

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03103

研究課題名(和文)無機量子ドットと有機一重項分裂材料を複合した塗布型太陽電池の創成

研究課題名(英文)Solution-processed solar cell with a composite of inorganic colloidal quantum dots and organic singlet exciton fission molecules

研究代表者

夫 勇進 (Pu, Yong-Jin)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：00350489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：硫化鉛半導体量子ドットを精密合成し、粒径およびエネルギーギャップの任意制御に成功した。太陽電池での高い開放端電圧のための、高い最低励起三重項準位T1を有する有機SF材料を開発した。アセン骨格に依らない分子設計により、従来テトラセンの1.2 eVを大きく越え、 $S1 > 2 T1$ を満たす $T1 = 1.38$ eVの可能性を提示した。太陽電池応用において、量子ドットの配列制御は電荷輸送・励起子拡散・励起子閉じ込め等に極めて重要である。サイズを5 nm以下で制御した硫化鉛半導体量子ドットを合成し、溶液中での自己集合的プロセスにより、1次元直線上に量子ドットを規則的に配列させる事に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機一重項励起子分裂は、多重励起子生成プロセスとして極めて高い注目を集めているが、利用できるエネルギーが小さい(太陽電池では電圧が低い)ため、学術的な興味に留まっている。従来材料を大きく越える、高いエネルギー準位を有する有機一重項励起子分裂分子の設計・合成に成功した。また、球状な半導体量子ドットの二次元での配列制御は多く報告されているが、自発的に1次元に並べる事は極めて難しい。溶液中での自己集合プロセスにより、コロイド半導体量子ドットの1次元配列に成功した。様々なエネルギーデバイス、情報デバイスへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Colloidal quantum dots of lead sulfide semiconductor were precisely synthesized, and their size and energy gap were finely controlled. Wide energy gap singlet exciton fission organic compounds having high energy level of lowest excited triplet state, which is important for high open circuit voltage, were designed and synthesized. One of compounds based on non-acene structure showed possibility of higher T1 of 1.38 eV than 1.2 eV of previously reported high T1 tetracene. In the applications for solar cells, control of alignment and packing of quantum dots are important for unique charge and exciton transport and confinement. Lead sulfide quantum dots with smaller size than 5 nm were synthesized, and their one-dimensional alignment was achieved by self-assembly method in solution.

研究分野：有機物理化学

キーワード：量子ドット 一重項励起子分裂 太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

照射光のバンドギャップ以上での余剰エネルギーの熱失活等により、単接合太陽電池での変換効率の理論的限界は33%程度(Shockley-Queisser limit)と考えられており、この壁を打ち破るため、無機量子ドット(QD)を用い高エネルギー光子から、複数の励起子を生成(Multi-Exciton Generation, MEG)しようとする試みが報告され始めている。Nozik, Beardらは、硫化鉛(PbS)QDを活性層に用いた塗布型太陽電池素子を作製し、100%を超える外部量子効率(EQE) 114%、内部量子効率(IQE) 130%を達成し、MEG効果を実証している(Science 2011, 334, 1530)。また、Greenhamらは、硫化セレン(PbSe)QDの形状制御・ナノロッド化により、MEG効果を増強しEQE 122%を実現している(Nat. Commun. 2015, 6, 8259)。

