光体が合成できる、と仮説を立てた。

(2) 錫系PQD合成と特性評価

意図的にSnリッチな反応条件を採用し、適切な反応性を有する前駆体を慎重に選択することにより(図2)、我々は、18.4%という、これまでに報告されているものの50倍以上となる記録的なPLQYを有するCsSnI₃NC狭帯域蛍光体の合成に成功した。XPSとNMRを用いた分析から、CsSnI₃NCsはCs/I-lean表面を特徴とし、低密度の有機配位子でキャップされていることが分かった。さらに赤外分光法、質量分析法、核磁気共鳴分光法を組み合わせ、スズ系ペロブスカイ

ト NC の前駆体化学の機構的洞察について議論し、ヨウ化物源とスズ (II) カルボン酸塩に存在するオリゴマーとの反応によって形成される高分子ヨウ化アルカン酸塩である活性中間錯体が、スズ-ヨウ化物前駆体の反応性を制御する上で重要な役割を果たしていることを明らかにした (図 2)。

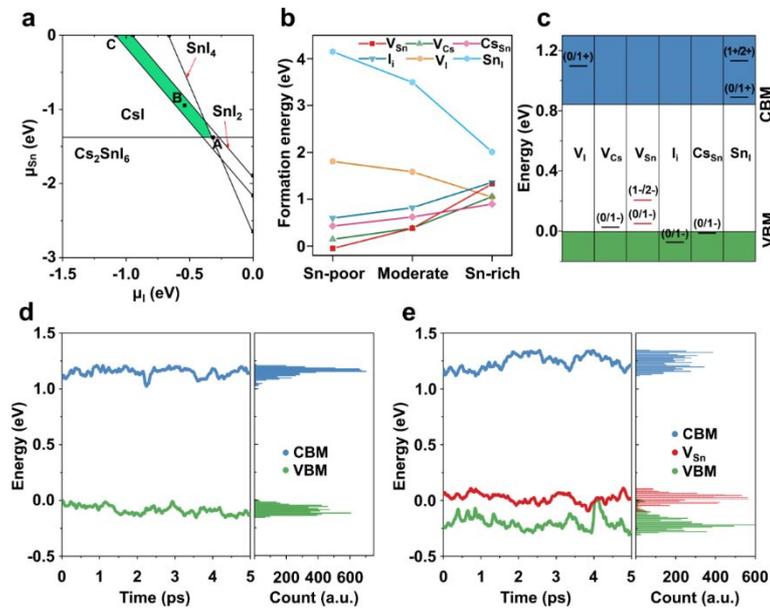


図 1. (a) CsSnI₃ の I と Sn の化学ポテンシャルに対する異なる化合物の安定領域。代表点 (A: Sn-poor/I-rich, B: 中程度, C: Sn-rich/I-poor 条件) は欠陥形成エネルギー計算のために選ばれた。(b) Sn-poor/I-rich, moderate, Sn-rich/I-poor 条件における 2×2×2 斜方晶 CsSnI₃ スーパーセルの欠陥生成エネルギーの計算結果 (それぞれ(a)の A, B, C 点に対応)。(c) CsSnI₃ の欠陥電荷遷移準位。(d, e) 価電子帯上端 (VBM)、伝導帯下端 (CBM)、および (d) 2×2×2 の CsSnI₃ と (e) V_{Sn} を含む CsSnI₃ スーパーセルの 300K における欠陥状態計算の時間変化。これらのデータは全て密度汎関数法における一般化された密度勾配近似法 (GGA-PBE) で計算された。

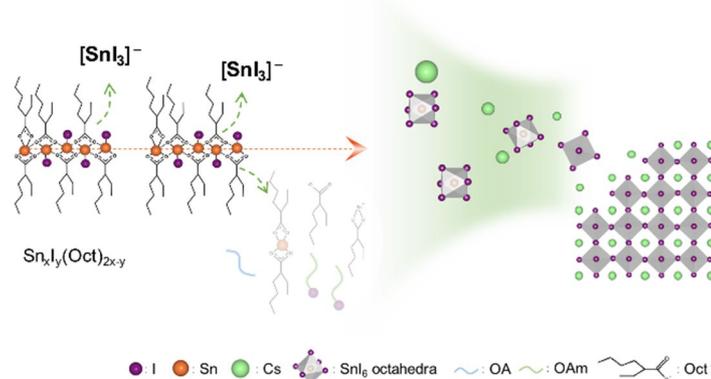


図 2. CsSnI₃ NCs の形成過程における前駆体の影響。

(3) PQD の表面リガンド工学

双性イオン性ホスファチジルコリンを反応に少量導入することが、CsSnX₃ NC の成長速度を制御する上で極めて重要であった。双性イオン性ホスファチジルコリンと前駆体がつくりだす中間錯体の形成と、ホスファチジルコリンの分岐脂肪酸側鎖の立体障害効果により、CsSnX₃ の成長速度を制御できた (図 3)。また、表面欠陥の不動態化のために合成後の配位子交換も行ったが、未交換の NC に比べて PLQY が減少する傾向が観察された。これは構成元素の化学ポテンシャルに対する欠陥の感度が極めて高いことに帰すると議論された。