有機半導体においても、一重項励起子から二つの三重項励起子が生成する一重項分裂(Singlet Fission, SF)というMEG現象が、Singhらによりアントラセン単結晶において報告されているが(J. Chem. Phys. 1965, 42, 330)、以降の関連研究は長らく有機光化学分野での基礎研究の範疇に留まっていた。しかしNozik, Michlらにより、SF性を示す有機化合物の分子設計、SF現象の太陽電池応用に関する理論計算が報告(JACS 2006, 128, 16546; J. Appl. Phys. 2006, 100, 74510)されて以降、SFは有機薄膜太陽電池(OPV)での効率向上のためのMEGプロセスとして多くの注目を集め始めている。実際にBaldoらはSF特性を有するペンタセンをp型活性層に用いたOPVを作製し、100%を超えるEQE 109%、IQE 160%を報告している(Science 2013, 340, 334)。しかし、SF材料の有機薄膜太陽電池への適用は、テトラセンやペンタセン等のアセン系の縮合多環系化合物やその誘導体に限られていた。アセン系化合物は任意炭素への置換基導入など有機合成的修飾が難しく、(溶解性・結晶性などの)集合状態やエネルギー準位の精密制御が困難である。我々は、SF特性を示す非アセン系分子を新しく設計・合成し、はじめて有機薄膜太陽電池への応用に成功している(Adv. Mater. 2015, 28, 2638)。

2. 研究の目的

無機量子ドット(QD)による、高エネルギー光子からの多重励起子生成(MEG)と、一重項励起子から二つの三重項励起子を生成する一重項分裂(SF)性有機半導体を組み合わせた、MEG-QD・SF-有機半導体ハイブリッド型太陽電池の塗布プロセスによる作製とその超高効率化を目的とする。

3. 研究の方法

- (1) 様々な粒径(すなわちエネルギーギャップ)を有する無機コロイド量子ドットの精密合成
- (2) 高い最低励起三重項(T_1)準位を有する有機半導体材料の開発
- (3) 無機コロイド量子ドットの精密配列、次元制御

4. 研究成果

無機QD材料として硫化鉛(PbS)QDを選択した。段階的に粒径を変化させ、0.5eVから1.5eV程度までエネルギーギャップ(E_g)を有するPbS QDの合成に成功した。オレイン酸を有機配位子に用いるため、合成時の前駆体としてPbオレイン酸塩の形成が必要である。原料に酸化鉛(PbO)を用いた場合と塩化鉛(PbCl₂)を用いた場合を比較検討した。PbCl₂を用いた場合では、合成したPbS QDの安定性が高く、高い発光特性を得る事が出来た。QD表面に配位しているClアニオン種が安定化に寄与していると考えられている。しかし、PbCl₂は合成時に用いるオレイルアミン溶媒に非常に溶けにくく合成が難しかったが、PbCl₂およびオレイルアミンを十分に精製する事で溶解性の改善を見だし、再現性高いPbS QDの合成を実現した。

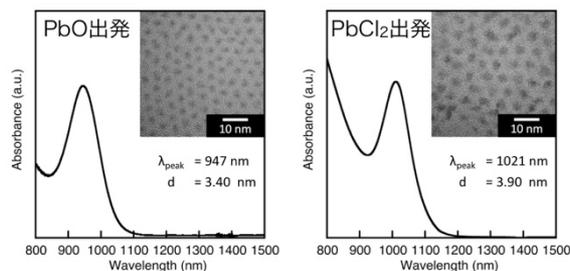
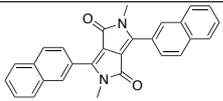
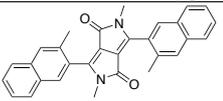
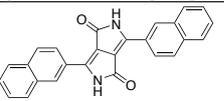
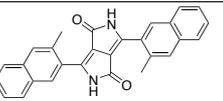


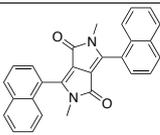
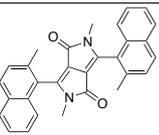
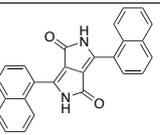
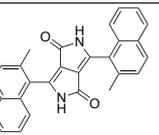
図1. PbO または PbCl₂ から合成した PbS 量子ドットの粒径、吸収スペクトル

実 OPV 素子では限られた縮合多環系分子においてのみ、SF 特性の発現が報告されており、新しい SF 材料の報告例は極めて少ない。代表的な SF 材料であるペンタセンの $T_1=0.86\text{eV}$ よりも

高い T_1 が期待される材料を検証した。本研究で計算をしたジケトピロロピロール(DPP)は、TD-DFT 計算により、 $S_1=3.20$ eV、 $T_1=1.42$ eV と見積もられ、SF 発現のエネルギー条件を満たし高い励起三重項準位を有することから、SF 性材料の基本骨格として有用であると考えられる。DPP を基本骨格とした 8 個の材料を量子化学計算より検証した(表 1)。ナフタレン・メチルナフタレンの置換位置およびメチル基の有無により、中心部位とナフタレンとの二面角を変化させている。全ての分子において、 $S_1 \geq 2 T_1$ の関係をほぼ満たし SF 発現が期待された。ナフタレン置換位置が 2-位より 1-位での分子が高い励起三重項準位を有する傾向を示した。またメチルナフタレンを有する分子、N-位にメチル基を有する分子でより高い励起三重項準位を有した。これらは全て DPP 部位とナフタレン置換基間の二面角との相関があり、ねじれが大きい程高いエネルギー準位を示している。これらの 8 個分子の中で合成難易度を考慮し、量子化学計算より選定した 4 つの DPP 誘導体を合成した。真空蒸着膜および溶液の吸収・発光スペクトル、発光寿命を測定した。化合物ごとに異なる溶解性が水素結合に起因している事を単結晶構造解析により明らかにした。3 つの化合物において高い消光、極めて短寿命の蛍光寿命を示し SF 特性を示唆している。

表 1. 量子化学計算結果 (Gaussian 16 TD-DFT b3lyp 6-31g(d)// 6-311+g(d,p))

| |  |  |  |  |
|---------------------------|---|---|--|---|
| | 2Np-MDPP | M2N p-MDPP | 2Np-HDPP | M2Np-HDPP |
| S_1 (eV) | 2.45 | 2.69 | 2.47 | 2.68 |
| T_1 (eV) | 1.16 | 1.34 | 1.16 | 1.35 |
| $S_1 - 2 T_1$ (eV) | -0.13 | -0.01 | -0.16 | -0.01 |
| 二面角 θ ($^\circ$) | 25.8 | 53.0 | 0.1 | 45.4 |

| |  |  |  |  |
|---------------------------|--|--|---|--|
| | 1Np-MDPP | M1Np-MDPP | 1Np-HDPP | M1Np-HDPP |
| S_1 (eV) | 2.65 | 2.76 | 2.39 | 2.76 |
| T_1 (eV) | 1.28 | 1.39 | 1.11 | 1.42 |
| $S_1 - 2 T_1$ (eV) | -0.09 | 0.01 | -0.16 | 0.07 |
| 二面角 θ ($^\circ$) | 53.8 | 61.4 | 27.7 | 53.3 |

これらの 8 個分子の中で合成難易度を考慮し、量子化学計算より選定した 4 つの DPP 誘導体を合成した。真空蒸着膜および溶液の吸収・発光スペクトル、発光寿命を測定した。Ph-DFF、1Np-MDPP、2Np-MDPP は有機溶媒への高い溶解性を示す一方で、1Np-HDPP、2Np-HDPP は溶解性が非常に低かった。単結晶構造解析により分子間での水素結合の形成を明らかにした(図 2)。1Np-HDPP、1Np-MDPP、2Np-MDPP は、膜と溶液(THF)共に発光を示した。2Np-HDPP は、溶液(DMSO)は発光を示したが膜では全く発光を示さなかった。これは、2Np-HDPP での一重項分裂による消光を示唆している(図 3)。一重項分裂は二分子過程であるため、モルフォロジーの変化が発光特性および一重項分裂特性へ与えていると考えられる。