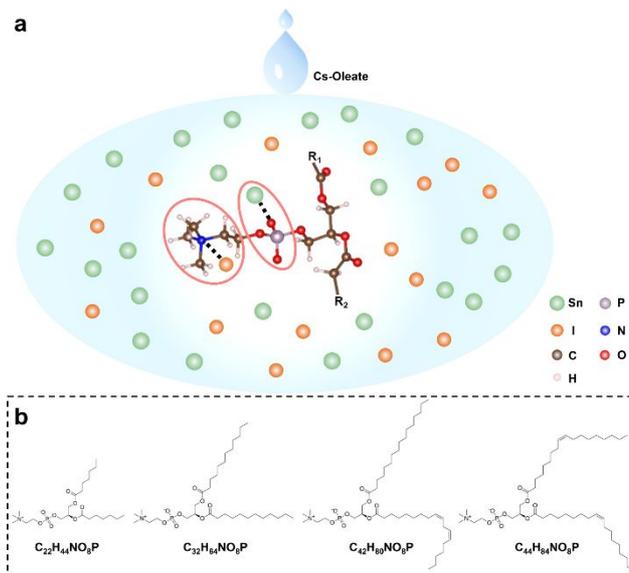


図3. (a) ホスファチジルコリンを介した CsSnI₃ NCs 合成の模式図。赤線で囲んだ部分は、ホスファチジルコリンと Sn²⁺イオンおよび I⁻イオンとの相互作用を示す。(b) 鎖長の異なる4種類のホスファチジルコリンの化学構造図。

(4) 錫系PSCの創製

CsSnI₃ ナノ結晶粒子はコロイド安定性に乏しかったため均質な成膜が困難であった。加えて、これらのナノ結晶の常温での安定性についても、さらなる改善が必要である。それゆえ現時点では、10%以上の外部量子効率を持つ PSC を得ることは困難である。本研究から得られた成果より、ナノ結晶粒子のコロイド安定性を改善し、保護配位子でナノ結晶をキャッピングすることが高性能 PSCs 創製に向けた実行可能なルートになり得る。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Chatterjee Subhashri, Nemoto Kazuhiro, Ghosh Batu, Sun Hong-Tao, Shirahata Naoto	4. 巻 6
2. 論文標題 Solution-Processed InSb Quantum Dot Photodiodes for Short-Wave Infrared Sensing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 15540 ~ 15550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c02221	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhang Bin-Bin, Chen Jia-Kai, Zhang Cong, Shirahata Naoto, Sun Hong-Tao	4. 巻 5
2. 論文標題 Mechanistic Insight into the Precursor Chemistry of Cesium Tin Iodide Perovskite Nanocrystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 1954 ~ 1961
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.3c00413	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Huang Xiaoyu, Sun Hong-Tao, Shirahata Naoto	4. 巻 35
2. 論文標題 Highly efficient, self-powered UV photodiodes based on leadfree perovskite nanocrystals through interfacial engineering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 035701 ~ 035701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/ad0303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Huang Xiaoyu, Yamada Hiroyuki, Sun Hong-Tao, Shirahata Naoto	4. 巻 6
2. 論文標題 Solution-Processed UV Photodiodes Based on Cs ₂ Ag _{0.35} Na _{0.65} InCl ₆ Perovskite Nanocrystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 20389 ~ 20397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c04427	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 I. Lopez-Fernandez, D. Valli, C. Wang, S. Samanta, T. Okamoto, Y. Huang, K. Sun, Y. Liu, V. Chirvony, A. Patra, J. Zito, L. Trizio, D. Gaur, Hong-Tao Sun, Z. Xia, ... E. Debroye, R. Hoye, I. Infante, L. Manna, L. Polavarapu	4. 巻 34
2. 論文標題 Lead Free Halide Perovskite Materials and Optoelectronic Devices: Progress and Prospective	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2307896 ~ 2307896
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202307896	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Chatterjee Subhashri, Nemoto Kazuhiro, Sun Hong-Tao, Shirahata Naoto	4. 巻 9
2. 論文標題 Rational ligand design for enhanced carrier mobility in self-powered SWIR photodiodes based on colloidal InSb quantum dots	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nanoscale Horizons	6. 最初と最後の頁 817 ~ 827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d4nh00038b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nemoto Kazuhiro, Watanabe Junpei, Yamada Hiroyuki, Sun Hong-Tao, Shirahata Naoto	4. 巻 5
2. 論文標題 Impact of coherent core/shell architecture on fast response in InP-based quantum dot photodiodes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 907 ~ 915
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2NA00734G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Hiroyuki, Watanabe Junpei, Nemoto Kazuhiro, Sun Hong-Tao, Shirahata Naoto	4. 巻 12
2. 論文標題 Postproduction Approach to Enhance the External Quantum Efficiency for Red Light-Emitting Diodes Based on Silicon Nanocrystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 4314 ~ 4314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano12234314	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Izbilgin Orem Nur Gamze, Yamazaki Tomohiko, Watanabe Junpei, Sun Hong-Tao, Hanagata Nobutaka, Shirahata Naoto	4. 巻 38
2. 論文標題 Water-Soluble Silicon Quantum Dots toward Fluorescence-Guided Photothermal Nanotherapy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5188 ~ 5196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c02326	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nemoto Kazuhiro, Watanabe Junpei, Sun Hong-Tao, Shirahata Naoto	4. 巻 14
2. 論文標題 Coherent InP/ZnS core@shell quantum dots with narrow-band green emissions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 9900 ~ 9909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2NR02071H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Huang Xiaoyu, Matsushita Yoshitaka, Sun Hong-Tao, Shirahata Naoto	4. 巻 4
2. 論文標題 Impact of bismuth-doping on enhanced radiative recombination in lead-free double-perovskite nanocrystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 3091 ~ 3100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2NA00238H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wang Lu-Ming, Chen Jia-Kai, Zhang Bin-Bin, Liu Qi, Zhou Yang, Shu Jie, Wang Zuoshan, Shirahata Naoto, Song Bo, Mohammed Omar F., Bakr Osman M., Sun Hong-Tao	4. 巻 13
2. 論文標題 Phosphatidylcholine-mediated regulation of growth kinetics for colloidal synthesis of cesium tin halide nanocrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 16726 ~ 16733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR04618G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chen Jia-Kai, Zhao Qing, Shirahata Naoto, Yin Jun, Bakr Osman M., Mohammed Omar F., Sun Hong-Tao	4. 巻 3
2. 論文標題 Shining Light on the Structure of Lead Halide Perovskite Nanocrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 845 ~ 861
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.1c00197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chen Jia-Kai, Zhang Bin-Bin, Liu Qi, Shirahata Naoto, Mohammed Omar F., Bakr Osman M., Sun Hong-Tao	4. 巻 3
2. 論文標題 Advances and Challenges in Tin Halide Perovskite Nanocrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 1541 ~ 1557
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.1c00444	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Watanabe Junpei, Yamada Hiroyuki, Sun Hong-Tao, Moronaga Taku, Ishii Yasushi, Shirahata Naoto	4. 巻 4
2. 論文標題 Silicon Quantum Dots for Light-Emitting Diodes Extending to the NIR-II Window	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 11651 ~ 11660
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnanm.1c02223	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ozbiigin Irem Nur Gamze, Yamazaki Tomohiko, Watanabe Junpei, Sun Hong-Tao, Hanagata Nobutaka, Shirahata Naoto	4. 巻 38
2. 論文標題 Water-Soluble Silicon Quantum Dots toward Fluorescence-Guided Photothermal Nanotherapy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5188 ~ 5196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c02326	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Hong-Tao Sun
2. 発表標題 X-ray Charged UVC Persistent Luminescence: An Undesired Process for Scintillation
3. 学会等名 Materials Research Society of Singapore (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hong-Tao Sun
2. 発表標題 Theory-guided synthesis of emerging luminescent particles
3. 学会等名 Japan Society of Powder and Powder Metallurgy (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ZHANG, Binbin, CHEN, Jiakai, ZHANG, Cong, SHIRAHATA, Naoto, SUN, Hong-Tao
2. 発表標題 Mechanistic Insight into the Precursor Chemistry of Cesium Tin Iodide Perovskite Nanocrystals
3. 学会等名 Japan Society of Powder and Powder Metallurgy
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hong-Tao Sun
2. 発表標題 Theory-guided synthesis of highly luminescent tin halide perovskite nanocrystals.
3. 学会等名 WPI-MANA International Symposium
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 SHIRAHATA, Naoto, SUN, Hong-Tao, NEMOTO, Kazuhiro, HUANG, Xiaoyu, YAMADA, Hiroyuki, CHATTERJEE, Subhashri, 渡邊 純平, FURUKOSHI, Kentaro
2. 発表標題 Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots for Optoelectronic Applications
3. 学会等名 WPI-MANA International Symposium
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hong-Tao Sun
2. 発表標題 Theory-assisted development of emerging luminescent materials: several cases in tin perovskites and UVC persistent phosphors
3. 学会等名 5th International Symposium on Optoelectronics, Materials and Energy. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hong-Tao Sun
2. 発表標題 How to address challenges in tin perovskites and persistent phosphors
3. 学会等名 International Forum on Frontiers of Luminescent Materials and Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hong-Tao Sun
2. 発表標題 Theory-guided design and synthesis of emerging luminescent materials
3. 学会等名 2021 International Conference on Materials: Advanced and Emerging Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	K H A D K A D h r u b a (KHADKA Dhruva) (70793173)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材 料研究センター・主任研究員 (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------