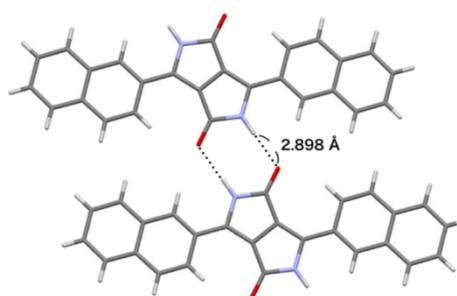


図 2. 2Np-HDPP の単結晶 X 線構造解析

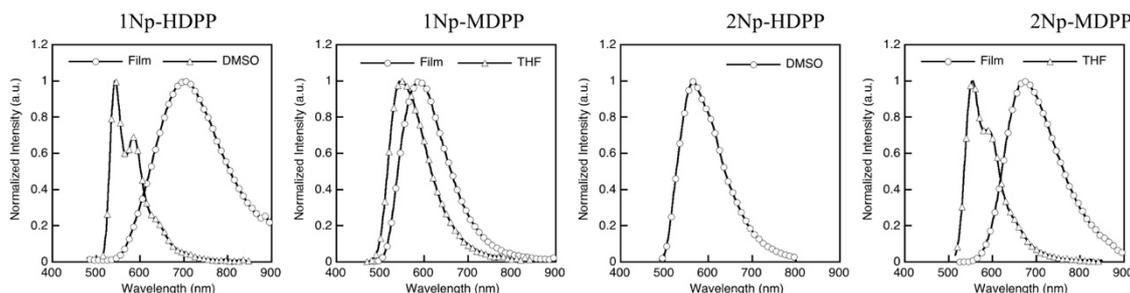


図3. DPP誘導体の発光スペクトル

さらに高い励起三重項準位を有する分子として、ジフェニルブタジエン骨格に着目した。量子化学計算では、 T_1 は1.38 eV と高いにもかかわらず、一重項分裂発現のエネルギー条件を満たしている。さらに、中心二面角はほぼゼロであり、平面性が高く密なパッキングが期待される。溶液中に比べ、膜状態では長波側にエキシマー由来の発光が現れ、 π 平面間での密な重なりが示唆された。

1次元配列したコロイド量子ドット(QD)間での電子状態のカップリングによる新たなミニバンドの形成により、特異的な励起子輸送や電荷輸送が期待されている。しかし、量子効果が発現するナノメートルサイズの半導体ナノ微粒子を1次元に配列させた例は非常に少ない。本研究では、オレイルアミン(OAm)を修飾した $PbSO_4$ ナノリボン(NRb)をテンプレートとして用い、コロイド半導体QDの1次元配列制御に成功した。またNRb上のOAm量の調節により、1次元配列様式を制御できる事を明らかにした。

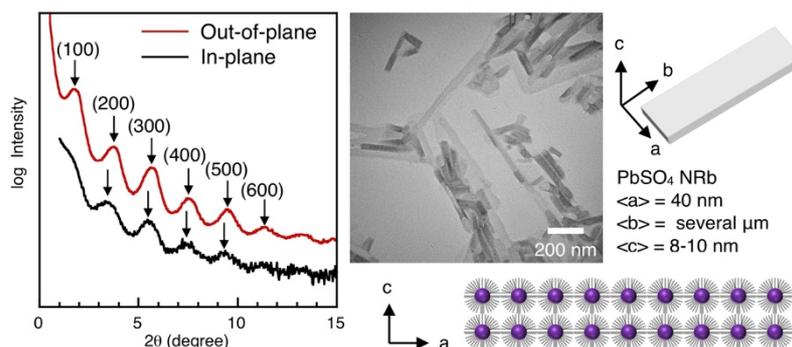


図4. OAm- $PbSO_4$ NRb の XRD, TEM 画像, 内部構造の概略図.

PbS QD ヘキササン分散液は、ホットインジェクション法により合成した(平均粒子径; $D=3.4 \pm 0.5$ nm)。OAm 修飾 $PbSO_4$ NRb は、 $PbCl_2$ /OAm 混合液とアルキルアンモニウム硫酸塩の反応、およびヘキササンとクロロホルムを用いた洗浄操作を繰り返し調製した。XRD、TEM、AFM 測定から、OAm- $PbSO_4$ クラスターの面内および面外方向での等方的なパッキング構造を明らかにした(図4)。この NRb クロロホルム分散液に所定量の OAm を添加し1時間静置した後、QD ヘキササン分散液を加え、さらに1時間静置した。遠心分離後、沈殿物をヘキササンへ再分散させ、 PbS QD/NRb 複合体分散液を得た。図5に PbS QD 単膜および所定量の OAm を添加した NRb 上での QD 複合体の TEM 画像を示す。OAm 添加量の増加に伴い NRb 上の QD 組織化体の構造が、ランダム、1重線構造、および2重線構造へと変化した。また、1次元配列 QD は NRb の端から一定の間隔を空けて吸着している。AFM での位相像、および UV-vis スペクトルでの QD の NRb への吸着量変化から、NRb 上での位置選択的な吸着は、アルキル鎖間の Van der Waals 相互作用ではなく QD-NRb 間の静電引力に起因していると考えられる。本手法は、サイズの異なる PbS QD($D=9.3 \pm 0.9$ nm)や CdS QD においても適用可能であり、1次元配列に成功している。溶液プロセスによるコロイド半導体 QD の低次元超構造の創出への足がかりとなりえる。

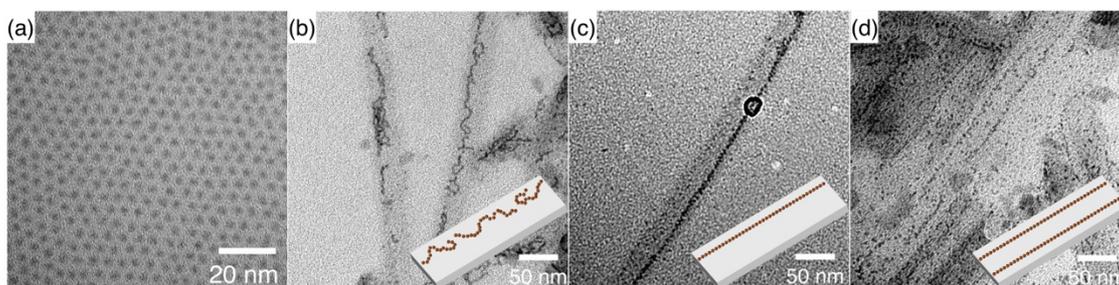


図5. a) PbS QD 単膜, OAm を b) 0 wt%, c) 0.8 wt%, d) 2.0 wt% 添加した QD/NRb 組織化体の TEM 画像.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Kazushi Enomoto, Daishi Inoue, Yong-Jin Pu | 4. 巻 29 |
| 2. 論文標題 Controllable 1D patterned assembly of colloidal quantum dots on PbS04 nanoribbons | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Functional Materials | 6. 最初と最後の頁 1905175 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.201905175 | 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 Yong-Jin Pu, Yuki Koyama, Daisuke Otsuki, Minjun Kim, Hiroya Chubachi, Yuki Seino, Kazushi Enomoto, Naoya Aizawa | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Exciplex emissions derived from exceptionally long-distance donor and acceptor molecules | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Science | 6. 最初と最後の頁 9203 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9sc04262h | 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 Yong-Jin Pu, Rei Satake, Yuki Koyama, Takahiro Otomo, Rika Hayashi, Naoki Haruta, Hiroshi Katagiri, Daisuke Otsuki, DaeGwi Kim, Tohru Sato | 4. 巻 7 |
| 2. 論文標題 Absence of delayed fluorescence and triple - ;triplet annihilation in organic light emitting diodes with spatially orthogonal bianthracenes | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 2541 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8tc05817b | 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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 榎本航之、井ノ上大嗣、夫勇進 |
| 2. 発表標題 PbS04ナノリボン上でのコロイド量子ドットの1次元配列制御 |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|